



THESE DE DOCTORAT DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Physique
Plasma pour la dépollution

Présentée par :

Katia Allégraud

Directeur de thèse : Antoine Rousseau

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Ecole Polytechnique

Décharge à Barrière Diélectrique de surface : physique et procédé



Laboratoire de physique et technologie des plasmas



A mes parents



"Il y a des trésors partout !"
Bill Watterson

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidée au cours de ces trois ans.

Tout d'abord, merci à mon directeur Antoine Rousseau, pour m'avoir permis d'effectuer ces travaux au sein de l'équipe Plasma, Energie et Environnement, mais aussi de les exposer au cours de nombreuses conférences.

Je remercie également tous les membres de l'équipe pour leur accueil chaleureux, en particulier Olivier Guaitella pour ses conseils et discussions fructueuses.

Je remercie également Noemi Leick pour la qualité de son travail, son enthousiasme et son imagination...

D'une manière plus générale, je remercie le personnel du laboratoire pour son accueil.

C'est un travail laborieux que d'écrire une thèse, mais aussi de la lire : je remercie mes rapporteurs, Eric Moreau et Jean-Michel Pouvesle, qui ont accepté de s'atteler à la lecture de ces quelques pages...

Merci à Anne Bourdon, Jean-Pierre Bœuf, Stéphane Pasquiers et Jean Michel Tatibouët qui malgré leur emploi du temps chargé ont réussi à se libérer pour siéger dans mon jury.

Ils ont peu de chance de lire ces lignes, mais merci aux personnes que j'ai rencontrées en conférence pour leurs encouragements : Messieurs Kashiwagi et Kogelschatz.

Enfin, de chaleureux remerciements à mon entourage pour son aide et son soutien : ma mère et ma famille, mon compagnon et ses parents, ainsi que mes amis.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

1. INTRODUCTION	3
2. LES DECHARGES A PRESSION ATMOSPHERIQUE	3
2.1. PROPAGATION DU STREAMER POSITIF	3
2.2. PROPAGATION DU STREAMER NEGATIF	6
2.3. DECHARGES A BARRIERE DIELECTRIQUE (DBDs)	7
3. DIAGNOSTICS D IMAGERIE	8
3.1. STREAK CAMERA	8
3.2. CAMERA ICCD	9
3.3. METHODE DE SCHLIEREN	9
3.4. SPECTROSCOPIE D'EMISSION	10
4. DECHARGES DE SURFACE: LES FIGURES DE LICHTENBERG	11
4.1. LA DECOUVERTE	11
4.2. PREMIERES APPLICATIONS : LA FOUDRE ET LES FIGURES DE LICHTENBERG	11
4.3. LA TECHNIQUE « DUST FIGURE » : UNE CARTOGRAPHIE DES CHARGES EN SURFACE	14
4.4. MESURE QUANTITATIVE DES CHARGES EN SURFACE : LA CELLULE DE POCKELS	15
4.5. EXEMPLES DE FIGURES DE LICHTENBERG « NATURELLES »	15
4.6. INTERACTION ENTRE CHARGES DEPOSEES ET EMISSION DU PLASMA : PHENOMENES D'AUTO DECLenchement	16
5. CHIMIE DU PLASMA D'AIR ET APPLICATIONS	18
5.1. PLASMA SEUL	18
5.2. COMBINAISON PLASMA ET (PHOTO)CATALYSE	19
6. LE PLASMA DE SURFACE DANS LE CONTEXTE DES INNOVATIONS TECHNOLOGIQUES	21
6.1. DOMAINE D'APPLICATION DOMINANT : LE CONTROLE DE FLUX	22
6.2. DOMAINE DE LA THESE : LE TRAITEMENT DE L'AIR	23
7. CONCLUSION	26

CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

1. INTRODUCTION	28
2. REACTEUR	28
2.1. MATERIAUX	28
2.2. L'ENCEINTE	30
3. CIRCUIT ELECTRIQUE	32
3.1. CIRCUIT USUEL	32
3.2. CIRCUIT PULSE	32
3.3. CALCUL DE LA PUISSANCE INJECTEE	33
3.4. MESURES DE COURANT	39
4. IMAGERIE ICCD	44
4.1. TUBE INTENSIFICATEUR	45
4.2. CAPTEUR CCD	46
4.3. OBJECTIF PHOTO	46
4.4. PARAMETRES DE L'ACQUISITION	47
4.5. SYSTEME DE DECLenchement	47
4.6. TEMPS CARACTERISTIQUES	48
4.7. LIMITES DU SYSTEME	49
5. MESURES CHIMIQUES	51
5.1. MOLECULE EST MATERIAU UTILISES : L'ACETYLENE ET LE TiO ₂	51
5.2. DIAGNOSTICS	51

CHAPITRE III : MESURES INTEGREES

1. INTRODUCTION	55
2. IMAGERIE ICCD	55
2.1. PIC DE COURANT INDIVIDUEL	56
2.2. MESURES MOYENNEES	57
3. PREMIERS RESULTATS : MESURES DANS L AIR	58
3.1. METHODOLOGIE	58
3.2. RELATION INTENSITE DU COURANT/NOMBRE DE FILAMENTS	62
3.3. SYNCHRONISATION DES FILAMENTS ET AUTO ORGANISATION	62
3.4. LONGUEUR DES FILAMENTS ET TENSION APPLIQUEE	68
3.5. COMPARAISON ENTRE ALTERNANCES POSITIVES ET NEGATIVES	75
3.6. EVOLUTION TEMPORELLE DE L INTENSITE LUMINEUSE ET DU NOMBRE DE FILAMENTS	78
3.7. SYNTHESE DES RESULTATS	78
4. AVANT DE CONTINUER ...	79
4.1. MESURE DE LA CHARGE PAR FILAMENT	79
4.2. METHODOLOGIE POUR LES PROCHAINES MESURES	80
4.3. QUELLES CONDITIONS TESTER ?	81
5. MELANGE N₂/O₂	81
5.1. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES	81
5.2. MESURES INTEGREES DE L'ALTERNANCE POSITIVE	84
5.3. ALTERNANCE NEGATIVE	90
5.4. IMPORTANCE DE L'HISTORIQUE DE LA DECHARGE : LE CAS DE N ₂ PUR	92
6. INFLUENCE DE LA SURFACE	95
6.1. PARAMETRES ELECTRIQUES	95
6.2. MESURES INTEGREES DE L'ALTERNANCE POSITIVE	97
6.3. IMAGES DE L'ALTERNANCE NEGATIVE	100
6.4. CONCLUSION	101
7. AUTRES CONDITIONS	101
8. CONCLUSION	102

CHAPITRE IV : IMAGERIE NANOSECONDE

1. INTRODUCTION	103
2. PRINCIPE	103
2.1. CIRCUIT ELECTRIQUE	103
2.2. PARAMETRES D'ALIMENTATION	104
2.3. DECLenchEMENT DE LA DECHARGE	105
2.4. SYSTEME DE MESURE	106
2.5. ACQUISITIONS	107
3. SYSTEME A UNE ELECTRODE DANS L'AIR	108
3.1. CHOIX DE LA CONFIGURATION ET PARAMETRES DE LA DECHARGE DECLenchEE	108
3.2. IMAGES DE LA PROPAGATION	110
3.3. VITESSE DE PROPAGATION	111
3.4. SYNCHRONISME DES AMORÇAGES	114
4. DEUX ELECTRODES ACTIVES DANS L AIR	117
4.1. DISPOSITIF	118
4.2. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES	118
4.3. PARAMETRES DE LA DECHARGE DECLenchEE	119
4.4. IMAGES DE LA PROPAGATION	122
4.5. VITESSE DE PROPAGATION.	122
4.6. ETUDE DU SYNCHRONISME DES FILAMENTS	123
5. UNE ELECTRODE DANS 95% N₂ + 5 % O₂	126
5.1. PARAMETRES ELECTRIQUES	126

5.2.	PARAMETRES DE LA DECHARGE DECLENCHEE	127
5.3.	IMAGES DE LA PROPAGATION	129
5.4.	VITESSE DE PROPAGATION	129
5.5.	SYNCHRONISME	130
6.	QUELQUES IMAGES DANS L'ARGON	132
7.	CONCLUSION: VALIDITE DE LA METHODE	132
7.1.	LE NANOPULSE EST IL UNE BONNE SONDE ?	132
7.2.	INFLUENCE DU CHAMP SUR LE PREMIER STREAMER QUI AMORCE	133
7.3.	CONCLUSION GENERALE	133

CHAPITRE V : DEGRADATION DU C_2H_2

1.	INTRODUCTION	134
2.	ACTION DU PLASMA DE SURFACE	135
2.1.	REACTEUR (A)	135
2.2.	REACTEURS (B) ET (C) : REDUCTION DU VOLUME MORT	139
2.3.	COMPARAISON AVEC LES RESULTATS ANTERIEURS	143
3.	LE PLASMA DE SURFACE COMBINE AVEC LE TiO_2	146
3.1.	AJOUT DE MATERIAU DANS LA ZONE DE PLASMA	146
4.	CONCLUSION	153

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

1.	INTRODUCTION	159
2.	CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES	159
2.1.	PUISSANCE ET TENSION DE CLAQUAGE	159
2.2.	MESURES D'EXTREMA : UNE DECHARGE SYMETRIQUE	161
3.	IMAGERIE	161
3.1.	IMAGES DE CHAQUE FACE	161
3.2.	LONGUEUR DES FILAMENTS	164
4.	CONCLUSION	164
1.	INFLUENCE DU FLUX	166
1.1.	CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES	166
1.2.	MESURES INTEGREES DE L'ALTERNANCE POSITIVE	166
1.3.	CONCLUSION	168
2.	INFLUENCE DE L'EPaisseur	168
2.1.	PARAMETRES ELECTRIQUES	168
2.2.	IMAGES INTEGREES DE L'ALTERNANCE POSITIVE	170
2.3.	IMAGES DE L'ALTERNANCE NEGATIVE	171
2.4.	CONCLUSION	171
3.	INFLUENCE DU C_2H_2	172
3.1.	PARAMETRES ELECTRIQUES	172
3.2.	MESURES INTEGREES	172
3.3.	CONCLUSION	174
1.	UN CAS A PART : L'ARGON	175
1.1.	CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES	175
1.2.	IMAGES DE L'ALTERNANCE POSITIVE	176
1.3.	IMAGES DE L'ALTERNANCE NEGATIVE, COMPARAISON ENTRE LES DEUX ALTERNANCES	179
2.	IMAGES DE LA PROPAGATION DANS L'ARGON	180
2.1.	COMPARAISON ENTRE DECHARGE DECLENCHEE ET NORMALE	180

2.2.	IMAGES DE LA PROPAGATION	182
2.3.	CONCLUSION	184

PRODUCTION SCIENTIFIQUE	192
--------------------------------	------------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	194
------------------------------------	------------

Introduction générale

La mise en place de normes environnementales sur les émanations de Composés Organiques Volatils (COVs) a motivé la recherche de nouveaux moyens de dépollutions. Parmi eux, les plasmas froids constituent une catégorie de procédés privilégiée. Un plasma froid est un gaz faiblement ionisé. Il permet d'obtenir un milieu hautement réactif, tout en consommant peu d'énergie : des électrons chauds ionisent, dissocient et excitent les espèces du gaz tandis que les neutres et ions restent à température ambiante.

L'utilisation des plasmas froids pour la dépollution de l'air est actuellement en pleine expansion. De nombreux brevets, majoritairement asiatiques, ont été déposés sur le sujet. Parmi eux, on peut compter des procédés par plasma seul ou bien par combinaison plasma/catalyse, voire plasma/photocatalyse. Cette dernière catégorie est étudiée depuis une dizaine d'années et a montré des résultats prometteurs. Au laboratoire, une première thèse a été menée sur ce sujet par Olivier Guaitella. Cette étude, réalisée sur une décharge à barrière diélectrique, a permis d'identifier différents mécanismes constituant la synergie plasma/photocatalyseur dans la dégradation d'une molécule test. De plus, les mesures électriques ont mis en évidence un comportement particulier du plasma vis-à-vis de la barrière diélectrique, et l'existence d'une auto organisation des filaments de plasma. Ces résultats sont marqués par le développement d'une théorie baptisée « effets collectifs ». Cette théorie repose sur une interaction particulière entre le plasma et les charges adsorbées sur la surface diélectrique.

La thèse présentée ici se situe dans la continuité de cette première étude, en choisissant toutefois des orientations différentes. Nous avons choisi une nouvelle configuration de réacteur, à savoir un plasma de surface. Ce choix répond à deux questions qui ont résulté de la thèse d'Olivier Guaitella.

Tout d'abord, le réacteur utilisé précédemment constitue un bon outil de recherche amont, mais est inadapté à la mise en place d'un procédé de dépollution. Il a donc été choisi de s'orienter vers une configuration que l'on pourrait proposer à un industriel pour créer un prototype, à savoir une décharge de surface. De nouvelles questions se posent alors, à savoir la modularité du dispositif, son efficacité, son rendement énergétique. Ces critères ont été décrits lors de la rédaction d'un brevet, et leur étude se poursuivra au cours d'un contrat supplémentaire après la fin de la thèse. Toute cette partie de la thèse a été menée en étroite collaboration avec M. François Plais de la Direction des Relations Industrielles et des Partenariats à l'Ecole Polytechnique.

De plus, en privilégiant l'interaction avec la barrière diélectrique, le plasma de surface doit permettre d'explorer plus finement les comportements déjà soupçonnés pendant la thèse précédente. La grande majorité de la thèse a été consacrée à cet aspect. Pour cela, nous avons exploité un diagnostic d'imagerie rapide. Le premier enjeu est donc d'adapter ce diagnostic aux particularités du plasma. Il a donc fallu mettre au point des méthodes d'investigations adéquates en fonction du phénomène étudié.

Pour commencer, nous décrirons les mécanismes de propagation des streamers, ainsi qu'un historique des décharges de surface et un descriptif des particularités chimiques des plasmas froids. Nous y citerons quelques diagnostics pouvant être utilisés pour visualiser la propagation des filaments. Ensuite nous présentons le réacteurs, les matériaux et appareils utilisés. Nous y décrivons les méthodes de mesures utilisées.

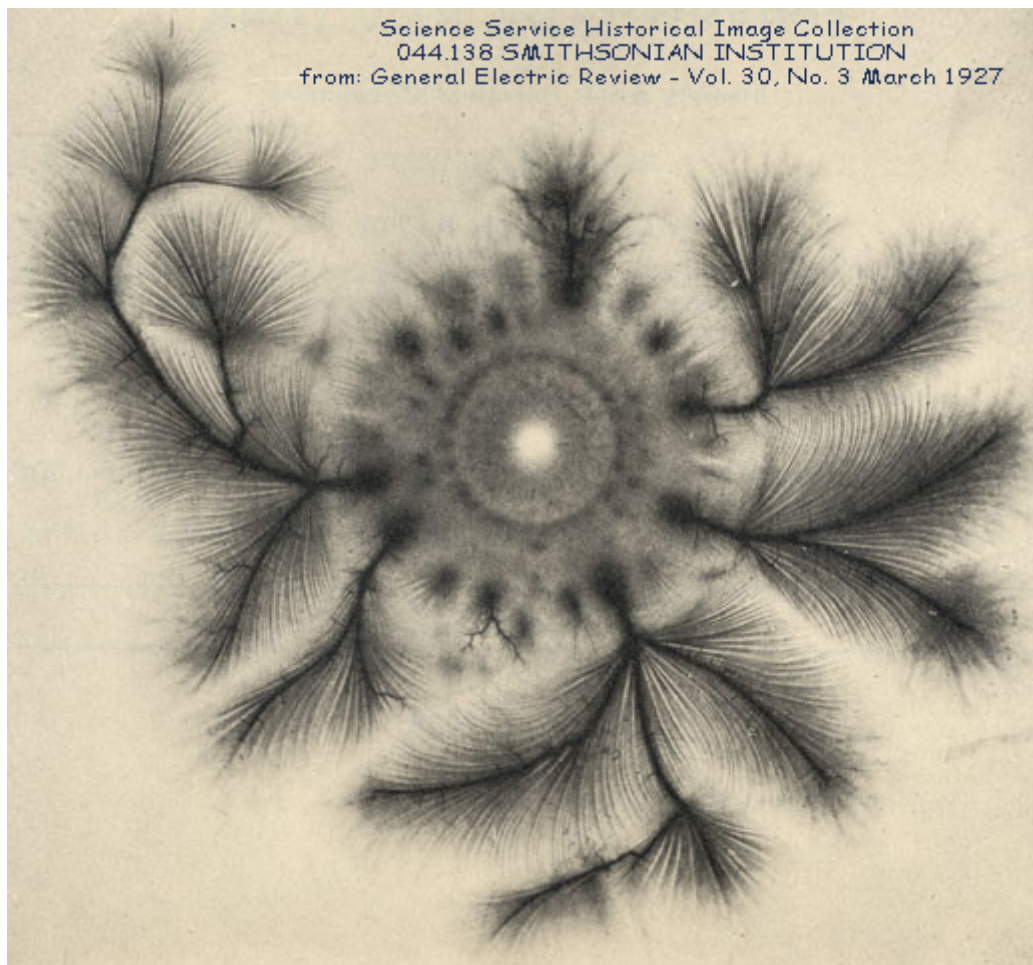
Nous commencerons l'étude de la décharge de surface en décrivant l'aspect et l'amorçage du plasma. Comme les autres DBDs, une décharge de surface est constituée par une multitude de micro décharges apparaissant de façon aléatoire, et correspondant à des courants variables. Le but de ce chapitre est de caractériser la décharge issue d'un passage de courant isolé. L'enjeu est de mettre en relation les mesures électriques et les images obtenues grâce à la caméra. La principale difficulté est de composer avec l'aspect aléatoire des amorçages. Nous avons donc mis en place une méthode spéciale de mesure. Les résultats obtenus permettent de décrire l'aspect du plasma en fonction des différents paramètres électriques (polarité et amplitude de la tension appliquée, courant). La théorie des effets

collectifs est discutée à la lumière de ces nouveaux résultats.

Ensuite, nous irons plus loin en détaillant la propagation des streamers eux-mêmes. La mise en place de cette expérience s'est avérée difficile car il a fallu composer avec la durée extrêmement courte d'un streamer (quelques dizaines de nanosecondes) et l'aspect aléatoire de son apparition. Quelques paramètres seront testés, tels que la composition du gaz et le nombre d'électrodes.

Enfin, nous présentons les premiers résultats concernant la dégradation d'une molécule test (l'acétylène) par le plasma de surface. Différentes configurations de réacteur ont été utilisées, avec ou sans l'ajout de photocatalyseur. Ce chapitre n'a pas la prétention de décrire la cinétique du plasma, mais plutôt de voir si la géométrie retenue fonctionne correctement : il s'agit d'une étude orientée vers l'ingénierie, le but étant d'optimiser le réacteur. Les premières pistes lancées dans ce chapitre serviront de base pour l'étude post doctorale.

Chapitre I : Etat de l'art



1. INTRODUCTION

Au cours du manuscrit, nous allons nous attacher à l'étude des mécanismes régissant une décharge de surface à barrière diélectrique. Dans ce premier chapitre, nous établissons un bilan des connaissances déjà acquises ou discutées. Cela nous donnera l'occasion de retracer un historique des expériences et applications dans le domaine.

Nous commencerons par décrire les mécanismes régissant la propagation des plasmas à pression atmosphérique d'une façon générale. Puis nous verrons quel est le rôle d'une barrière diélectrique.

L'étude menée au cours de la thèse a fortement reposé sur un diagnostic d'imagerie. Nous proposerons donc une liste des principaux moyens expérimentaux qui permettent de « voir » la propagation des streamers.

L'introduction d'une surface diélectrique entre les électrodes induit un étalement du plasma en surface ; c'est de plus l'objet de notre étude. Un descriptif des observations, applications et diagnostics utilisés permettra de retracer l'historique de ces plasmas particuliers.

Les plasmas sont des milieux très réactifs, et que cette réactivité sert de base à de multiples innovations technologiques. Nous proposerons donc une description des principaux points de la chimie d'un plasma d'air, et leurs utilisations possibles.

Enfin, nous prendrons un point de vue différent, en considérant le plasma non pas comme un objet d'étude mais comme un procédé technologique. Nous verrons à quelles nouvelles questions nous devons répondre, et quels sont les enjeux de cette démarche.

2. LES DECHARGES A PRESSION ATMOSPHERIQUE

A basse pression, l'amorçage d'un plasma peut être décrit par la théorie de Townsend. Elle repose sur la multiplication d'avalanches électroniques, avec comme source d'électrons secondaires l'émission par impact à la cathode.

Cependant, les observations faites à pression et espace inter électrodes élevés montrent que les vitesses de propagation observées sont bien trop grandes pour reposer sur ce processus. A pression atmosphérique, les streamers se propagent en quelques dizaines de nanosecondes. Un streamer est une charge d'espace qui se propage de proche en proche, c'est une onde d'ionisation. De telles ondes ont aussi été étudiées pour des pressions de quelques dizaines de millibars [Starikovskaïa 01]. Sur une telle échelle de temps, les ions sont considérés comme immobiles, et n'ont donc pas le temps d'aller impacter la cathode. De plus, les mesures montrent que la tension de claquage n'est pas influencée par le matériau constituant la cathode. Pour interpréter le mécanisme de propagation des streamers, une nouvelle théorie a donc dû être développée.

2.1. Propagation du streamer positif

Un streamer est constitué d'un canal faiblement ionisé. Ce canal se propage à une vitesse d'environ 10^8 cm/s. Un streamer positif a la particularité de se propager en sens contraire des électrons (de l'anode vers la cathode). Cette caractéristique a nécessité le développement de nouvelles théories pouvant expliquer ce sens de propagation peu intuitif. Les mécanismes de propagation des streamers sont largement discutés dans les codes numériques [Pancheshnyi 00, Pancheshnyi 05a, Pancheshnyi 05b, Bourdon 07, Liu 07]

a. Première avalanche électronique

L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes va permettre d'accélérer les électrons libres environnants. Le champ de claquage dans l'air est typiquement de l'ordre de 30 kV/cm. Une telle valeur permet à un électron libre de gagner en moyenne une énergie de quelques eV

entre deux collisions. Il peut alors ioniser les molécules présentes dans le gaz. Si l'on considère une décharge dans l'air sec, il doit acquérir une énergie de 15.58 eV pour ioniser N_2 , et 12,07 pour O_2 (Figure 1).

Mais d'où proviennent ces premiers électrons ? La source diffère selon l'historique du gaz. Dans le cas d'un gaz neutre, les électrons libres sont produits par les radiations cosmiques, avec un taux de 1 électron par cm^3 et par seconde. Il en résulte une densité initiale très basse d'environ 10^3 à $10^6 cm^{-3}$. Si le gaz a déjà connu un plasma, les ions négatifs peuvent devenir une source conséquente d'électrons par détachement [Pancheshnyi 05a]. La distribution de ces ions négatifs (ions oxygène par exemple) influence le trajet du streamer suivant. On peut citer comme exemple les décharges couronnes « auto pulsées ». Lorsque le temps entre deux décharges est suffisamment court, cet effet mémoire du gaz oblige les streamers à se propager le long d'un même canal.

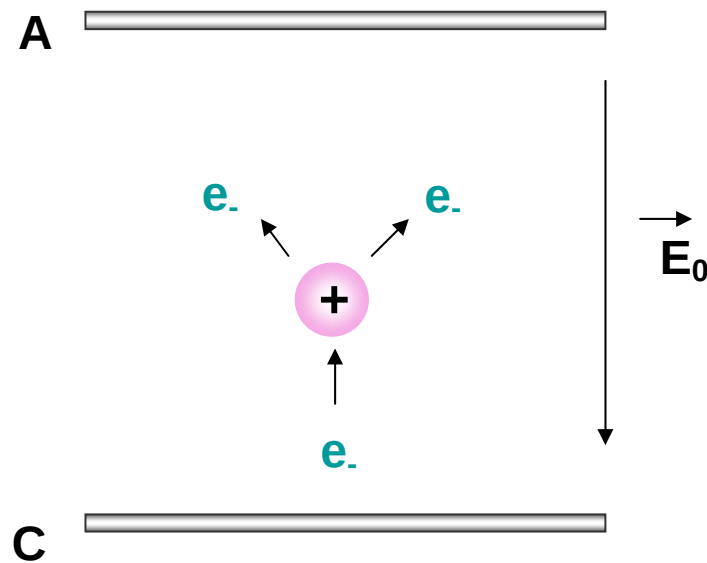
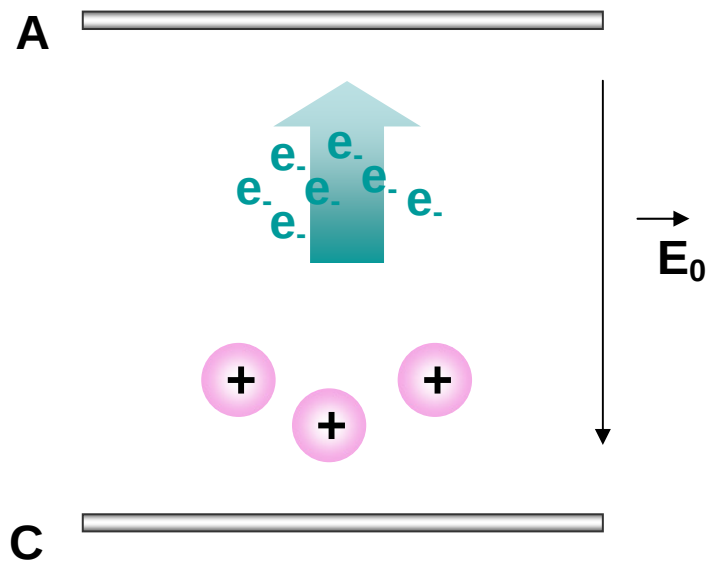


Figure 1 : Multiplication des électrons par avalanche électronique.

Lorsque les premiers électrons ont acquis suffisamment d'énergie, ils ionisent les molécules du gaz, et produisent ainsi d'autres électrons. C'est la formation de la première avalanche proprement dite.



Les électrons ainsi créés sont fortement accélérés par le champ électrique, et laissent derrière eux les ions positifs bien trop lourds pour se mouvoir sur ces échelles de temps (Figure 2).

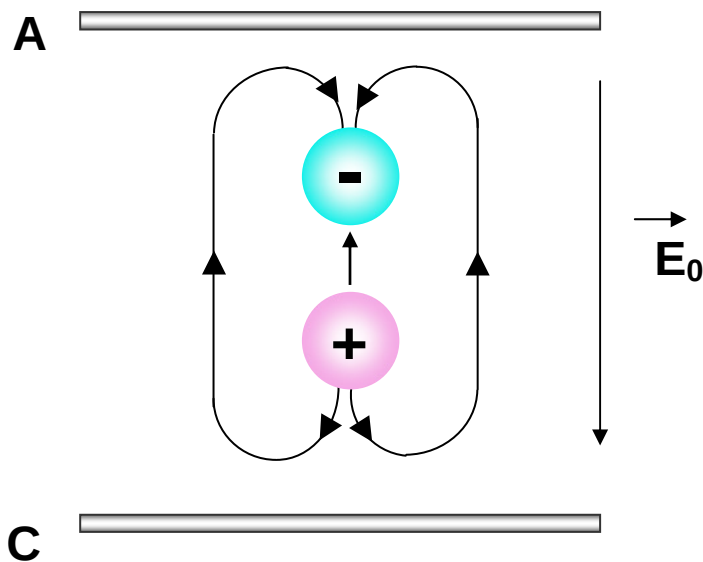


Figure 3 : La charge d'espace forme un dipôle qui renforce localement le champ appliqué.

Cette séparation engendre la création d'une charge d'espace qui peut être considérée comme un dipôle. Ce dipôle génère son propre champ électrique, qui est d'autant plus intense que l'avalanche se multiplie. Dans la zone entre les parties positives et négatives du dipôle, ce champ s'oppose au champ appliqué. Mais en tête d'avalanche, il s'y ajoute, amplifiant ainsi l'accélération des électrons. Lorsque l'avalanche atteint l'anode, les électrons plongent dans le métal, laissant derrière eux une tête négative.

b. De l'avalanche primaire au streamer : formation d'avalanches secondaires

Pour que l'avalanche primaire puisse se transformer en streamer, elle doit avoir acquis une amplification suffisamment élevée. Cette condition est atteinte lorsque l'avalanche primaire a généré 10^8 électrons. Cela équivaut à ce que le champ induit par le dipôle soit l'équivalent du champ appliqué. Ce critère est appelé « critère de Meek » [Meek 53].

Un streamer est en fait constitué d'une tête positive qui se propage de proche en proche. A l'extrémité de la tête, le champ induit vient amplifier le champ appliqué. La tête est donc une zone attractrice d'électrons. Mais justement, il faut produire de nouveaux électrons ! Le procédé le plus validé actuellement, même si il est toujours discuté, est la création de nouveaux électrons par photoionisation. Dans l'air, le rayonnement VUV émis par les molécules d'azote peut être absorbé par O_2 et ainsi créer de nouveaux électrons par photoionisation. Les électrons secondaires sont alors accélérés vers la tête et vont neutraliser la zone positive. Derrière eux, ces électrons laissent une nouvelle tête positive et des espèces excitées. De nouveau, ces espèces photoionisent le gaz, et ainsi de suite. La tête positive se propage alors de proche en proche jusqu'à la cathode. Evidemment, dans le cas de N_2 pur ou de gaz nobles, cette explication pose problème : comment une molécule de N_2 pourrait émettre un rayonnement assez énergétique pour ioniser une autre molécule de N_2 ? Il existe effectivement des codes numériques qui simulent la formation de streamers sans processus de photoionisation. Pour que cela fonctionne, il est nécessaire d'ensemencer le gaz avec des charges. Ces codes donnent des résultats en bon accord avec les simulations tenant compte de la photoionisation. Une telle hypothèse semble cependant peu réaliste. Expérimentalement, il est hasardeux d'affirmer que l'on travaille avec des gaz parfaitement purs. Les bouteilles comportent toujours un certain pourcentage d'impuretés. On peut parfois considérer que la décharge est initiée dans un mélange type N_2/O_2 , en tenant compte de ces impuretés.

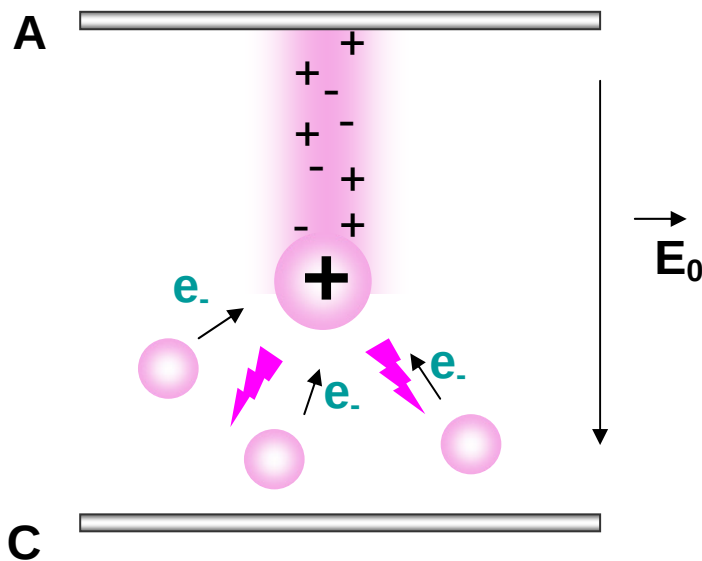


Figure 4 : La distortion du champ en tête du streamer accélère les électrons vers la tête. Les nouveaux électrons sont produits par photoionisation.

A la fin de la propagation, un canal faiblement conducteur est établi entre les électrodes. La densité d'électrons peut y atteindre 10^{14} à 10^{15} cm^{-3} , le rayon du canal étant d'environ $100 \text{ }\mu\text{m}$ [Kogelschatz 03, Eliasson 87].

2.2. Propagation du streamer négatif

Si le critère de Meek est atteint à proximité de la cathode au lieu de l'anode, il y a formation

d'un streamer négatif. Il s'agit d'une tête négative, qui se propage donc dans le même sens que les électrons. Les électrons en tête sont accélérés dans la zone d'amplification du champ, tandis que les électrons à l'arrière sont dans une zone de champ plus faible et contribuent à la neutralisation du canal. Des avalanches secondaires peuvent être produites par photoionisation en aval de la tête, même si dans le cas du streamer négatif cette composante de la propagation ne semble pas indispensable.

2.3. Décharges à Barrière Diélectrique (DBDs)

En l'absence de barrière, l'établissement d'un canal conducteur entre les deux électrodes métalliques peut conduire à la formation d'un arc. La densité électronique croît alors jusqu'à 10^{17} cm^{-3} [Reizer 91]. Si l'on veut éviter le passage à l'arc, on peut intercaler au moins une barrière diélectrique entre les électrodes métalliques. Lorsque la tête a fini de se propager, un canal conducteur est établi entre les deux électrodes. Le courant au travers du canal entraîne une accumulation de charges sur le diélectrique (Figure 5). Lorsque le champ induit par ces charges écran le champ appliqué, la décharge s'éteint.

Ce dépôt de charge délimite une zone du diélectrique où le champ est affaibli. En conséquence, les prochains streamers devront se propager à côté. La présence du diélectrique permet non seulement d'inhiber le passage à l'arc, mais aussi de répartir spatialement les filaments. Au final, le plasma va couvrir toute la surface disponible.

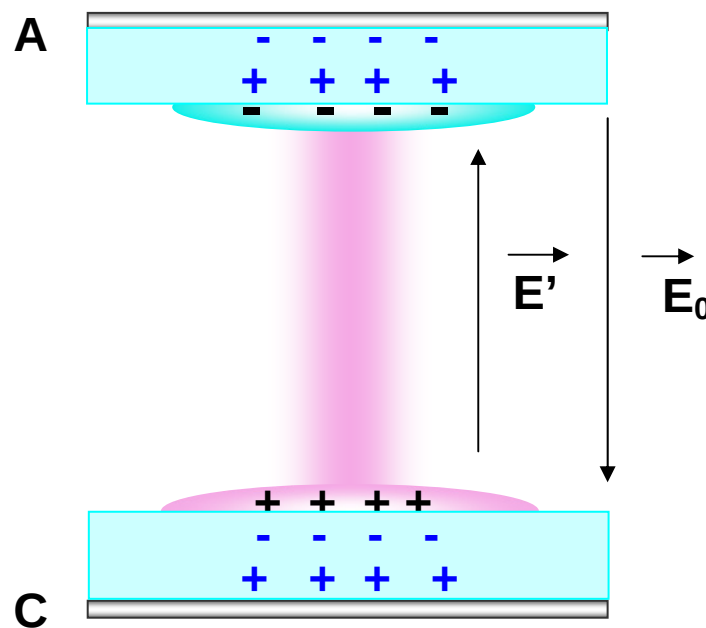


Figure 5 : Les charges transitent par le canal conducteur et se déposent sur le diélectrique.

En fait, le canal du streamer s'étale largement sur la surface. On sent donc que dans une DBD, la partie du plasma qui se propage en surface va jouer un rôle important. En effet, nous verrons que le dépôt de charges sur le diélectrique influe sur les caractéristiques de la décharges telles que tension d'amorçage, dimensions des filaments, voire leur morphologie. Cet « effet mémoire » de la surface se rajoute, et même prédomine sur celui du gaz cité dans la partie 1.1a. Le diélectrique peut alors devenir une source d'électrons supplémentaire, et le temps de résidence des charges à sa surface influence fortement la tension d'amorçage et la physionomie des décharges successives [Zhu 96, Celestin 08]. Cette idée guidera nos discussions au cours des chapitres III et IV.

La première étude expérimentale des DBDs est due à Siemens en 1857. Il étudia la génération d'ozone grâce à une DBD cylindrique.

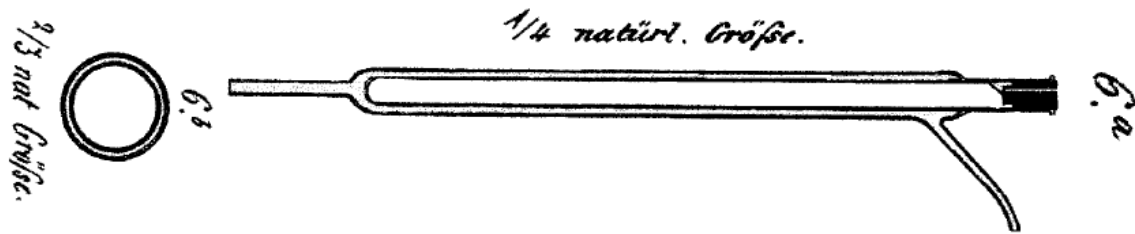


Figure 6 : Dispositif expérimental utilisé par Siemens, la décharge est obtenue entre deux tubes coaxiaux, dans de l'oxygène ou de l'air. [Siemens 1857]

Le nom de décharge silencieuse est proposé en 1860 par Andrews et Tait [Andrews 1860]. La nature filamentaire et transitoire de la décharge fut révélée en 1932 par Buss dans une DBD coplanaire [Buss 32]. Il existe de nombreuses dispositions possibles ; le dispositif pouvant comporter une ou deux barrières diélectriques (Figure 7).

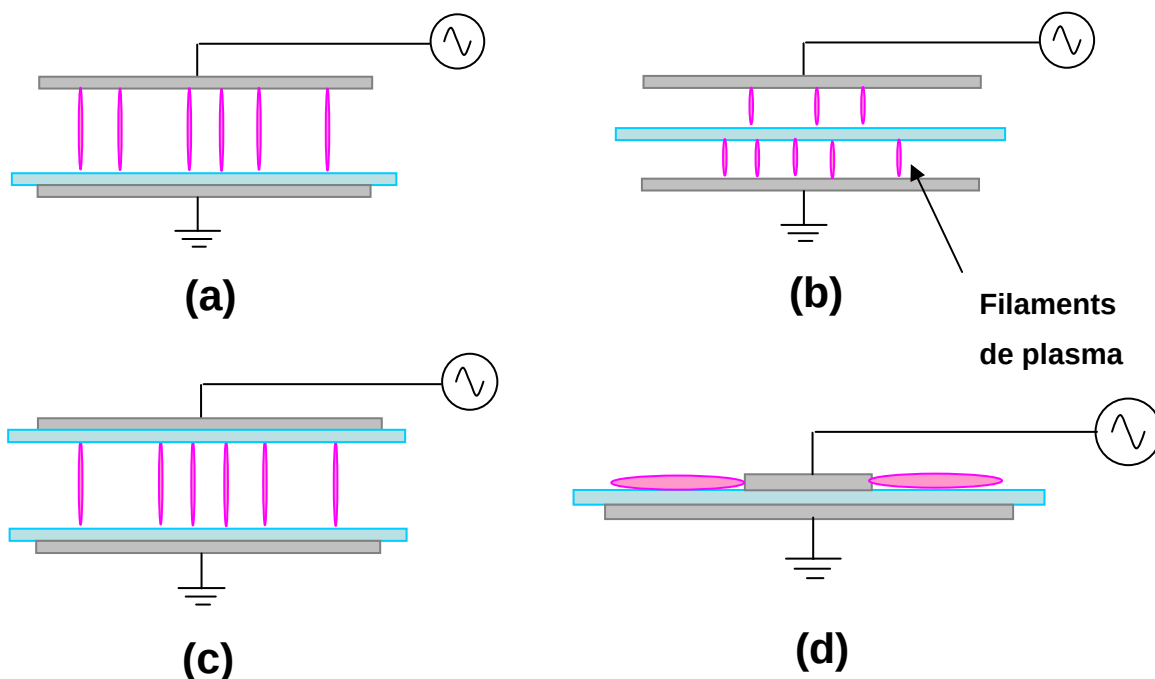


Figure 7 : Schémas de décharges à barrière diélectrique, avec un gap gazeux (a à c) ou en surface (d).

Lorsqu'un espace gazeux sépare les électrodes, les filaments se propagent en partie dans le volume de gaz et s'étalent sur la surface. Mais on peut aussi appliquer les deux électrodes de part et d'autre de la même plaque diélectrique (Figure 7(d)). Dans ce cas le plasma se propage directement sur la surface.

3. DIAGNOSTICS D IMAGERIE

Les streamers sont des objets difficiles à étudier, du fait de leur petite taille et de leur courte durée de vie. Nous allons citer ici les principaux diagnostics d'imagerie. Nous allons voir qu'il est souvent impossible d'obtenir à la fois une bonne résolution spatiale et une bonne résolution temporelle.

3.1. Streak Camera

Cette caméra rapide est un bon exemple de la remarque que nous faisons pour introduire ce paragraphe. Il s'agit d'un diagnostic qui privilégie la résolution temporelle aux dépens de la résolution spatiale. La première utilisation peut être attribuée à Wagner en 1967 [Wagner 67]. Les

images ainsi obtenues décrivent un axe du gap, en fonction du temps. L'énorme avantage est que l'on suit la propagation d'un phénomène unique.

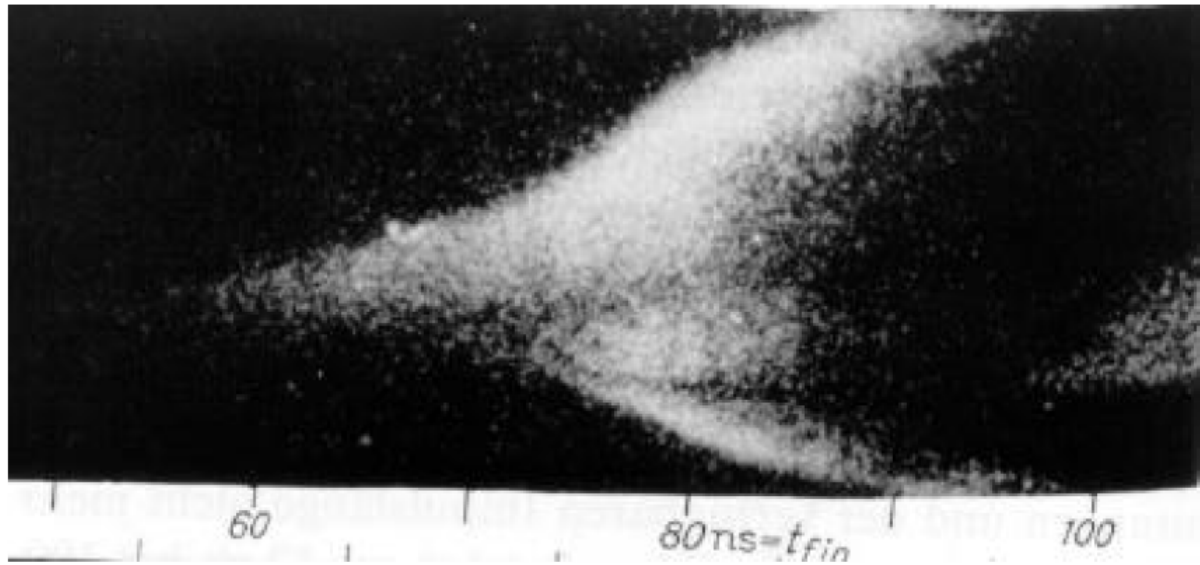


Figure 8 : Propagation de streamers positifs et négatifs obtenus par streak camera, en décharge plan-plan.
L'anode se situe au dessus de l'image, la cathode en dessous. Gaz : N_2 à 378 Torr, gap de 30 mm
[Wagner 67].

La Figure 8 montre l'image obtenue par Wagner *et al.* On peut y voir la propagation simultanée d'un streamer positif (vers le haut) et négatif (vers le bas). Cette mesure permet d'avoir accès à la vitesse de propagation le long du gap. Par contre, il est plus difficile de l'utiliser pour étudier des phénomènes à deux dimensions, comme le branchement des filaments, ou la distribution des filaments dans le cas d'une électrode étendue.

3.2. Caméra iCCD

Il s'agit du diagnostic utilisé dans ce manuscrit. Les dernières avancées technologiques ont donné naissance à des caméras munies de capteurs extrêmement sensibles. Ainsi, les caméras iCCD permettent de détecter un photon unique. En cela, elles sont bien adaptées à la propagation du streamer car l'on obtient de bonnes images avec une seule acquisition, même avec un temps d'intégration de 1 ns. La faiblesse de ce diagnostic est que les fréquences d'acquisitions restent terriblement faibles par rapport aux temps à considérer : des Hz par rapport au GHz. Les caractéristiques techniques et les défauts de ce diagnostic sont expliqués plus en détail au chapitre II.

3.3. Méthode de Schlieren

Cette technique s'appuie sur le fait que le canal du streamer modifie localement les propriétés du gaz : sa constitution mais aussi sa température. L'indice de réfraction dans ce canal sera donc différent de celui du gaz environnant. La méthode de Schlieren est sensible au gradient d'indice de réfraction. La Figure 9 montre une acquisition obtenue 100 μs après l'application d'un pulse de tension.

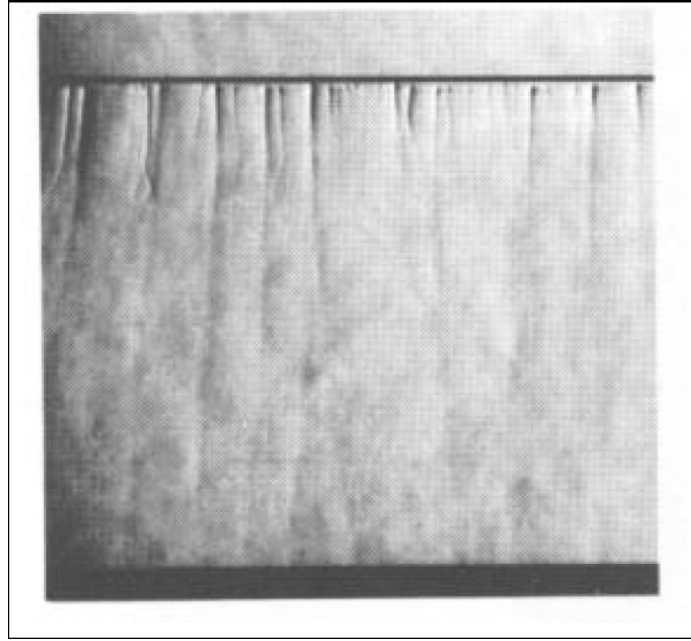


Figure 9 : Photographie de Schlieren obtenue dans une configuration fil-plan, 100 μ s après le pulse de tension.

Cette méthode ne permet pas d'accéder à la propagation du streamer : la modification de l'indice de réfraction n'intervient qu'en post décharge, quand les processus de relaxation augmentent la température du canal. Ainsi, l'image n'apparaît que 50 à 100 μ s après le passage du streamer.

3.4. Spectroscopie d'émission

Les mesures de spectroscopie d'émission peuvent apporter de multiples informations sur les paramètres du plasma. Une méthode dite « time correlation spectroscopy » permet d'atteindre une résolution temporelle inférieure à la nanoseconde [Kozlov 01].

En mesurant l'émission du second système positif de N_2 et du premier système négatif de N_2^+ , les auteurs ont pu visualiser la propagation de streamers dans une décharge diélectrique à double barrière.

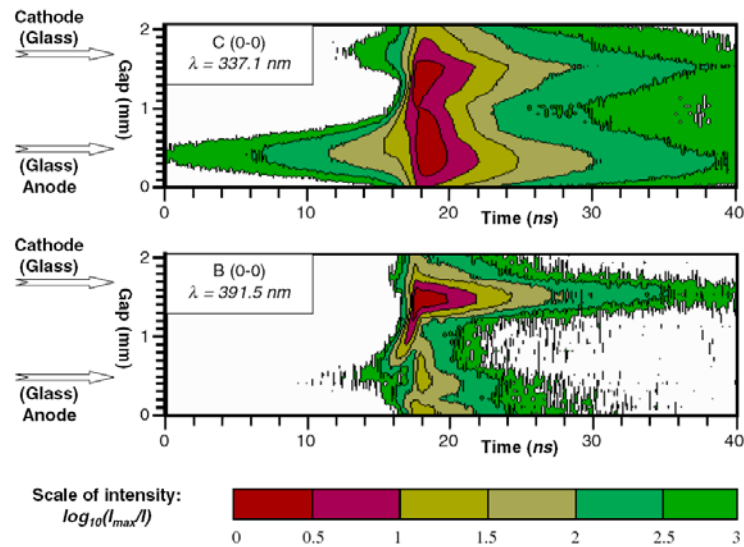


Figure 10 : Distribution de l'intensité lumineuse du second système positif et premier système négatif de l'azote pendant la propagation de la décharge, dans l'air à pression atmosphérique [Kozlov 01].

La distribution des intensités lumineuses mesurées permet de visualiser la propagation des streamers dans l'espace inter électrode. Elle permet aussi de calculer le champ électrique et la densité

d'électrons. Toutes ces mesures sont résolues non seulement en temps, mais aussi dans l'espace. Elles exigent cependant d'avoir une décharge très localisée spatialement, et qui se reproduit périodiquement.

4. DECHARGES DE SURFACE: LES FIGURES DE LICHTENBERG

4.1. La découverte



Figure 11: G. C. Lichtenberg.

Georg Christoph Lichtenberg était physicien, mathématicien, astronome, mais aussi un littéraire. Il est né en 1742 à Oberramstadt, et officiait comme professeur à l'université de Göttingen. Il étudiait notamment la foudre et l'électricité. En 1777, il fit une découverte expérimentale qui reste connue de nos jours sous le nom de « figures de Lichtenberg » [Lichtenberg 1777]. Les décharges engendrées en approchant des pointes conductrices à haute tension d'une plaque isolante couverte de poussière de soufre forment des empreintes caractéristiques (Figure 12).

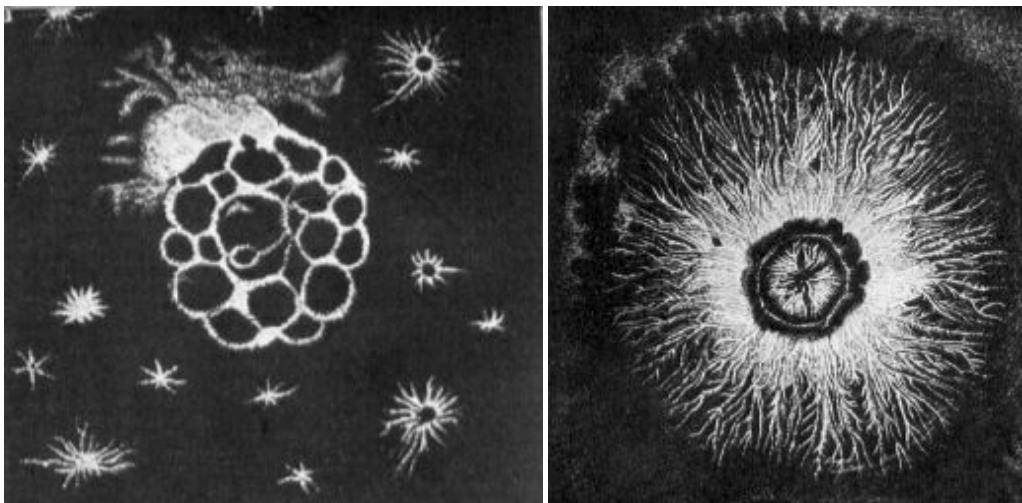


Figure 12 : Figures issues de l'expérience de Lichtenberg.

De ce principe est née la technique de « dust figure » qui permet de relever les empreintes d'une décharge, et par la suite les photocopieurs modernes.

4.2. Premières applications : la foudre et les figures de Lichtenberg

Nous allons aussi voir que les figures de Lichtenberg ont, quelques 150 ans après leur découverte, trouvé une application technologique. En 1888, Trouvelet et Brown renouvellent l'expérience de Lichtenberg, cette fois avec une plaque photo sensible. Ainsi, on peut conserver une image stable des empreintes. En 1924, J. P. Peters a l'idée d'utiliser ces fameuses empreintes pour mesurer la surtension causée par l'impact de la foudre sur les lignes à haute tension. Il développe dans cette optique un appareil appelé Klydonographe, que nous décrirons dans la suite. En 1925 et 1926, de premiers tests et calibrations sont effectuées par Cox, puis Mc Eachron. En 1927, un article paru dans

« General Electric Review » propose une calibration de l'appareil, qui permettrait alors de mesurer jusqu'à 2 MV avec précision [Everett 1927]. Mais en quoi consiste donc ce Klydonographe ? Le principe est très simple. Une électrode conductrice reliée à la ligne, fait face à une contre électrode. La contre électrode est couverte d'un isolant servant de support à un film photo (Figure 13).

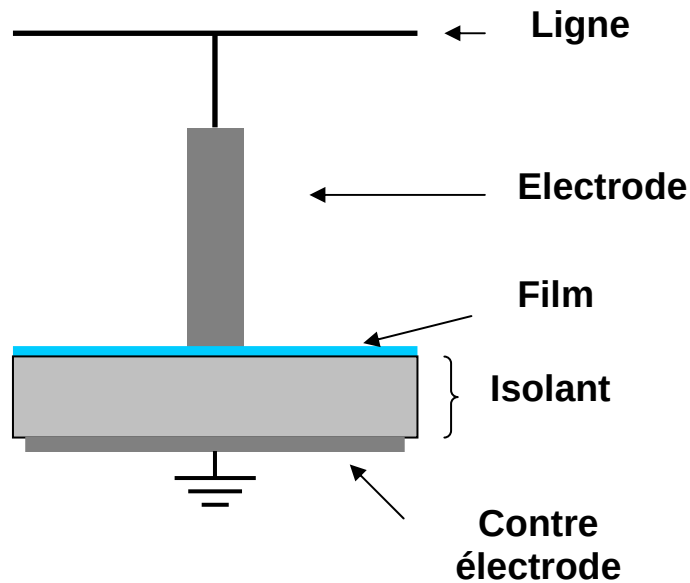


Figure 13 : Schéma de principe du Klydonographe.

Lorsqu'une surtension est appliquée à l'électrode, la décharge qui s'ensuit laisse son empreinte sur le film photographique. Lors des mesures, les auteurs ont établis deux critères, aujourd'hui bien connus :

- Le diamètre de l'empreinte est lié à l'amplitude de la surtension
- La forme de l'empreinte est caractéristique de sa polarité : une polarité positive entraîne la formation d'un réseau de branches étoilé. Une polarité négative donne une forme circulaire, en tranche de citron.

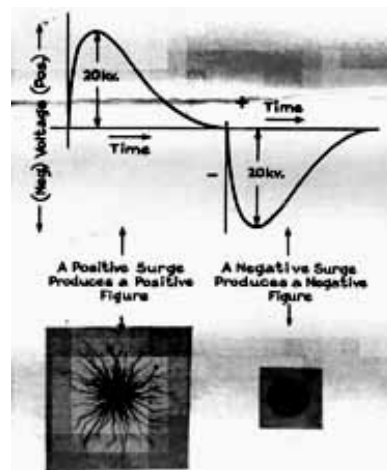


Figure 14 : Signal appliqué et figures de Lichtenberg correspondantes.

Pour calibrer l'appareil il faut donc appliquer des créneaux de tension de durée, polarité et amplitudes connus. Le rayon de l'empreinte constitue alors une mesure de la tension appliquée. Les images ci-dessous montrent quelques échantillons, obtenus avec des formes d'électrodes variables :

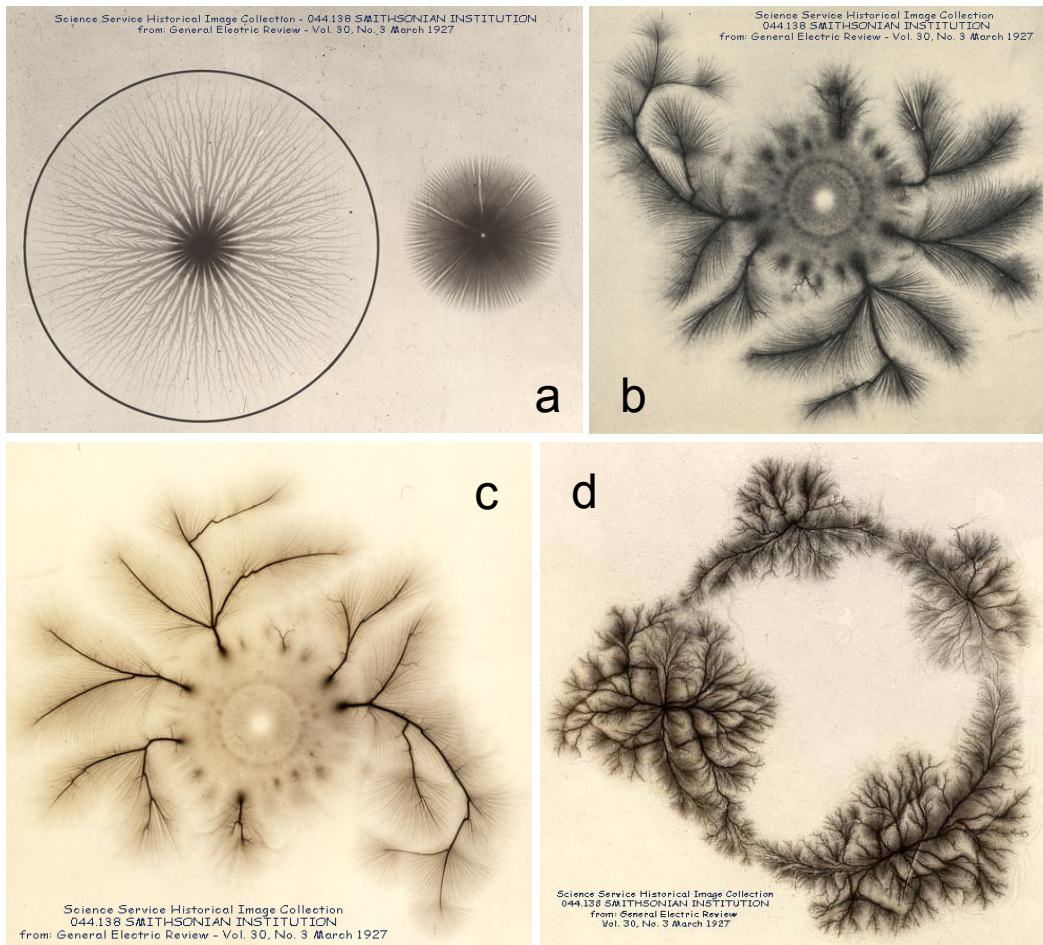


Figure 15 : Figures de Lichtenberg obtenues avec (a) le type d'électrodes utilisées dans l'instrument de mesure ; (b) et (c) une électrode sphérique et (d) une électrode hémisphérique creuse.

L'appareil de mesure lui-même est raccordé à la ligne électrique (Figure 16a). Le film photographique défile sur des rouleaux, comme on peut le voir sur la Figure 16b.

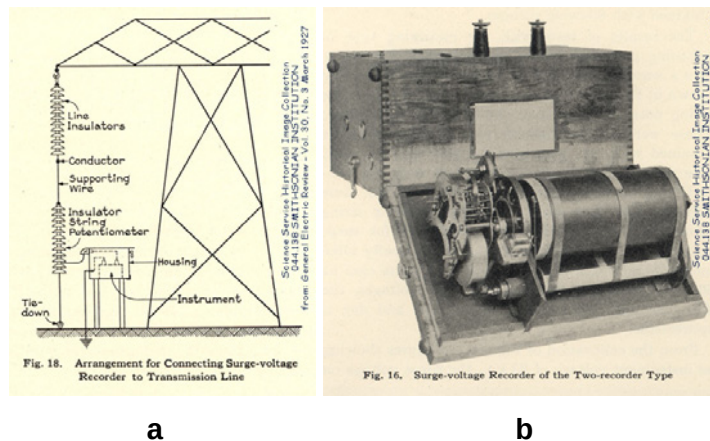


Figure 16 : Schéma d'installation de l'appareil de mesure (a) et sa photo (b).

En laissant le film dérouler en continu, on obtenait un enregistrement des surtensions ainsi que l'heure de leur arrivée. Les images de la ont été obtenues en situation réelle, et sont causées par l'impact de la foudre sur la ligne :

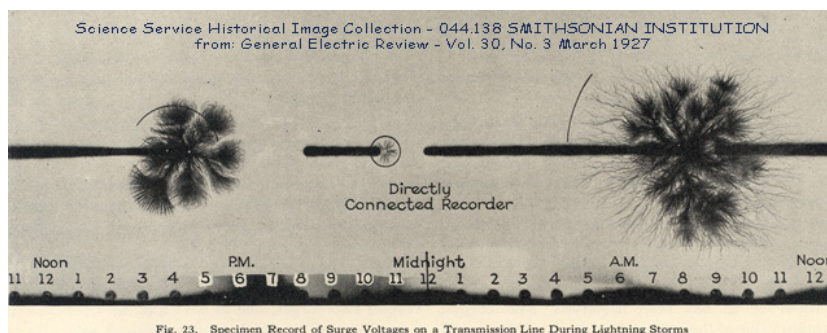


Figure 17 : Figures de Lichtenberg enregistrées par temps d'orage.

Le perfectionnement de ces appareils de mesure des surtensions dues à la foudre s'est poursuivi avec la même technique (Latest Developments and Applications of Surge-voltage Recorders, General electrical review, 1931).

Depuis, les avancées technologiques en matière d'alimentation électrique ont permis de raccourcir la durée des pulses de tension jusqu'à quelques nanosecondes. Cette technique de mesure a récemment été reprise dans des publications sur les décharges de surface [Murooka 01]. Dans ce cas, la mesure du rayon des empreintes permet d'avoir une estimation de la vitesse de propagation des streamers. La morphologie des empreintes en fonction de la polarité du pulse a aussi permis de mettre en évidence l'existence de décharges « retour » [Murooka 73, Kozlov 03] qui seront évoquées au chapitre III.

4.3. La technique « dust figure » : une cartographie des charges en surface

La mesure des décharges en surface par les poudres est utilisée de longue date [Robinson 1912, Bate 1935, Morris 1950]. Elle repose sur le temps de résidence élevé des charges en surface. Cette stabilité laisse le temps à l'expérimentateur d'éteindre la décharge puis de saupoudrer des poudres sur le diélectrique. En 1973, Hélène Bertein publie un article sur le dépôt des charges sur une surface isolante ; elle relie la forme et la taille des dépôts avec la polarité de l'électrode et la capacité du système [Bertein 73].

L'utilisation de poudres pour « relever » les empreintes des décharges a elle aussi été améliorée [Murooka 67, 73, 79, 01]. L'utilisation d'oxydes colorés permet de faire la discrimination entre charges négatives et positives. Comme exemple, on peut reprendre les travaux de Murooka *et al* qui ont étudié la propagation de décharges de surface créées par des pulses nanosecondes. Afin de cartographier les charges déposées en surface, ils ont utilisé des oxydes colorés, charges négativement ou positivement : les particules d'oxyde de plomb, rouges et chargées positivement se fixent sur les dépôts de charges négatifs. Les particules d'oxyde de soufre, chargées négativement et de couleur blanche, repèrent les dépôts positifs. On a alors non seulement la localisation des charges en surface, mais aussi leur polarité :

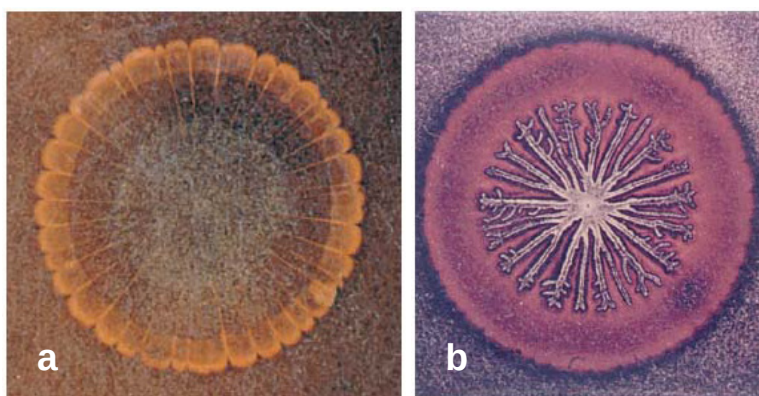


Figure 18 : Figure de Lichtenberg négatives obtenues dans une configuration pointe sur plan dans l'air à 1 bar. Pulse de -12 kV, d'une dure de 10 ns pour l'image a et de 920 ns pour l'image b. Les zones

oranges ou rouges indiquent les dépôts de charges négatives. Les arborescences blanches sur l'image (b) montrent des dépôts positifs laissés par le passage d'une décharge retour (voir paragraphe 4.6).

Les pétales de la Figure 18a sont chargés négativement. Au centre de la figure b, les particules blanches permettent de mettre en évidence la présence de charges positives.

Cette technique ne permet pas d'avoir une mesure quantitative des charges déposées. Pour cela, il faut utiliser une mesure plus raffinée.

4.4. Mesure quantitative des charges en surface : la cellule de Pockels

Cette méthode consiste à utiliser une cellule de Pockels pour cartographier et mesurer les charges déposées. On utilise un cristal comme support de décharge [Zhu 96, Zhu 95, Gégot 08]. Le champ électrique engendré par les charges déposées crée une biréfringence dans le cristal. Ainsi, la polarisation d'un rayonnement lumineux traversant le cristal sera modifiée en relation avec le dépôt de charges. L'exploitation de ces propriétés permet d'obtenir la distribution des charges à la surface de la cellule.

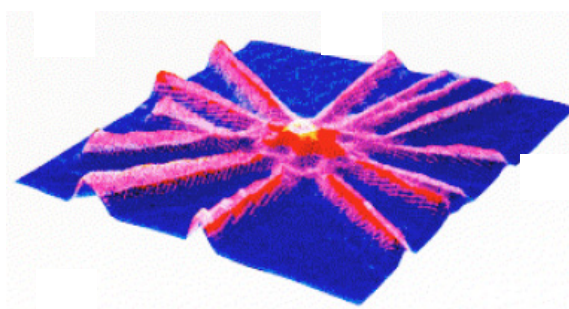


Figure 19: Dépôt de charges sur la cellule après l'application d'un pulse de tension positive en décharge pointée sur plan dans l'air à 1 bar, le plan étant initialement non chargé [Zhu 96].

4.5. Exemples de figures de Lichtenberg « naturelles »

Jusqu'ici nous avons décrit des images de laboratoire puisqu'elles ont été obtenues grâce à des dispositifs mis en place par des expérimentateurs. Mais les figures de Lichtenberg ne sont pas réservées aux physiciens. De nombreuses études médicales sur les séquelles de la foudre traitent de lésions cutanées, comme sur la Figure 20a extraite du livre « Doit-on craindre la foudre ? » de Christian Bouquegneau :

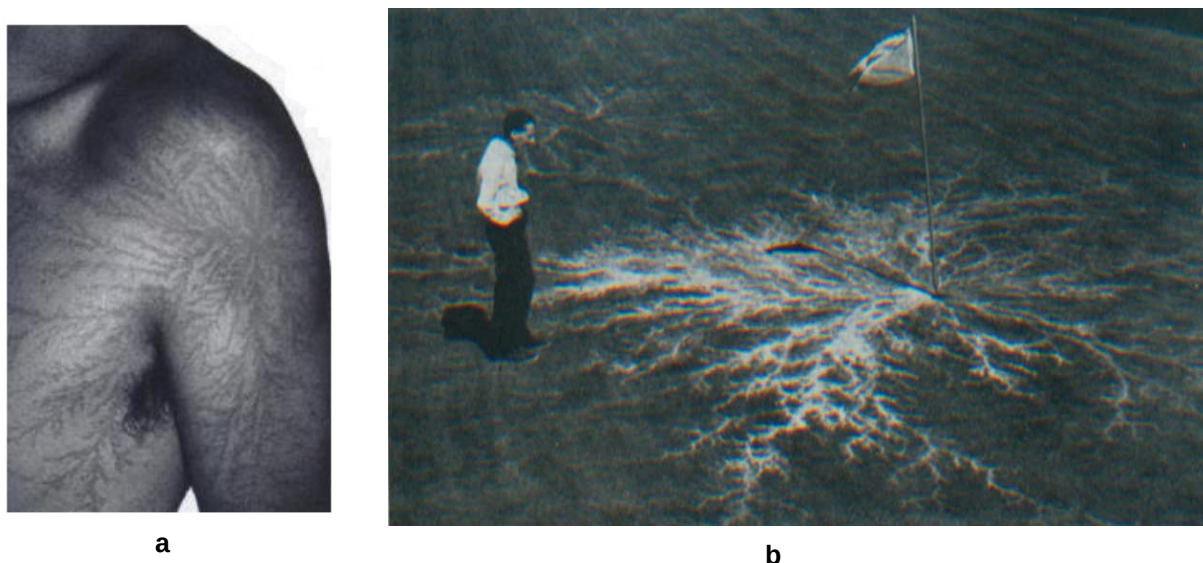


Figure 20 : Photo d'un foudroyé (a) et figure de Lichtenberg due à l'impact de la foudre sur un terrain de golf (b).

La Figure 20b quant à elle montre le déploiement spectaculaire d'un éclair à la surface d'un terrain de golf.

Nous l'aurons bien compris, la propagation d'une décharge en surface représente une part non négligeable de son développement. L'étude de ses caractéristiques (densité de charges, vitesse de propagation, polarité des charges...) a suscité l'étude de techniques expérimentales dédiées que nous n'avons pas toutes présentées ici. Nous avons choisi de nous cantonner à ce qui peut être en rapport avec l'objectif de notre démarche expérimentale, à savoir : à quoi ressemble le plasma en surface et comment se comporte-t-il ?

4.6. Interaction entre charges déposées et émission du plasma : phénomènes d'auto déclenchement

Nous avons mentionné que les charges déposées sur le diélectrique influencent les décharges suivantes. La surface diélectrique constitue une zone de stockage durable des charges. Cet effet mémoire a des manifestations expérimentales sur la tension de claquage des filaments, mais aussi leur morphologie et la façon dont ils amorcent [Celestin 08].

En tension alternative, les charges déposées lors d'une alternance écrantent le champ, mais le renforce au cours de l'alternance suivante [Kozlov 01]. Ce renforcement est à l'origine de décharges retour (backward discharges dans la littérature). Avec une alimentation alternative, cela contribue à abaisser la tension de claquage. En décharge pulsée de même polarité, on peut voir apparaître ces décharges lors de la chute de tension si le champ généré par le paquet de charges est assez fort.

Ces décharges retour sont caractérisées par des formes particulières de dust figure. Dans la section 4.3, la Figure 18a est une décharge négative simple. La Figure 18b présente un motif arborescent en son centre qui témoigne du passage d'une décharge retour. La décharge retour est « ancrée » sur le dépôt qui l'a engendrée [Murooka 73, Murooka 01, Kozlov 03]. Les mesures par effet Pockels ont permis d'identifier plus précisément l'influence des charges adsorbées sur les décharges suivantes. Elles mettent non seulement en évidence l'existence des décharges retour, mais montrent aussi que les filaments de plasma sont déformés par le dépôt [Zhu 96] :

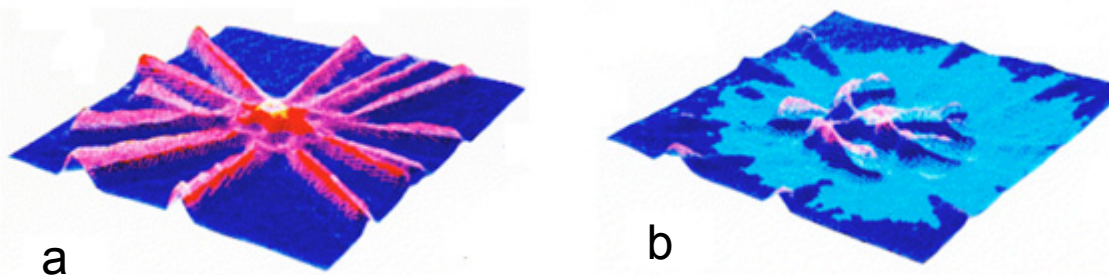


Figure 21: Charges laissées sur le passage d'une décharge positive sur une surface propre (a) et charges laissées par le passage d'une décharge positive sur une surface chargée négativement (b). Gaz : air à 1 bar [Zhu 96].

Si on applique une pointe positive sur un plan diélectrique propre, on obtient des filaments rectilignes. Si l'on porte d'abord la pointe à un potentiel négatif puis positif, la trajectoire des filaments est influencée par le dépôt et ils sont tordus.

Récemment, des publications ont montré que les filaments de plasma peuvent se déclencher les uns les autres. Une étude expérimentale menée sur la distribution des pics de courant dans une DBD cylindrique a montré une dissymétrie entre les alternances positive et négative de la tension appliquée [Guaitella 06, Guaitella thèse]. Quand la polarité est positive, l'amorçage du plasma passe par des pics de courant de plusieurs ampères. La charge transférée par de tels pics, une centaine de

nanocoulombs, ne peut être issue d'un seul streamer. L'hypothèse proposée pour expliquer ce phénomène se base sur une interaction entre la lumière émise par le plasma et les charges adsorbées.

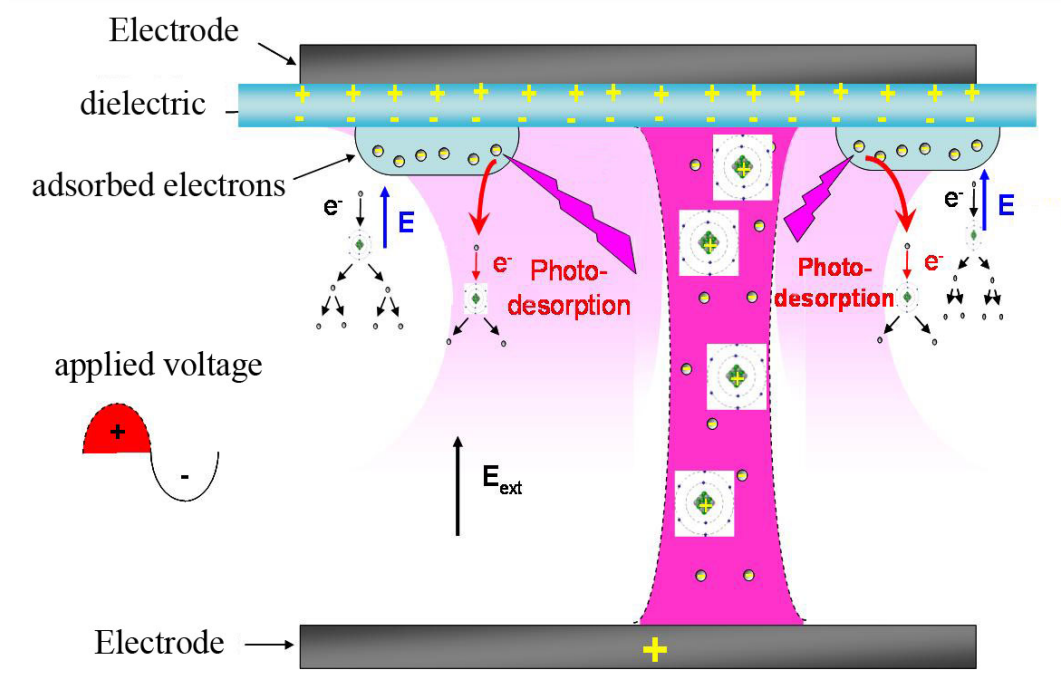


Figure 22: Schéma de principe des effets collectifs.

L'idée de base est que ces grands pics positifs sont le cumul de la contribution de plusieurs streamers. Pour expliquer que ces streamers aient amorcé pendant le même pic de courant (quelques dizaines de nanosecondes seulement), un scénario d'auto déclenchement, ou « effets collectifs » a été proposé.

Pendant l'alternance négative, des électrons sont déposés sur le diélectrique. Lorsque la polarité s'inverse, ils renforcent localement le champ appliqué et servent de départ aux nouvelles avalanches électroniques. Ces électrons nécessitent peu d'énergie pour être extraits, environ 1 eV [Golubovskii 02]. Et peut facilement être fournie par le plasma, qui émet principalement dans l'UV. Cette valeur est bien plus faible que l'énergie d'extraction des électrons intrinsèques au matériau, qui ont besoin d'au moins 5 eV [Yumoto 89]. Le scénario proposé est que, si l'une de ces avalanches se transforme en streamer, alors la lumière émise par la tête va permettre de désorber les électrons des dépôts environnants. Cet ensemencement supplémentaire des avalanches déclenche l'amorçage des streamers voisins. Ce premier streamer sert donc d'« allumette » pour faire partir les suivants [Guaitella 06].

Le photodéclenchement spontané de filaments dans une DBD est plausible. Le lien entre l'émission du plasma et le départ groupé de filaments a été constaté expérimentalement [Benedictis 07, Kashiwagi 06]. L'hypothèse que nous avons exposée a été développée en se basant sur la facilité de désorption des électrons déposés sur la surface. Faute de diagnostic adapté, la présence de ces amorçages synchronisés n'a pas pu être vérifiée. Une étude expérimentale dédiée au photodéclenchement des filaments de plasma par Kashiwagi *et al* a abouti aux mêmes conclusions [Kashiwagi 06]. Leurs travaux ont montré que le rayonnement VUV du plasma permet de déclencher les filaments issus de deux électrodes distantes de plusieurs centimètres. Les VUV émis par les filaments d'une première électrode extraient des électrons du diélectrique et photoionisent le gaz dans la région de l'électrode voisine. En conséquence, on assiste à l'amorçage auto synchronisé des filaments depuis les deux électrodes. L'expérience est faite sur des surfaces non chargées initialement. Les énergies nécessaires à l'extraction des électrons de la surface sont donc plus élevées, environ 5 eV comme mentionné précédemment.

Ces travaux convergent vers l'existence d'un auto déclenchement des filaments de plasma grâce à l'interaction entre leur rayonnement et les charges (déposées ou intrinsèques) du diélectrique. Ils serviront de base à la discussion des résultats du chapitre III.

5. CHIMIE DU PLASMA D AIR ET APPLICATIONS

5.1. Plasma seul

Les plasmas froids présentent l'avantage de produire un milieu très réactif dans un gaz qui reste à température ambiante. Pendant longtemps les DBDs furent utilisées industriellement en tant qu'ozoneurs [Becker 20, Otto 29]. Les espèces chimiques issues du plasma sont maintenant mises à profit pour décomposer des molécules polluantes. La compréhension des mécanismes chimiques se produisant dans les filaments de plasma ont suscité le développement de codes numériques (Figure 23).

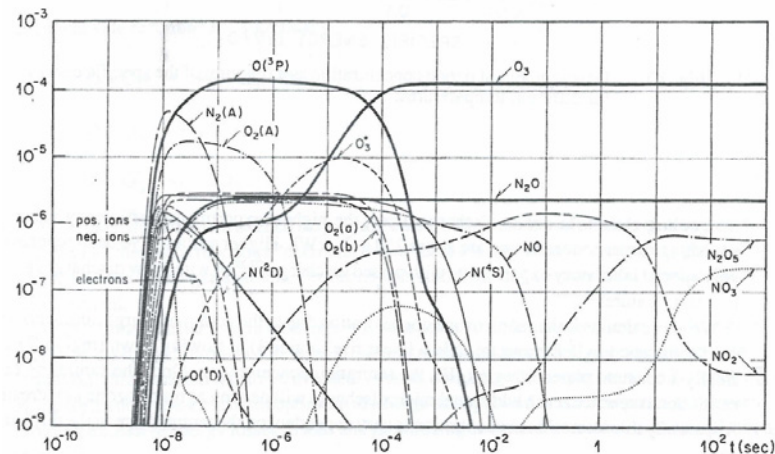


Fig. 11: Evolution of different particle species following a microdischarge in "air" (20% O_2 + 80% N_2).

Figure 23 : Simulations obtenues avec des codes cinétiques 0 D dans l'air à 1 bar. En ordonnée : nombre de particules normalisé par le nombre total de particules du gaz. [Kogelschatz 88]

Cette simulation 0 D ne tient pas compte de la diffusion des espèces dans le gaz environnant le filament. Elle donne cependant les échelles de temps à considérer :

- Les premières espèces créées sont des espèces chargées qui constituent le plasma : électrons, ions négatifs et positifs, ainsi que les états excités ($N_2(A)$, $O_2(A)$). Ces espèces ont une durée de vie de l'ordre de la microseconde
- Les radicaux ($O(^3P)$) sont créés dans le même temps, et survivent une centaine de microsecondes.
- Enfin, au bout de quelques millisecondes il ne reste que les produits à longue durée de vie : ozone et oxydes d'azote.

Les radicaux sont particulièrement importants pour la chimie du plasma. Ils sont produits par impact électronique au sein du filament. L'oxygène atomique est un radical important, mais dans l'air humide et en présence de molécules fournissant assez d'atomes d'hydrogène, on trouve aussi le radical OH.

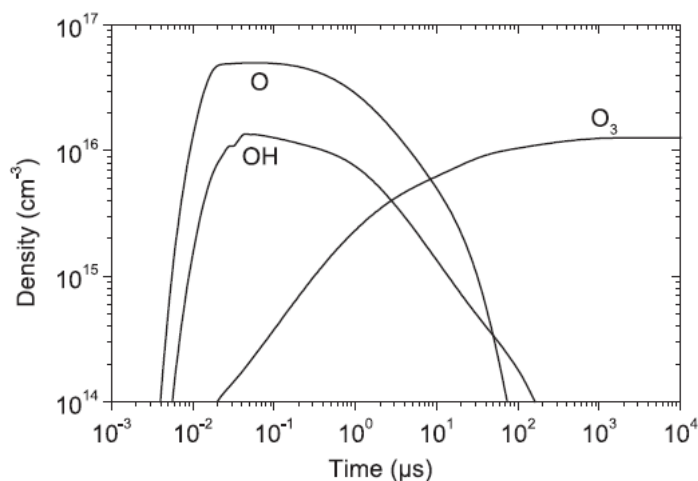


Figure 24 : Concentrations en O, OH et O₃ calculées par une simulation 0 D pour une décharge photo-déclenchée dans de l'air humide (77,6% N₂ + 20% O₂ + 2,4 % H₂O) à 25°C et 1 bar, pour une énergie de 100J/L. [Pasquiers 04]

Lorsqu'un composé organique volatil est introduit dans le gaz, la chimie est encore plus difficile à explorer. Les réactions de la molécule avec les espèces du plasma engendrent la génération de multiples sous produits qui doivent être identifiés. Un procédé idéal convertirait tout le COV en CO₂ et H₂O, avec en moindre proportion du CO (toxique pour l'homme !). Cependant, ce n'est pas le cas et parfois les sous produits obtenus sont plus nocifs que la molécule initiale. Un moyen d'orienter la chimie favorablement est d'utiliser des catalyseurs, ou photocatalyseurs.

5.2. Combinaison plasma et (photo)catalyse

Les premiers réacteurs de couplage DBD/catalyseur ont été brevetés dans les années 70 aux états unis [Foster 72]. Dans ces réacteurs, le catalyseur est disposé dans l'espace inter électrodes. On appelle ces dispositifs des « packed bed reactors ». Le matériau peut aussi être placé en post décharge, où il interagit avec les espèces à longue durée de vie du plasma, notamment l'ozone.

L'utilisation du couplage plasma/catalyse a pour vocation d'oxyder les COV, mais aussi de réduire des NO_x [Pasquiers 04].

Les photocatalyseurs sont des semi-conducteurs dont la bande interdite (« band gap » en anglais) est très large (entre 2,5 et 4 eV). Sous irradiation UV des électrons de la bande de valence absorbent l'énergie nécessaire pour passer dans la bande de conduction du réseau cristallin, créant ainsi une paire électron-trou. Une partie de ces paires électron-trou va pouvoir faire des réactions d'oxydo réduction avec des réactifs adsorbés à la surface du photocatalyseur. La photocatalyse est un processus hétérogène faisant interagir les espèces de la phase gaz avec ceux de la phase solide. Les échanges se font via des mécanismes d'adsorption et de désorption.

Le TiO₂ est reconnu comme étant le plus performant pour l'oxydation de nombreuses molécules [Tanaka 91, Deng 01, Bamwenda 01]. Il peut être utilisé sous deux formes: anatase et rutile, qui ont des gaps semblables : 3,2 eV pour l'anatase et 3,02 eV pour le rutile. [Sumita 02].

Il a été montré que le support poreux du photocatalyseur améliore l'oxydation du C₂H₂ en augmentant le temps de résidence des molécules dans le plasma. Le TiO₂, lorsqu'il est activé, est responsable d'une activité chimique spécifique. Cependant pour cela les UVs émis par le plasma ne suffisent pas. L'activation doit être faite par des lampes UV externes.

La photocatalyse assistée par plasma est bien meilleure que la photocatalyse seule, et inversement. Il existe une synergie efficace entre le plasma et le photocatalyseur [Guaitella 08, Thevenet 05, Thevenet 07, Thevenet 08, Rousseau 06].

Au début de la thèse, plusieurs mois ont été consacrés à la mesure de la concentration d'oxygène atomique dans une décharge DC pulsée à basse pression (1,6 Torr). Ces résultats ont été obtenus dans le cadre de la thèse d'Olivier Guaitella et ne figureront pas dans ce manuscrit. Les mesures ont révélé un comportement tout à fait original de l'oxygène atomique vis-à-vis du TiO_2 [Allegraud 06, Guaitella thèse].

Nous avons mesuré la concentration d'oxygène par actinométrie au cours d'un pulse de plasma de 5 ms et en post décharge temporelle. La technique consiste à mesurer le rapport entre le signal émis par une raie d'oxygène et une raie d'un marqueur inerte chimiquement, l'argon en l'occurrence. Pour faire les mesures en post décharge, on ré excite momentanément le gaz grâce à un pulse plasma de courte durée. La concentration d'oxygène est proportionnelle au rapport entre les intensités des raies d'oxygène et d'argon, noté $\frac{I_O}{I_{Ar}}$ [Bouchoule 91, Cartry 06].

La fréquence des pulses est de 1 Hz, et chaque nouveau pulse intervient dans un gaz totalement renouvelé par le flux. Les pulses « sonde » servant à mesurer la concentration de O en post décharge ont une durée de 300 μs . La décharge est produite dans un tube de 50 cm de long. Des fibres (décrites au chapitre II) pouvaient être disposées sur la face interne du tube. Nous avons testé plusieurs matériaux :

- le tube seul
- le tube avec des fibres de silice
- le tube avec des fibres porteuses d'agrégats de SiO_2 (40 g/m²)
- le tube avec des fibres porteuses d'agrégats de TiO_2 et de SiO_2 (20 g/m² de chaque), avec ou sans irradiation par des UVs externes.

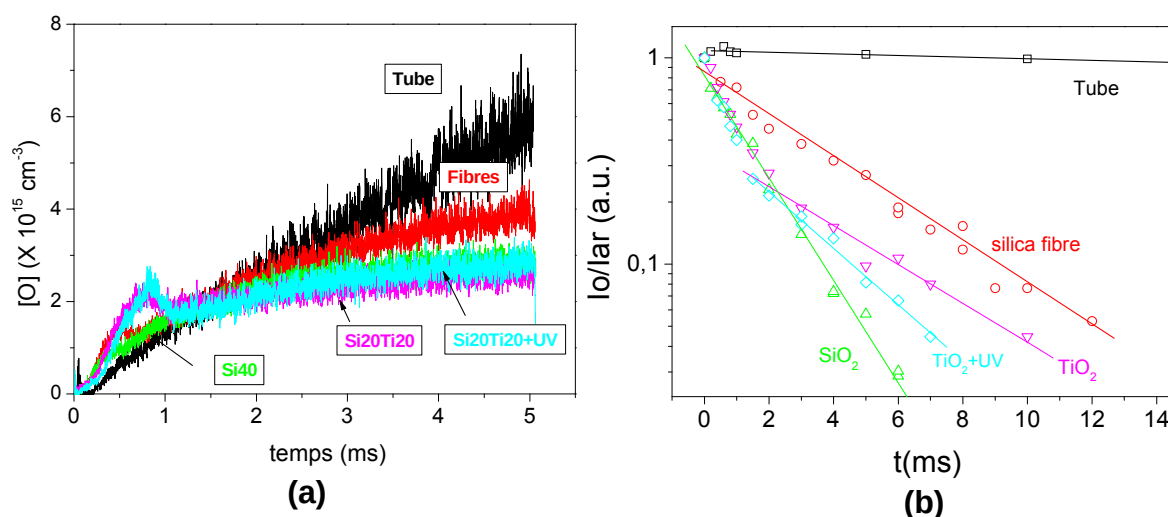


Figure 25: Mesures de la concentration d'oxygène atomique pendant le pulse plasma (a), et en post décharge temporelle (b). Pulse plasma : 5 ms et 50 mA à 1 Hz. Pulse sonde : 300 μs . Flux : air + 10 % d'argon, 30 sccm, P = 1,6 Torr.

Pendant le pulse plasma, des atomes d'oxygène sont produits jusqu'à une concentration qui dépend de la surface effective du matériau (Figure 25a). Au cours de la post décharge, ces atomes sont perdus aux parois du tube (Figure 25b). Plus la surface effective du matériau est grande, et plus la décroissance en oxygène est rapide. La décroissance est monoexponentielle pour tous les matériaux sauf le TiO_2 qui se caractérise par l'apparition d'une double pente. Pendant les deux premières millisecondes de la post décharge, SiO_2 et TiO_2 suivent la même pente. Pour le TiO_2 , la pente devient

plus faible passé ce temps. L'application d'UVs externes est marquée par une légère différence sur la deuxième pente.

Il y a donc un comportement propre au TiO_2 lui-même, qui se détache des effets de porosité. Revenons à présent au pulse de plasma. La première milliseconde est marquée par une forte désorption d'oxygène atomique dans le cas du TiO_2 . La Figure 26 montre la proportion d'oxygène désorbé par rapport à la concentration atteinte en fin de pulse :

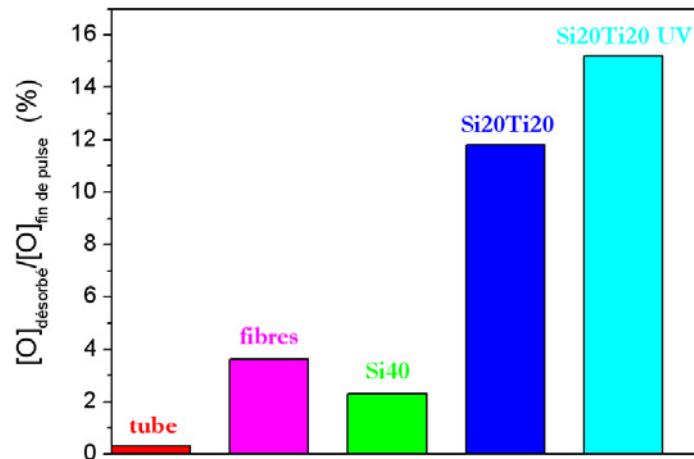


Figure 26: Proportion d'oxygène désorbé par rapport à la concentration en fin de pulse. Pulse plasma : 5 ms et 50 mA à 1 Hz, flux : air + 10 % d'argon, 30 sccm, $P = 1,6$ Torr.

Le TiO_2 est caractérisé par une forte désorption d'oxygène. Cela montre qu'il y a une adsorption réversible de l'oxygène atomique sur le TiO_2 . Il s'agit d'un phénomène lent se produisant sur des temps de l'ordre de la milliseconde en plasma, et la dizaine de millisecondes en post décharge [Allegraud 06, Guaitella thèse].

En parallèle, des résultats plus récents acquis sur la même décharge au cours du stage de Claudia Lazzaroni au laboratoire ont montré que le C_2H_2 ne s'adsorbe ni sur le TiO_2 , ni sur le SiO_2 . Ces résultats n'ont pas encore été publiés, mais ont été exposés en conférence [Rousseau 07].

Les plasmas froids sont des milieux très réactifs, ils offrent une multitude de possibilités de géométrie, et peuvent être alliés de façon profitable à des matériaux. Ces propriétés en font de bons candidats dans le domaine des innovations technologiques.

6. LE PLASMA DE SURFACE DANS LE CONTEXTE DES INNOVATIONS TECHNOLOGIQUES

Créer le plasma près de la surface du diélectrique présente de nombreux intérêts. La proximité avec la surface permet d'abaisser la tension de claquage, parce que l'on supprime le gap inter électrodes. L'émission secondaire peut aussi aider la propagation [Bœuf 07]. On peut de plus espérer que le fait de créer des espèces réactives au contact de la barrière puisse être exploité pour le traitement de l'air, en alliant la barrière à un photocatalyseur par exemple. Enfin, une telle décharge peut être facilement dupliquée et appliquée à la surface d'objets variés : cylindres, plaques... Cette modularité présente un avantage du point de vue procédé.

Dans cette partie nous allons aborder les applications possibles d'une décharge de surface. Nous commencerons par présenter rapidement son contexte original, à savoir le contrôle d'écoulement. Puis nous décrirons les possibilités d'une telle décharge pour le domaine qui nous intéresse : le traitement de l'air.

6.1. Domaine d'application dominant : le contrôle de flux

Lorsque l'on fait une recherche bibliographique sur les décharges à barrière diélectrique de surface, on rencontre de nombreuses publications sur le contrôle d'écoulement. En effet, ces décharges ont la particularité de générer un vent ionique qui va entraîner avec lui les neutres du gaz environnant. Plusieurs types de décharge de surface existent et peuvent générer ce flux : les décharges couronne (Figure 27a), les DBDs (Figure 27b), et les décharges rampantes (Figure 27c) [Moreau 07]. Les configurations couronne ou DBD sont les plus utilisées. Dans la variante « décharge rampante », l'utilisation d'une troisième électrode permet d'étendre un plasma stable sur plusieurs centimètres (Figure 27c). Elle appartient quant à elle au domaine des applications laser [Arad 87, Tsikrikas 96]. Son utilisation pour des applications aérodynamiques est plus récente [Louste 05].

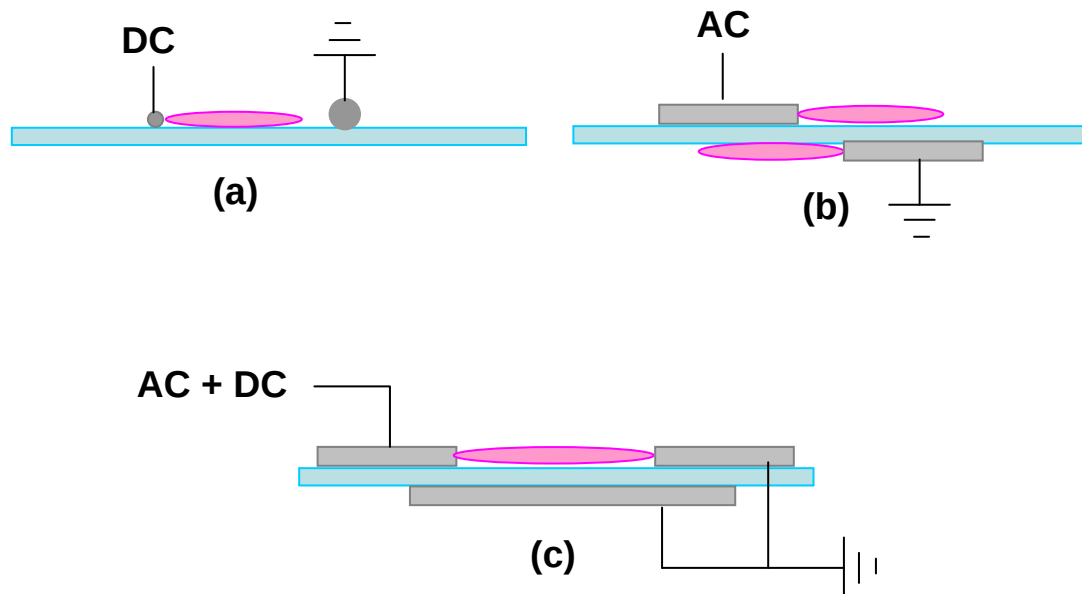


Figure 27 : Configurations de décharges de surface.

La configuration « DBD » de surface (Figure 27b) a été mise au point à la fin des années 90 par Roth *et al* [Roth 00] sous le nom de « One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma » (OAUGDP). Depuis, les décharges de surface sont étudiées pour leur capacité à générer un écoulement pouvant atteindre des vitesses de quelques mètres par seconde [Artana 03, Roth 03]. Ces vitesses restent relativement faibles. L'optimisation et le fonctionnement de la force « électrohydrodynamique » générée par les plasmas de surface est un enjeu important. Les modules de plasma de surface sont connus sous le nom d'« actuators ». Ils sont étudiés expérimentalement [Roth 06, Santhanakrishnan 06] et par modélisation [Bœuf 07].

Lorsqu'il est appliqué sur un profil (type aile d'avion en général), un actuateur permet de recoller l'écoulement de gaz à la paroi et de réduire les turbulences à la suite de l'objet :

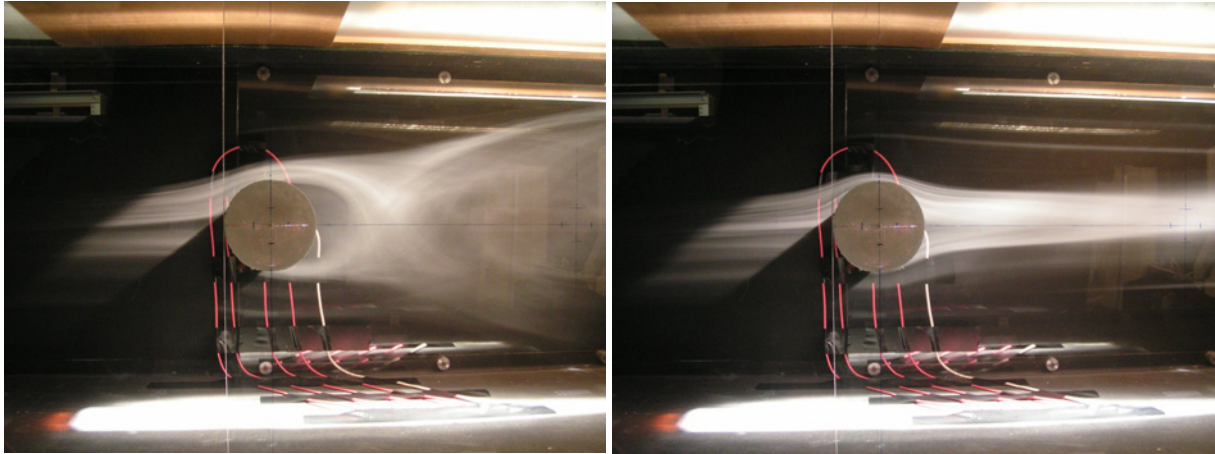


Figure 28 : Action d'actuateurs sur l'écoulement d'un flux sur un profil cylindrique [Thomas 06]

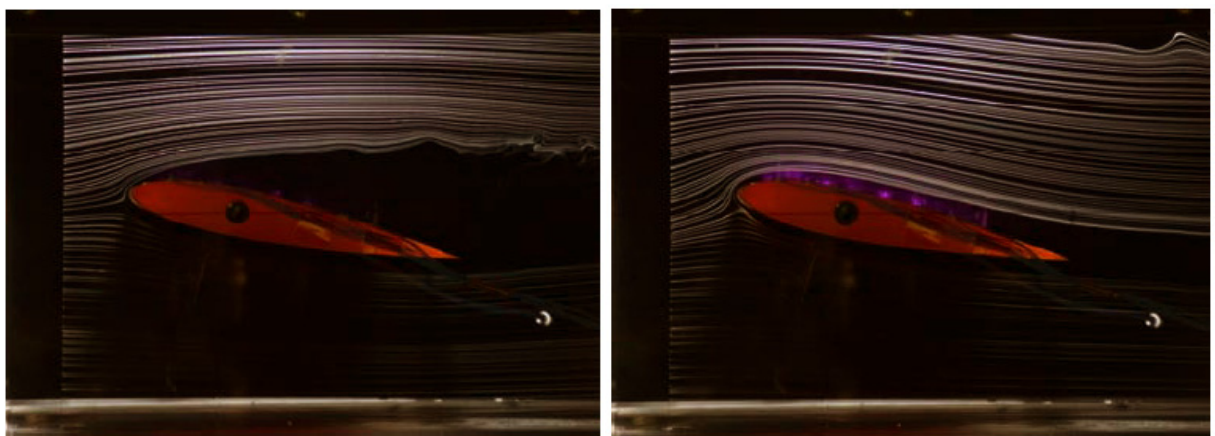


Figure 29: Action d'un actuateur sur un profil type aile d'avion ; à gauche la décharge est éteinte, à droite elle est allumée [Roth 03].

Les tests sont faits avec des flux incidents de vitesses variables. Les actuateurs sont efficaces pour des vitesses initiales allant jusqu'à 30 m/s environ, et de bons résultats ont été obtenus pour des vitesses de 110 m/s et plus [Moreau 07]. C'est sans doute cette gamme de vitesses qui va réduire le champ des applications possibles des actuateurs pour le contrôle de flux.

6.2. Domaine de la thèse : le traitement de l'air

La dépollution de l'air est un domaine d'application vaste des plasmas froids. Cette dépollution consiste en grande partie à détruire les COV émis par les activités humaines.

Les COV sont des composés organiques dits "volatils" parce qu'ils sont à l'état de vapeur à température ambiante. Sont exclus des COV : les oxydes de carbone et le méthane, déjà présent à l'état naturel. On peut citer comme exemples le butane, le propane, l'éthanol (alcool à 90°), l'acétone, les solvants dans les peintures, les solvants dans les encres... [Ademe]

Les risques sanitaires des COV sont encore mal connus. Un rapport de l'Afsset (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail) cite quelques risques : irritations de la peau et des muqueuses du système pulmonaire, des nausées, des maux de tête ou des vomissements. Ils seraient également susceptibles de provoquer cancers, altérations de la fertilité... [Afsset.fr]

En réponse à ces risques, des mesures ont été prises au niveau international: le protocole de Göteborg signé en 1999, s'engage à réduire ses émissions de COV non méthanique d'un niveau d'émission de 2 300 Kt en 1998 à un niveau de 1 100 Kt en 2010. Cet engagement nécessite le développement de nouvelles technologies. Les plasmas froids, par leur haute réactivité et leur faible

coût énergétique, sont de bons candidats.

Le travail effectué pendant la thèse a donc comporté une bonne partie de valorisation. Il s'agit alors de considérer que le système est une innovation qui peut être proposée comme solution technologique. Ce point de vue pose de nouvelles questions, telles que l'efficacité de destruction et le coût énergétique. Un paramètre révélateur de cette démarche est l'apparition du coût énergétique de destruction dans les publications [Rosocha 05, Yan 01].

Le procédé que nous avons breveté (N° FR0704900) repose sur un matériau diélectrique stratifié [Rousseau 08] :

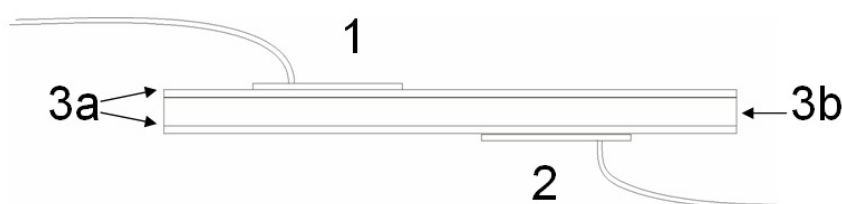


Figure 30 : Schéma de principe de l'invention.

Le dispositif consiste en une plaque (3) de diélectrique (3b) sur laquelle on a fait un dépôt de matériau photocatalytique, le TiO_2 vraisemblablement (3a). La décharge est obtenue grâce à des électrodes disposées sur chaque face de la plaque. Inclure le photocatalyseur dans la barrière diélectrique comporte deux avantages :

- La forte permittivité du TiO_2 doit aider à l'amorçage.
- Le contact entre le photocatalyseur et le plasma doit aider à la destruction du polluant.

Le fait que la décharge repose sur une plaque permet de dupliquer le nombre de décharges de façon à former un filtre au travers duquel on ferait circuler le gaz à traiter.

Cette démarche comporte plusieurs étapes, à savoir le dépôt de brevet mais aussi l'évaluation d'un marché potentiel. Dans cette optique, nous avons été amenés à collaborer avec M. François Plais de la DRIP (Direction des Relations Industrielles et des Partenariats) à l'Ecole Polytechnique. Cette collaboration nous a conduits à encadrer des étudiants de master 2 de l'école d'ingénieurs de l'université d'Angers (ISTIA). Cette expérience s'est révélée très intéressante car elle a nécessité un véritable transfert de connaissances. De notre part d'abord, afin de transmettre à des personnes sans formation scientifique les points clés de notre système : notions de tension de claquage, puissance, barrière diélectrique, décomposition d'un polluant... En retour, nous avons dû nous familiariser avec un point de vue inhabituel dans un laboratoire de recherche, à savoir proposer un produit fini sur un marché. Grâce à leur travail, nous avons pu obtenir une vue complète des marchés sur lesquels proposer notre invention, mais aussi des procédés concurrents. Le travail de valorisation peut donc être décrit selon deux axes : la rédaction d'un brevet, où le système étudié devient une invention qui doit apporter une solution technologique à un problème. D'autre part, l'étude des marchés existants pose les critères que devra satisfaire le procédé pour pouvoir être commercialisé.

Pour décrire cet aspect, nous allons nous appuyer sur les travaux du projet Dépoll'air effectué par les étudiants de l'ISTIA. Actuellement, un dispositif de traitement de l'air peut cibler deux marchés : le traitement de l'air intérieur (bâtiments, transports) et celui des rejets industriels. Ces deux catégories ont des besoins technologiques différents. Nous allons présenter ici le traitement de l'air intérieur, car il nous semble plus original, et résulte d'une prise de conscience très récente. Les paragraphes qui suivent donnent une idée des pollutions rencontrées sur des lieux de la vie courante.

6.2.1 Traitement de l'air intérieur

L'air intérieur, comme son nom l'indique, désigne les atmosphères confinées dans l'espace d'une habitation, bâtiment, parking, habitacle automobile ou autobus. Il est bien souvent plus pollué que l'air extérieur, du fait de ce confinement et de produits spécifiques. En effet, les solvants présents dans les peintures et revêtements, mais aussi les produits d'entretien produisent des quantités importantes de COV (formaldéhyde, benzène). En conséquence, les commerciaux proposent des produits orientés vers le grand public. On peut séparer le marché de l'air intérieur en deux catégories : les lieux de vie et les habitacles de transport. Chaque catégorie a des besoins et parfois des réglementations spécifiques.

6.2.2 Lieux de vie

Parmi les lieux de vie, on peut compter les habitations, écoles, crèches, bureaux, parkings souterrains. La mise en place en 2001 d'un observatoire de l'air intérieur a lancé des collectes d'informations sur la pollution de ces endroits confinés. Les observations sont centrées sur le formaldéhyde et le benzène, dont le traitement est considéré comme prioritaire.

Une enquête nationale sur les logements a révélé des taux en formaldéhyde de $19,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et de $2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène [air-interieur.org_a]. L'OMS recommande une exposition maximale au formaldéhyde de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour 30 minutes. De son côté, l'Afsset (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail) fixe un maximum de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour 2 heures et $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une durée supérieure [afsset.fr_a]. Ces chiffres sont préoccupants car une habitation est justement un endroit où l'on passe du temps...

Dans les bureaux, la situation ne s'améliore pas. En effet, tandis que l'OMS préconise un taux de formaldéhyde de 30 à $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, les mesures effectuées donnent des résultats bien plus élevés. En 1995, une étude menée sur 6 immeubles parisiens obtient de 200 à $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Plus récemment, des prélèvements effectués en 2003 révèlent des teneurs de 20 à $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [air-interieur.org_b]. Une nouvelle enquête débutant en 2008 a été commandée par l'observatoire de l'air intérieur.

Dans les écoles, l'utilisation de feutres, marqueurs, colles, élève encore plus la concentration en formaldéhyde. Les crèches contiennent quant à elles des concentrations de l'ordre de 13 à $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Enfin, les parkings couverts sont d'excellents candidats à la pollution, avec une teneur en benzène de $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ quand la valeur toxicologique est de $9,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [afsset.fr_b].

Les réglementations concernant les espaces de vie sont rares, celles qui sont déjà en place concernent le taux de ventilation à respecter.

6.2.3 Transports

Les habitacles confinés des moyens de transport (voiture, bus, tramway) en contact avec l'air extérieur sont eux aussi très pollués. Une étude commandée par l'Afsset en 2007 a révélé que les habitacles automobiles sont bien plus concentrés en COV, particules et hydrocarbures imbrûlés qu'à l'extérieur [ecologie.caradisiac.com]. Les solutions proposées par les équipementiers automobiles sont encore incomplètes, où à budget assez sélectif. Le propose un récapitulatif des valeurs mesurées dans l'habitacle automobile, comparées aux seuils réglementés :

Nom	Concentration mesurée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Seuil maximal ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
NO	850	non réglementé
NO2	550	200
CO	14000	6000
Benzène	75	10
Particules	261,2	X

Tableau 1 : Concentrations mesurées et seuils en vigueur

6.2.4 Critères que devrait satisfaire un produit fini.

Selon le marché sur lequel on souhaite lancer l'invention, il faut remplir des critères différents. On ne propose pas le même appareil pour traiter la ventilation dans une école ou dans une voiture... Outre les coûts de fonctionnement et de maintenance, d'autres paramètres apparaissent. En effet, un système visant les particuliers ou bureaux devra jouer sur son esthétisme et sa taille. Il doit être capable de traiter des pièces de surfaces variables, de 20 à plus de 350 m² selon les destinataires. De plus, les procédés déjà existants posent des limites de prix et d'efficacité. Parmi ces marques, on peut citer Purline, Biozone, Daikin qui vendent des ensembles de filtres et traitement par plasma, avec catalyseur et souvent des lampes UV.

Les applications automobiles posent d'autres objectifs. A la différence du traitement de l'air chez le particulier, l'air de la voiture bénéficie déjà d'un système de série : les filtres à charbon actifs. Pour le moment ces filtres ne sont posés que sur des voitures haut de gamme. Ils sont toutefois destinés à devenir la norme pour les habitacles en transport en commun d'ici cinq ans. Ces systèmes n'ont pas de concurrents au niveau de leur coût et efficacité, ce qui rend la proposition d'un procédé concurrent difficile. Dans ce cas, il faudra se rapprocher des constructions haut de gamme. Pour cette catégorie de systèmes, Valeo a déjà développé un filtre électrostatique muni d'une décharge couronne [Valeo.com, Valeo brevet].

6.2.5 Dépôt de brevet et recherche d'antériorité

La rédaction d'un brevet comporte bien sûr des revendications, dans lesquelles l'invention est décrite. Le but est de protéger l'invention grâce à un éventail de revendications suffisamment complet et concis (une revendication a un prix !). Les revendications doivent défendre l'invention. En effet pour que le brevet soit déposé il faut prouver qu'il y a bel et bien innovation. De ce fait, la part la plus importante du travail consiste à rechercher les éventuels brevets antérieurs afin de voir si des inventions similaires ont déjà été déposées.

Il existe une multitude de brevets sur le traitement de l'air par plasma froid, la plupart étant d'origine asiatique (Chine, Corée, Japon). De nombreux systèmes utilisent des décharges couronnes, et s'il y a un (photo)catalyseur il est placé en post-décharge. Dans la grande majorité l'objectif est la dépollution de l'air, même si on rencontre parfois des procédés surprenants (destruction des moustiques par plasma froid). Le photocatalyseur le plus utilisé est de loin le TiO₂.

Le but est d'évaluer si le brevet peut être un concurrent valable : s'il utilise une DBD, si le photocatalyseur est placé au contact du plasma, enfin s'il s'agit d'un plasma de surface. Les étudiants nous ont proposé une liste présélectionnée à lire, soit une centaine de brevets. Les procédés déposés peuvent être très proches. Cela est inévitable, étant donné la multitude de brevets existants. Cependant, aucun de ceux que nous avons lus ne se base sur une barrière stratifiée ayant les avantages cités en 4.2.

7. CONCLUSION

Les plasmas froids à pression atmosphérique constituent des objets d'étude très polyvalents. Du point de vue physique, ils sont régis par des processus encore discutés. La propagation des filaments dans un espace gazeux est largement étudiée dans les simulations numériques. Cependant, l'influence de la surface diélectrique sur l'organisation des filaments et leur propagation reste un problème ouvert.

La durée de vie très courte des streamers représente une difficulté expérimentale qui peut être surmontée grâce aux récentes avancées technologiques en matière d'imagerie et d'alimentation électrique. Nous avons vu qu'il est difficile d'acquérir une résolution élevée à la fois temporellement et spatialement. Usuellement, les expériences portent sur des systèmes où la décharge est contrainte à se produire à un endroit et un moment précis. On obtient cela en appliquant une tension pulsée sur une pointe métallique par exemple. Dans ce cas la décharge est en partie dominée par les caractéristiques du système. Il existe par contre peu de données concernant un système « libre », c'est-à-dire sans contraintes spatiales ou temporelles. Etudier l'organisation des filaments dans une DBD alimentée par une tension basse fréquence, avec des électrodes étendues apporterait des éléments sur le rôle des

charges en surface.

Les deux exemples d'applications technologiques du plasma de surface montrent qu'une même configuration peut trouver des applications très différentes. Nous nous sommes limités au contrôle d'écoulement et la dépollution, mais nous aurions aussi pu citer le traitement de surface par exemple [Roth 05]. Nous avons aussi mentionné les applications dans le domaine des lasers [Arad 87, Tsirikas 96]. La multitude de procédés déjà existants, brevetés ou exploités, fait qu'il est difficile de proposer un système vraiment nouveau. Cela nous oblige à explorer le plus possible les propriétés du plasma, afin de les utiliser au mieux dans la conception du procédé.

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux



1. INTRODUCTION

Les plasmas de DBD à pression atmosphérique sont constitués de filaments de plusieurs dizaines à centaines de μm de diamètre, pour une longueur de l'ordre du centimètre, voire moins. Ces filaments sont générés lors de pics de courant durant quelques dizaines de nanosecondes. Ces échelles spatiales et temporelles en font des objets difficiles à étudier nécessitant un matériel adapté.

Les caractéristiques de la décharge proprement dite ont été étudiées en couplant deux approches :

- L'une électrique, en utilisant des sondes de tension et courant avec une réponse temporelle adaptée
- L'une d'imagerie, en utilisant une caméra rapide permettant des acquisitions avec des temps d'intégration de l'ordre de la nanoseconde.

Pour les mesures concernant la chimie du plasma, les diagnostics sélectionnés agissent sur le gaz en sortie de réacteur. Il s'agit ici de mesurer les principaux produits issus du plasma :

- Mesure de CO , CO_2 et C_2H_2 par chromatographie en phase gaz
- Mesure de la concentration en ozone par spectroscopie d'absorption UV large bande.

Le réacteur a donc été conçu en tenant compte des particularités de chacun de ces systèmes de mesure.

2. REACTEUR

2.1. Matériaux

La Figure 1 montre les configurations typiques de DBD surfacique.

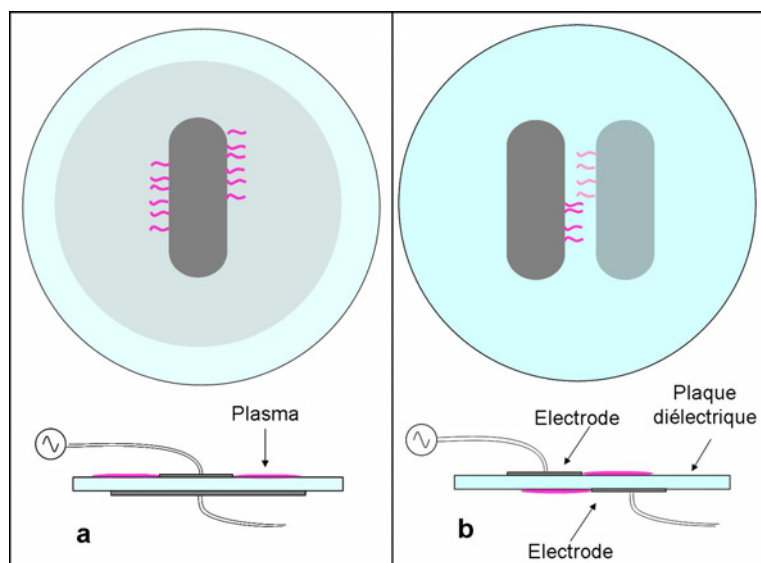


Figure 1 : Configurations de DBD surfacique avec le plasma sur une face seulement (a) ou sur les deux faces (b).

Le dispositif de la décharge est constitué de deux électrodes collées sur chacune des faces d'une plaque de matériau diélectrique. En fonctionnement, le plasma s'étend sur la surface de la plaque, sur une face (figure 1(a)) ou les deux faces (figure 1(b)) de la plaque.

2.1.1 Electrodes

La plupart des réacteurs de DBD peuvent être assemblés à partir de matériaux simples. Par exemple, une décharge cylindrique peut être facilement obtenue à partir d'éléments tels que grille, tige filetée, tube en verre. Les décharges pointe-plan sont plus délicates à mettre en place car dans ce cas il faut contrôler le rayon de courbure de la pointe.

Les décharges de surface posent un autre problème : on ne peut pas coller des bandes métalliques sur une plaque de verre...sans colle. Un dépôt métallique serait une solution, mais il s'agit d'un procédé coûteux et qui ne permet pas de changement facile de configuration d'électrode. La solution retenue a été la confection d'électrode à partir de scotch aluminium commercial à résine conductrice (Scotch 3 M). Cette solution a pour avantage sa facilité de mise en œuvre et sa souplesse : un changement de configuration d'électrode devient une opération légère et rapide.

Deux types d'électrodes ont été testés (il s'agit des électrodes reliées à la haute tension) :

- Des électrodes « allongées » de 6 cm x 2 cm.
- Des électrodes « rondes » de 2 cm de diamètre.

L'épaisseur des électrodes est d'environ 200 μm .

2.1.2 Plaque de diélectrique

Le constituant de base de la plaque est en verre et mesure 2 mm d'épaisseur, pour 10 cm de diamètre. Plusieurs types de plaque ont été utilisés :

- La forme de base : une plaque en verre de 2 mm d'épaisseur
- La forme de base avec un dépôt de 300 à 400 nm d'épaisseur, comprenant de la silice liant des agrégats de 50 nm de TiO_2 .
- La forme de base avec un dépôt de silice seule.
- La forme de base sur laquelle on a fixé une pièce de matériau poreux contenant des particules de TiO_2 . Ce matériau est décrit dans la section 5.
- Une plaque de 4 mm d'épaisseur.

Les dépôts ont été réalisés grâce à l'aimable collaboration de l'équipe de messieurs Gacoin et Boilot au laboratoire PMC.

La Figure 2 montre des exemples de ces configurations.

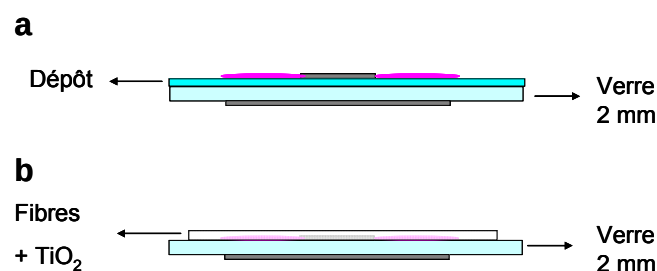


Figure 2: (a): Plaque de base et dépôt. (b) : plaque de base et matériau poreux.

Lorsque la plaque comporte un dépôt, celui-ci fait partie du support de la décharge. Il est alors appliqué entre l'électrode métallique et la plaque de verre (figure 2(a)). Le matériau poreux est par contre placé par-dessus l'électrode métallique, de façon à couvrir tout la zone de plasma (figure 2(b)). L'influence de ces configurations sur le plasma est discutée dans l'annexe 1.

2.2. L'enceinte

2.2.1 Configurations

Un autre problème posé par les décharges de surface est leur manque de praticité lorsqu'il s'agit de les placer dans une enceinte hermétique. Quand elles sont utilisées pour des mesures de flux, les plaques de décharges sont tout simplement placées dans l'air de la pièce, ou sur un profil contenu par une grande enceinte. Ici, les mesures de chimie nécessitent d'avoir un réacteur hermétique, avec des temps de résidence réduits.

Les premiers essais ont été faits en mettant la plaque dans une grande boîte hermétique. Les deux couvercles étaient en plexiglas afin de permettre de faire de l'imagerie. Le volume de ce réacteur étant élevé (3.6 L, soit un temps de résidence de 7 minutes à 500 sccm), il n'a été utilisé que pour des mesures électriques et d'imagerie.

Afin de pouvoir procéder à des mesures de chimie, un second réacteur, modulable, a été spécialement mis au point.

- La première forme du réacteur est illustrée sur la Figure 3a. La plaque de décharge est enserrée entre deux bagues, ce qui permet d'isoler une face par rapport à l'autre. Cela est nécessaire lorsque l'on utilise de l'argon ou des tensions élevées car dans ces cas la décharge s'étend aux limites de la plaque de verre et cherche à la contourner. Cette première configuration comporte donc deux compartiments de gaz.
- La deuxième forme est illustrée sur la Figure 3b. Dans ce cas, le rôle de hublot est tenu par une ou deux plaques de décharge. Cela permet de multiplier les modules de décharge en conservant le même volume de gaz.

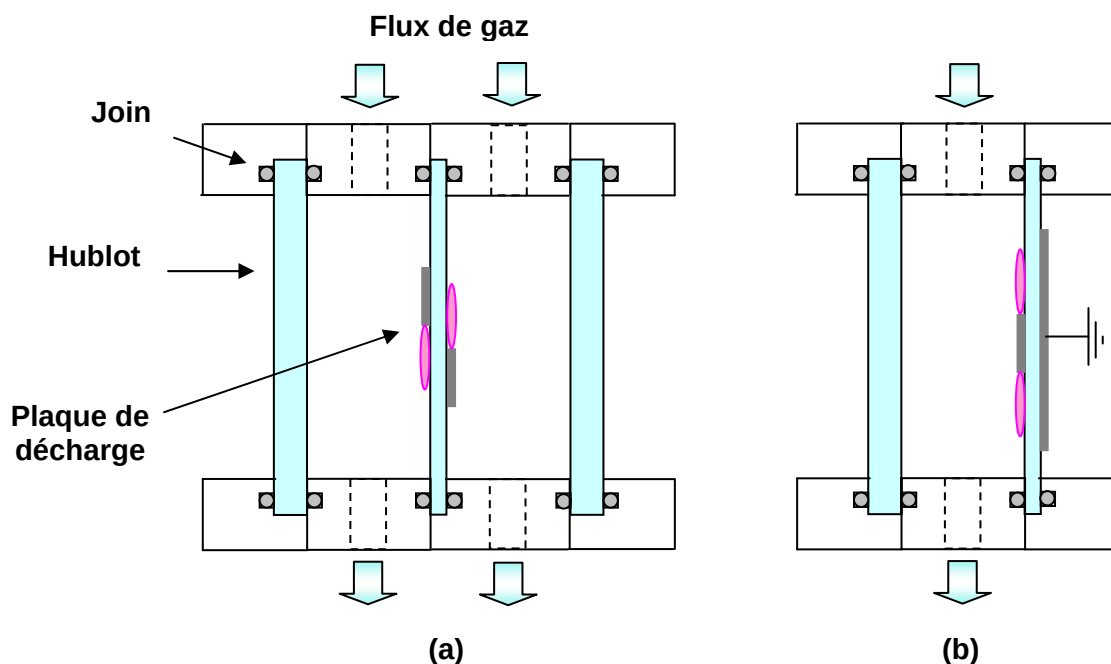


Figure 3 : Schéma des réacteurs employés.

Dans tous les cas, des hublots sont prévus pour pouvoir visualiser toute la zone de plasma par imagerie iCCD. Ces hublots sont en verre, et font 5 mm d'épaisseur.

2.2.2 Circuit de gaz

Le flux de gaz traversant le réacteur est régulé par des débitmètres massiques MKS de 500, 50 et 10 sccm. La pression est contrôlée en sortie des débitmètres et en sortie du réacteur par deux jauges de pression Pfeiffer et Edwards. Le gaz est amené par des tuyaux en inox à la sortie des débitmètres, puis par un tuyau en téflon (~1m de long) jusqu'au réacteur. Le gaz est ensuite évacué via un tuyau en

téflon identique jusqu'à une pompe à membrane (Pfeiffer). La pression est réglée à 1 bar grâce à une vanne placée en amont de la pompe.

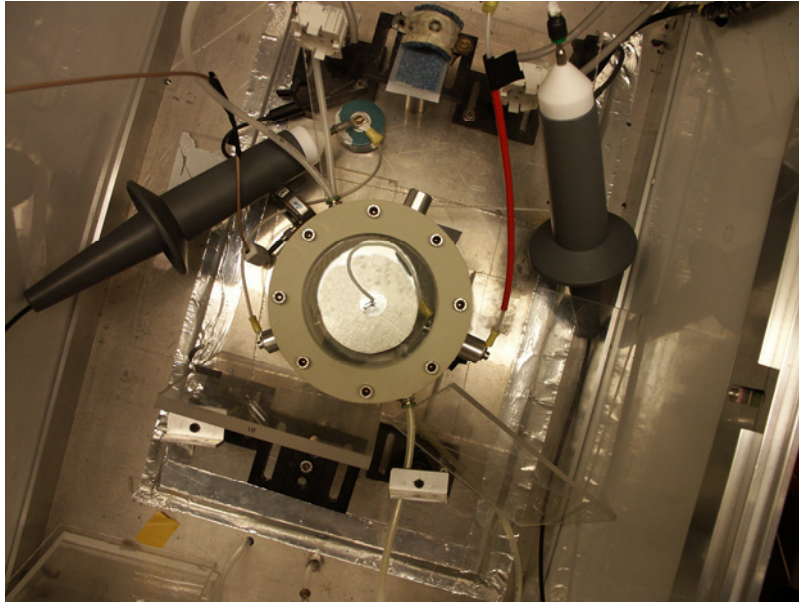


Figure 4:Photo du dispositif expérimental.

Les gaz utilisés (air, oxygène, azote, argon et 1% de C_2H_2 dans N_2) proviennent de bouteilles Air Liquide avec moins de 3 ppm d'impuretés.

2.2.3 Connexions électriques

Des connexions électriques étanches ont été fabriquées afin de pouvoir connecter les câbles alimentant les électrodes. Le schéma de principe est montré sur la Figure 5. Elles ont été réalisées sur le modèle de connections de gaz : un joint torique en viton est écrasé par une pièce métallique qui traverse la paroi du réacteur. On visse les connections électriques à chaque extrémité de la pièce.

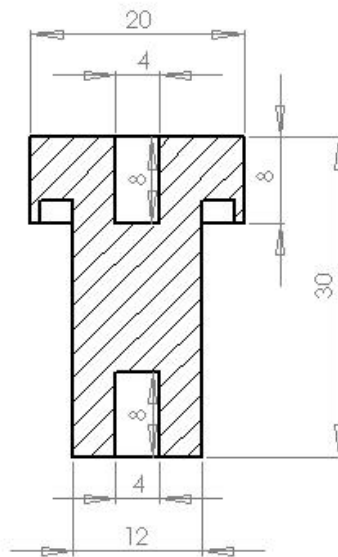


Figure 5 : Schéma en coupe d'une connexion électrique.

Ces pièces permettent d'avoir des traversées de cloison étanches sur lesquelles on peut venir visser les connexions électriques à haute tension.

3. CIRCUIT ELECTRIQUE

3.1. Circuit usuel

Le schéma type du circuit électrique est montré sur la Figure 6.

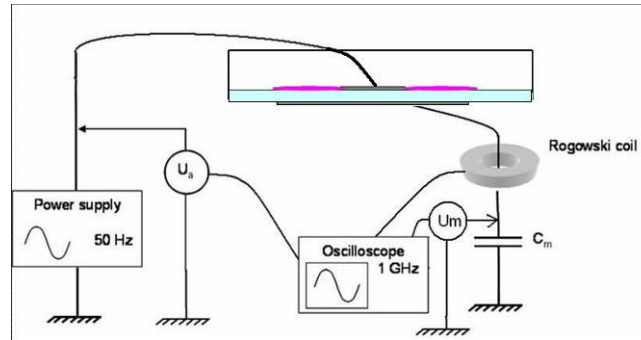


Figure 6: Circuit électrique.

L'électrode à la haute tension est alimentée par une alimentation sinusoïdale à 50 Hz (fréquence fixe, A2E Technology). La Figure 7 donne le signal de tension correspondant.

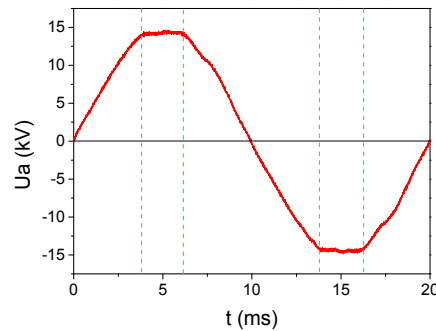


Figure 7 : Une période de la tension appliquée.

Il ne s'agit pas exactement d'un signal sinusoïdal : le signal de tension est en fait constitué de deux parties linéaires joignant des plateaux aux maximum et minimum de tension appliquée. Ainsi la tension est constante entre 4 ms et 6.3 ms pour la partie positive, et 14 et 16.3 ms pour la partie négative. Ce point mérite d'être précisé car nous verrons dans le chapitre III que l'extension du plasma sur la surface est fortement dépendante du signal de tension appliquée.

L'électrode opposée est reliée à la masse via une capacité de mesure de 1,2 nF. Cette capacité est utilisée pour mesurer la quantité de charges transférée par le plasma.

La tension appliquée et la tension aux bornes de la capacité de mesure sont mesurées par des sondes de tension Lecroy PPE 20 kV. Le signal de courant est mesuré par une sonde de Rogowsky (Fischer F33-5). Tous les signaux sont affichés par un oscilloscope Lecroy (Waverunner LT584M) à 1 GHz.

3.2. Circuit pulsé

Pour certaines mesures d'imagerie, il a été nécessaire de localiser une partie de la décharge dans le temps. Pour cela, une alimentation supplémentaire a été utilisée. De plus amples détails sur l'objectif de la mesure et la technique employée sont donnés dans le chapitre IV.

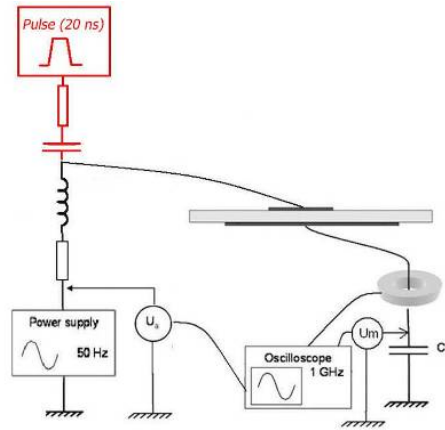


Figure 8 : Circuit électrique pulsé.

La Figure 8 montre le nouveau circuit. On a conservé l'alimentation sinusoïdale, et on y a ajouté un générateur de pulse (FID Technology). Ces pulses sont de durée très courte (8 ns à 90 % du maximum de tension), avec un front de montée de 1.5 ns.

L'alimentation sinusoïdale est isolée du générateur de pulse par une impédance de 100 Ω et une inductance de 1.29 μH , qui coupe des hautes fréquences. Le générateur de pulse est isolé de l'alimentation sinusoïdale par une impédance de 500 Ω et une capacité de 2 nF, qui coupe les basses fréquences.

3.3. Calcul de la puissance injectée

3.3.1 Méthodologie

La puissance électrique est un paramètre indispensable puisqu'elle exprime la quantité totale de charges transférées par le plasma. Pour accéder à cette information, il faut disposer de la tension aux bornes du réacteur et de la charge transférée.

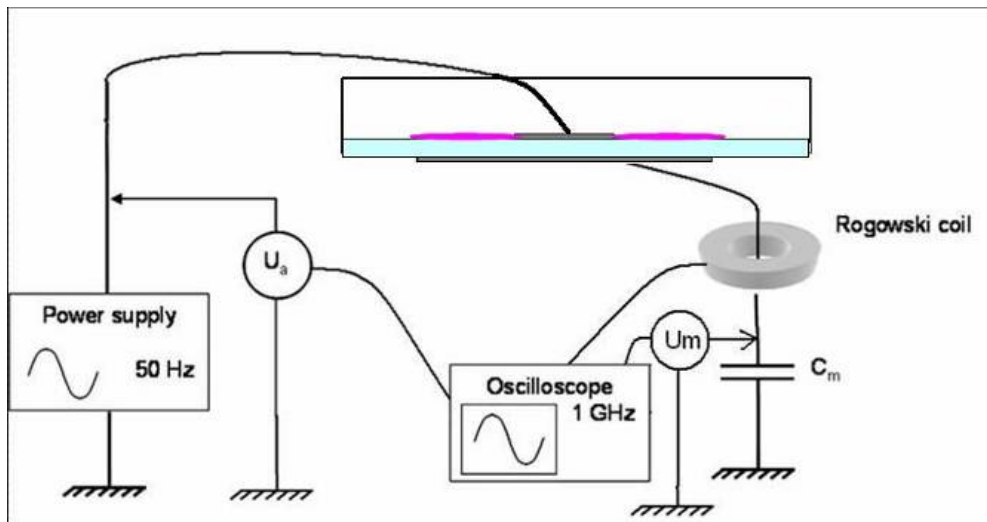


Figure 9: Schéma du dispositif expérimental.

La charge transférée est donnée grâce à la tension aux bornes de la capacité de mesure C_m :

$$Q = C_m \times U_m.$$

Quant à la tension aux bornes du réacteur, elle est simplement égale à la différence entre la tension appliquée U_a et celle de mesure, U_m . Cette quantité sera appelée U_r :

$$U_r = U_a - U_m$$

En traçant Q en fonction de U_r , on obtient un cycle dit « figure de Lissajou », dont l'aire correspond à

la puissance.

En dessous de la tension de claquage, le plasma est éteint, la tension aux bornes de U_m est alors en phase avec la tension appliquée. La figure de Lissajou est alors une droite :

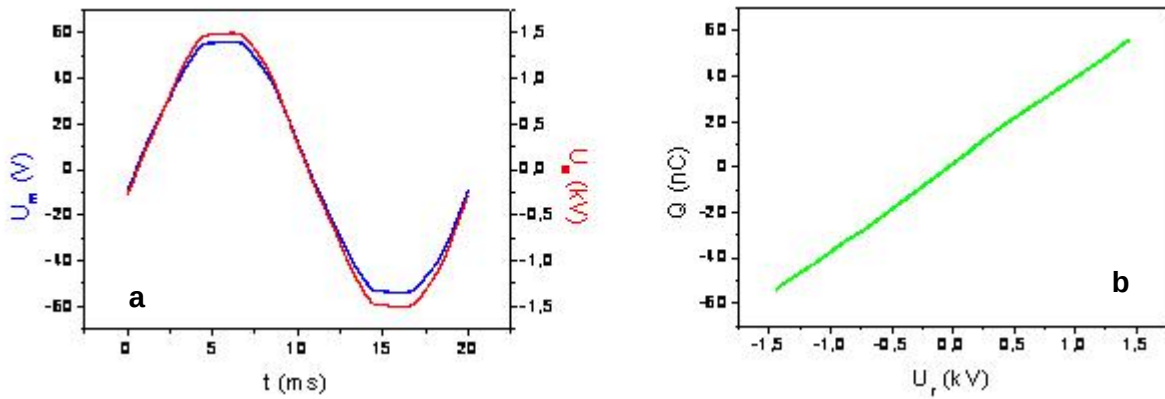


Figure 10: Tension appliquée et tension de mesure (a), et figure de Lissajou correspondante (b).

Lorsque l'on dépasse la tension de claquage, des charges sont transférées au travers des canaux résistifs formés par les streamers. Chaque passage de charges entraîne une augmentation de la tension aux bornes de C_m , qui prend alors une forme assez caractéristique, en « marches d'escalier » (Figure 11a). La figure de Lissajou décrit alors un cycle assimilable à un parallélogramme (figure 11b). Lorsque la tension appliquée atteint la tension d'allumage, le plasma transfère des charges qui ouvrent le cycle (phase 1). Cette phase dure tant que la pente de la tension est positive. Puis la tension diminue et le plasma s'éteint (phase 2) jusqu'au début de l'alternance négative durant laquelle le transfert de charges reprend (phase 3). Enfin, la pente de la tension s'inverse à nouveau et le plasma reste éteint jusqu'à la prochaine tension de claquage (phase 4).

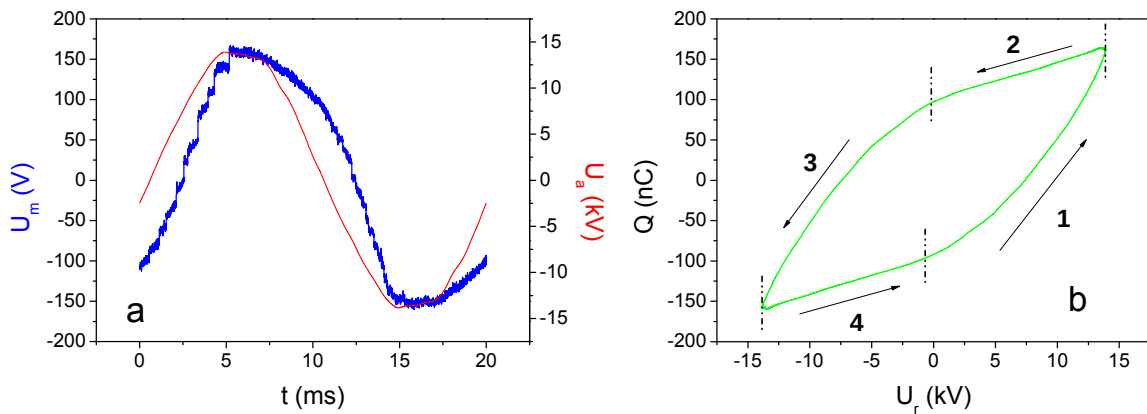


Figure 11 : Tension appliquée et de mesure (a), et figure de Lissajou correspondante (b). Configuration $d = 3$ mm

L'aire de ce cycle donne directement la valeur de la puissance électrique injectée dans le plasma :

$$P = \int_{\text{cycle}} Q.dU$$

C'est au calcul de cette aire que nous allons à présent nous intéresser.

3.3.2 Approximation du cycle par un parallélogramme

Lorsque le réacteur utilisé comporte un espace entre les électrodes, la tension de claquage est assez « marquée », c'est-à-dire que l'on distingue facilement sur les cycles les débuts des phases 1 et 3. La figure de Lissajou peut alors être identifiée à un parallélogramme. La méthode utilisée jusqu'ici dans l'équipe est donc d'approximer chaque phase du cycle par une droite. Pour exemple, la Figure 12 montre un cycle expérimental obtenu dans une décharge cylindrique. Dans ce cas, le gap gazeux impose une tension de claquage relativement fixe et le cycle est particulièrement anguleux.

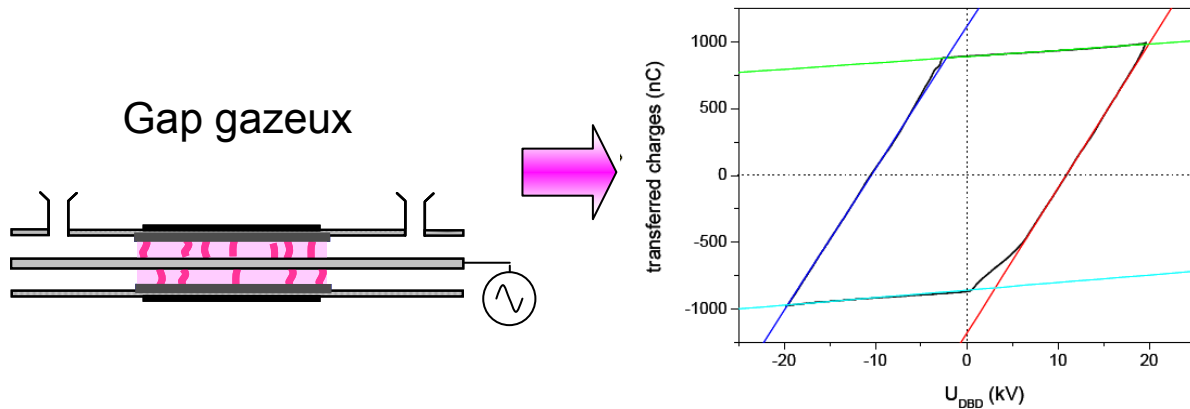


Figure 12 : Figure de Lissajou expérimentale en DBD cylindrique (en noir) et approximations linéaires (en couleur).

L'emploi de l'approximation linéaire est donc justifié dans ce cas. La puissance est alors extraite en calculant l'aire du parallélogramme formé par les quatre droites. L'usage de cette méthode est par contre limité pour une décharge de surface. En effet, l'amorçage du plasma est facilité par le faible rayon de courbe de l'électrode métallique, ainsi que son contact avec le diélectrique. La tension de claquage est donc beaucoup moins localisée car elle peut être influencée par différents facteurs (points anguleux, charges en surface). L'apparition du plasma se fait au travers de quelques passages de charges de faible intensité qui apparaissent sur une plage de tension assez étendue (quelques kilovolts). En conséquence, le cycle perd son caractère anguleux.

Tant qu'il existe un décalage entre les électrodes, comme pour le cycle de la Figure 12, la tension de claquage est assez localisée et l'approximation linéaire est encore possible. Si l'on supprime ce décalage, l'apparition du plasma est trop facilitée et le cycle devient très arrondi.

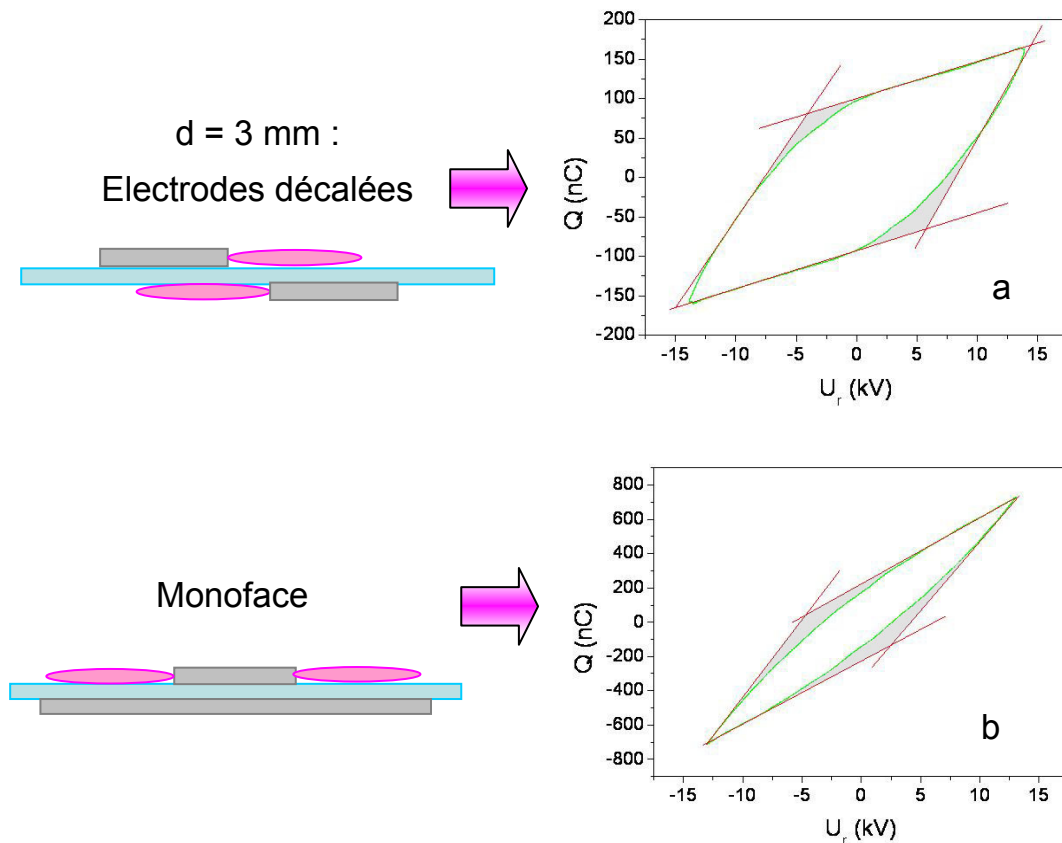


Figure 13 : Cycles de Lissajou pour les configurations $d = 3$ mm (a) et monoface (b). En vert : cycles expérimentaux. En rouge : approximations linéaires.

En faisant une approximation linéaire, on surestime la puissance injectée car on compense l'arrondi du cycle. La portion ainsi ajoutée est grisée sur les graphes de la Figure 13a et b. Nous verrons par la suite que cette quantité représente une proportion non négligeable de l'aire calculée.

Afin de s'affranchir de cette approximation, nous avons cherché à calculer l'aire réelle du cycle.

3.3.3 Approximation du cycle par des polynômes

Le but de cette méthode est de calculer l'aire réelle du cycle. La difficulté est que l'on travaille avec une courbe fermée. Le logiciel utilisé pour dépouiller les données brutes n'est pas capable de déterminer l'aire du cycle. Pour pouvoir calculer cette aire nous allons nous appuyer sur le fait que l'aire de chaque cycle est délimitée par une courbe supérieure qui comprend les phases 2 et 3, et une courbe inférieure constituée par les phases 4 et 1. L'algorithme décrit ci-dessous prend en argument la série de couples (Tension, Charge) représentant le cycle et renvoie son aire. Il a été écrit en Mathematica 5 (Wolfram Research)

Il faut, dans un premier temps, séparer le cycle en deux branches : une branche supérieure et une branche inférieure. Pour cela on détermine l'équation de la droite passant par les extrema de tension du cycle. Grâce à cette équation nous pouvons séparer les points du cycle selon qu'ils sont au dessus ou en dessous de cette droite. Nous avons donc maintenant deux collections de données.

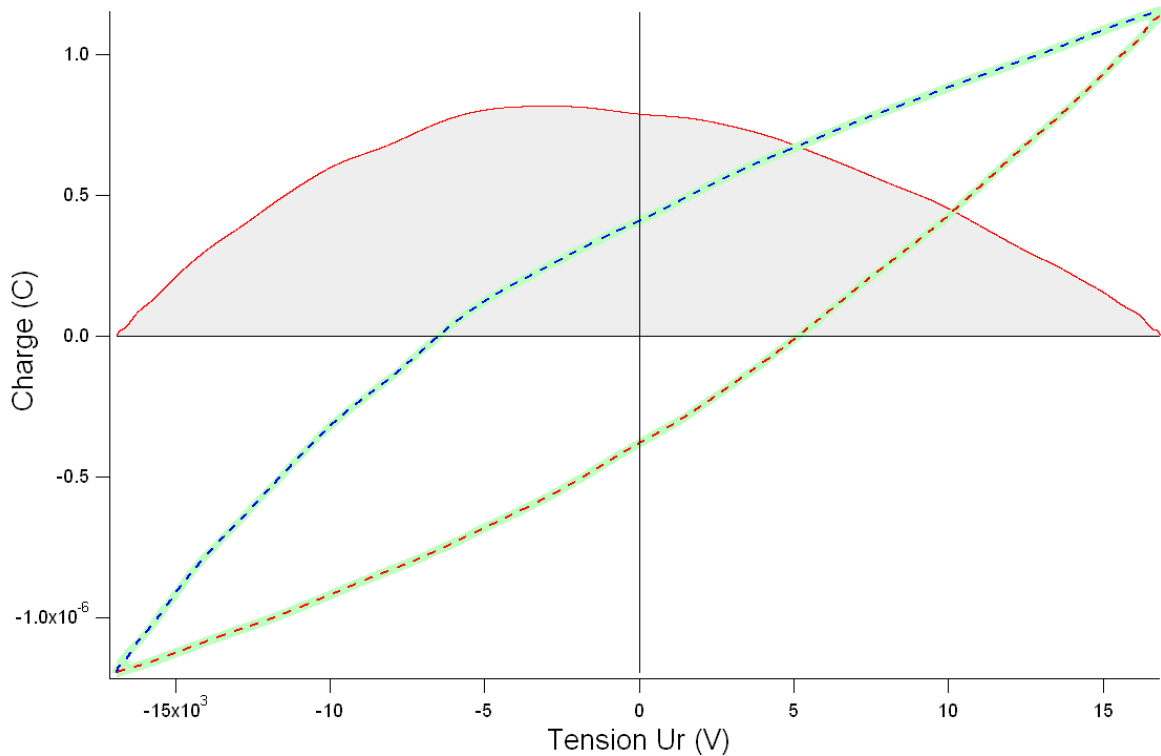


Figure 14 : Cycle expérimental obtenu en configuration monoface (courbe bleu clair). Approximations du cycle par des polynômes (pointillés bleus et rouges), ainsi que leur différence (en rouge).

Pour chaque branche on cherche un polynôme fitant les données. L'ordre de ce polynôme est choisi par une routine qui cherche le meilleur fit en minimisant l'erreur (Méthode des moindres carrés). L'ordre maximal possible pour le polynôme a été fixé à 40. Cette valeur est largement suffisante pour permettre de décrire les différentes courbes rencontrées tout en permettant à la routine de s'exécuter rapidement. On obtient donc un fit supérieur (en pointillés bleus sur la Figure 14) et un fit inférieur (en pointillés rouges).

On calcule ensuite la différence entre ces deux polynômes. On obtient la courbe rouge (Figure 14). L'aire du cycle est égale à l'aire sous cette courbe (en grisé sur la Figure 14), elle est calculée en intégrant le polynôme entre les extrema de tension.

3.3.4 Comparaison entre les deux méthodes

Afin d'estimer le décalage entre la surface réelle du cycle et celle du parallélogramme, nous avons calculé la puissance dans quelques cas types. Les résultats sont présentés sur la Figure 15.

Lorsqu'il y a un décalage inter électrodes, les cycles sont suffisamment anguleux et l'erreur commise en utilisant la méthode du parallélogramme ne dépasse pas 5 % (Figure 15, en haut). Si l'on supprime ce décalage, les cycles deviennent très arrondis ; de plus, plus l'amorçage est facilité, plus l'arrondi du cycle s'accroît, et plus l'erreur commise est grande : l'erreur sur la puissance peut valoir de 7 % jusqu'à 20 % aux tensions les plus élevées, ce qui n'est pas négligeable (Figure 15 en bas). L'utilisation des polynômes est donc indispensable dès que l'on dépasse une tension appliquée de 10 kV : plus la tension appliquée est élevée, et plus le dépôt de charge aide à l'amorçage.

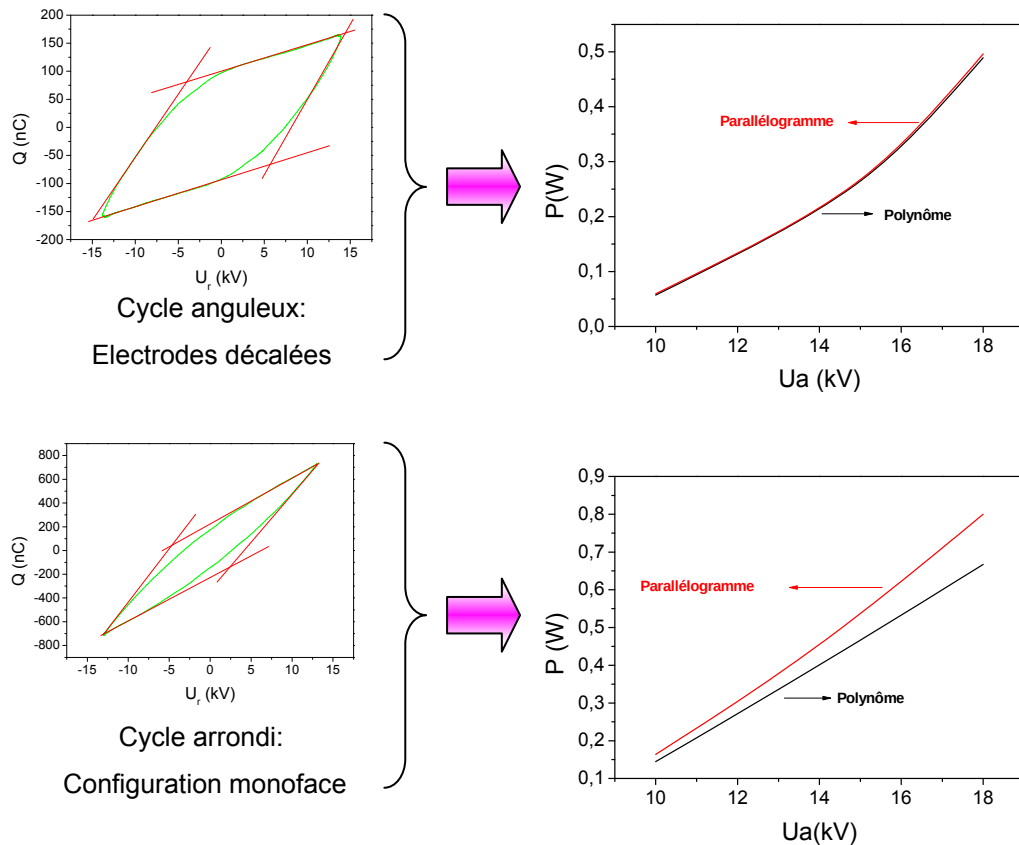


Figure 15 : Valeurs de puissances calculées par les deux méthodes dans deux cas types de cycles anguleux et arrondis.

De plus, la méthode des polynômes permet de traiter toutes sortes de figures de Lissajou. En effet, les formes des cycles peuvent être très différentes selon la configuration utilisée. Si dans une DBD cylindrique l'utilisation des parallélogrammes ne pose pas de problème, il en est autrement pour une décharge de surface, ou un réacteur « petit plan-plan » :

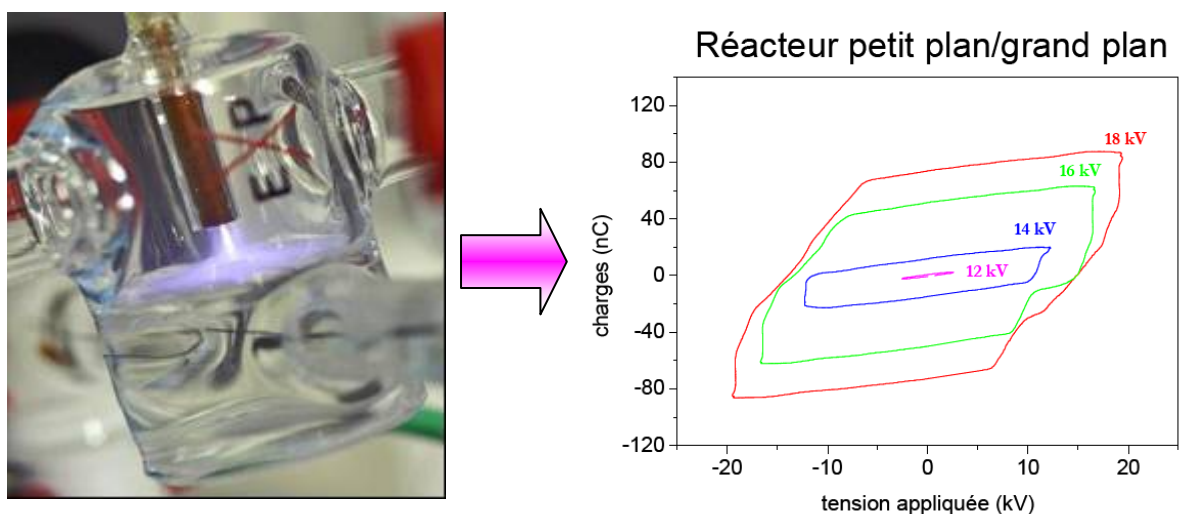


Figure 16 : Cycles expérimentaux obtenus dans une décharge petit plan-plan [Célestin thèse, Célestin 08b].

Ce réacteur, utilisé par Sébastien Célestin pendant sa thèse, est constitué d'un cylindre métallique porté à la haute tension. Ce cylindre fait face à un plan diélectrique, le gap étant de 5 mm. Ce réacteur

est caractérisé par de forts passages de charges très localisés. Il en résulte un décrochement sur le cycle qui devient distordu et rend l'approximation linéaire inadéquate.

La méthode des polynômes est donc la mieux adaptée lorsque l'on utilise une configuration qui déforme les cycles de Lissajou. Dans la suite du manuscrit, toutes les valeurs de puissance électrique ont été calculées en utilisant cette méthode.

3.4. Mesures de courant

Dans les décharges à barrière diélectrique, les passages de charges se font via des pics de courants très courts. Leur durée, de quelques dizaines de nanosecondes, représente une difficulté expérimentale. Il y a deux échelles de temps à considérer : l'échelle nanoseconde pendant laquelle se déroule un pic de courant, ou bien la période entière permettant d'observer la distribution des pics. Ces deux mesures apportent des informations différentes. Dans le cas de notre réacteur, la mesure de courant est particulièrement ardue car elle est très sensible aux perturbations du circuit électrique. Les mesures sur lesquelles nous nous appuyons pour illustrer la discussion ont été faites dans une configuration monoface, dans l'air à 500 sccm, avec une tension $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$.

3.4.1 Mesure d'un pic de courant

Description

Dans le cas idéal un pic de courant comporte un front de montée rapide suivi d'une décroissance plus lente, qui peut être perturbée par quelques oscillations de circuit. Pour exemple, la Figure 17 présente le signal d'un pic de courant obtenu dans une DBD cylindrique :

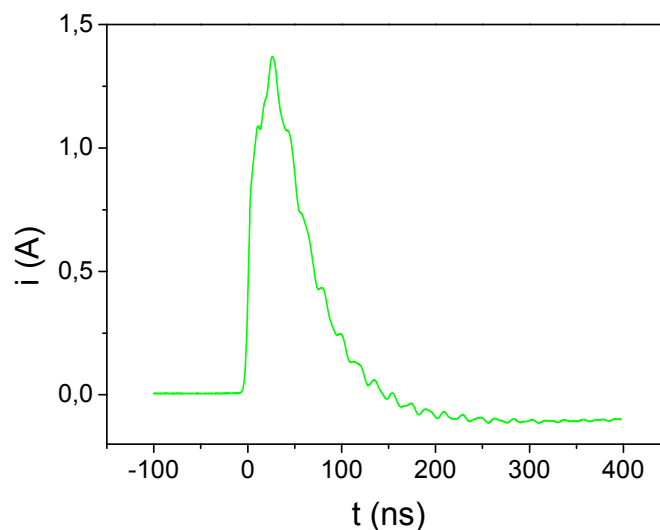


Figure 17 : Signal d'un pic de courant positif obtenu dans une DBD cylindrique (plasma d'air).

Dans notre cas, le problème se complique car le signal est déformé par de fortes oscillations induites par notre circuit (Figure 18).

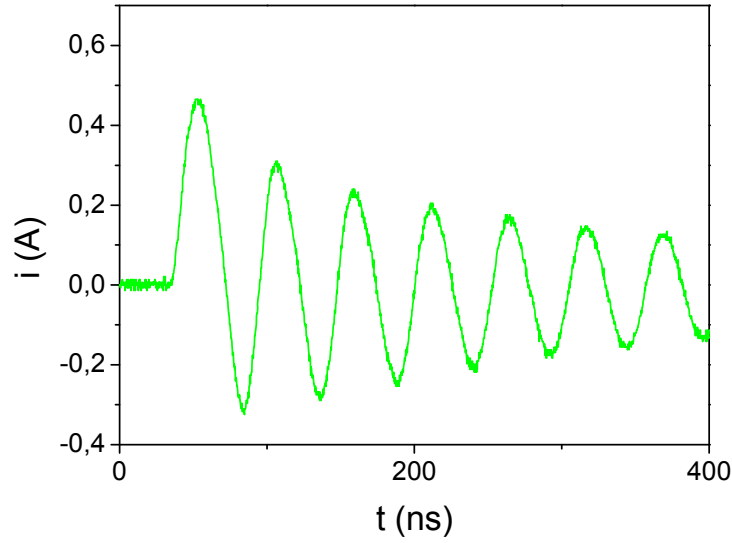


Figure 18: Signal d'un pic de courant obtenu dans une DBD de surface dans l'air.

Contrairement à la Figure 17, l'amplitude des oscillations est du même ordre de grandeur que celle d'un pic de courant. Il faut alors trancher entre deux possibilités : soit le signal révèle un comportement physique de la décharge, qui serait constituée de trains de vrais pics de courant. Soit le circuit électrique perturbe fortement la mesure.

Afin de valider l'une des hypothèses, il faut calibrer la mesure de courant.

Calibration

Pour calibrer nos mesures de courant, nous utilisons la quantité de charges transférée au cours d'un pic. En effet, chaque passage de charges au travers du gaz s'accompagne d'un pic de courant à la sonde inductive, et d'un incrément de tension aux bornes de C_m , noté ΔU_m . La Figure 19 montre l'incrément de tension engendré par un pic d'une intensité de 1 A.

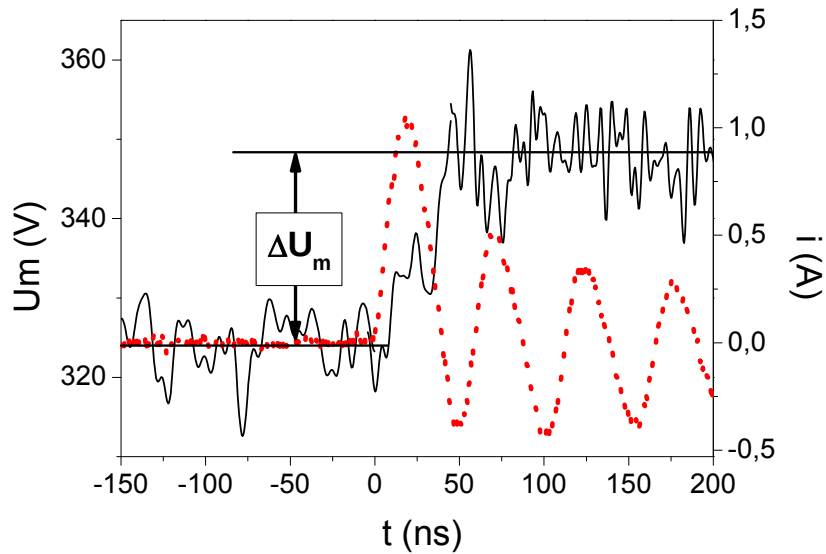


Figure 19: Pic de courant (en rouge) et incrément correspondant aux bornes de C_m (en noir).

On voit sur cette figure que seul le premier pic provoque un saut de tension aux bornes de

C_m , et que les suivants sont sans effet. La vraie décharge est donc constituée par le premier pic des oscillations. La deuxième hypothèse selon laquelle les oscillations ne sont qu'au circuit électrique semble la bonne. Il reste cependant à savoir si ce premier pic est bien représentatif de la décharge. Pour cela, il faut comparer la quantité de charge transférée calculée à partir du pic de courant : $Q = \int i(t) \cdot dt$ avec celle donnée par la capacité de mesure : $Q = C_m \cdot \Delta U_m$.

La Figure 20 montre le résultat obtenu à partir du pic, tracé en fonction des valeurs données par la capacité de mesure. Afin d'évaluer l'influence du circuit de mesure sur la forme du pic de courant, nous avons comparé les résultats obtenus pour trois valeurs de la capacité de mesure C_m : 107, 590 et 1200 pF.

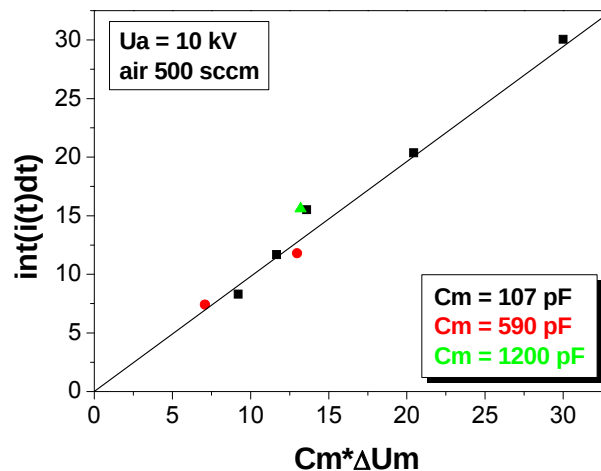


Figure 20 : Charge transférée calculée par $Q = \int i(t) \cdot dt$, en fonction de la charge calculée par $Q = C_m \cdot \Delta U_m$, pour trois valeurs de C_m .

Les deux calculs donnant le même résultat, on a la confirmation que la décharge est bien représentée par la première oscillation du pic de courant. Les oscillations qui suivent sont donc entièrement dues au circuit électrique. La Figure 21 montre les signaux obtenus avec les trois valeurs de capacité. Lorsque la valeur de C_m est fortement réduite (107 pF), la période des oscillations change et leur amortissement est plus fort. Le circuit de mesure a donc une influence sur le signal de courant.

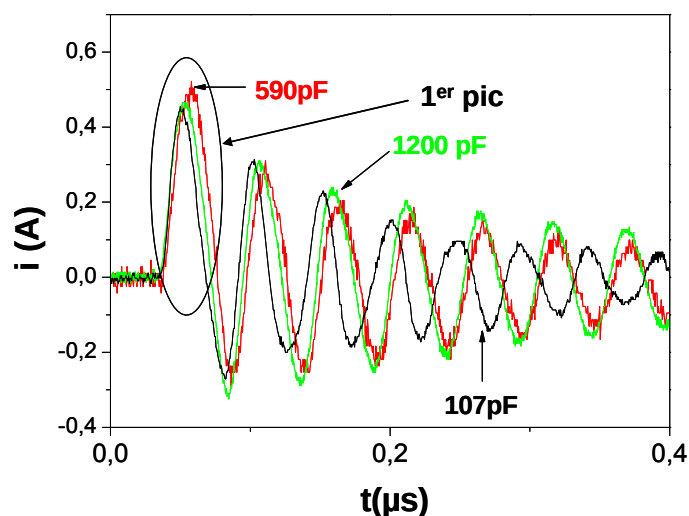


Figure 21: Signaux de courant obtenus pour trois valeurs de C_m : 107 (noir), 590 (rouge) et 1200 (vert) pF.

Dans la suite de la discussion, l'appellation « pic de courant » fera référence au premier pic du train d'oscillations, et la valeur de C_m restera fixée à 1200 pF. Il est bien sûr délicat de travailler sur un signal aussi déformé : au cours du chapitre III, nous verrons que les mesures vont nous permettre de choisir des paramètres plus adaptés.

3.4.2 Evolution des pics sur une période : les extrema

Les extrema, comme leur nom l'indique, représentent l'amplitude maximale atteinte par les pics de courant. Ils permettent de visualiser l'évolution de l'amplitude des pics au cours de la période. Par contre, ils interdisent l'accès au déroulement du pic.

Méthode et utilité

Sur une période de la tension appliquée, le signal de courant est constitué d'un grand nombre de pics :

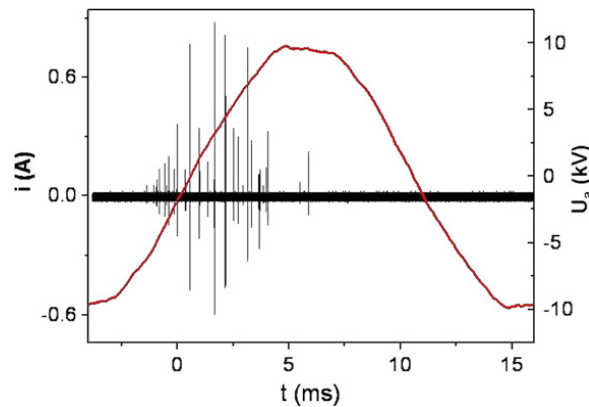


Figure 22 : Signal de courant (en noir) sur une période de la tension appliquée (en rouge).

Rappelons que les signaux négatifs visibles pendant l'alternance positive sont dus aux oscillations de circuit. Dans le cas de la configuration monoface, le signal est fortement dissymétrique. Les pics négatifs ne sont pas visibles à cause de l'échelle mais sont bien présents, avec des amplitudes très faibles. La localisation des pics est erratique au cours de l'alternance, et leurs amplitudes aléatoires. Une mesure sur une seule période n'est donc pas significative.

Pour visualiser l'évolution de l'intensité des pics de courant en fonction de la tension appliquée, on utilise les extrema. Il s'agit d'une fonction de l'oscilloscope qui permet, à chaque pas de temps, d'enregistrer l'amplitude maximale détectée. Afin d'obtenir une mesure représentative, on enregistre les extrema sur 500 périodes. Les extrema correspondant aux conditions de la Figure 22 sont reportés ci-dessous :

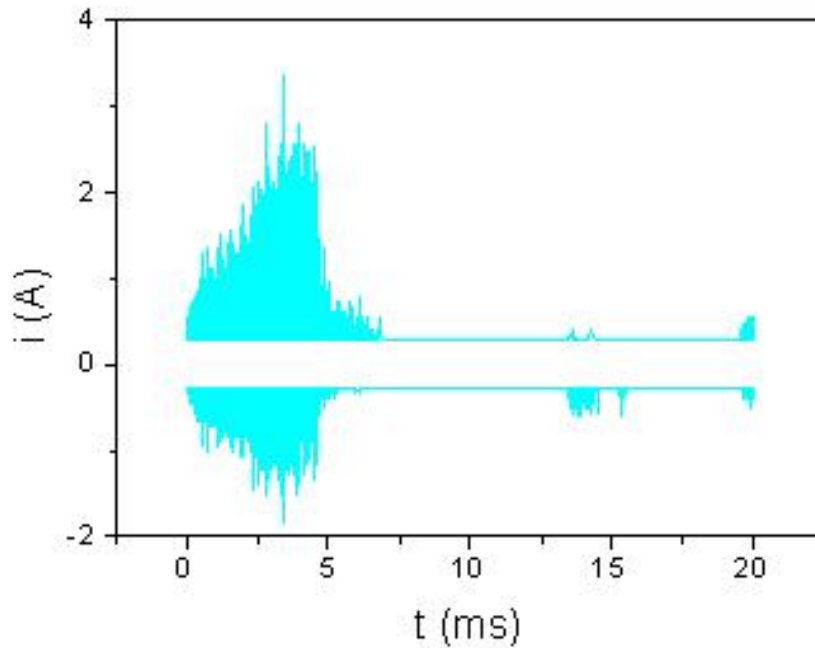


Figure 23 : Extrema sur 500 périodes dans l'air, $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$.

On peut tirer plusieurs informations d'un tel graphe. Il montre par exemple que la montée de tension positive est constituée de pics de plus en plus intenses. Il confirme également la dissymétrie entre les deux alternances. Outre les considérations sur les amplitudes des pics de courant, les extrema permettent de localiser précisément le début de la décharge. On peut ainsi comparer les tensions de claquage entre différentes conditions.

Cependant, les extrema ne permettent pas d'accéder à la vraie distribution des pics de courant, puisqu'ils n'enregistrent que les intensités les plus élevées. Or la Figure 22 montre bien que des pics de faible amplitude peuvent coexister avec des pics bien plus intenses. De plus, l'amplitude des extrema est très sensible aux changements de conditions (gaz, temps de stabilisation du plasma...). Enfin, nous avons vu que les pics de courant ne sont pas des objets d'étude idéaux car ils sont fortement déformés. Il serait donc peu judicieux de baser notre étude sur une mesure aussi perturbée.

Nous utiliserons la sensibilité des extrema comme marqueurs de la stabilisation du plasma. En effet, quand on allume le plasma, les extrema mettent un certain temps à se stabiliser. Pour une tension élevée, par exemple 14 kV, la stabilisation est immédiate (du moins à l'échelle de l'acquisition, qui dure 20 minutes). Mais si on allume à une tension plus basse, le temps de stabilisation est plus long : une heure pour une tension appliquée de 10 kV. La Figure 24 donne un exemple d'extrema mesurés dans ces conditions :

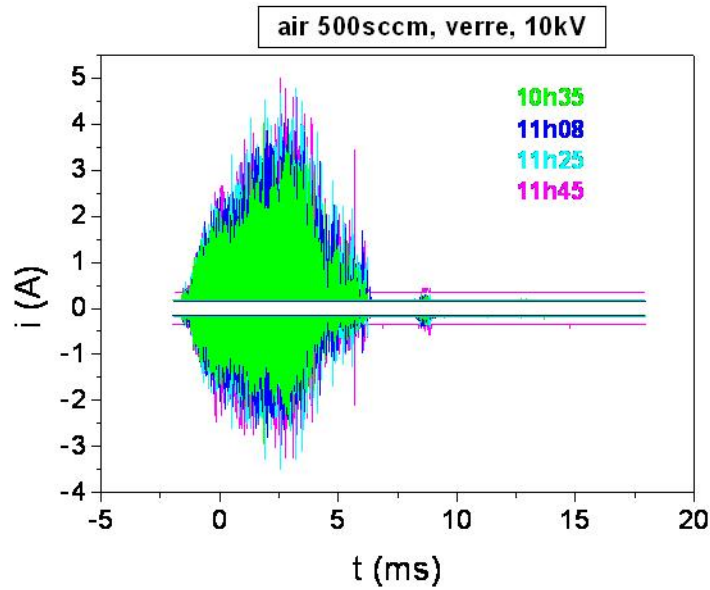


Figure 24 : Extrema obtenus dans l'air à $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$, depuis l'allumage du plasma jusqu'à sa stabilisation.

Les principales évolutions des extrema en fonction du temps et de différents critères sont exposées dans l'annexe 4.

4. IMAGERIE ICCD

C'est le principal diagnostic qui a permis d'explorer les mécanismes physiques de la décharge, en plus des mesures électriques.

Les mesures d'imagerie sont faites grâce à une caméra rapide prolongée d'un objectif focalisé sur la zone de décharge, comme le montre la Figure 25. La distance entre la caméra et le réacteur est d'environ 24 cm.

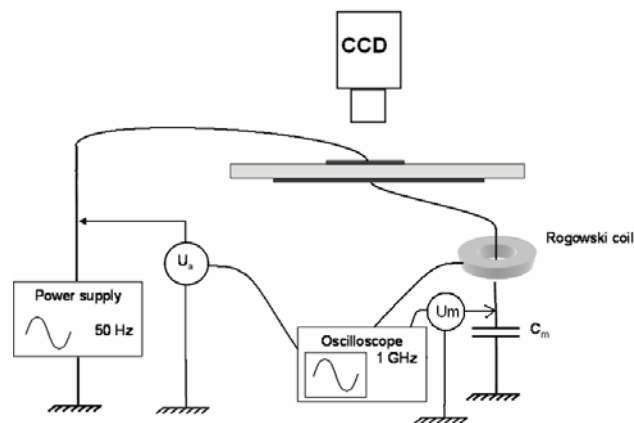


Figure 25 : Schéma du dispositif de mesures d'imagerie.

Le modèle utilisé est une caméra Andor iStar 734 qui permet d'avoir une résolution temporelle élevée.

ICCD signifie « Intensified Charge Coupling Device ». Une caméra ICCD est composée d'un capteur CCD et d'un tube chargé d'amplifier le signal mesuré (littéralement « gated image intensifier »).

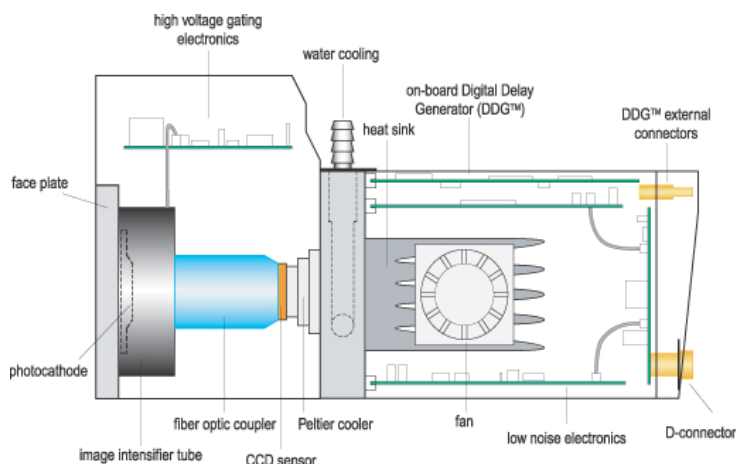


Figure 26: Schéma en coupe d'une camera ICCD (source: site web Andor).

A l'arrière de l'appareil, des connections permettent d'amener un signal externe pour déclencher la caméra, ou d'extraire un signal représentant la porte d'acquisition.

Nous allons décrire pas à pas ces constituants ainsi que le principe de fonctionnement de l'appareil.

4.1. Tube Intensificateur

Cette partie est chargée d'amplifier l'intensité du signal incident. Elle est constituée d'une fenêtre d'entrée en quartz sur laquelle est projetée l'image, d'une zone amplificatrice et d'une fenêtre de sortie sur laquelle apparaît l'image intensifiée.

Tout d'abord, l'image est projetée par le système optique (lentille, objectif) sur la fenêtre d'entrée. Sur la face interne de la fenêtre, une photocathode permet de convertir les photons incidents en électrons. Ces électrons transitent ensuite vers le MCP (Micro Channel Plate).

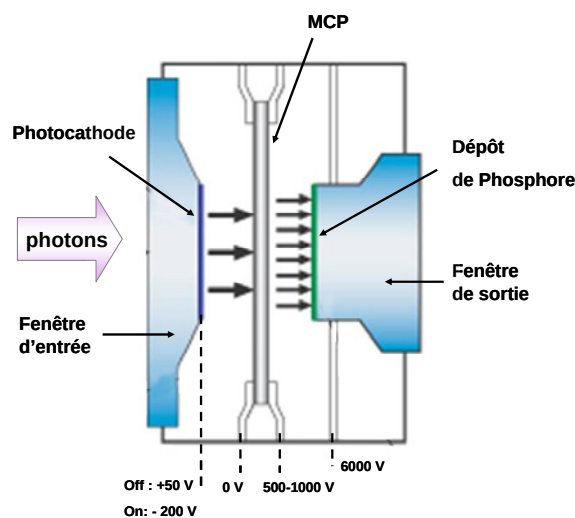


Figure 27 : Schéma du tube intensificateur (source: site web Andor).

Il s'agit d'un disque de 1 mm d'épaisseur constitué d'une multitude de canaux de 10 μm de diamètre enduits d'un dépôt résistif. Une tension de 500 à 1000 V est appliquée aux bornes du disque afin d'accélérer les photoélectrons au travers des canaux, ce qui entraîne une production d'électrons secondaires à la paroi. Un photoélectron entrant sera donc converti en un nuage d'électrons, avec un facteur d'amplification pouvant atteindre 10^4 . La tension aux bornes du MCP permet à l'utilisateur de régler le gain de l'amplification du signal. Ce gain est réglé grâce à une variable comprise entre 0 à 255. Comme les plasmas à pression atmosphérique sont des objets peu lumineux, ce gain a été réglé à 200 dans la majorité des cas.

A la sortie du MCP, les électrons sont à nouveau accélérés vers une couche de phosphore déposée sur la face interne de la fenêtre de sortie. Cette couche va permettre de convertir les électrons en signal lumineux détectable par le capteur CCD.

Le rôle d'obturateur est joué par la photocathode de la fenêtre d'entrée. Lorsque la tension appliquée est de -200 V, les électrons sont accélérés vers le MCP. Lorsque la tension est de 50 V, les électrons ne peuvent pas quitter la photocathode, et aucun signal ne peut être collecté. Le passage de la position « passante » ou « bloquante » de la photocathode permet de définir des « portes » pendant lesquelles le signal est collecté. Le passage d'une tension à l'autre étant très rapide, on peut ouvrir des portes d'acquisition de l'ordre de la nanoseconde. De telles acquisitions sont rendues possibles par le procédé d'amplification des photoélectrons qui permet de traiter des signaux incidents très faibles.

4.2. Capteur CCD

Un capteur CCD est une grille de pixels, constituée de 1024 colonnes et 1024 lignes dans notre cas. Chaque pixel est un semi-conducteur chargé de convertir les photons en un stock de charges. La taille d'un pixel est $13 \mu\text{m}^2$. On dit que le signal est saturé lorsque la quantité de charge stockée par un pixel est trop importante. Dans ce cas le pixel « déborde » littéralement sur ses voisins, ce qui se traduit par une tâche lumineuse à l'image.

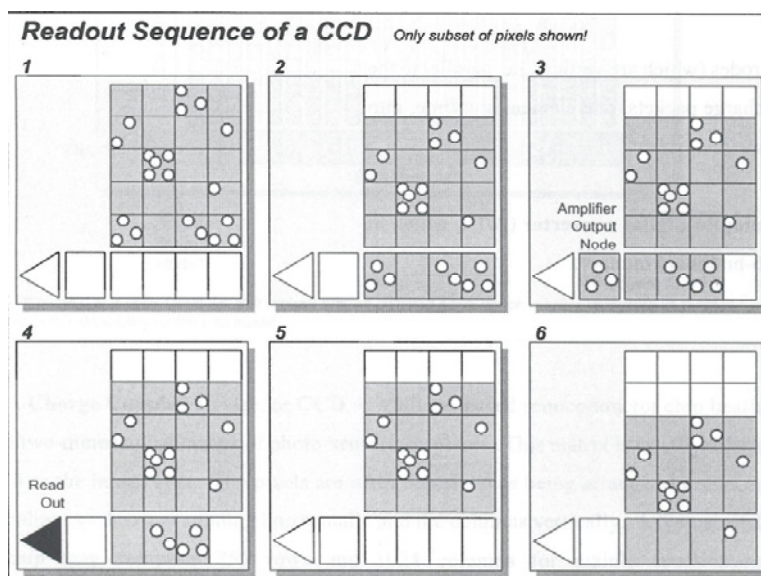


Figure 28 : Principe de lecture des pixels d'un capteur CCD (source: Andor)

En dessous de la grille, une ligne de pixels supplémentaire est chargée de d'évacuer les charges du capteur. Cette ligne n'est pas exposée à la lumière et sert uniquement à lire le signal.

Lorsque l'image issue du tube intensificateur est projetée sur le capteur CCD, des photoélectrons sont produits et restent confinés dans chaque pixel. Cela crée une image « électronique ». Afin de pouvoir afficher cette image, les charges sont transférées sur la ligne de lecture. Le transfert se fait ligne par ligne, comme montré sur la Figure 28. Une première ligne de charges est transférée sur la ligne de lecture (Figure 28 1 et 2). Ensuite, l'information contenue par chaque pixel est évacuée (étapes 3 et 4), jusqu' à ce que la ligne soit vide. La ligne de pixels suivant est transférée, et ainsi de suite jusqu'au transfert complet du capteur.

A la sortie, chaque paquet de charges est codé en un nombre binaire afin de pouvoir en extraire une image.

4.3. Objectif photo

Le nombre élevé de pixels du capteur CCD de la caméra utilisée est idéal pour faire de l'imagerie. Nous avons donc adapté un objectif photo (Pentax YF 5028, focale 50 mm) à l'entrée de la caméra. La distance entre l'objectif et le hublot du réacteur est de 24 cm. Cet objectif permet de

prendre des images de toute la zone de décharge.

4.4. Paramètres de l'acquisition

Une acquisition d'image est caractérisée par plusieurs paramètres :

- le gain
- la durée de porte
- le retard au déclenchement
- le nombre d'accumulations

Le gain

Il s'agit de l'amplification apportée par le module MCP décrit précédemment. Le gain amplifie la totalité du signal reçu, donc le bruit comme le signal utile. Un gain trop élevé est donc inutile car il n'est pas sélectif. On risque de plus de saturer les pixels si on mesure un événement particulièrement lumineux. Dans la plupart des cas, le gain est fixé à 200 (pour un maximum de 255), car on considère des décharges peu lumineuses.

La durée de porte (« gate width »)

C'est le temps durant lequel la photocathode est « passante », donc pendant lequel la lumière est transmise jusqu'au capteur CCD. La durée de la porte doit être optimisée en fonction de la durée de l'événement considéré : plus la porte est petite et moins on accumule de bruit par rapport au signal utile. Les différentes sources de bruit sont détaillées en 4.7.3. Gain et ouverture de porte sont deux paramètres à ajuster en parallèle.

Le retard au déclenchement « internal delay »)

Il s'agit du décalage entre le déclenchement de l'acquisition et l'ouverture effective de la porte. Ce décalage est ajustable manuellement et permet d'ouvrir la porte de la caméra à un instant choisi.

Le nombre d'accumulations

Il est possible d'additionner dans une même image les contributions de plusieurs acquisitions. Cela permet d'améliorer le rapport signal sur bruit, ou d'avoir accès à la répartition spatiale moyenne de la décharge. Une image avec un nombre d'accumulations élevé est aussi utile pour identifier des points d'amorçage préférentiels sur l'électrode.

4.5. Système de déclenchement

Une caméra iCCD nécessite un déclencheur pour démarrer les acquisitions. Cela permet de prendre des images à un instant précis.

L'objectif de la mesure est de synchroniser la prise d'image avec la décharge et les mesures électriques. Pour répondre à ces impératifs, on choisit comme trigger commun aux acquisitions électriques et iCCD le zéro de tension appliquée. Le schéma de la Figure 29 résume les étapes du déclenchement.

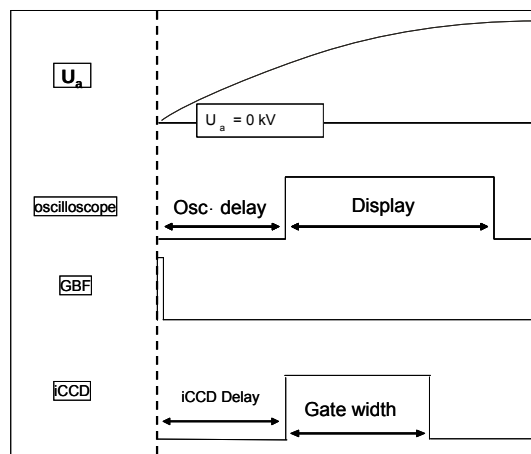


Figure 29: Schéma de déclenchement des mesures.

Tout d'abord, le signal de la tension appliquée est utilisé comme déclencheur de l'oscilloscope. Il est possible d'extraire ce « top départ » sous forme de créneau par une sortie de l'appareil. Malheureusement, ce créneau ne suffit pas à déclencher la caméra. On doit donc passer par l'intermédiaire d'un GBF, qui va fournir le signal TTL 5 V nécessaire au départ de la caméra.

Enfin, on ajuste le retard de l'oscilloscope et celui de la caméra sur la même valeur, de façon à synchroniser les images avec les mesures électriques.

4.6. Temps caractéristiques

En plus des temps fixés manuellement (largeur de porte, delay, etc...), il existe des retards induits par la chaîne oscilloscope-GBF-caméra. En effet, chaque appareil a un temps de réaction intrinsèque dont il faut tenir compte lors des acquisitions.

4.6.1 Temps caractéristiques de la caméra

Le signal issu du GBF doit transiter au travers des circuits électroniques de la caméra avant de déclencher la photocathode. Ce temps représente le retard intrinsèque de la caméra. La propagation du signal dans la caméra est égale à 35 ns, auxquels on ajoute quelques nanosecondes de propagation dans les câbles.

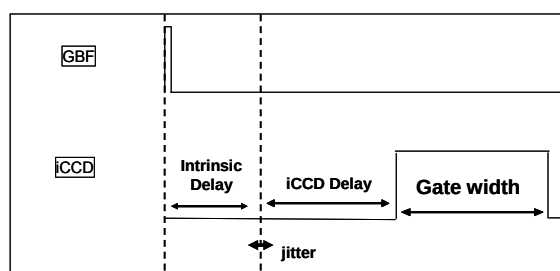


Figure 30: Schéma représentant les temps caractéristiques de l'acquisition iCCD.

Le retard intrinsèque est donc de 40 ± 2 ns, et vient s'ajouter au retard fixé par l'utilisateur.

Une autre grandeur importante lorsque l'on cherche à synchroniser des mesures est la stabilité du déclenchement. La variation du temps de réponse est de 30 ps pour cette caméra, valeur négligeable par rapport à toutes les durées considérées pendant les mesures.

4.6.2 Temps caractéristiques de la chaîne de déclenchement

La partie oscilloscope + GBF possède aussi des temps de réactions qui peuvent intervenir à diverses

étapes : sortie de l'oscilloscope, câbles, déclenchement du GBF, sortie du GBF... Nous n'avons pas cherché à mesurer tous les temps en détail. La solution la plus simple consiste à visualiser le signal de la porte iCCD, comme le montre la Figure 31 :

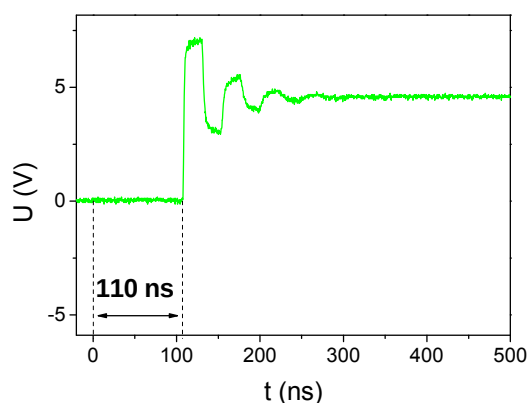


Figure 31: Visualisation du début de la porte d'acquisition de la caméra.

On obtient alors un retard intrinsèque total (chaîne de trigger + caméra) de 110 ns lorsqu'on utilise la sortie TTL 5 V du GBF. Ce délai peut être allongé jusqu'à 200 ns si l'on utilise la sortie ajustable du GBF.

4.7. Limites du système

4.7.1 Limites optiques

La réponse spectrale de la caméra dépend du matériau utilisé pour la photocathode d'entrée. La photocathode présente dans notre caméra est sensible aux longueurs d'onde comprises entre 180 et 850 nm. La réponse spectrale de la photocathode est montrée par la courbe W sur la Figure 32.

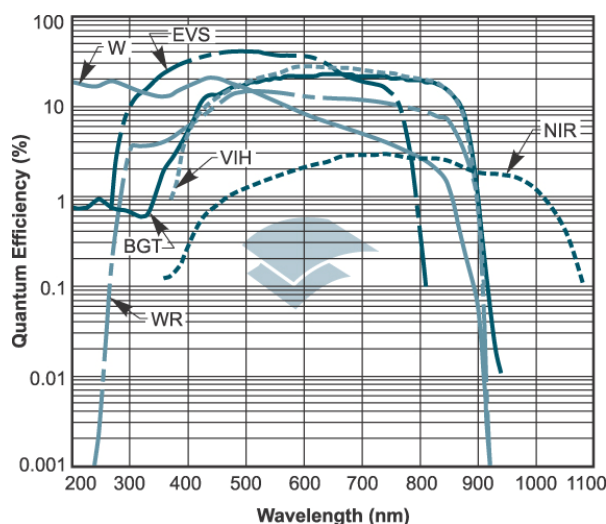


Figure 32: Réponse spectrale de la photocathode (courbe W, source : Andor).

Dans notre cas, on considère en plus la limite due à la réponse de l'objectif, ce qui réduit la plage de longueurs d'ondes à 350 – 850 nm (Figure 33).

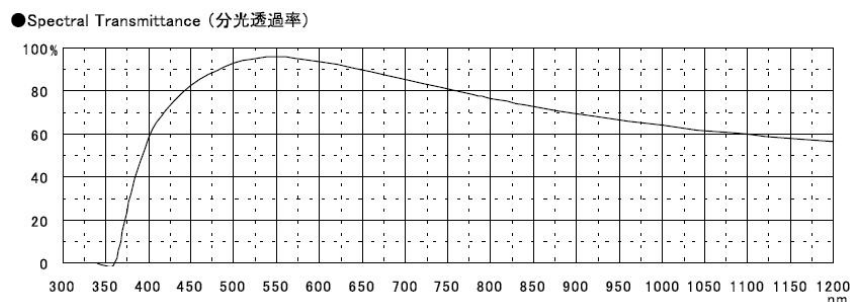


Figure 33: Transmission de l'objectif

La transmission de l'objectif tombe en dessous de 50 % pour des longueurs d'onde inférieures à 380 nm environ. Sachant que l'émission des plasmas atmosphériques dans l'air est majoritairement comprise entre 300 et 400 nm, nous devons être très prudents sur l'interprétation des mesures d'intensité lumineuse.

4.7.2 Limites temporelles

Ce sont les limites les plus contraignantes du système. Les phénomènes à observer étant très courts (un streamer se propage en ~ 50 ns), tous temps caractéristiques des appareils doivent être pris en compte :

- L'énorme avantage du tube intensificateur est qu'il permet d'ouvrir des portes d'acquisitions de 1 ns, parfaitement adaptées à la propagation du streamer (< 100 ns). Par contre, la fréquence de rafraîchissement de la caméra est de quelques Hertz seulement. **Il n'est donc pas possible de détailler la propagation d'un même streamer, ni d'une même période de tension appliquée.** C'est pour cette raison que les acquisitions par iCCD sont généralement faites sur des décharges localisées (pointe-plan) et répétées à l'identique. Dans notre cas, il est nécessaire de mettre d'autres méthodes au point pour contourner cette difficulté (voir chapitre IV).
- Une autre difficulté majeure du système est le retard important de la chaîne de déclenchement de la caméra. Etant donné qu'il est beaucoup plus long que la propagation du streamer, on ne peut même pas espérer déclencher à partir du signal de courant pour obtenir des images.

Il va donc falloir adapter le dispositif expérimental en fonction des temps à considérer. Les résultats d'imagerie présentés ici appartiennent à deux grandes catégories : les mesures « intégrées » des streamers sur toute la durée de leur propagation, et les mesures « résolues » sur des échelles de temps de l'ordre de la nanoseconde.

4.7.3 Sources de bruit

Pour la qualité des images il est important de réduire les sources de bruit au maximum. On doit considérer deux grandes sources de bruit : le bruit qui vient de la caméra et celui qui vient de ... tout le reste.

Le bruit produit par la caméra peut être issu de l'électronique (bruit de codage) ou de la chaleur de l'appareil (bruit thermique). Le premier est négligeable. Le deuxième est fortement réduit grâce à un module à effet Peltier qui refroidit le capteur. Dans notre cas, la température est fixée à -16°C .

Le bruit extérieur est par contre un problème conséquent. Les streamers sont très peu lumineux et peuvent être écrasés par la moindre infiltration de lumière extérieure. De plus, les plaques de décharge sont constituées d'éléments réfléchissants (électrodes métalliques, verre). Pour éviter l'entrée de lumière parasite, l'ensemble du dispositif est couvert de tissu noir. Enfin, les durées de porte sont réduites le plus possible afin de limiter l'enregistrement de bruit extérieur par rapport à la durée de la décharge.

Au final, le noir obtenu n'est pas parfait mais ce paramètre est contrôlé et ne représente pas une gêne pour l'interprétation des images.

5. MESURES CHIMIQUES

5.1. Molécule est matériau utilisés : l'acétylène et le TiO_2

5.1.1 Acétylène : C_2H_2 .

L'acétylène est un hydrocarbure gazeux à pression et température ambiante. C'est un alcyne (une molécule avec une triple liaison carbone). Il est incolore et inodore, mais aussi inflammable à pression standard. On l'utilise donc sous forme dissoute. Pour l'injecter dans le mélange gazeux, nous utilisons une bouteille air liquide contenant 1% de C_2H_2 dans de l'azote (moins de 0,5 ppm d'impuretés). Dans toutes les expériences, la concentration d'acétylène initiale est fixée à 1000 ppm.

Il ne s'agit pas d'un polluant ni d'une espèce toxique. Nous avons choisi cette molécule car elle a déjà été utilisée lors de travaux antérieurs dans l'équipe [Guaitella thèse]. Nous avons donc conservé la même molécule afin de comparer les résultats plus facilement.

5.1.2 Le TiO_2

Pour introduire le photocatalyseur dans la zone de décharge nous utilisons un matériau poreux fabriqué par Ahlström Corporation (Ahlström Paper Group S.A.). Il se présente sous forme de fibres de verre tissées de 10 μm de diamètre. Il forme donc un tissu souple pouvant facilement être découpé aux dimensions souhaitées. Le TiO_2 est présent sous forme d'agrégats de 40 nm liés aux fibres par de la silice (20 nm). La forme utilisée est le TiO_2 anatase (gap de 3,2 eV). Dans les fibres utilisées, les quantités de TiO_2 et SiO_2 sont de 20g/m² chacun. Une description détaillée de ce matériau et de son action est présentée dans la thèse d'Olivier Guaitella [Guaitella thèse].

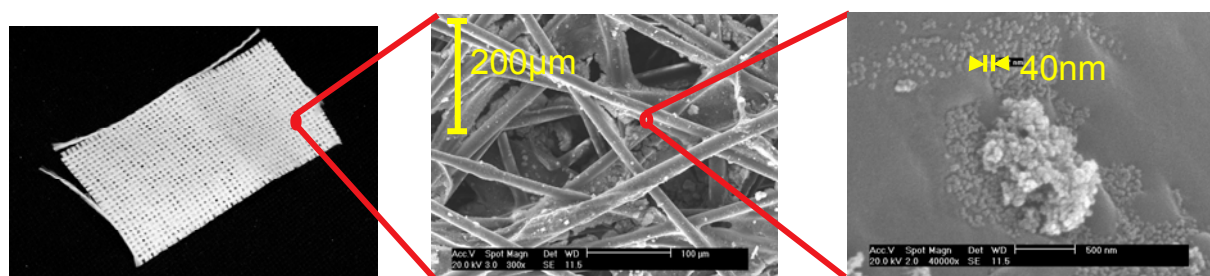


Figure 34: Images obtenues par microscopie électronique à balayage des fibres porteuses de TiO_2 .

Le TiO_2 est un photocatalyseur activé par un rayonnement UV de 3,2 eV. Les UVs du plasma seul ne suffisent pas. Pour l'activer nous employons des lampes UV type tube néon (Philips PL-L 24W/10/4P) disposées en face des hublots du réacteur. La disposition des tubes varie selon le réacteur utilisé et est exposée au chapitre V.

5.2. Diagnostics

Les procédés de mesure utilisés ici analysent la composition du gaz en sortie de réacteur. La capacité du réacteur à dégrader des molécules de C_2H_2 est estimée grâce à la mesure de C_2H_2 , CO, et CO_2 . L'ozone est utilisé comme traceur de la production d'espèces oxydantes dans la décharge, et est mesuré par absorption UV large bande.

5.2.1 Chromatographie en phase gaz

Ce diagnostic permet de mesurer les concentrations en C_2H_2 , CO et CO_2 en sortie de réacteur. Le système de mesure est strictement identique à celui mis en place pendant la thèse d'Olivier Guaitella. Nous ne ferons ici qu'un rappel de ses principales caractéristiques.

Le chromatographe doit effectuer deux types d'actions sur le mélange gazeux qui lui est

injecté : Il doit séparer les espèces constituant le mélange et mesurer leur concentration.

Séparation des espèces

La séparation des espèces d'un échantillon de volume gazeux est assurée par la colonne. Il s'agit d'un tube en acier inox pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres de long. La colonne utilisée ici mesure 50 m de long pour un diamètre de 0,53 mm. Une couche de résine de 10 μm d'épaisseur est déposée sur la paroi interne du tube. L'échantillon de gaz prélevé est entraîné par un gaz vecteur (de l'hélium en l'occurrence) et transite au travers de la colonne. Au contact de la résine, les espèces chimiques du mélange se séparent en deux phases : une phase chimique et une phase solide. La conversion en phase solide dépend de l'affinité de l'espèce à mesurer avec la résine, et donc de sa nature chimique.

Le temps que met une espèce à ressortir de la colonne dépend de la température de celle-ci, et de la nature de l'espèce. En ajustant correctement la température, on peut faire sortir séparément les constituants de l'échantillon.

Pour cela la colonne est placée dans un four qui suit le cycle de températures suivant (précis au degré près) :

- 40°C pendant 5 minutes puis augmentation de 20°C/min jusqu'à 200°C. Stabilisation pendant 6 minutes.
- Ouverture du méthaneur à $t = 2,5$ minutes.
- Fermeture du méthaneur à $t = 7$ minutes.

Détection et mesure de la concentration

La détection des espèces à la sortie de la colonne est effectuée à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID pour Flame Ionization Detector). La flamme est allumée dans un mélange d'hydrogène et d'air, et est traversée par deux électrodes polarisées. Tant qu'il n'y a pas d'espèces à mesurer, les électrodes mesurent un courant résiduel dû aux ions de la flamme et du gaz vecteur. Lorsqu'une espèce arrive dans la flamme, elle est ionisée et apporte un courant ionique supplémentaire aux électrodes. Le signal ainsi obtenu est amplifié et constitue le chromatogramme proprement dit. A chaque espèce correspond un pic de courant dont l'aire est proportionnelle à la concentration.

La Figure 35 montre le chromatogramme ainsi obtenu en présence de CO, CO₂ et C₂H₂ dans l'échantillon :

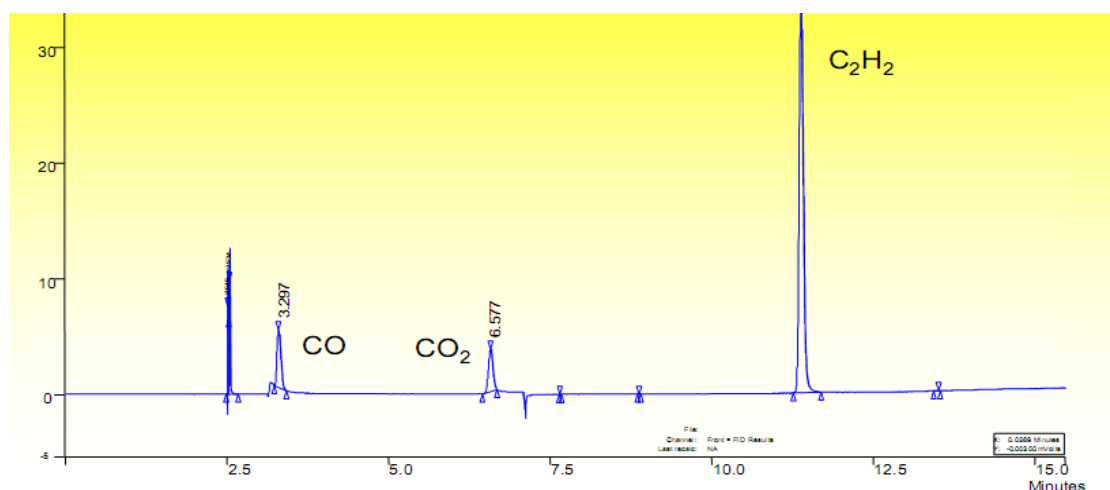


Figure 35 : Chromatogramme obtenu pour un plasma d'air + 1000 ppm de C₂H₂.

Il comporte un pic de CO centré en 3,3 minutes, un pic de CO₂ centré en 6,6 minutes et un pic de C₂H₂ centré en 11,4 minutes. L'aire de chaque pic est proportionnelle à la concentration, avec un facteur de proportionnalité qui varie selon l'espèce mesurée. Ce facteur est obtenu par calibration en injectant des

concentrations connues de chaque espèce dans le mélange.

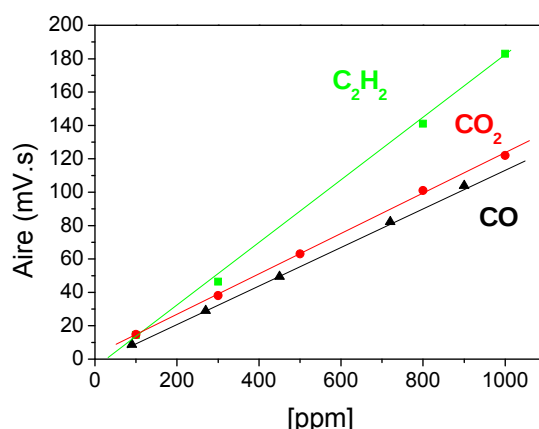


Figure 36: Courbes d'étalonnage en C₂H₂, CO₂ et CO.

5.2.2 Mesures d'ozone

La concentration en ozone est mesurée par spectroscopie d'absorption UV. La lumière émise par une lampe au deutérium est amenée par fibre optique jusqu'à une cellule insérée dans le circuit de gaz issu du réacteur. Après avoir traversé la cellule la lumière est recueillie par une autre fibre optique. Le spectre en sortie de cellule est mesuré par un spectromètre Ocean Optics USB4000.

La lampe émet un continuum large bande dans l'UV ce qui permet de mesurer l'absorption de l'ozone sur la bande de Hartley, centrée sur 253,7 nm.

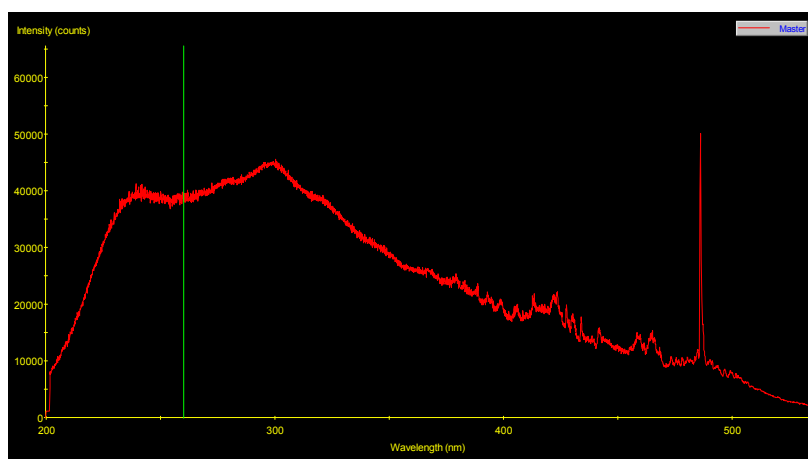


Figure 37 : Signal mesuré en présence d'ozone.

L'absorption est donnée par la loi de Beer Lambert :

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)L[O_3]}$$

Où I_0 est l'intensité incidente, I l'intensité transmise, α le coefficient d'absorption, λ la longueur d'onde, L la longueur du chemin optique au travers de la cellule, et $[O_3]$ la concentration d'ozone.

On peut alors comparer l'absorbance expérimentale avec l'absorbance théorique. L'absorbance est donnée par :

$$A(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = \varepsilon L [O_3] \quad \text{où} \quad \alpha = 2,303\varepsilon$$

ε est obtenu à partir de la section efficace d'absorption de l'ozone [Voigt 98].

On ajuste l'absorbance calculée sur l'absorbance expérimentale en faisant varier la concentration en ozone. Lorsque les deux courbes sont superposées, on a trouvé la bonne valeur de concentration. Les concentrations d'ozone ainsi estimées sont valables à 5 ppm près. La Figure 38 donne un exemple d'absorbance calculée et expérimentale.

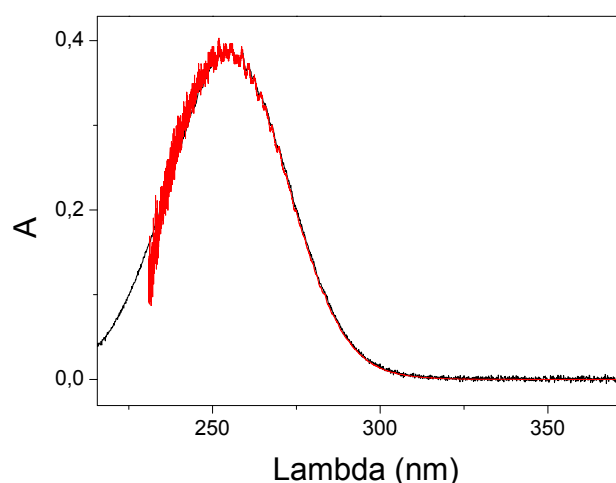
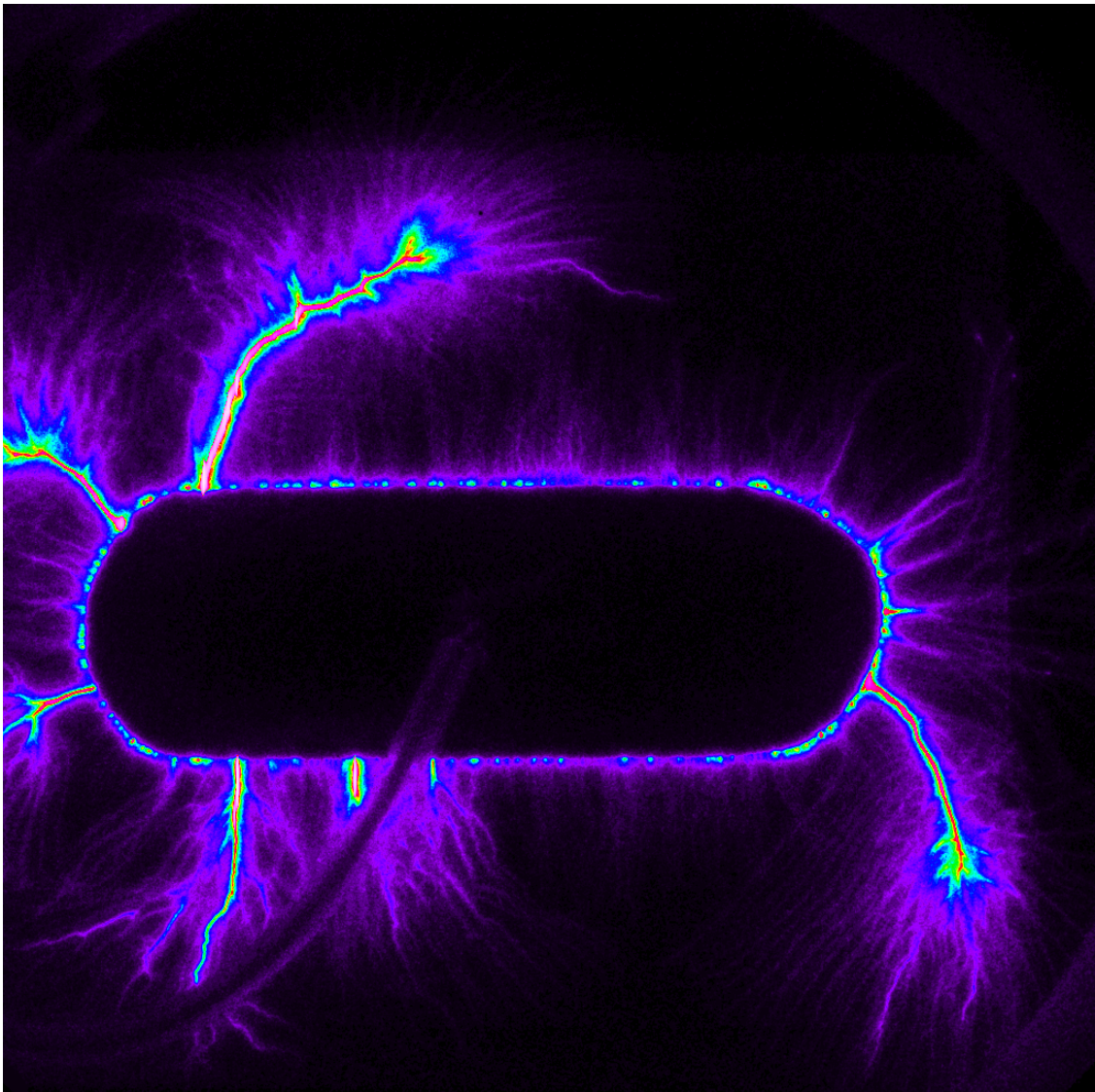


Figure 38 : Absorbances expérimentale (en noir) et calculée (en rouge).

C'est aussi un moyen de vérifier qu'il y a moins de 10 ppm de NO ou de NO₂ car ils absorbent vers 220 nm et 290 nm respectivement (maximum d'absorption à 400 nm).

Chapitre III : Mesures intégrées



1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons utiliser l'imagerie et les mesures électriques pour faire une première caractérisation de la décharge de surface à barrière diélectrique dans l'air. Il existe de nombreuses études sur la capacité de ce type de décharge à générer un écoulement de gaz [Roth 06, Roth 00, Roth 95, Pons 05, Moreau 07, Hong 06, Bœuf 07]. Dans l'étude présentée ici, nous voulons exploiter la proximité du plasma avec la surface diélectrique. Le but est de définir en quoi les charges déposées en surface peuvent influencer la décharge. Les mesures électriques sur les DBDs montrent que le courant est différent selon que la cathode est recouverte ou non de diélectrique. Une étude antérieure menée au laboratoire a montré l'existence d'amorçages collectifs au sein du plasma [Guaitella 06]. De tels amorçages sont caractérisés par des passages de courant de plusieurs ampères, qui ne peuvent être dus à un streamer individuel. L'hypothèse alors développée explique ces courants par le départ synchronisé de plusieurs filaments de plasma. Faute de diagnostic adapté, leur existence n'a pas pu être montrée expérimentalement.

Ce type de comportement a déjà été observé en configuration de surface : Kashiwagi *et al* ont prouvé que sous certaines conditions, une décharge peut en déclencher une autre [Kashiwagi 06]. De plus, des mesures d'imagerie sur une décharge pulsée ont récemment montré que les streamers en surface se propagent simultanément [Roupassov 06]. De plus, l'effet mémoire de la surface, dû au fait que les charges restent déposées sur le diélectrique, peut modifier la tension de claquage ou même l'aspect du plasma [Zhu 96].

L'étude présentée ici se propose de caractériser l'amorçage et la répartition spatiale du plasma en fonction des principaux paramètres électriques de la décharge : courant et tension appliquée. Pour cela, nous aurons recours à des mesures d'imagerie iCCD (Intensified Charge Coupling Device). Le but est de faire le lien entre les images de la décharge et les mesures électriques.

2. IMAGERIE ICCD

Les images de la décharge ont été prises avec le montage expliqué dans le chapitre II. L'objectif de la caméra est focalisé sur l'électrode supérieure de façon à visualiser toute la zone de décharge (Figure 1).

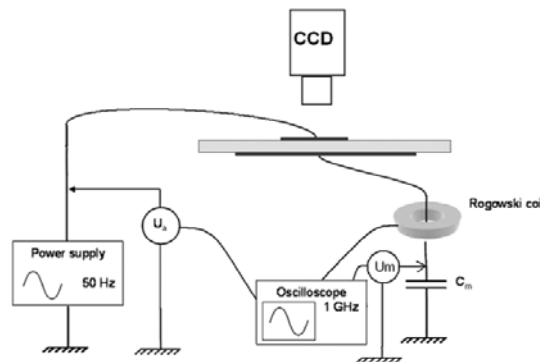


Figure 1: dispositif expérimental

Mesures électriques et imagerie sont synchronisées en déclenchant l'oscilloscope et la caméra sur le zéro de tension appliquée (Figure 2, de plus amples détails sont disponibles dans le chapitre II). Par la suite, l'origine des temps correspond à l'instant de la période où la tension appliquée atteint zéro (pente positive, voir Figure 2). Avant le zéro de tension appliquée, t est négatif. La caméra possède un générateur de délai interne qui permet de démarrer les acquisitions à un moment précis de la période.

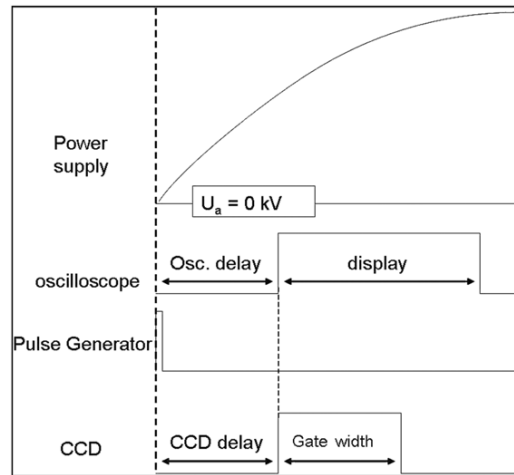


Figure 2: Schéma de la chaîne de déclenchement

Usuellement, les iCCD sont utilisées pour détailler la propagation d'un streamer. De telles acquisitions nécessitent des événements localisés dans le temps et l'espace, et répétés à l'identique. En général on utilise des décharges pointe-plan pulsées. Dans notre cas ce n'est pas possible, étant donné la géométrie étendue de l'électrode, et les fronts de montée lents de la tension appliquée. La décharge que nous devons étudier est peu localisée spatialement. De plus les amorçages apparaissent de façon aléatoire au cours de la tension appliquée.

Dans un premier temps nous allons donc devoir considérer l'évolution globale du plasma, et laisser de côté la propagation des streamers eux-mêmes. Nous allons utiliser deux types de mesure :

- Acquisition d'un pic de courant individuel : une image correspond à la décharge survenue lors d'un seul pic de courant.
- Acquisition moyennée, pour mesurer l'extension du plasma sur le diélectrique.

2.1. Pic de courant individuel

Ici, nous allons caractériser la décharge produite par un seul pic de courant. Pour cela, nous allons devoir lier mesures électriques et imagerie, en nous focalisant en premier sur l'étude des pics de courant positifs.

La Figure 3 montre le signal de courant sur une période de tension appliquée.

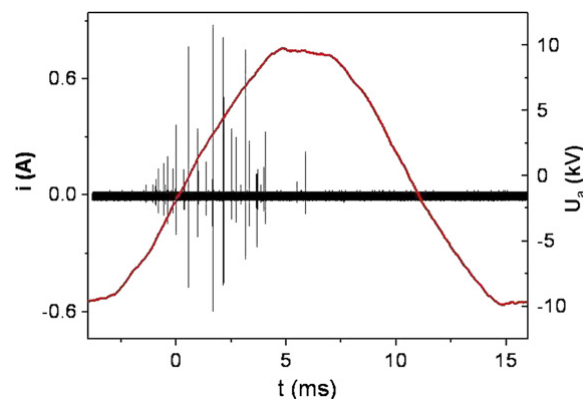


Figure 3: Signal de courant (en bleu) pendant une période de la tension appliquée (en rouge). U_{amax} : 10 kV.

Les pics de courant positifs apparaissent entre -1,5 ms et 6,5 ms. On peut compter en moyenne une trentaine de pics sur cet intervalle de 8 ms. La majorité des pics apparaissent pendant la montée de tension appliquée, entre -1,5 et 4 ms. Entre 4 et 6,5 ms, la tension est à peu près constante, et il y a encore quelques amorçages. A partir de $t = 6,5$ ms, la tension décroît et la décharge s'éteint. Les

intensités des pics sont très variables et ne semblent pas corrélées à la tension appliquée : à tension élevée, faibles et hautes intensités de courant co-existent.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les pics de courant apparaissent de façon erratique au cours de l'alternance. C'est sur ce point que repose la difficulté de l'expérience. Usuellement, les mesures d'imagerie sont faites avec des décharges pulsées, à front de montée rapide, et localisées (typiquement pointe plan) [Roupassov 06, Enloe 04a, Enloe 04b, Dong 03, Pietsch 02, Veldhuizen 02a, Veldhuizen 02b]. De telles configurations assurent de déclencher le plasma de façon très stable temporellement et spatialement.

L'objectif de l'étude est de caractériser la décharge produite par un seul pic de courant. Pour cela, il faut donc prendre la photo d'un pic isolé. L'observation du signal de courant montre que l'intervalle entre deux pics positifs est de l'ordre de quelques centaines de microsecondes. Avec la caméra, nous allons donc ouvrir une porte de $100\ \mu\text{s}$ à un temps fixé de la demi-période. Cette porte est bien plus longue que la durée d'un pic, et plus courte que l'écart moyen entre deux pics. On peut donc acquérir l'image qui correspond à un pic isolé, comme le montre la Figure 4. Cette méthode permet d'avoir des mesures intégrées des filaments de plasma, mais pas de détailler leur propagation.

Pour synchroniser l'acquisition images avec la mesure de courant, on ajuste les décalages de l'iCCD et de l'oscilloscope. De cette façon, on peut obtenir le signal du pic de courant et l'image qui lui correspond (Figure 4):

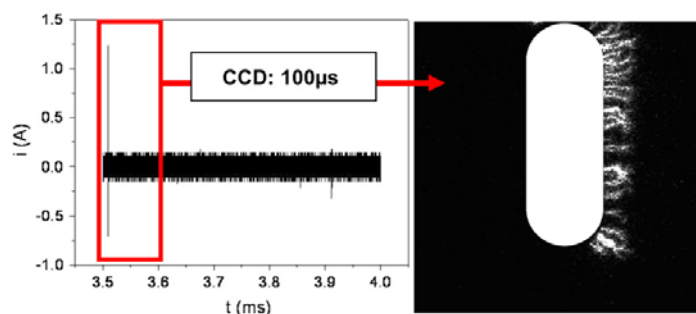


Figure 4: Signal de pic de courant (à gauche), et l'image de la décharge correspondante (à droite).

En faisant varier l'instant où l'on ouvre la porte, on peut balayer toute l'alternance positive. Ceci va nous permettre d'étudier l'influence de la tension appliquée sur les streamers. Nous allons ainsi décrire la demi-période positive par pas de $500\ \mu\text{s}$. D'autre part, la Figure 3 montre que plusieurs amplitudes de courant coexistent. Les intensités varient de 20 mA à plus d'un ampère. Pour chaque pas de temps, nous allons donc prendre plusieurs acquisitions afin d'avoir des échantillons de chaque gamme d'amplitude. Au total, la demi-période positive a été décrite grâce à 50 images de pics. Toutes les images présentées ici correspondent à un pic élémentaire, sauf si d'autres conditions de mesure sont spécifiées.

2.2. Mesures moyennées

Ce type de mesure est utilisé pour étudier l'évolution de l'extension des filaments de plasma en fonction de la tension appliquée.

Pour cela, on décrit la période par 20 intervalles de 1 ms. A chaque intervalle, l'iCCD est ouverte sur une porte de 1 ms, et on accumule 10 fois (voir les paramètres d'imagerie au chapitre II). L'extension maximale de la zone de plasma est mesurée sur chaque image. Chaque image est accumulée 10 fois afin d'avoir des images représentatives de la zone de décharge.

Le temps est défini de la façon suivante : la mesure prise entre $t = 0$ et $t = 1$ ms correspond à la longueur atteinte à $t = 1$ ms.

3. PREMIERS RESULTATS : MESURES DANS L AIR

3.1. Méthodologie

Les mesures ont été faites selon la procédure décrite en 2.1. Pour chaque pas de temps, les pics enregistrés sont classés par catégorie d'intensité : faible ($i < 100$ mA), moyenne ($100 \text{ mA} < i < 500$ mA), grande ($500 \text{ mA} < i < 1 \text{ A}$), et très grande ($i > 1 \text{ A}$). La Figure 5a montre des exemples des images obtenues à différents instants de l'alternance positive. La figure 5b présente l'intégralité des acquisitions. La décharge est composée de filaments de quelques millimètres de long pour moins d'un millimètre de large.

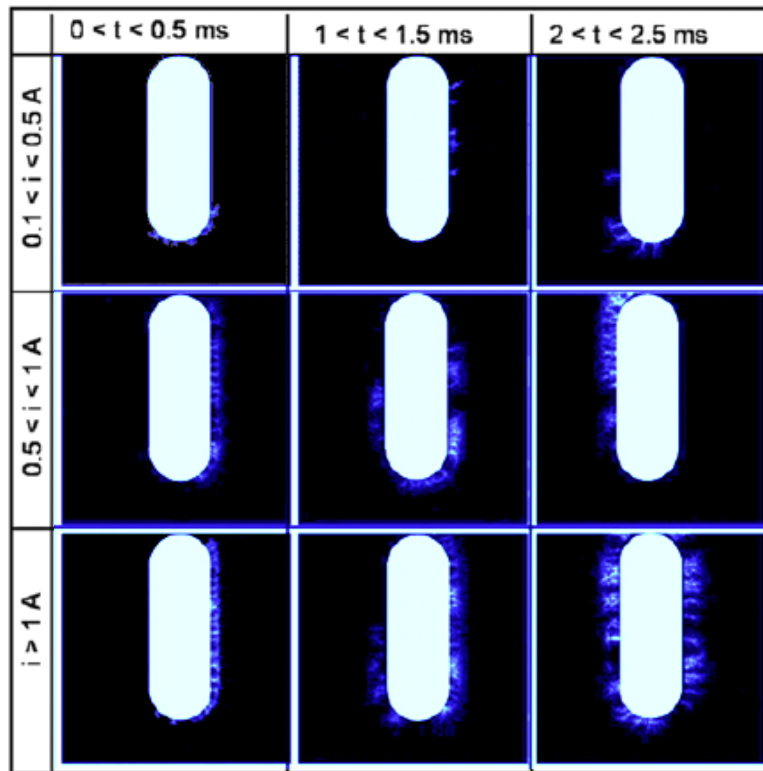


Figure 5a: Images de pics individuels obtenues à différents instants de l'alternance positive et intensités de courant.

Ces images permettent de dégager plusieurs propriétés :

Un pic de courant individuel = plusieurs filaments. Les images de la figure 5 montrent que les filaments d'un pic de courant sont adjacents, parallèles et répartis régulièrement, comme les dents d'un peigne. Les filaments ne sont donc pas répartis aléatoirement autour de l'électrode, leurs emplacements semblent **corrélés**.

Les filaments d'une même image sont équivalents en longueur, largeur et intensité lumineuse. Ils sont très proches les uns des autres mais ne sont pas superposés.

Pour un même intervalle de temps de l'alternance, tous les filaments ont la même longueur. Celle-ci augmente au cours du temps : **la longueur des filaments est donc corrélée avec la tension appliquée**. Ceci est **indépendant de l'intensité du courant mesuré**.

On compare à présent les images pour différentes intensités de courant, indépendamment de l'intervalle de temps. On voit que les hautes intensités donnent beaucoup de filaments tandis que les plus basses n'en donnent que quelques uns : **le nombre de filaments augmente avec l'intensité du pic de courant**.

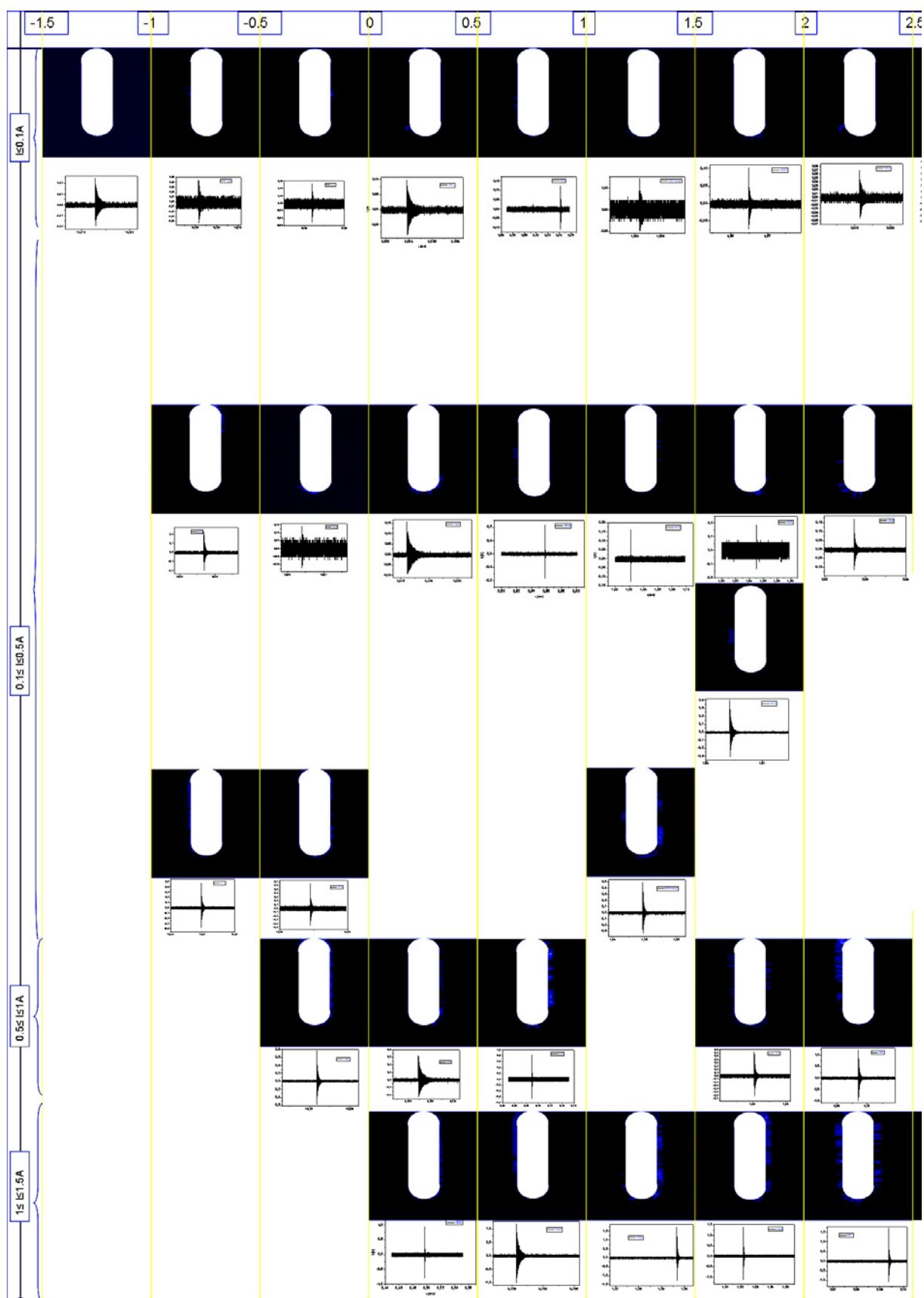
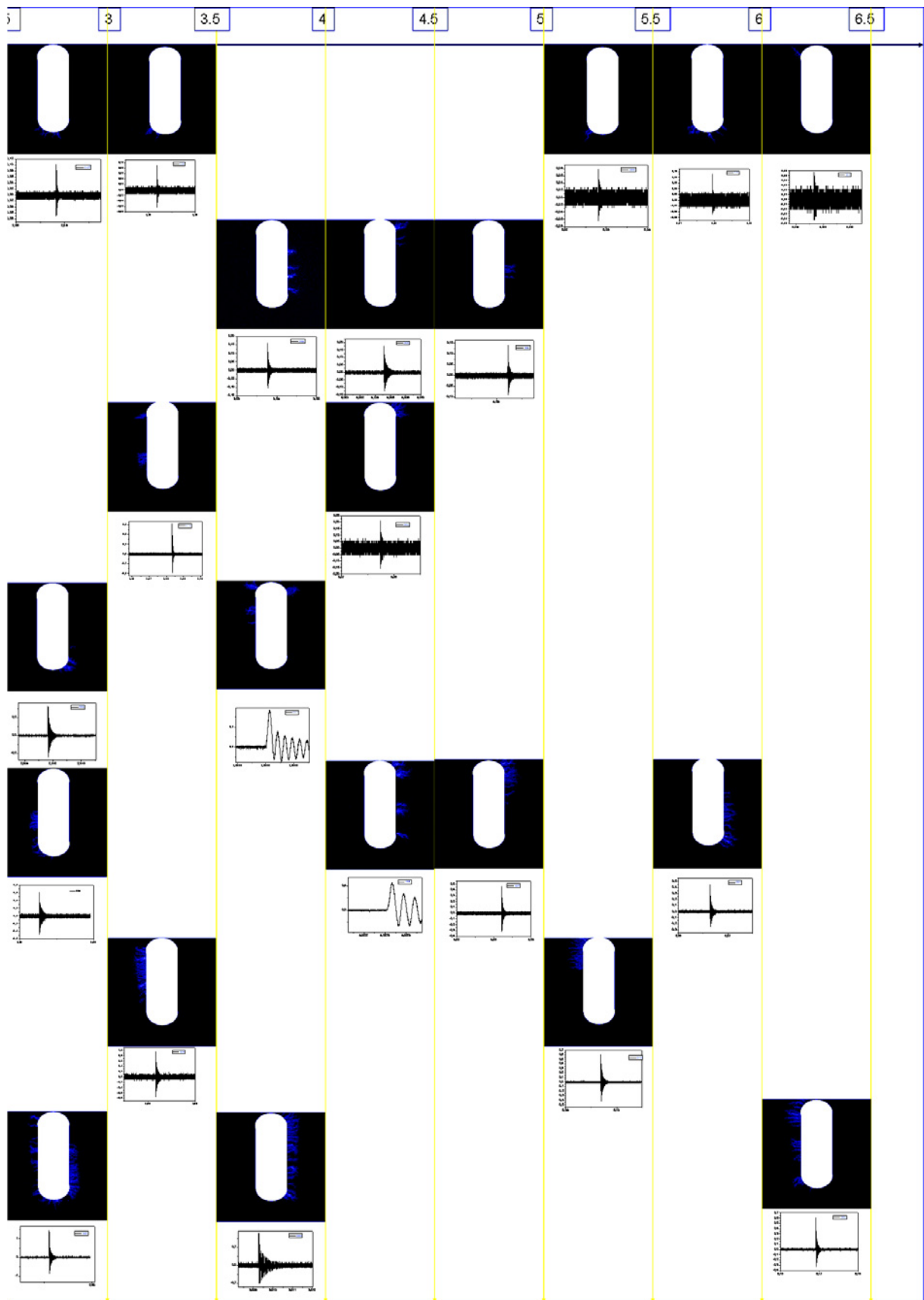


Figure 5b : Intégralités des images acquises ainsi que le pic de courant qui correspond. En abscisse : temps pendant l'alternance positive, en ordonnée : amplitude de courant.



Ces premières images ont permis de dégager deux paramètres indépendants :

- La longueur des filaments qui est liée à la tension appliquée
- Le nombre de filaments qui est lié à l'intensité du courant

3.2. Relation intensité du courant/nombre de filaments

Nous venons de voir que le nombre de filaments augmente avec l'intensité du courant. La figure 6 montre l'intensité des pics de courant tracée en fonction du nombre de filaments correspondant.

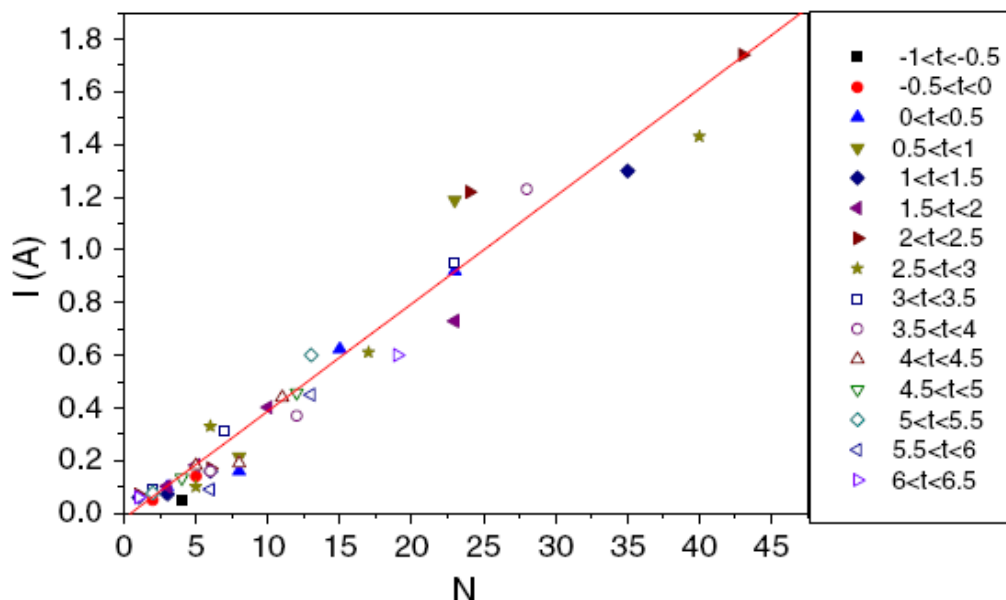


Figure 6: Intensité des pics de courant en fonction du nombre de filaments, à différents instants de l'alternance positive.

On obtient une relation linéaire. Tous les points suivent la même courbe, indépendamment du temps. Cette courbe permet d'estimer un courant par filament de 40 mA. La charge correspondante est d'environ 1 nC/filament. Cette valeur est plausible comparée à la charge transférée par un streamer individuel dans l'air [Eliasson 87]. De plus la figure 6 confirme le fait que chaque filament transfère la même charge, indépendamment de ses voisins.

Un pic de courant d'intensité élevée ne correspond donc pas à un gros filament de plasma par lequel passent beaucoup de charges, mais à la somme des contributions de plusieurs filaments identiques.

Enfin, ces résultats montrent que **l'intensité des pics ne dépend pas de la tension appliquée.**

3.3. Synchronisation des filaments et auto organisation

3.3.1 Hypothèse des effets collectifs

Les acquisitions iCCD présentées ci-dessus montrent qu'un pic de courant élémentaire correspond à plusieurs filaments de plasma transportant la même charge. L'amorçage de ces filaments est synchrone sur un temps de 40 ns. Une telle synchronisation a déjà été observée en décharge de surface. Des images de la propagation de streamers engendrés par une décharge pulsée ont été prises par Roupassov *et al* [Roupassov 06]. La géométrie est similaire à la nôtre (une DBD en surface avec des électrodes en ruban). Les images montrent plusieurs filaments se propageant simultanément. Seulement dans ce cas, la synchronisation peut être imputée au front de montée rapide de la tension appliquée, qui atteint son maximum en moins de 10 ns.

Les phénomènes de synchronisation ne sont pas propres aux décharges de surface. En effet, de tels comportements ont aussi été observés dans un gap gazeux. [Dong 03]. De plus, une étude parallèle à la

nôtre et utilisant le même dispositif expérimental a été menée dans une configuration pointe/plan. Dans ce cas, un espace gazeux de 5 mm sépare le cylindre à haute tension du plan diélectrique. Les images ont montré que pour un pic de courant individuel, plusieurs filaments de plasma traversent simultanément le gaz et s'étalent sur le verre. [Célestin 08].

Dans notre cas, le front de montée de la tension appliquée est trop lent pour être tenu responsable du synchronisme des filaments. De plus, la disposition et l'aspect des filaments ne semblent pas être influencés par les variations de champ dus aux irrégularités de découpe de l'électrode. Le fait que les filaments soient synchronisés et adjacents semble dépendre d'un effet prédominant d'auto déclenchement de la décharge. Pour expliquer un tel comportement, une hypothèse a été développée sous le nom d'« effets collectifs », ou « auto déclenchement » dans des travaux antérieurs menés par Olivier Guaitella pendant sa thèse [Guaitella 06, Guaitella Thèse].

Les effets collectifs proposent un mécanisme radiatif où les filaments se déclencheraient entre eux. Nous allons appliquer ce scénario à la configuration en surface, et l'expliquer pas par pas.

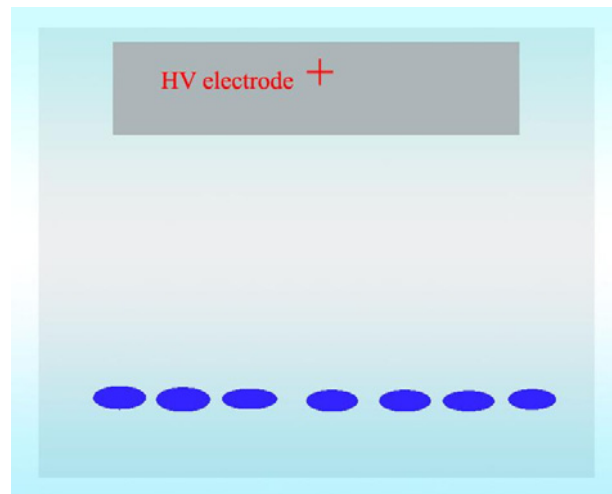


Figure 7: Schéma symbolisant la configuration de la décharge au début de l'alternance positive.

Au cours de l'alternance négative, la surface du diélectrique s'est chargée négativement. Puis la tension s'inverse, et nous nous retrouvons dans la configuration de la Figure 7.

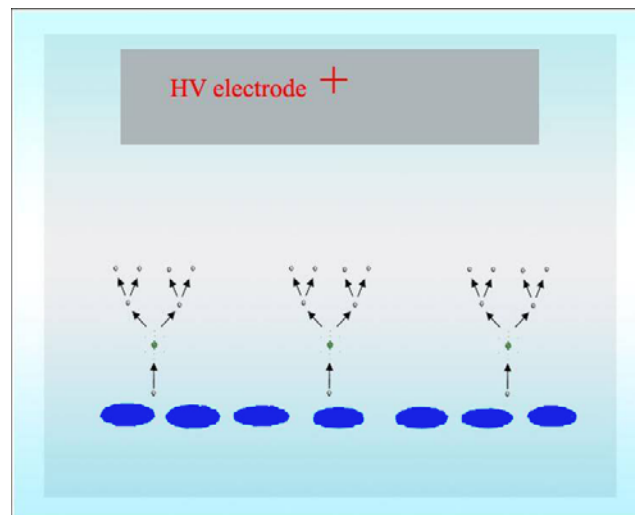


Figure 8: Avalanches électroniques.

Les charges négatives stockées sur la surface vont localement renforcer le champ appliqué et donner naissance à des avalanches électroniques (Figure 8).

Le point clé des effets collectifs est de dire que, si une de ces avalanches engendre un streamer, alors celui-ci va photodéclencher ses voisins.

Ainsi, si lorsque l'une de ces avalanches se transforme en streamer, le rayonnement émis par la tête va permettre de photo désorber les électrons environnants (Figure 9).

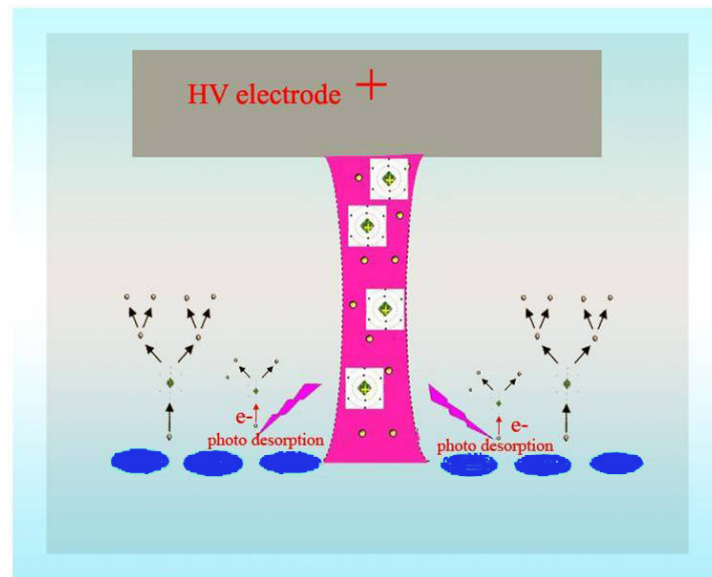


Figure 9: Photo désorption d'électrons de la surface par le rayonnement d'un premier streamer.

Ces électrons vont alors enrichir les avalanches voisines et déclencher l'amorçage des streamers voisins (Figure 10).

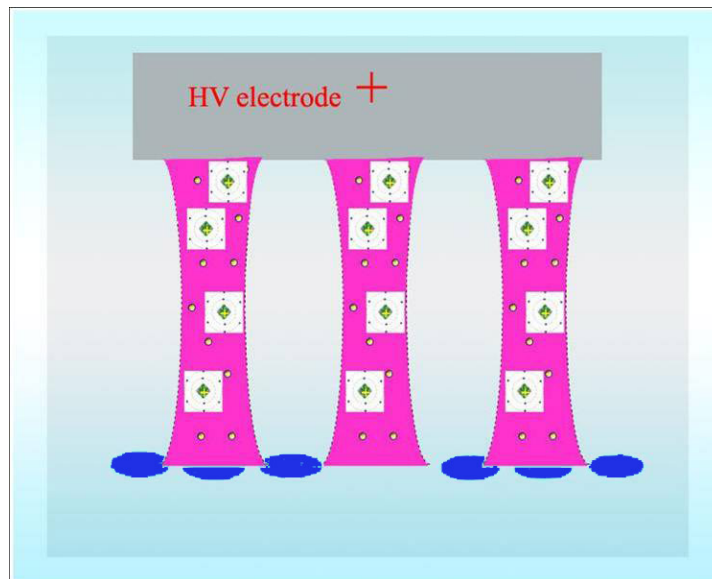


Figure 10: Streamers adjacents obtenus par effet collectif.

Un tel mécanisme est suffisamment rapide pour déclencher des filaments sur des temps de 40 ns. En effet, la distance typique entre deux filaments est de l'ordre de 1,5 ou 2 mm. Certains paquets de filaments peuvent être éloignés de quelques centimètres. Cela correspondrait à un temps de transit inférieur à la nanoseconde. De plus ce processus d'amorçage « de proche en proche » permet d'expliquer que l'on observe des filaments adjacents.

On pourrait proposer comme mécanisme concurrent la photoextraction d'électrons depuis le métal de l'électrode. L'énergie nécessaire pour extraire un électron de l'aluminium est de 4,20 eV, ce qui peut tout à fait être fourni par le rayonnement du plasma. En pratique cette valeur doit varier car à l'air libre

l'aluminium se couvre d'une fine couche d'oxyde. Cependant, il semble peu probable que les départs simultanés des filaments soient dus à ce phénomène car l'électrode est positive. La source la plus plausible reste les électrons de la surface.

Le photodéclenchement d'un filament par un autre a été observé expérimentalement en décharge de surface par Kashiwagi *et al* en 2006 [Kashiwagi 06]. La décharge est obtenue par deux électrodes sphériques sur une plaque de diélectrique. Les deux électrodes sont alimentées par le même pulse unique de 50 μ s. L'empreinte des charges déposées sur la surfaces est obtenue par *dust figure technique* et permet de mesurer la longueur des streamers. Les streamers des deux électrodes sont considérés comme synchrones lorsque l'intervalle entre les deux pics de courant est inférieur à 100 ns. Ce critère a été posé en utilisant le temps nécessaire à un streamer pour se développer entièrement, à une vitesse de 10^8 cm/s. Les résultats ont montré que la décharge de la seconde électrode pouvait être déclenchée par le rayonnement UV-VUV ($\lambda < 250$ nm) de la première décharge. Ils ont aussi mis en évidence une condition de synchronisation sur la distance : la probabilité de déclenchement devient nulle pour une distance inter électrodes de 120 mm. Pour une telle distance, le rayonnement est absorbé avant d'atteindre la zone couverte par la seconde électrode.

Dans notre cas, la distance inter filaments est bien inférieure. On peut donc supposer que la lumière émise par un premier filament va déclencher ses voisins sans absorption significative. Ces voisins vont déclencher les streamers suivants, et ainsi de suite.

Le rayonnement mis en jeu dans l'étude de Kashiwagi *et al* met plus d'énergie en jeu que le 1 eV mentionné plus haut. En effet, dans leur expérience, la décharge est produite sur une surface vierge de toute charge. Ainsi, les processus radiatifs incriminés mettent en jeu les électrons du matériau diélectrique lui-même. Pour extraire un photo électron d'une surface de verre, il faut fournir beaucoup d'énergie : 5 eV, c'est-à-dire un rayonnement de $\lambda < 250$ nm. Dans notre cas la surface est déjà chargée, et le potentiel d'extraction est réduit. Bien qu'aucune donnée expérimentale ne soit disponible, certains auteurs considèrent une énergie de 1 eV [Golubovskii 02]. Comme les DBDs émettent majoritairement dans la zone 300-400 nm, une telle énergie peut être facilement fournie.

3.3.2 Disposition des charges adsorbées

En considérant des filaments déclenchés par le processus des effets collectifs, on suppose que leurs emplacements sont fortement liés à la disposition des charges adsorbées sur la surface. Les photos montrent des filaments de longueur très régulière (figure 5). Cela suppose donc un dépôt aussi régulier des charges négatives sur la surface.

La *dust figure technique* permet de cartographier la répartition des charges positives et négatives après le passage d'une décharge sur une surface. En effet, le temps de résidence des charges déposées sur un diélectrique après extinction de la décharge est très long, ce qui permet ce genre de manipulation. En saupoudrant des particules adaptées sur la surface, on obtient l'empreinte des charges déposées. Nous n'avons pas utilisé cette technique, mais elle est couramment utilisée dans la littérature.

Par exemple, Kozlov *et al* ont proposé un inventaire de l'empreinte de décharges de surface dans une configuration similaire à la monoface [Kozlov 03]. L'alimentation est pulsée, de durée variable (50 ns à 7 μ s) et est appliquée sur divers types de surfaces (plexiglas, céramique...). Dans tous les cas, l'application d'un pulse négatif engendre un dépôt régulier et parallèle à l'électrode (Figure 11).

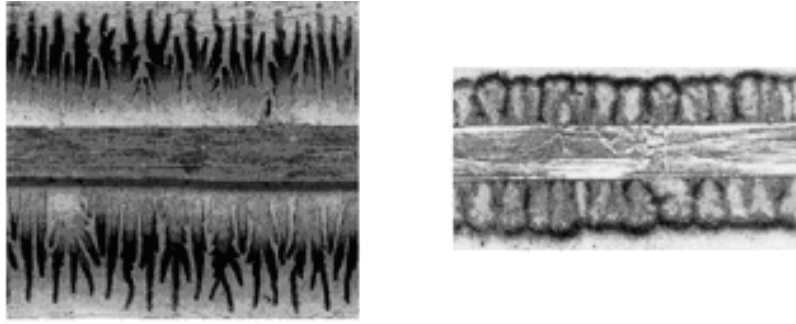


Figure 11: Exemples de répartition des charges présentées par Kozlov *et al* sur une surface de plexiglas. Image de gauche : pulse de + 5 kV, image de droite : pulse de – 5 kV.

Cet article ne donne pas de détails sur la polarité des charges déposées. Par contre, Murooka *et al* ont étudié la répartition des charges négatives et positives dans une décharge de surface pointe sur plan [Murooka 73, Murooka 01]. Des particules d'oxyde de plomb colorées en rouge et chargées positivement permettent de tracer les dépôts négatifs. Les charges positives sont repérées grâce à des oxydes de soufre chargés négativement et de couleur presque blanche. Quelques exemples sont reportés sur la Figure 12.

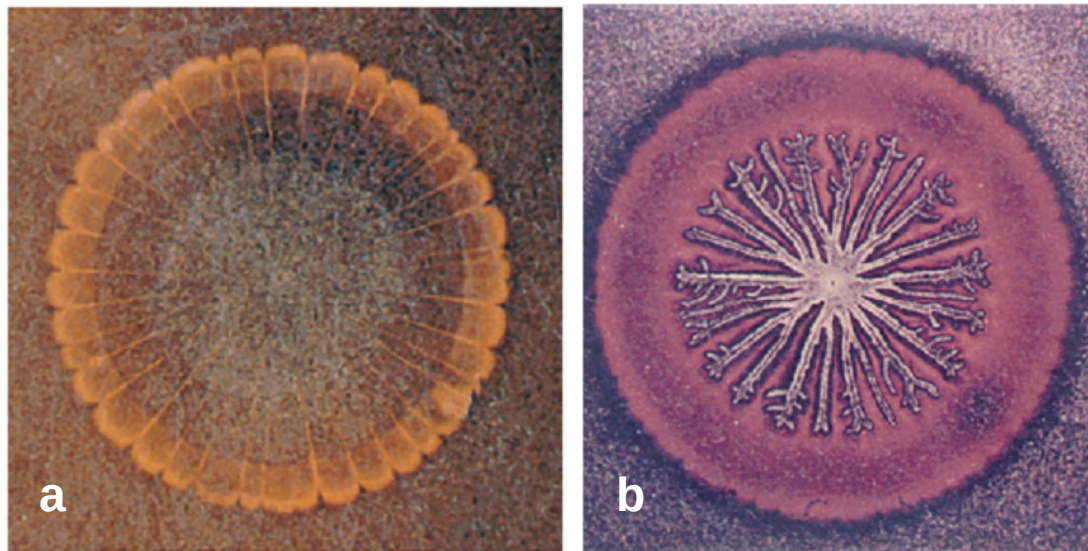


Figure 12: Figures obtenues après application d'un pulse de tension négative de -12 kV. (a) : pulse de 10 ns, (b) : pulse de 920 ns [Murooka 01].

Là encore, un pulse de tension unique est appliqué sur une surface propre. On peut voir qu'une décharge de polarité négative se caractérise par un dépôt négatif régulier en « tranche de citron » autour de l'électrode (Figure 12(a)). Lorsque le passage de charges est très important, les charges en surface engendrent un champ suffisamment fort pour induire une « décharge retour » lors de la chute de tension appliquée. Cette décharge est à l'origine des traces blanches au centre de la figure négative de la Figure 12(b).

Cette expérience montre l'importance des charges déposées pour la localisation des filaments de plasma. Dans le cas des décharges retour, nous voyons bien qu'elles sont « ancrées » sur le dépôt négatif et vont rejoindre l'électrode au centre. Gardons cette idée en tête pour étudier la longueur des filaments.

Il y a donc un « effet mémoire » important dû aux charges déposées en surface. Cet effet mémoire est illustré par l'expérience de Zhu *et al*, où la charge du diélectrique est cartographiée et quantifiée de manière plus précise par effet Pockels [Zhu 96]. Une pointe, d'un rayon de courbure de 5 μm , est disposée au contact d'une plaque de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ qui constitue la cellule de Pockels. Une période

unique d'une tension sinusoïdale de 8 kV et 100 ms est résolue par pas de 3 ms (Figure 13). Cette expérience présente l'avantage de porter sur l'effet mémoire de la surface, et non sur une surface propre comme les articles précédents.

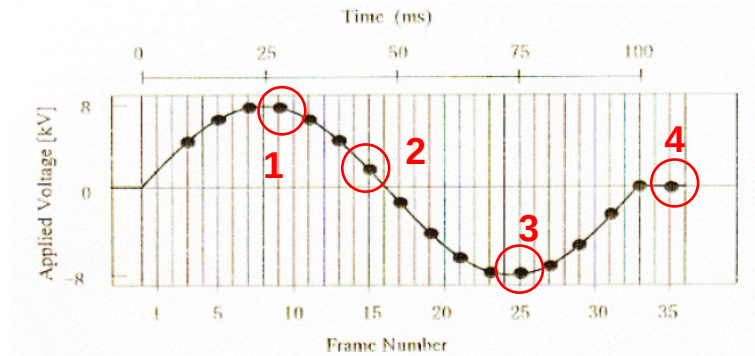


Figure 13 : Une période de la tension utilisée pour l'expérience. Les numéros correspondent aux images de la figure suivante.

La période peut débuter par l'alternance positive ou négative, afin de visualiser l'influence de la polarité du premier dépôt. Cette expérience montre l'influence de la première alternance sur la suivante. Par exemple, si la période commence par la polarité positive, des streamers se développent radialement sur la surface (Figure 14 (1)). Dans ce premier cas, la surface était vierge de charges, et il n'y a pas de point pouvant localement faciliter l'amorçage. Ces premiers canaux laissent des charges positives derrière eux. Lorsque la tension décroît, ces charges renforcent le champ et sont à l'origine de décharges retour entre le dépôt et la pointe métallique. Ces décharges neutralisent le centre de la Figure 14(2). Puis la polarité s'inverse et les décharges négatives continuent jusqu'au minimum de tension (Figure 14(3)). A la fin de la période, le dépôt négatif ainsi obtenu provoque à son tour le départ de streamers. Cette fois, les canaux sont courbes car leur localisation est soumise à celle des dépôts négatifs (Figure 14(4)).

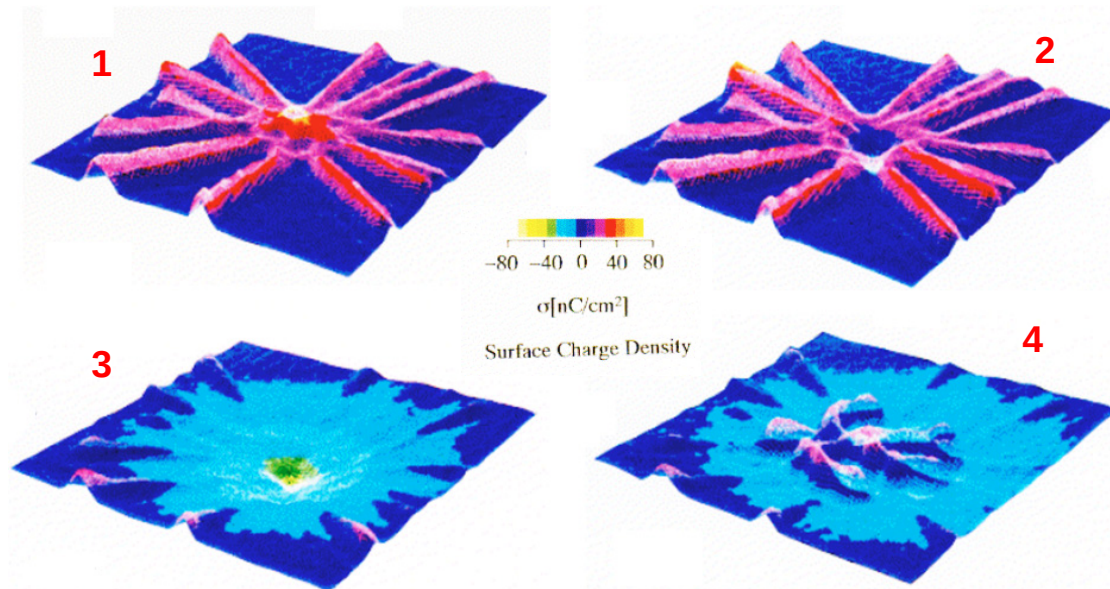


Figure 14: Images des dépôts de charges à la surface du cristal, pour différents instants de la période [Zhu 96]
Les numéros repèrent des instants de la période sur la figure précédente. Les zones rose/rouge repèrent les charges positives ; les zones bleu/vert les charges négatives.

Ces résultats montrent que l'effet mémoire de la surface permet l'amorçage de décharges avant l'inversion de la polarité de l'électrode. De plus, on voit bien que la localisation ainsi que la morphologie des filaments modifiée par la présence du dépôt d'électrons. Nous allons nous appuyer sur ces idées pour discuter l'influence de la tension sur la longueur des filaments dans notre décharge.

3.4. Longueur des filaments et tension appliquée

3.4.1 Evolution de la longueur avec la tension

Nous avons vu que pour un même instant de l'alternance positive, tous les filaments ont la même longueur, indépendamment de leur nombre. La Figure 15 présente la longueur des filaments en fonction du temps, depuis le début de la décharge jusqu'au maximum de tension appliquée, pour différentes valeurs de la tension crête U_{amax} .

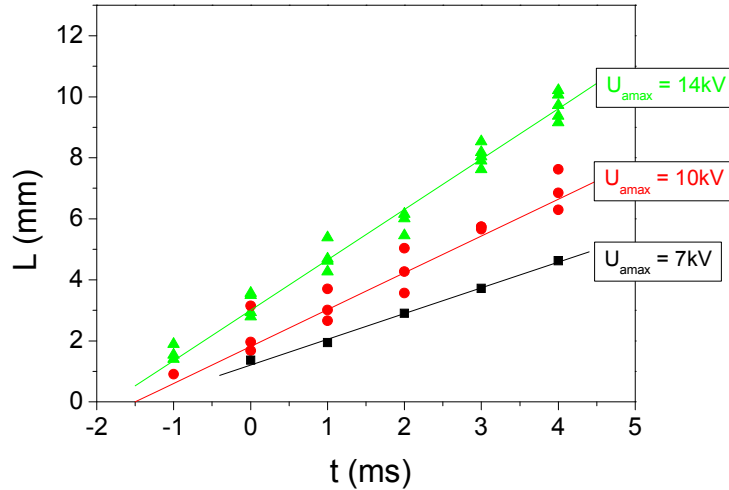


Figure 15: Evolution de la longueur des filaments en fonction du temps pendant l'alternance positive.

Ces courbes révèlent plusieurs propriétés :

- La longueur des filaments augmente avec le temps, c'est-à-dire la tension appliquée.
- La pente dL/dt augmente avec la tension crête.
- Plus U_{amax} est élevée est plus la décharge amorce tôt. Cela montre tout simplement que la tension de claquage diminue avec U_{amax} .

On appelle U_b la tension d'apparition des premiers filaments de l'alternance positive.

U_{amax} (kV)	U_b (kV)
7	-2,2
10	-3,2
14	-6

Tableau 2: Tension de claquage U_b pour différentes valeurs de U_{amax} .

L'abaissement de la tension de claquage U_b avec la tension appliquée est une propriété connue des DBDs. Cela est dû aux charges adsorbées à la surface. Lorsqu'elles sont transférées, elles écrantent le champ appliqué et provoquent l'extinction de la décharge. Quand la tension s'inverse, ces charges vont localement renforcer le champ appliqué. Ainsi la décharge de l'alternance suivante peut amorcer avant que la tension appliquée aux électrodes ait changé de polarité.

Lorsque U_{amax} augmente, le nombre de charges transférées sur la surface est plus important. En conséquence, la décharge commence plus tôt dans l'alternance. Cela contribue ainsi à augmenter la puissance injectée dans le plasma. Grâce aux photos, on peut estimer la tension de claquage U_b pour

laquelle le plasma apparaît à l'image (valeurs tableau 1). Cette valeur est obtenue grâce aux images moyennées sur des portes de 1 ms. Elle n'est donc précise que sur cette échelle de temps. Mais comme nous avons mesuré la longueur des filaments par pas de 1 ms, cela est suffisant. Pour tenir compte de la tension de claquage, nous avons tracé L en fonction de la tension relative $U_a(t) - U_b$ (Figure 16) :

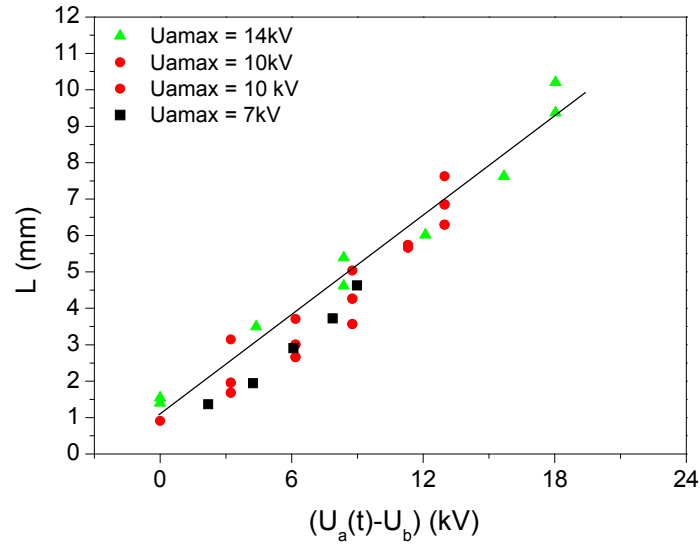


Figure 16: Longueur des filaments L en fonction de la tension relative $U_a(t) - U_b$

On obtient alors une courbe unique pour toutes les valeurs de U_{amax} , avec une pente de 0,46 mm/kV.

Pour expliquer une telle relation, revenons au schéma de la décharge présenté précédemment. A la fin de l'alternance négative, la surface est chargée négativement (Figure 17(a)). Puis la tension appliquée s'inverse et atteint la tension de claquage U_b . Les premiers filaments vont alors amorcer entre l'électrode métallique et les charges déposées (électrons) les plus proches (Figure 17 (b)). Ensuite la tension continue d'augmenter jusqu'à atteindre la tension nécessaire pour claquer entre l'électrode et des électrons plus éloignés (Figure 17 (c)). Et ainsi de suite jusqu'au maximum de tension appliquée.

L'évolution linéaire de la longueur de la zone de plasma avec la tension appliquée est une propriété des DBDs de surface déjà mise en évidence dans nombre de publications [Haiting 88, Jiting 98, Chiba 02, Pietsch 02, Enloe 04a, Enloe 04b]. On peut l'utiliser pour calculer le champ de claquage moyen dans la décharge.

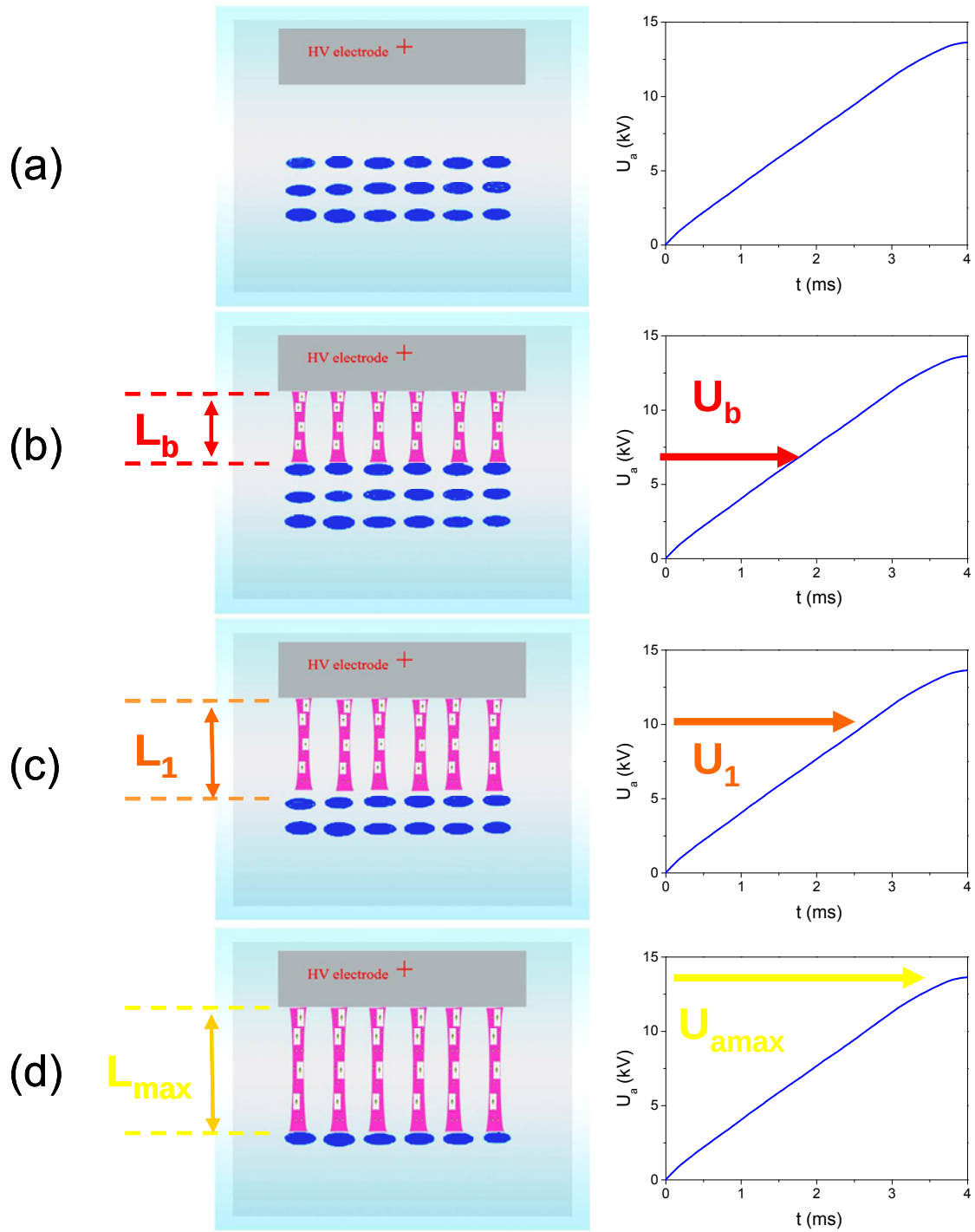


Figure 17: Etapes de l'évolution de la longueur des filaments en parallèle avec la tension appliquée. A la fin de l'alternance négative, la surface est chargée négativement (Figure 17(a)). Puis la tension appliquée s'inverse et atteint la tension de claquage U_b . Les premiers filaments vont alors amorcer entre l'électrode métallique et les charges déposées (électrons) les plus proches (Figure 17 (b)). Ensuite la tension continue d'augmenter jusqu'à atteindre la tension nécessaire pour claquer entre l'électrode et des électrons plus éloignés (Figure 17 (c)). Et ainsi de suite jusqu'au maximum de tension appliquée.

3.4.2 Influence des charges sur le champ électrique

Nous nous proposons ici d'utiliser les valeurs expérimentales obtenues en 3.4.1 pour discuter l'influence des charges déposées sur le champ. Tout d'abord, la longueur des filaments va nous permettre d'estimer la valeur du champ de claquage E_b de la décharge. Reprenons la figure 16 et inversons les axes :

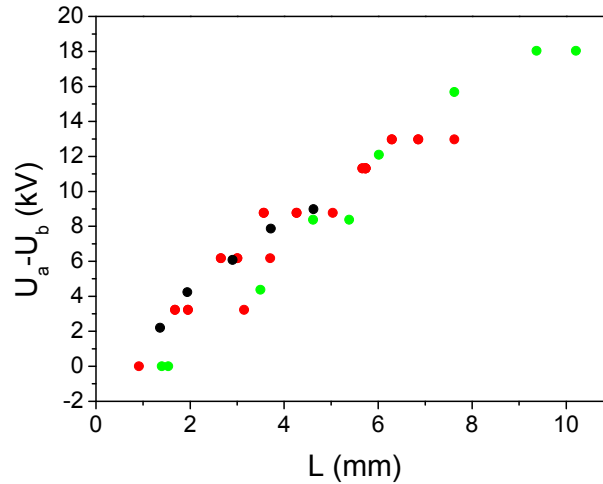


Figure 18: Différence entre tension appliquée et tension de claquage en fonction de la longueur des filaments.

On peut ainsi calculer un champ moyen $E_b = 26,6 \pm 5,8$ kV/cm, ce qui est en bon accord avec la valeur théorique dans l'air à pression atmosphérique de 30 kV/cm.

Cette valeur est très proche de celle mesurée par Jiting *et al* dans une DBD de surface alimentée par une tension sinusoïdale à 15 kHz dans l'air à la pression atmosphérique [Jiting 98]. Le dispositif est semblable au notre ; le diélectrique est une plaque de céramique de 0,5 mm d'épaisseur. La relation entre longueur des filaments et tension donne un champ moyen de 24 kV/cm. Pietsch *et al* en 2002 donnent une valeur plus faible : 16 kV/cm pour une décharge pulsée sur une plaque de verre de 2 mm d'épaisseur, avec une électrode de 2 mm de diamètre [Pietsch 02]. La dispersion des valeurs trouvées dans la littérature montre qu'il s'agit d'une estimation moyenne qui ne tient pas compte des effets de pointe de l'électrode.

Nous souhaitons à présent illustrer l'influence des charges adsorbées sur la tension U_b en nous appuyant sur les valeurs de L mesurées expérimentalement. En effet, nous avons vu que le dépôt de charges sur le diélectrique aide à l'amorçage de l'alternance suivante. A partir d'un raisonnement simple, nous allons décrire ce passage. Pour cela, un module électrostatique de Comsol nous permettra de visualiser le champ généré au voisinage de l'électrode et par un paquet de charges sur le diélectrique. Il s'agit bien sûr d'une vue limitée du phénomène, nous ne proposons pas ici une modélisation de la dynamique du streamer. Il s'agit plutôt de montrer l'influence que les charges adsorbées peuvent avoir sur le dispositif.

On utilise une électrode plane, dont les extrémités ont un rayon de courbure de 100 μ m pour essayer de correspondre au matériau utilisé expérimentalement. Cette électrode est supportée par une plaque de verre de 2 mm d'épaisseur, et fait face à une contre électrode. La Figure 19 présente une image de la région d'intérêt.

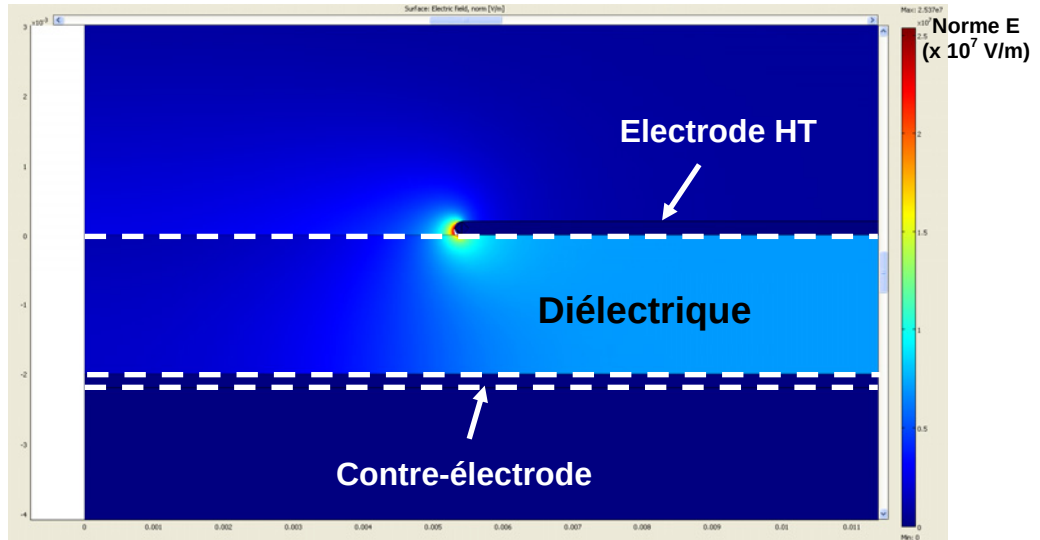


Figure 19: Configuration utilisée dans Comsol. L'échelle de couleur représente l'intensité du champ électrique.

Nous avons choisi le cas $U_{\text{amax}} = 14 \text{ kV}$. La tension de claquage U_b est négative et vaut environ - 6 kV. L'extension du plasma de la phase positive varie entre $L_b = 1,4 \text{ mm}$ et $L_{\text{max}} = 9,4 \text{ mm}$.

Pour commencer, plaçons-nous à la fin de l'alternance négative. Nous sommes à $U_a = - 14 \text{ kV}$. En l'absence de charges, le champ est très fort à l'électrode et décroît rapidement en $1/r$ (Figure 20).

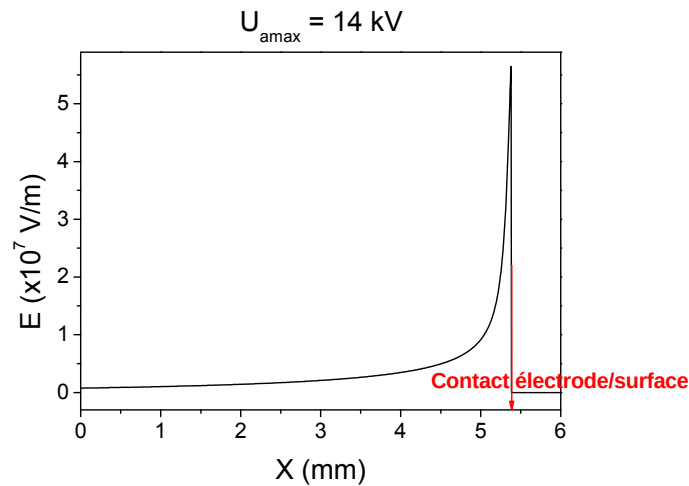


Figure 20: Norme du champ électrique selon l'axe horizontal, à $y = 1 \mu\text{m}$, en l'absence de charges déposées. La flèche rouge désigne la limite de l'électrode.

L'intensité du champ électrique est divisée de moitié sur une distance de l'ordre du rayon de courbure.

A présent, considérons que la décharge vient de prendre fin : cela signifie que les charges déposées sur le diélectrique ont réduit le champ à l'électrode à une valeur inférieure au champ de claquage (soit 30 kV/cm dans l'air). Pour estimer la valeur du dépôt de charges, nous portons le potentiel de l'électrode à -14 kV , et déposons à une distance d une gaussienne de charges négatives. Nous avons choisi une largeur à mi hauteur de 2 mm en nous appuyant sur les ordres de grandeurs mesurés dans la littérature [Murroka 73]. Pour la distance nous nous sommes limités à la valeur médiane de l'extension du plasma, soit $5,4 \text{ mm}$ (Figure 21).

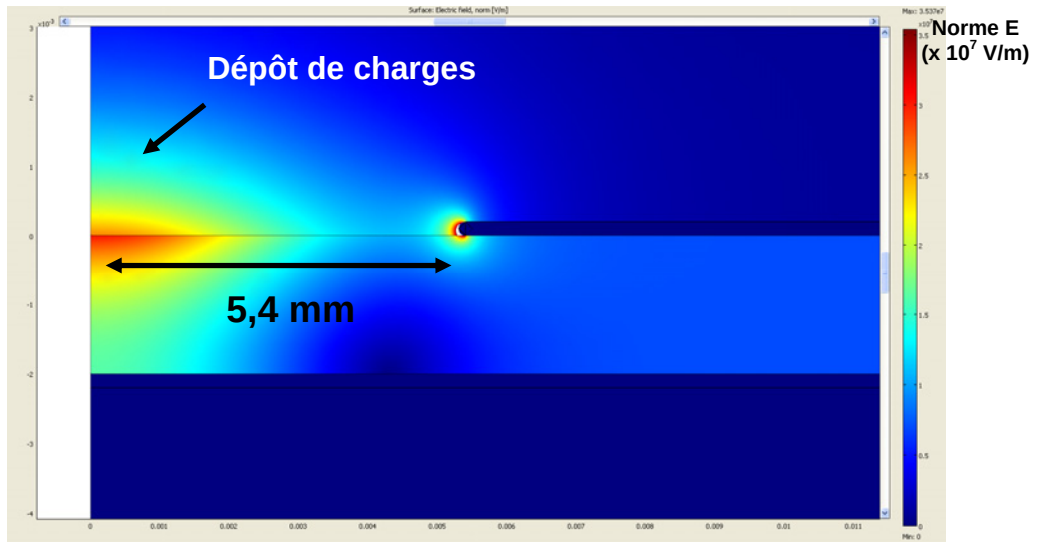


Figure 21: Configuration avec un dépôt de charges négatives en face de l'électrode.

On fait varier la valeur du dépôt jusqu'à obtenir l'écrantage du champ à l'électrode, soit pour une charge de -35 nC (Figure 22).

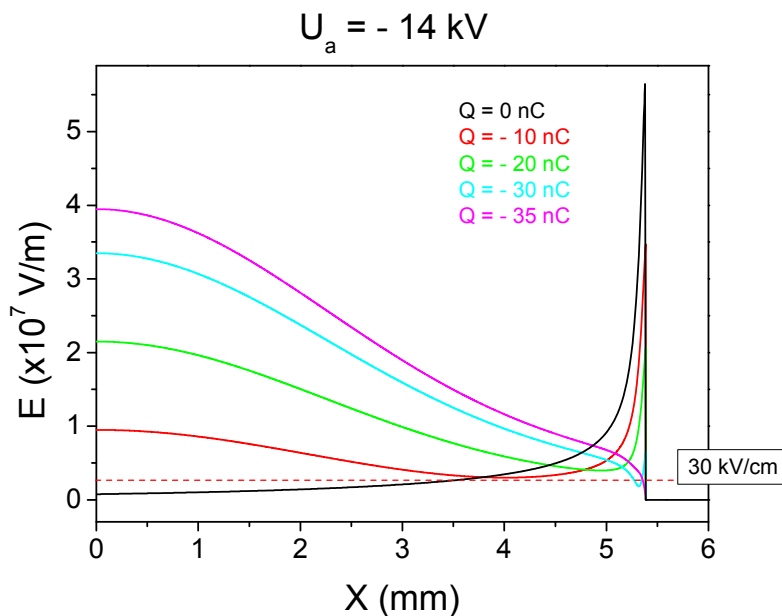


Figure 22: Norme du champ électrique selon l'axe horizontal, à $y = 1 \mu\text{m}$ pour différentes valeurs de charge déposée. $x = 0$ représente le centre du paquet de charges, $x = 5,4$ la position de l'électrode.

Il est difficile de comparer cette valeur avec la charge transférée au cours d'une décharge négative. Nous verrons par la suite qu'au cours de l'alternance négative le plasma amorce différemment. Il ressemble davantage à une décharge couronne. Les charges sont transférées via plus d'une centaine de pics de faible intensité. Pendant l'alternance positive, la charge transférée par une décharge individuelle varie entre 10 et 80 nC environ. Les -35 nC déterminés avec comsol se situent dans cet intervalle et semblent donc plausibles. Il s'agit d'un calcul pour une distance donnée. Si l'on fait varier la distance d entre le dépôt de charges et l'électrode, on voit que la charge qui écranthe le champ varie selon une fourchette assez large (Figure 23). Ces valeurs sont en bon accord avec les

données expérimentales citées plus haut.

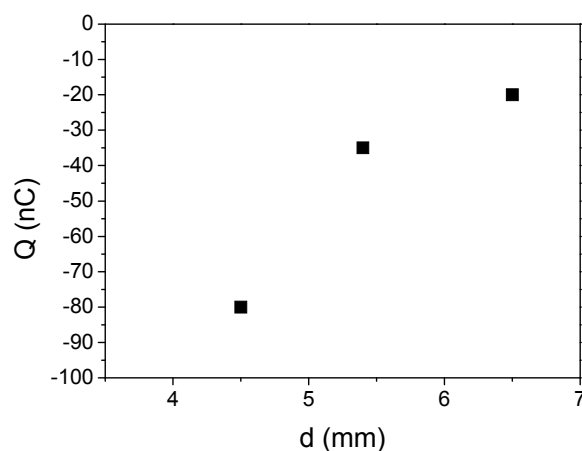


Figure 23: Variation de la charge qui écranle le champ en fonction de la distance dépôt-électrode.

Nous allons donc considérer qu'à -14 kV, le champ est écranlé par un dépôt de charges de -35 nC. Ceci marque la fin de l'alternance négative. Le dépôt de -35 nC représente l'état initial de la surface au début de l'alternance positive suivante. Nous allons donc garder le dépôt constant, et faire varier le potentiel de l'électrode. Le Tableau 2 montre que la tension de claquage U_b peut être négative, -6 kV en l'occurrence. Illustrons cet exemple en imposant un potentiel de -6 kV à l'électrode.

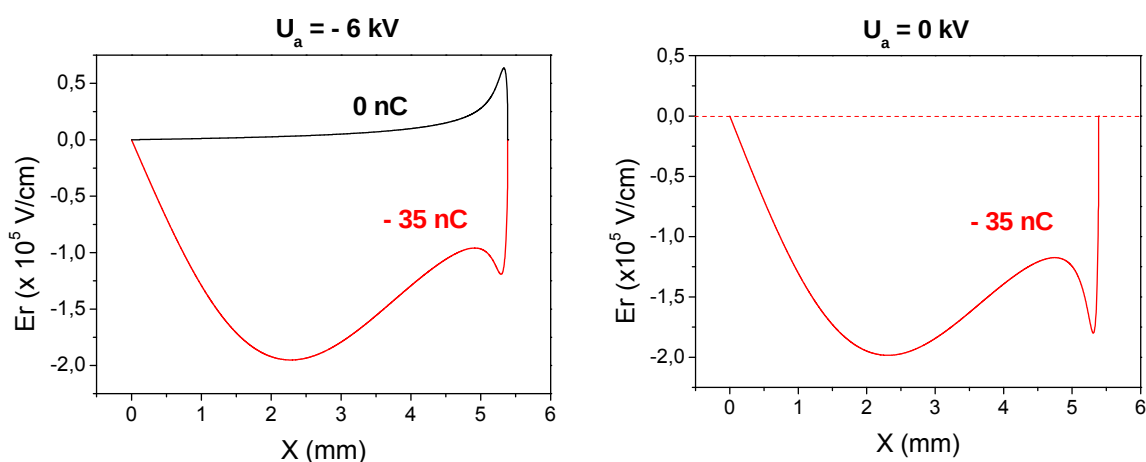


Figure 24: Composante radiale du champ électrique selon l'axe horizontal, pour un dépôt de charges nul (en noir) ou de -35 nC (en rouge). À gauche : $U_a = -6$ kV, à droite : $U_a = 0$ kV.

Sans le dépôt de charges, la composante radiale du champ montre que l'électrode est répulsive pour les électrons. Avec le dépôt, l'électrode devient attractive : la modification du champ rend les « décharges retour » possibles (Figure 24, à gauche). De même, une électrode à un potentiel nul devient attractive (figure de droite). L'effet mémoire du diélectrique permet donc d'amorcer le plasma avant l'inversion de polarité de l'électrode.

Il s'agit évidemment d'un exemple simplifié car nous ne nous soucions ni de l'aspect dynamique des streamers ni de la nature de la décharge (nous montrons par la suite que les décharges sont bien différentes selon la polarité). De plus nous nous plaçons dans le cas d'une décharge individuelle, alors qu'une alternance complète transfère plusieurs centaines de nanocoulombs. Nous avons arbitrairement considéré que le dépôt de charges est gaussien, ce qui est certainement erroné. Il

aurait été plus justifié d'essayer de reproduire une distribution de charges semblable à celle présentée par Zhu *et al.* Cet article montre de plus comment les charges des deux polarités peuvent coexister au cours de l'alternance. Notre objectif était cependant de trouver un exemple simple pouvant illustrer notre propos. Nous n'y avons pas consacré le temps nécessaire à une étude plus approfondie. Le rôle des charges adsorbées dans l'apparition des décharges retour a déjà été démontré expérimentalement, comme le montre l'expérience de Zhu *et al* [Zhu 96]. Nous voyons néanmoins qu'un raisonnement très simple permet de montrer que l'effet mémoire de la surface facilite l'amorçage du plasma de l'alternance suivante.

3.5. Comparaison entre alternances positives et négatives

Nous avons vu que l'alternance positive de notre DBD de surface est caractérisé par des pics de courant intenses. Chaque pic de courant est en fait le résultat du départ simultané de plusieurs filaments adjacents et similaires. Nous avons expliqué ceci par un stockage des électrons sur le diélectrique. Qu'en est-il de l'alternance négative ?

3.5.1 Signal de courant

Les intensités des pics de courant positifs varient de 40 mA à plus d'un ampère. Les pics de courant négatifs sont quant à eux bien plus faibles : leur intensité varie du mA jusqu'à quelques dizaines de milliampères seulement. En conséquence l'intervalle de temps séparant deux pics négatifs est bien plus, court, généralement de quelques microsecondes.

Cette différence d'amplitudes peut être expliquée par la configuration de la décharge. Lorsque la tension appliquée est positive, la décharge se produit via les effets collectifs grâce aux électrons adsorbés sur le diélectrique. Pendant l'alternance négative, il n'y a plus de surface de stockage et les premiers électrons sont issus de l'électrode métallique. Ainsi, un pic de courant négatif élémentaire se traduit par un seul site de décharge sur l'électrode (Figure 25).

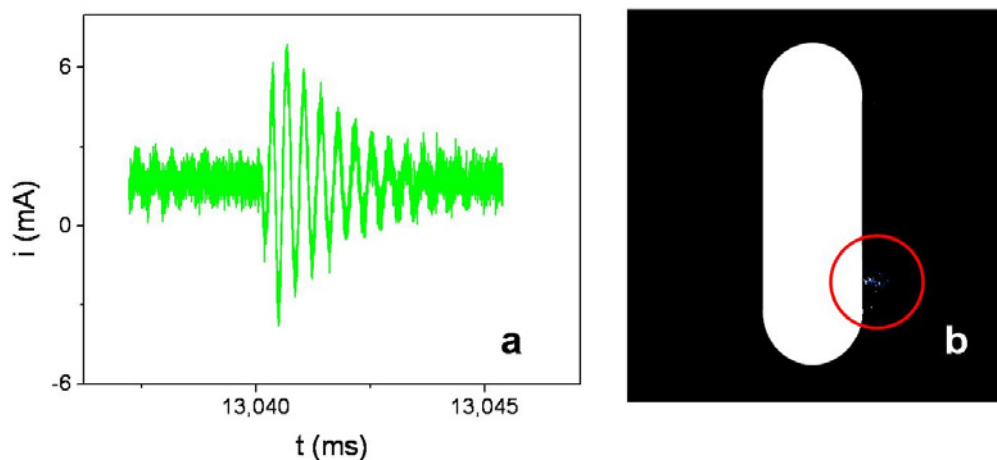


Figure 25: Pic de courant négatif d'environ 4 mA (a) et la photo du plasma correspondant (b). Porte iCCD : 5 μ s.

Le délai très court entre deux pics négatifs rend l'imagerie d'un seul pic assez difficile. La Figure 26 montre une image prise avec une porte de 50 μ s, à $t = 13,5$ ms, donc juste avant le maximum de tension négative.

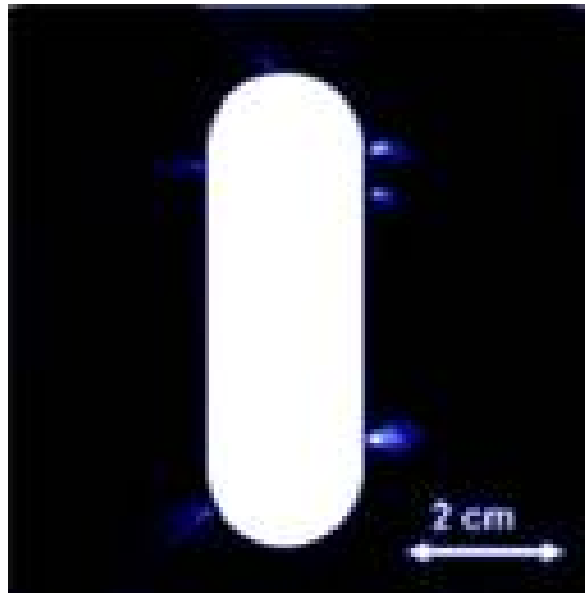


Figure 26: Image iCCD de la décharge pour $U_{\text{amax}}=10\text{kV}$ et $t = 13,5 \text{ ms}$. Porte : $50 \mu\text{s}$. La forme grise représente l'électrode métallique.

Une porte de $50 \mu\text{s}$ correspond à environ une dizaine de pics de courant, hors sur l'image nous ne pouvons voir que 6 sites de décharge. Chaque site consiste en un spot comportant un point lumineux sur l'électrode et une partie plus diffuse s'étalant comme un éventail. Les sites sont très séparés autour de l'électrode, et leurs emplacements ne semblent pas corrélés. De plus, certains spots sont plus lumineux ou même plus longs que d'autres. Cela suggère que plusieurs pics de courant pourraient passer par le même spot. Ceci pourrait bien être dû à des imperfections de l'électrode qui renforcent localement le champ.

Les Figure 25 et Figure 26 nous permettent de laisser définitivement de côté l'hypothèse selon laquelle les effets collectifs pourraient être dus à des électrons photo extraits de l'électrode métallique. En effet, si ce processus était valide, on aurait des déclenchements simultanés pendant l'alternance négative aussi. Mais nous voyons pour une électrode négative, un pic de courant correspond à un site individuel. Il est par contre possible que la photoextraction d'électrons intervienne dans les sites plus lumineux que nous voyons sur l'image **Figure 26**. Dans ce cas, de tels électrons pourraient très bien venir alimenter la décharge.

Ces premières images révèlent plusieurs caractéristiques qui différencient fondamentalement les pics négatifs des pics positifs :

- Un pic négatif = 1 site de décharge
- Les sites ne sont pas équivalents
- L'aspect des sites est sensible aux particularités de l'électrode (et donc du champ).

Regardons d'un peu plus près l'aspect des deux types de décharge.

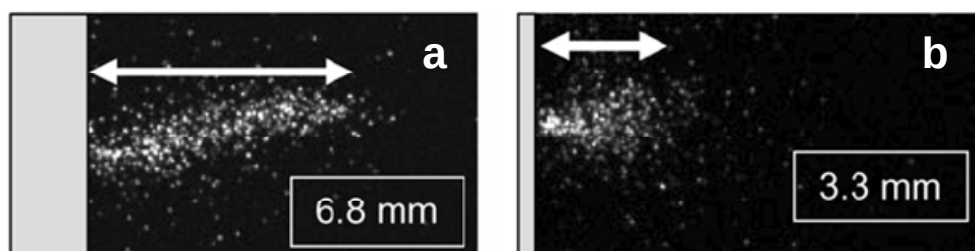


Figure 27: Photo d'un filament de l'alternance positive à $t = 5 \text{ ms}$ (a) et d'un spot de l'alternance négative à $t = 15 \text{ ms}$ (b). La forme grise représente le bord de l'électrode métallique.

Les deux photos sont prises au maximum de tension appliquée, donc le plasma a atteint son maximum d'extension. Le filament de l'alternance positive fait 6,8 mm de long pour moins d'un millimètre de large, tandis que le spot de l'alternance négative mesure 3,3 mm de long pour 2,5 mm de large. Par ailleurs on voit nettement le point lumineux sur le bord de l'électrode pour le spot. Par contre, la luminosité semble uniforme sur tout le filament. Pour compléter ces constatations, nous avons tracé le profil d'intensité lumineuse aux maxima de tensions appliquées des deux alternances. Le profil est tracé selon la direction perpendiculaire à l'électrode, $x = 0$ représentant le bord de l'électrode métallique. Le signal a été accumulé sur 10 acquisitions.

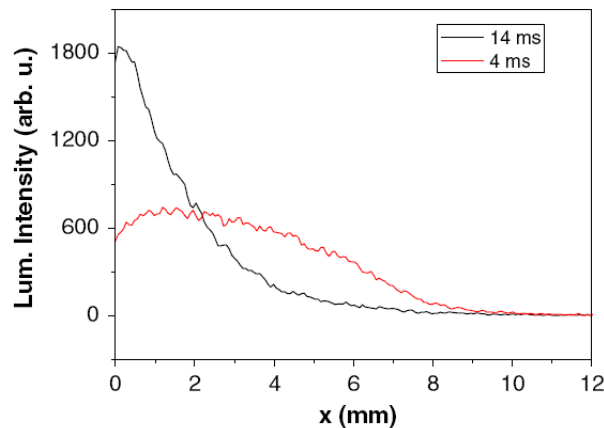


Figure 28 : Profil d'intensité lumineuse dans la direction horizontale depuis le bord de l'électrode ($x = 0$).
Paramètres iCCD : $t = 4$ et 14 ms, porte = 1 ms, 10 accumulations.

On voit que l'intensité lumineuse pour l'alternance négative est nettement supérieure au bord de l'électrode, comme nous l'avons remarqué sur la photoFigure 27 (b). Cela peut être lié au profil du champ électrique qui est très fort au voisinage de l'électrode et décroît ensuite rapidement. Les résultats obtenus en calculant le champ produit par une électrode ayant un rayon de courbure de $100 \mu\text{m}$ montrent que le champ est très intense au bord de l'électrode et est divisé de moitié sur une distance de l'ordre du rayon de courbure. D'un autre côté, l'intensité lumineuse de l'alternance positive est beaucoup plus lissée. L'intensité reste uniforme le long de l'axe horizontal, et décroît doucement à l'extrémité de la zone de décharge.

Le profil de l'intensité lumineuse rejoint les premières suppositions apportées par la photoFigure 26 : la décharge de l'alternance négative semble bien plus sensible aux particularités du champ électrique. La Figure 28 confirme une autre remarque importante : la décharge de l'alternance négative est bien plus courte que celle de l'alternance positive, contrairement à certains résultats de la littérature [Pietsch 02].

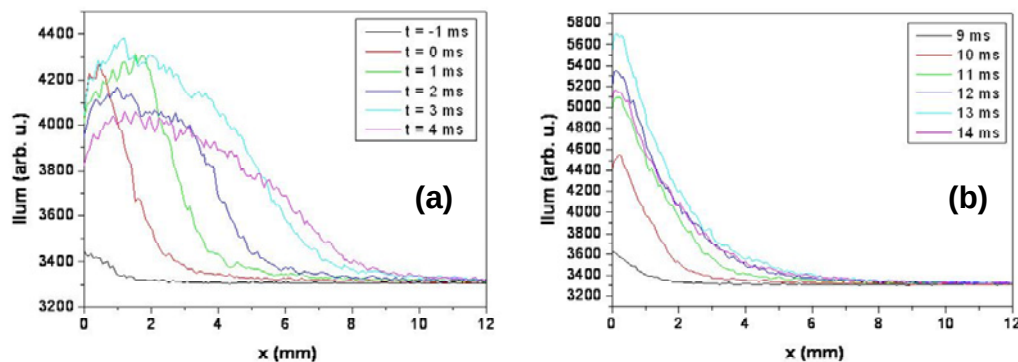


Figure 29: Evolution du profil d'intensité lumineuse au cours de l'alternance positive (a) et negative (b) suivant

l'axe horizontal, depuis le bord de l'électrode. $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$, iCCD : porte 1 ms, 10 accumulations.

La Figure 29 montre l'évolution des profils d'intensité lumineuse au cours de l'alternance positive (Figure 29 (a)) et négative (Figure 29 (b)). En positif, la zone de plasma s'expand pendant toute la demi-période. Pendant l'alternance négative, l'extension du plasma arrive à saturation en deux millisecondes. Cependant nous avons expliqué dans le paragraphe 3.4 que la longueur des filaments est liée au dépôt des charges sur le diélectrique pendant l'alternance négative précédente. La Figure 29 montre que la zone lumineuse du plasma de l'alternance négative est bien plus réduite que celle de l'alternance positive. Il nous faut donc trouver une explication pour que les électrons de l'alternance négative atteignent les 7 mm requis.

Une première hypothèse se fonde sur l'interaction entre les électrons produits par un spot et ceux qui ont été déposés par les spots précédents. Gibalov *et al* ont simulé la propagation des électrons d'une telle décharge sur une surface déjà chargée négativement [Gibalov 00]. Ils ont montré que les électrons adsorbés changent le profil du champ électrique au voisinage de la surface et influencent la trajectoire des électrons de la décharge suivante. Ces nouveaux électrons glissent au dessus de la zone pré-chargée puis dévient vers le diélectrique. Ainsi, le dépôt de charges croît étape par étape au cours de l'alternance négative.

Une autre proposition s'apparente aux mécanismes des décharges couronne. Le transport des charges négatives dans la zone non lumineuse de la décharge pourrait être assuré par les ions. Ces ions pourraient ensuite se neutraliser à la surface du diélectrique et donner ainsi un électron adsorbé.

3.6. Evolution temporelle de l'intensité lumineuse et du nombre de filaments

La Figure 30 montre le nombre de filaments pendant l'alternance positive en parallèle avec l'intensité lumineuse au cours de la période.

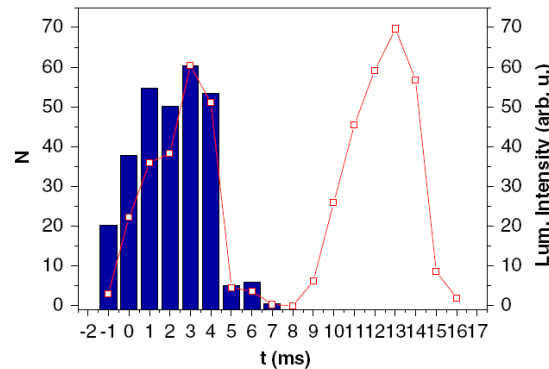


Figure 30: Profil d'intensité lumineuse pendant la période de tension appliqué (en rouge) et nombre de filaments pendant l'alternance positive (en bleu).

Nous pouvons voir qu'il n'y a pas de coïncidence entre l'intensité lumineuse et le nombre de filaments. En effet, la longueur des filaments augmente au cours de l'alternance positive. La source lumineuse est donc plus réduite au début de la demi-période qu'à la fin. L'augmentation de l'intensité lumineuse résulte donc de celle du nombre de filaments, mais aussi de leur longueur.

Les alternances négative et positive donnent des valeurs similaires d'intensité lumineuse. Les maxima sont atteints à 3 et 13 ms. Pour l'alternance positive, cela correspond au nombre et à l'extension maximum des filaments. Pour l'alternance négative, cela doit être lié à la fréquence des pics de courant. En effet, les pics négatifs sont bien moins intenses que les pics positifs. Mais leur fréquence d'apparition est 50 fois plus élevée. Nous n'avons pas fait d'étude détaillée sur le nombre de pics de courant négatifs au cours du temps, mais il est probable que leur nombre croît avec la tension.

3.7. Synthèse des résultats

Cette première étude a permis de mettre en évidence les propriétés des décharges issues des

alternances positive et négative d'une DBD de surface dans l'air.

L'étude des pics positifs a révélé plusieurs points importants :

- Un pic positif correspond à l'amorçage simultané de plusieurs filaments de plasma : cette étude a apporté la preuve de l'existence d'amorçages synchronisés dans la décharge.
- L'hypothèse des effets collectifs est un processus valide pour expliquer l'auto synchronisation de la décharge.
- Tous les filaments de plasma d'un même pic de courant sont similaires en intensité lumineuse et dimensions.
- Chaque filament transfère 1 nC.
- **La longueur des filaments dépend des tensions caractéristiques de la décharge (U_a , U_b).** Au travers de la tension de claquage U_b , elle dépend aussi des paramètres du système (quantité de charges transférées, épaisseur du diélectrique, gaz...).
- **L'intensité des pics de courant ne dépend que du nombre de filaments.**
- **Intensité de courant et longueur de filaments sont deux paramètres indépendants.**

La comparaison entre l'alternance positive et la négative permet de compléter la discussion des effets collectifs, et de donner des idées de bases pour une prochaine étude :

- Il n'y a pas de surface de stockage pour les électrons pour l'alternance négative, donc pas d'effets collectifs : un pic négatif correspond à un spot de plasma individuel.
- Les sites de décharge ne sont pas équivalents, ni en longueur, ni en intensité lumineuse
- Il semble possible que plusieurs pics négatifs puissent passer par le même site de l'électrode
- L'aspect de l'alternance négative semble plus sensible aux particularités du champ électrique.

4. AVANT DE CONTINUER ...

Cette première « carte d'identité » du plasma d'air met en lumière les deux principaux paramètres de la décharge que sont la charge par filament et la longueur des filaments. Elle a aussi permis d'identifier les difficultés liées aux mesures utilisées.

4.1. Mesure de la charge par filament

Nous avons notamment vu que la mesure de courant est problématique étant donné que les signaux sont fortement oscillants. Afin de s'en affranchir, nous allons dorénavant utiliser la tension aux bornes de la capacité de mesure et remplacer les mesures de pics de courant par des mesures de charges transférées. Ainsi, la méthode de mesure d'un pic de courant individuel sera conservé, mais en utilisant les incréments de tension aux bornes de la capacité de mesure à la place des pics de courant :

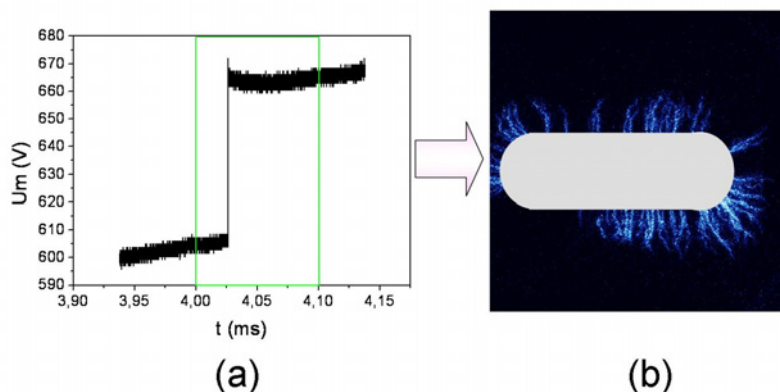


Figure 31: Incrément de tension aux bornes de la capacité de mesure (a) et image de la décharge correspondante (b). Le cadre vert sur l'image (a) représente les 100 μs d'ouverture de la caméra. $Q = 65 \text{ nC}$ pour 64 filaments.

Le nouveau paramètre sera donc la charge par filament et non le courant par filament. Lors de la première étude nous avons établi un courant de 40 mA par filament. La charge calculée à partir des pics de courant était alors de l'ordre de 0,6 à 1 nC par filament. Nous pouvons à présent directement établir cette charge élémentaire en traçant la charge transférée en fonction du nombre de filaments :

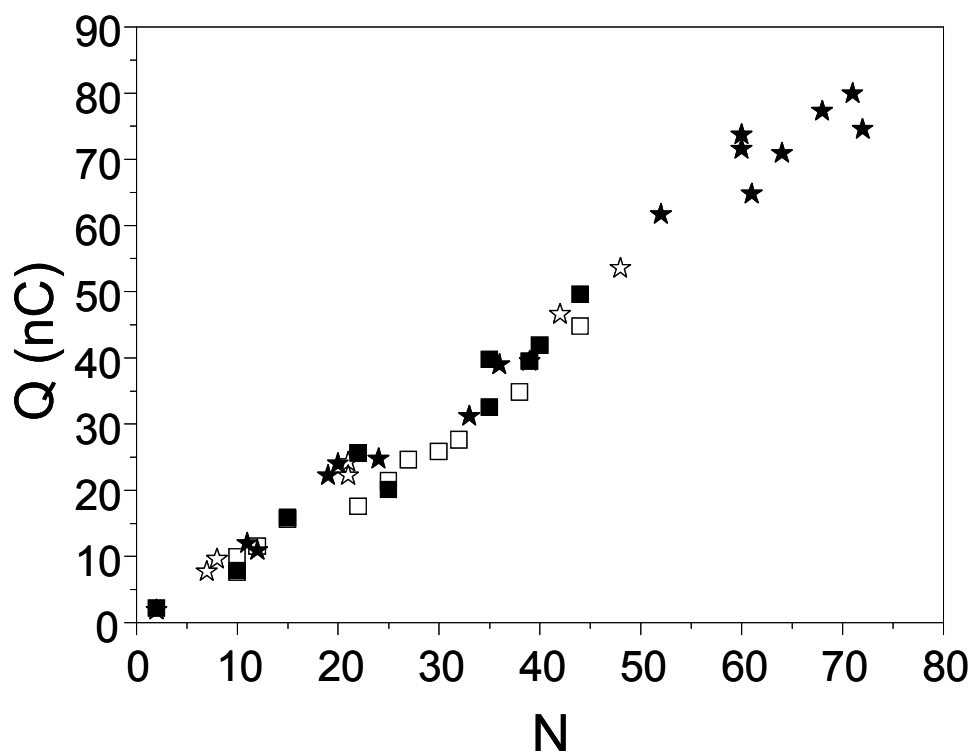


Figure 32: Charge transférée en fonction du nombre de filaments, mesurée en juin 2007 (symboles ouverts) et mars 2008 (symboles pleins). Etoiles : $U_{\text{amax}} = 14 \text{ kV}$; ronds : $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$.

La charge obtenue est de $1,08 \pm 0,02 \text{ nC}$ par filament. Notons que les mesures sont reproductibles car sur la Figure 32 sont superposés les résultats de juin 2007 et mars 2008.

4.2. Méthodologie pour les prochaines mesures

Les premiers résultats ont été obtenus en balayant toute l'alternance positive par pas de 500 μs , pour une valeur crête de la tension appliquée. Nous avons établi les points suivants :

- La charge par filament ne dépend pas de la tension appliquée.
- La longueur des filaments dépend de la tension appliquée.

Afin de faciliter les mesures suivantes et de pouvoir tester l'influence d'autres paramètres sur la décharge, nous avons mis en place la procédure suivante pour les acquisitions de type « pic de courant individuel » : Les images sont acquises à $t = 4 \text{ ms}$ la période, et on fait varier la tension crête.

Pour la mesure de longueurs, on conserve le même mode d'acquisition, qui consiste à détailler la période par 20 pas de 1 ms, en accumulant chaque image 10 fois.

Pour chaque mesure, la procédure est la même :

- La tension est fixée à $U_{\text{amax}} = 14 \text{ kV}$, pendant environ une heure.
- La tension est ensuite fixée à 10 kV , pendant 20 minutes.

Cette méthode a pour but d'obtenir un état de surface stationnaire. Les temps ont été établis en prenant comme traceur de stabilisation des extrema de courant. En effet, les extrema sont très sensibles aux changements de conditions (gaz, surface) et peuvent mettre plusieurs minutes à se stabiliser, voire plus d'une heure, surtout à faible tension appliquée.

En débutant par une tension de 14 kV , nous avons remarqué que les extrema sont stabilisés en quelques minutes seulement. Lorsque la tension est abaissée à 10 kV , ils atteignent directement un régime stable.

A chaque tension, des mesures de charge et de longueur sont effectuées.

4.3. Quelles conditions tester ?

Nous allons maintenant jouer sur les deux acteurs principaux d'une DBD : la nature du gaz et celle de la surface.

Dans un premier temps nous allons faire varier la teneur en oxygène du mélange gazeux. Puis nous allons changer l'épaisseur du diélectrique, ainsi que ses caractéristiques de surface. Dans chaque cas, la charge par filament est établie en comptant les filaments sur 25 images intégrées.

Enfin, nous étudierons les filaments produits par la décharge dans un gaz rare : l'Argon.

5. MELANGE N_2/O_2

Nous avons évoqué dans l'air la possibilité que les électrons soient transportés par des ions négatifs O_2^- . O_2 est une espèce électronégative, son rôle dans la propagation et l'aspect des streamers a été étudié dans la littérature [Pancheshnyi 01, Pancheshnyi 05b, Briels 08a, Briels 08b]. Afin d'étudier l'influence de la concentration en O_2 sur notre plasma de surface, nous avons procédé à des mesures intégrées sur quatre mélanges :

- N_2 pur (dans les conditions de pureté de la bouteille de gaz, soit moins de 3 ppm d'impuretés)
- 95 % N_2 + 5 % O_2 , appelé N_295 dans le texte
- Air
- O_2 pur

5.1. Caractéristiques électriques

5.1.1 Mesures de courant

Dorénavant, nous utiliserons l'incrément de tension aux bornes de la capacité de mesures à la place des pics de courant. Nous avons vu que dans l'air, le passage de courant peut être représenté par un pic de courant d'une durée de 40 ns ou bien par le saut de tension, de même durée, à la capacité de mesure. Voyons à présent l'influence de la teneur en O_2 sur cet incrément.

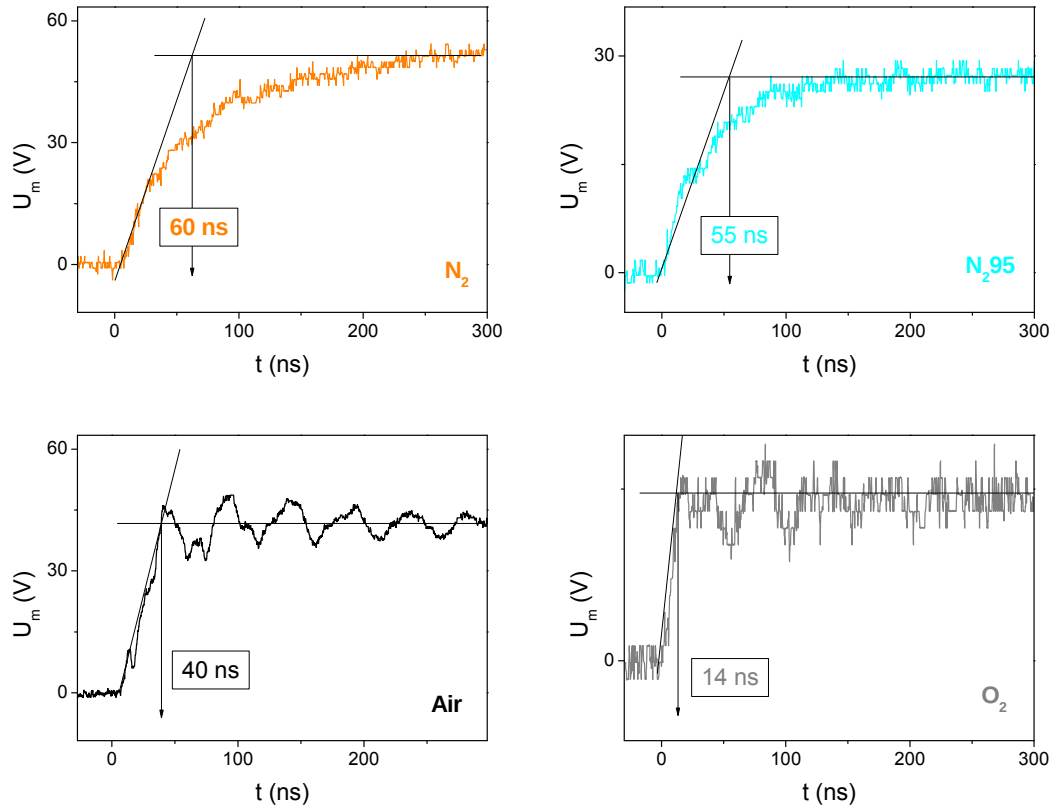


Figure 33: Incréments de tension aux bornes de la capacité de mesure pour les différents mélanges. La durée de l'incrément est marquée sur chaque graphe.

La Figure récapitule les signaux ainsi obtenus pour chaque mélange. Le passage de charges est caractérisé par une pente raide au début de l'incrément, suivi ou non d'une partie plus atténuée : Dans l'air ou O_2 , cette part est inexistante. Cette partie peut être attribuée au transit plus long des charges après l'établissement du canal conducteur entre l'électrode et le diélectrique. Elle apparaît dans $N_2 95$ et devient vraiment importante dans N_2 .

En parallèle, la durée du transfert de charges augmente : d'une durée très réduite de 14 ns dans O_2 pur, elle passe par 40 ns dans l'air, puis 55 ns dans $N_2 95$ jusqu'à 60 ns dans N_2 pur. Nous voyons dans ceci l'effet du fort coefficient d'attachement de O_2 , qui réduit drastiquement la survie des électrons dans l'oxygène pur.

5.1.2 Puissance électrique

La puissance électrique est elle aussi un bon traceur des effets des deux protagonistes : N_2 et O_2 .

La Figure 34 montre les puissances mesurées en fonction du pourcentage en dioxygène pour deux tensions appliquées : $U_{\text{amax}} = 10$ et 14 kV.

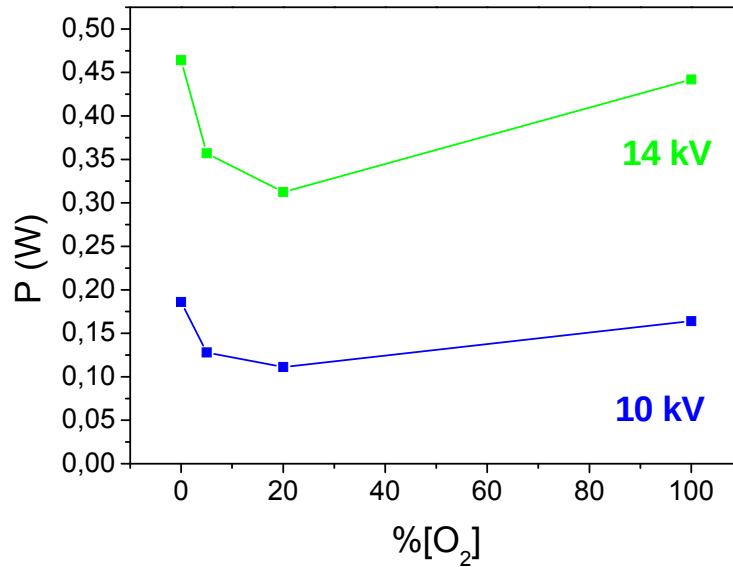


Figure 34: Puissance électrique mesurée en fonction du pourcentage de O₂ contenu dans les quatre mélanges, pour deux valeurs de U_{amax}.

Dans N₂ pur, la puissance est élevée puis décroît avec l'ajout d'oxygène. A 100% de dioxygène, la puissance est à nouveau plus élevée. Nous retrouvons ici un comportement similaire à celui présenté dans la thèse d'Olivier Guaitella [Guaitella Thèse].

N₂ est une espèce électropositive, son potentiel d'ionisation est de 15,58 eV. O₂ est électronégatif, il possède par contre un potentiel d'ionisation plus faible : 12,07 eV. Lorsqu'une fraction d'oxygène, même faible, est ajoutée à de l'azote, les pertes par attachement sur O₂ réduisent la puissance injectée. Mais si on continue à augmenter le pourcentage en O₂ contenu dans le gaz, c'est finalement son potentiel d'ionisation plus faible qui facilite l'amorçage et permet d'augmenter à nouveau la puissance injectée. On obtient ainsi une courbe en « cuvette » dont le minimum est atteint aux voisinages de l'air.

Gardons à l'esprit cette forme particulière de courbe car nous allons la retrouver au cours de l'étude de la longueur des filaments.

La tension de claquage, qui est dans ce cas précis la tension du premier allumage du plasma, semble par contre fortement influencée par l'attachement. Rappelons que cette tension, notée U₀, ne doit pas être confondue avec la tension U_b mentionnée au paragraphe 5.2.3.

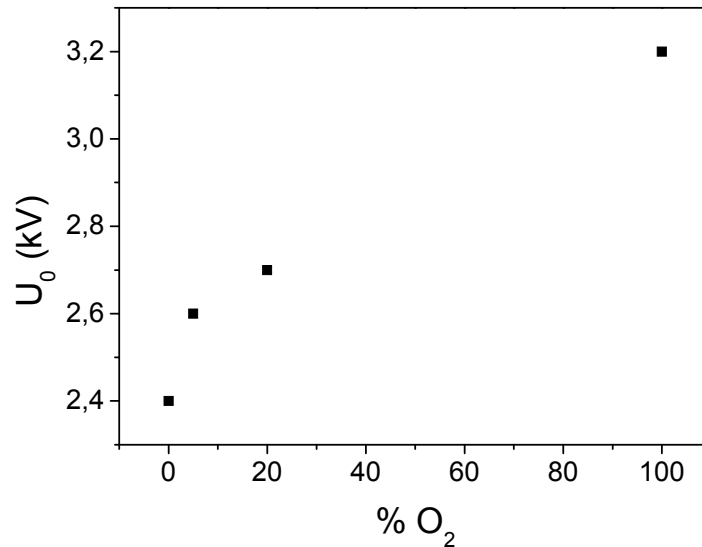


Figure 35: Tension du premier amorçage en fonction du pourcentage en O₂.

L'ajout de 5% d'oxygène entraîne une forte augmentation de U_0 par rapport à l'azote pur. Ensuite, la tension de claquage augmente régulièrement avec le pourcentage d'oxygène.

Cette courbe n'a pas la même forme que sa consœur en Figure 34, et pourtant les protagonistes initiaux sont les mêmes. Seulement, la Figure 34 met en jeu les espèces d'un plasma établi : N₂ et O₂ ne sont donc pas les seuls fournisseurs de charges, il faut aussi considérer les ions O₂⁺. Ces ions sont d'excellentes sources d'électrons par détachement [Pancheshnyi 05b]. Cela constitue donc une aide, en plus du potentiel d'ionisation plus faible de O₂. Par contre, la tension U_0 ne met en jeu que N₂ et O₂, car le gaz et la surface sont vierges de charges. Dans ce cas, il semblerait que ce soit les pertes par attachement qui l'emportent.

5.2. Mesures intégrées de l'alternance positive

Intéressons nous maintenant aux images des filaments. Nous avons procédé en utilisant la méthode décrite aux paragraphes 2.1 et 4. Les paramètres mis en évidence dans l'air : charge par filament et longueur sont étudiés. En plus de cela, les images montrent que la variation de la teneur en oxygène a de nombreux effets sur la morphologie du plasma.

5.2.1 Aspect de la décharge

Les images ci-dessous montrent des échantillons de filaments obtenus lors de mesures type « pic de courant individuel ». Les filaments de chaque image sont donc apparus au cours du même amorçage. Chaque image a été contrastée pour que les filaments soient bien visibles, il ne faut donc pas se baser sur ces photos pour comparer les intensités lumineuses. A l'exception de la Figure 36(e), l'échelle est la même ; on peut donc comparer la longueur des filaments.

Les formes grises représentent le bord de l'électrode métallique. Les figures de gauche ont été obtenues à $U_{\text{amax}} = 10$ kV, celles de droite à 14 kV. La flèche centrale indique le pourcentage en oxygène.

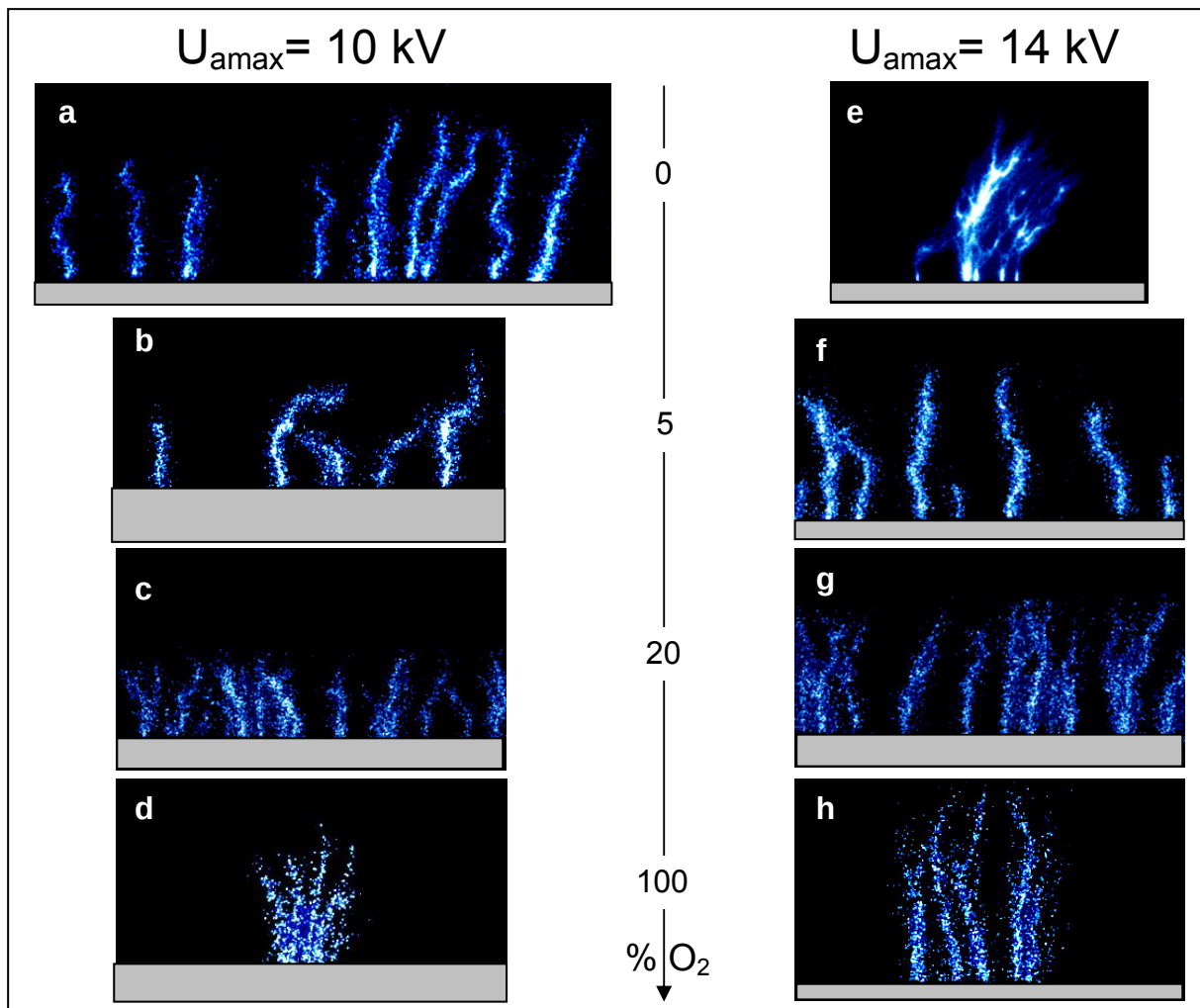


Figure 36: Images de filaments pour N_2 (a, e) ; N_295 (b, f) ; Air (c, g) et O_2 (d, h). Images (a) à (d) : $U_{amax} = 10$ kV ; images (e) à (h) : $U_{amax} = 14$ kV.

Ces premières images sont sources de nombreuses informations. Tout d'abord, la longueur des filaments varie selon le pourcentage. L'oxygène semble aussi avoir une forte influence sur l'interaction entre les filaments : aux forts pourcentages (air et O_2), les filaments sont très groupés et parallèles. Leurs longueurs sont régulières. Dans l'oxygène pur, les filaments semblent plus diffus. Cet aspect peut aussi être dû à des ramifications trop fines pour être résolues par la caméra. Aux faibles pourcentages (N_295 et N_2), les longueurs deviennent irrégulières, les filaments sont plus espacés.

Dans N_295 , on voit clairement que certains filaments sont très petits par rapport à leurs voisins. On a même l'impression que certains se « coupent la route » comme les filaments au centre de l'image Figure 36(b). Les canaux sont généralement plus tortueux, parfois carrément coudés (Figure 36b encore).

Nous savons par la littérature que les ions O_2^- jouent un rôle important dans l'amorçage des streamers, mais aussi dans leur branchement [Pancheshnyi 05b]. En effet, Pancheshnyi attribue dans son article les phénomènes de branchement des filaments de plasma à l'aspect discret de la présence électrons germes. Si nous considérons qu'au moins une part de ces électrons est portée par des ions O_2^- , alors une inhomogénéité de répartition de ces ions pourrait entraîner un branchement du canal, sinon au moins une déviation. Nous ne disposons cependant pas d'informations sur la répartition spatiale des ions O_2^- dans notre décharge. Tout ce que nous pouvons dire, c'est que la concentration en ions négatifs augmente quand on augmente la teneur en oxygène dans le mélange initial.

En ce qui concerne l'écart inter filaments, on peut de plus argumenter sur le champ électrique. Le potentiel d'ionisation est plus élevé pour N_2 que pour O_2 . En effet, la variation de $[O_2]$ influe sur le champ électrique dans la tête du streamer. L'ajout de 1% de O_2 dans de l'azote pur entraîne une

diminution de 40 % de l'intensité du champ dans la tête [Pancheshnyi 01]. Ainsi, le champ de la tête est plus intense quand on diminue la teneur en oxygène. Comme le champ est plus fort, la zone de répulsion autour du filament est plus grande et les filaments voisins doivent amorcer plus loin. Dans O_2 pur, les filaments sont donc très groupés. Ils le sont encore dans l'air, mais s'écartent dans N_2 95 et N_2 pur.

La répulsion, ou inversement la jonction de streamers voisins est encore mal connue. Une étude menée par Luque *et al* a établi quelques critères, en faisant varier la pression du gaz et la teneur en oxygène [Luque 08]. Pour que deux streamers puissent fusionner, il faut que la longueur d'absorption de photoionisation soit au moins équivalente à la distance inter filaments. Ainsi, les électrons secondaires peuvent être générés efficacement dans la jonction entre les deux streamers. Mais pour que la photoionisation soit efficace, elle doit se produire dans une région où le champ est assez élevé. Ainsi, une deuxième condition est que la distance entre les deux têtes ne doit pas excéder le rayon d'un streamer.

Enfin, la Figure 36(e) montre que dans l'azote on assiste à une transition entre deux formes de plasma : à 10 kV le plasma est filamentaire (Figure 36a), alors qu'à 14 kV nous pouvons voir la formation de canaux plus épais et très ramifiés, ce qui donne un aspect diffus à la zone de décharge. Ceci n'est observé que dans le cas de N_2 pur, c'est pourquoi nous le traiterons dans un paragraphe à part (5.4). Pour les mesures de charge par filament et longueur, nous n'avons utilisé que les données obtenues à 10 kV.

5.2.2 Charge par filament

Malgré les différences constatées à la Figure 36, il est toujours possible de compter les filaments sur les images. Nous pouvons ainsi tracer la quantité de charges transférée en fonction du nombre de filaments :

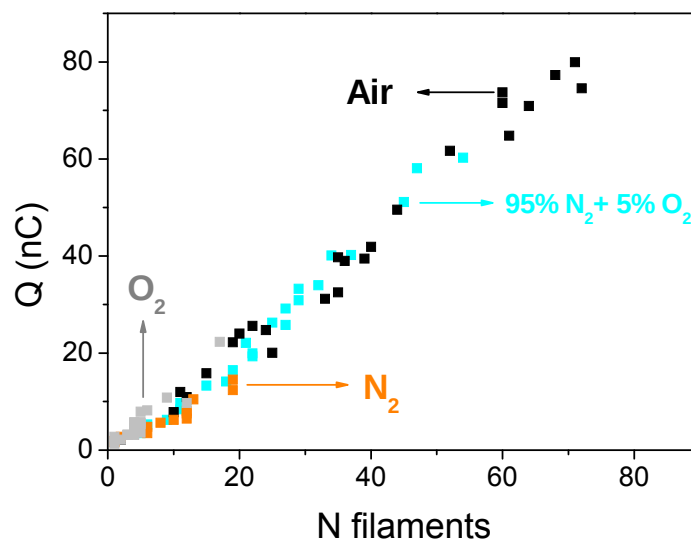


Figure 37: Charge transférée en fonction du nombre de filaments pour les quatre mélanges.

Il n'y a pas de différence significative entre les mélanges : les points suivent bien la même courbe. Les mesures dans l'air ont donné une charge par filament de $1,08 \pm 0,02$ nC. Cette charge est identique dans N_2 95 : $1,05 \pm 0,04$ nC/filament. Les mesures dans O_2 donnent $1,14 \pm 0,5$ nC/filament. Dans N_2 , la charge est de $0,7 \pm 0,05$ nC/filament.

Nous voyons par contre que pour un même nombre d'échantillons, les points dans l'air et N_2 95 couvrent une large gamme de charges tandis que O_2 et N_2 sont majoritairement cantonnés dans la zone inférieure à 20 nC. Cela peut d'ailleurs expliquer la différence entre les charges par filament

mesurées, car on prend la pente d'une courbe moins étendue.

Cette remarque est importante car elle signifie que dans O_2 et N_2 , le nombre de filaments pouvant être déclenchés par amorçage est bien plus faible que dans les mélanges. Ce nombre ne dépasse pas la vingtaine alors qu'il peut atteindre 80 dans l'air. Dans la majorité des cas, les mesures se situent même entre 1 et 5 filaments. Pour expliquer cela, nous pouvons reprendre le processus des effets collectifs développés dans la thèse d'Olivier Guaitella [Guaitella Thèse]. Ce mécanisme permet de déclencher le passage au streamer de plusieurs avalanches électroniques. Le nombre de filaments sera donc d'autant plus élevé que le nombre d'avalanches sera grand. Si l'on se trouve dans des conditions où l'amorçage est difficile, le temps de latence entre l'initiation d'une avalanche et le moment où elle est proche du passage au streamer sera long. Ainsi, le nombre de sites pouvant être déclenchés sera plus élevé. Mais si les conditions de claquage sont favorisées, comme dans l'azote (faible attachement) ou l'oxygène pur (faible potentiel d'ionisation), ce temps de latence est réduit. Donc le nombre de sites à déclencher aussi. Il n'est d'ailleurs pas rare dans ces gaz d'observer le départ de filaments individuels. Tous ces cas n'ont pas été enregistrés car nous cherchions à balayer la zone la plus grande possible dans le graphe Figure 37.

5.2.3 Longueur des filaments

a. Mesures moyennées

Nous présentons ici les résultats obtenus grâce aux mesures moyennées décrites en 2.2. Nous avons directement exprimé l'extension de la zone de plasma en fonction du paramètre $U_a(t)-U_b$ (Figure 38a). La Figure 38 (b) montre les valeurs de U_b obtenues grâce aux images.

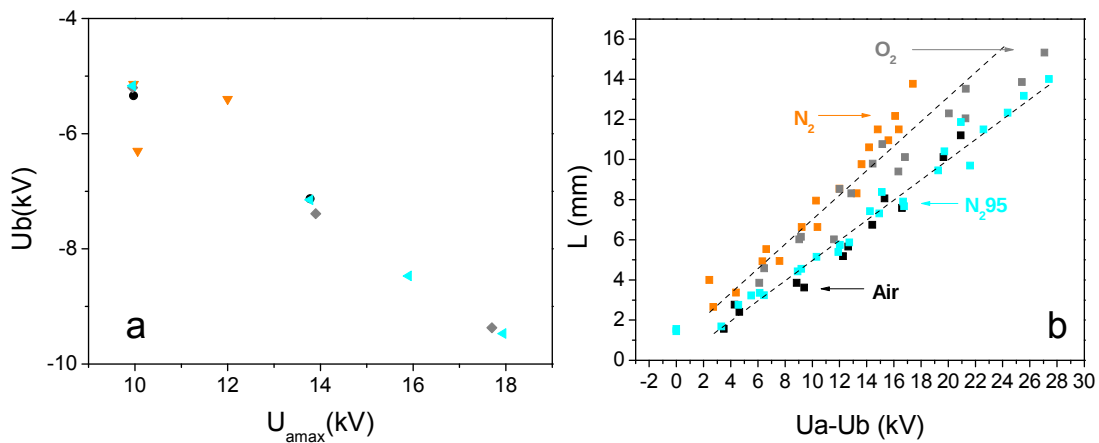


Figure 38: Tension de claquage U_b (a) et Longueur de la zone de plasma en fonction de la différence entre tension appliquée et tension de claquage (b). N_2 : orange, $N_2 95$: cyan, Air : noir et O_2 : gris.

Cette fois, on ne peut faire suivre une courbe unique à toutes les conditions. $N_2 95$ et air semblent suivre la même courbe, mais ils sont séparés de N_2 et O_2 . Pour passer d'un gaz à l'autre, le paramètre $U_a(t)-U_b$ n'est donc pas suffisant. Nous avons vu que la puissance électrique peut être très différente selon le type de mélange utilisé. Traçons donc la longueur de la zone de plasma en fonction du pourcentage en O_2 dans le mélange :

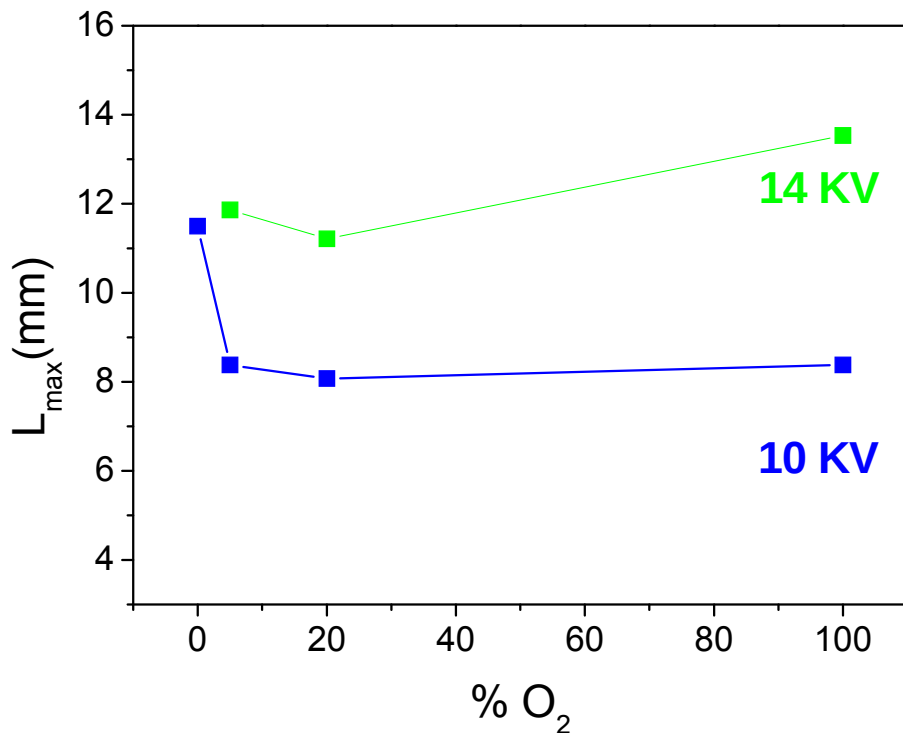


Figure 39: Longueur maximale de la zone de plasma pour $U_{\text{amax}}=10$ kV (en bleu) et 14 kV (en vert) en fonction du pourcentage en O_2 .

Pour 14 kV dans N_2 nous n'avons pas donné de valeur, nous verrons par la suite que c'est un cas plus difficile à exploiter.

Nous retrouvons la forme en cuvette obtenue pour la puissance électrique. La longueur du plasma est donc liée à la puissance, soit à la quantité totale de charges transférées.

Pour passer plus de puissance, il y a deux possibilités : soit on passe plus de charges par filament, soit on amorce plus de filaments. Or nous savons que la charge par filament reste constante. Il faut donc amorcer plus de filaments. Seulement le nombre de filament est limité par le périmètre de l'électrode. Donc pour amorcer plus de filaments, une seule solution : amorcer des filaments plus longs.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux présentés par Kashiwagi *et al*, dans une configuration « pointe sur plan ». Il s'agit d'une décharge pulsée où chaque nouveau pulse est appliqué sur une surface propre. Les longueurs des filaments ainsi obtenus ont été mesurées dans l'air, humide ou non, l'azote pur et l'oxygène pur. Toutes les longueurs sont identiques mises à part celles de l'oxygène qui sont plus faibles. L'explication est basée sur le fait que la longueur d'absorption de la photoionisation est plus faible dans O_2 pur, et que l'attachement sur O_2 gêne à l'amorçage. La comparaison avec ces résultats confirme que les charges adsorbées aident à l'extension des filaments, en fournissant des électrons facilement accessibles.

b. Régularité des longueurs

Les résultats présentés en a proviennent des mesures moyennées sur 10 périodes, et représentent l'extension maximale de la zone de plasma. Or les images de la Figure 36 montrent bien que tous les filaments n'ont pas la même longueur. Afin de rendre compte de cette irrégularité, nous avons tracé la distribution de la longueur atteinte par les filaments pour chaque mélange :

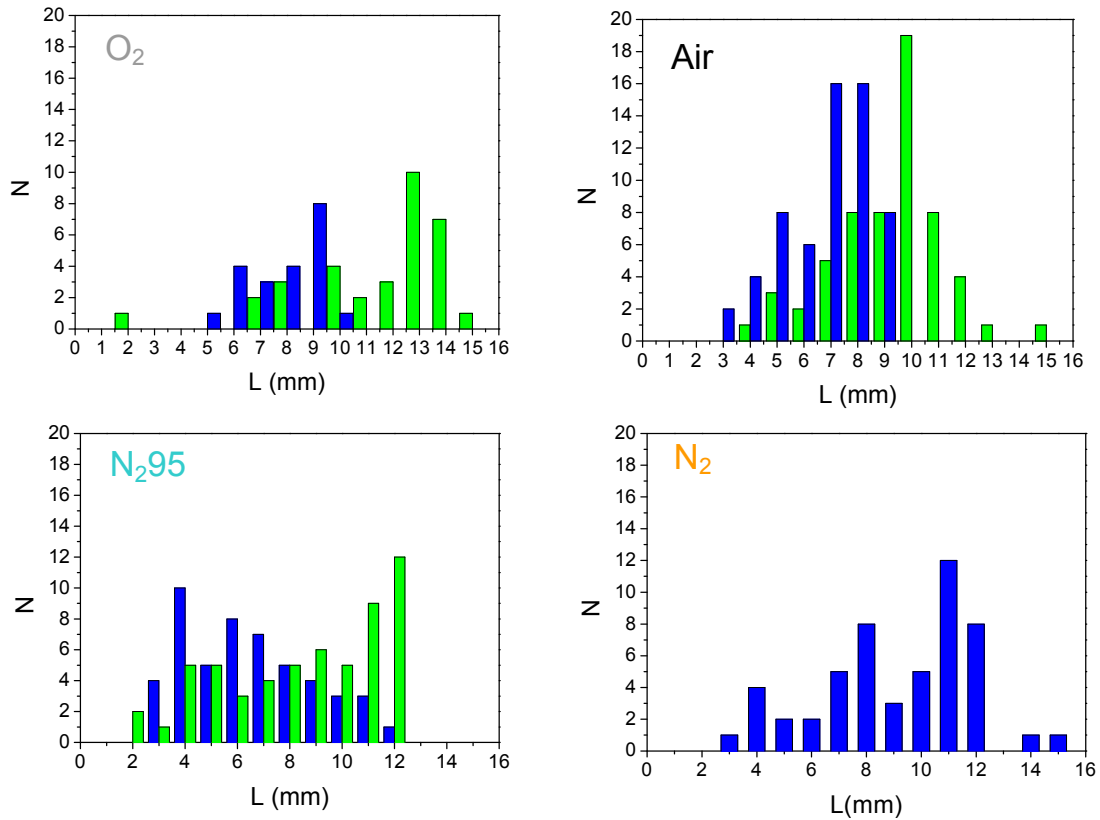


Figure 40: Distribution de la longueur des filaments pour chaque mélange. En vert : $U_{amax} = 14$ kV, en bleu : $U_{amax} = 10$ kV.

Dans ce cas, et pour correspondre aux mesures moyennées, la longueur n'est pas la longueur réelle d'un filament mais la distance qu'il atteint par rapport à l'électrode métallique.

Dans l'air et O₂, les distributions sont très piquées et le maximum de présence correspond à la longueur maximale mesurée au paragraphe précédent.

Dans N₂95, le maximum ne se détache pas de la distribution. A 10 kV, il est atteint pour 4 mm, alors que la valeur moyennée correspondante est de 7.4 mm. A 14 kV par contre, le maximum coïncide avec la valeur moyennée, à ~12 mm. Mais l'étalement des deux distributions nous montre que la longueur des filaments n'est pas du tout régulière.

Dans N₂, cet effet se résorbe. La distribution est moins piquée que dans l'air et O₂, mais le maximum ne correspond pas à la valeur moyenne mesurée : 11 mm au lieu de ~9 mm.

5.2.4 Luminosité

Lors des acquisitions, il est apparu que la décharge semble plus lumineuse quand on diminue la teneur en oxygène. Le paramètre adéquat pour en rendre compte n'a pas été facile à trouver car nous avons vu que les filaments ne sont pas équivalents en longueur, et pas forcément rectilignes non plus. On ne pouvait donc pas tracer simplement la luminosité en fonction du nombre de filaments : un filament plus long aura forcément un signal lumineux total plus élevé. Nous avons donc choisi de diviser l'intensité lumineuse par la longueur réelle des filaments. On obtient alors la figure suivante :

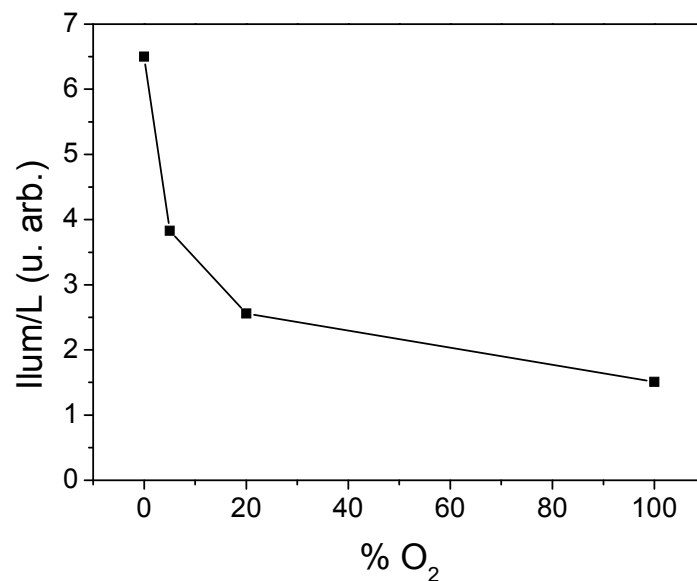


Figure 41: Intensité lumineuse par millimètre de filament en fonction du pourcentage en O₂ contenu dans le mélange.

Où Illum/L est une intensité lumineuse par millimètre de filament. Ce paramètre tient donc compte de l'irrégularité des longueurs et des diverses déformations que peuvent décrire les filaments dans N₂95.

L'intensité lumineuse ainsi obtenue décroît avec le pourcentage en O₂. N'oublions pas que l'objectif utilisé coupe une bonne partie du rayonnement UV (le spectre de transmission s'étale de 360 à 1200 nm, voir chapitre II). On peut cependant proposer quelques possibilités :

- Le champ est plus fort quand on diminue le pourcentage en O₂ [Pancheshnyi 01]. Ceci serait en accord avec l'augmentation de l'espace inter filament.
- La majorité de l'émission lumineuse d'un plasma N₂/O₂ provient des molécules d'azote. Si on diminue le pourcentage d'azote, l'intensité lumineuse diminue.
- Ce rayonnement est majoritairement absorbé par l'oxygène, donc augmenter le pourcentage d'oxygène diminue l'intensité lumineuse recueillie.

5.3. Alternance négative

Les mesures intégrées de l'alternance positive nous ont montré que la variation de dioxygène a un impact très fort sur l'aspect des filaments. Nous allons voir qu'il en est de même pour l'alternance négative.

Pour l'alternance négative nous utilisons les images obtenues à $t = 14$ ms et moyennées sur 10 périodes. Comme pour la Figure 36, nous avons dilaté une zone de la décharge, toujours la même : on obtient ainsi les images de la Figure 42.

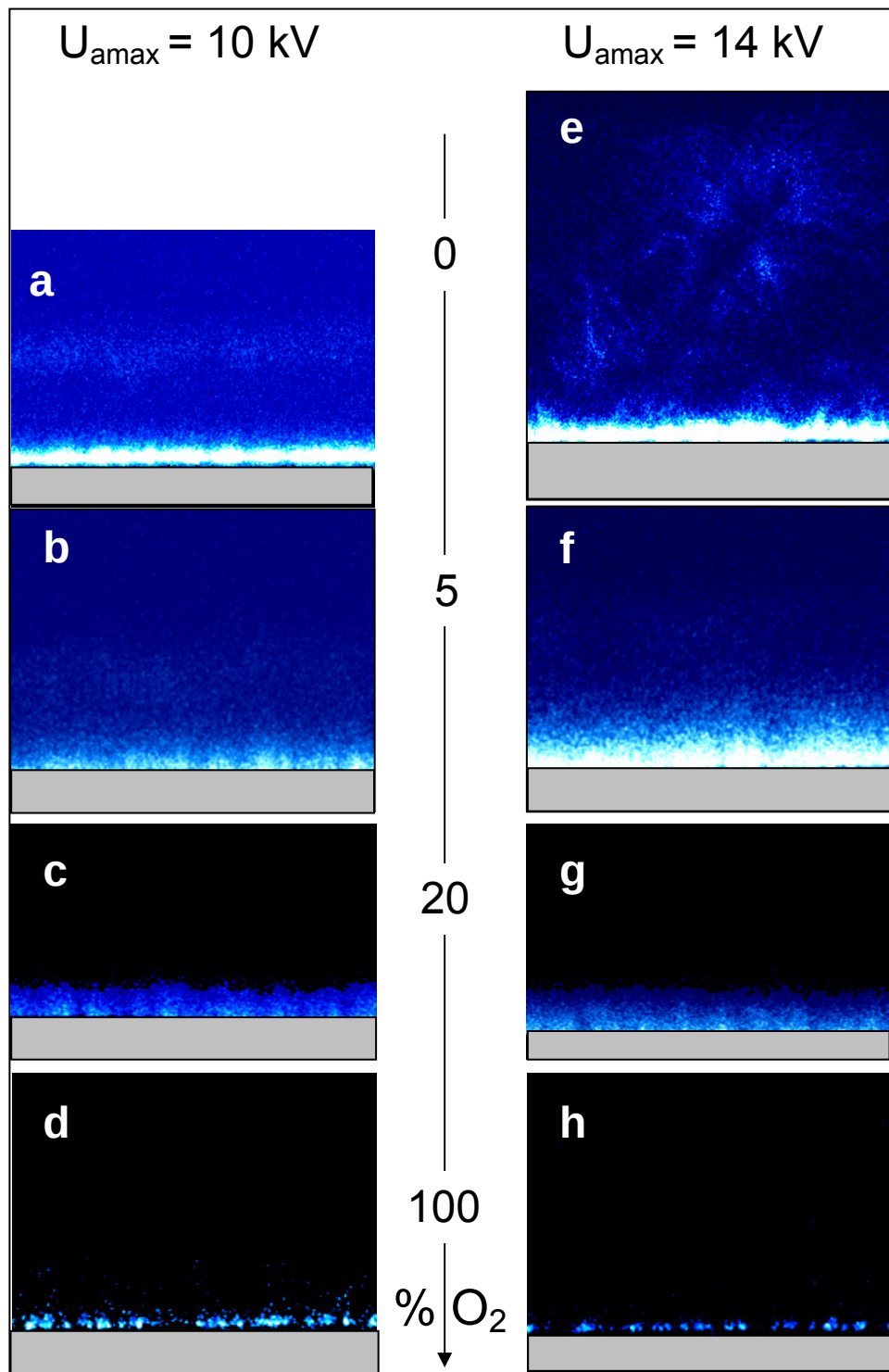


Figure 42: Images de l'alternance négative à $t = 14$ ms, pour les différents mélanges. (a, e) : N_2 ; (b, f) : $N_2 95$, (c, g) : Air, (d, h) : O_2 . De (a) à (d) : $U_{amax} = 10$ kV, de e à h : $U_{amax} = 14$ kV.

Porte caméra : 1 ms, 10 accumulations.

Une fois encore, nous devons préciser que le contraste a été ajusté pour chaque image, de façon à voir tous les éléments intéressants. Certaines zones sont donc artificiellement saturées, mais cela ne rend pas compte de la réalité.

Les images dans O_2 pur montrent des points lumineux sur le bord de l'électrode. Les points ne forment pas une bande continue comme on peut le voir dans l'air (Figure 42 (c) et (g)). Il semblerait

qu'il y ait des sites d'amorçage préférentiels sur l'électrode et que d'autres n'amorcent jamais.

Dans l'air, nous retrouvons le comportement décrit précédemment, à savoir que le plasma consiste en une multitude de zones diffuses dont la longueur ne croît quasiment pas avec la tension : on le voit encore en comparant les images Figure 42 (c) et (g).

Dans N₂95, le plasma est très semblable. En poussant le contraste de l'image au maximum, on devine une zone diffuse très peu lumineuse qui semble s'étaler plus loin avec la tension (Figure 42 (b) et (f)).

Dans N₂, le lecteur averti verra, en plissant les yeux de manière adéquate, une bande lumineuse parallèle à l'électrode et séparée par une zone où il n'y a pas d'émission lumineuse (Figure 42 (a)). Si l'on monte la tension à 14 kV, cette zone prend une forme très ramifiée.

La Figure 43 montre une image enregistrée pendant l'alternance négative avec une porte réduite (20 μ s), à $t = 14$ ms et $U_{\text{amax}} = 10$ kV dans N₂. La porte utilisée correspond à environ 3 pics de courant :

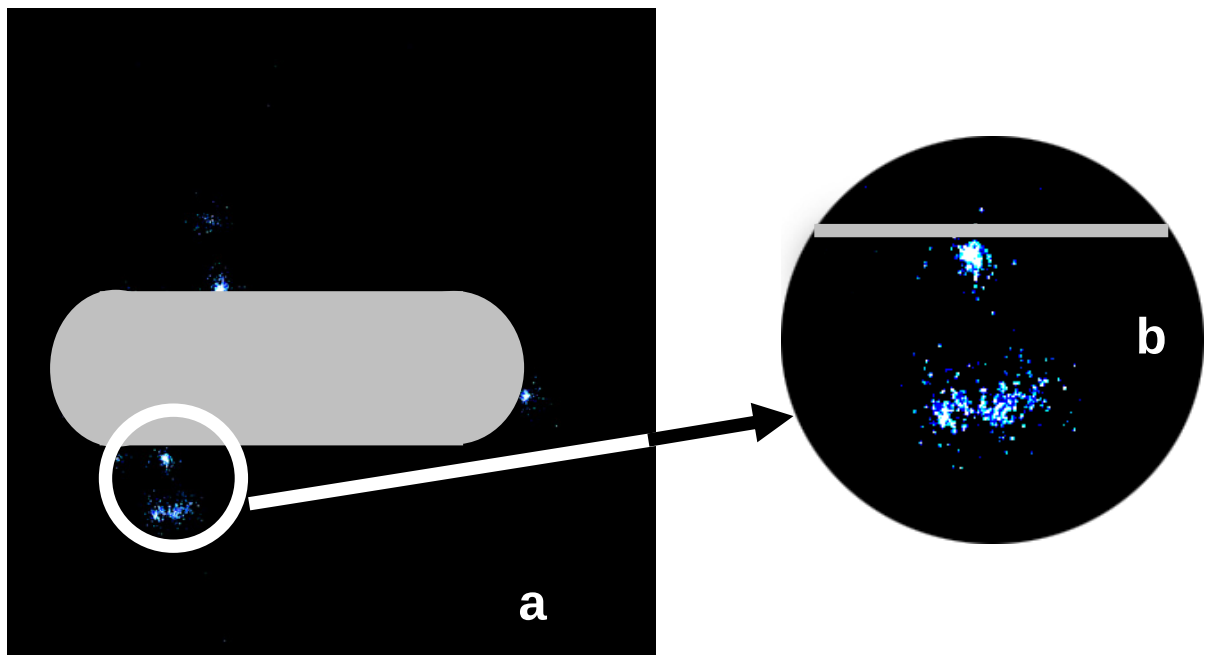


Figure 43: Image de la décharge à $t = 12$ ms, porte de 20 μ s (a) et agrandissement (b).

Ainsi l'alternance négative est constituée des points diffus à l'électrode que nous connaissions déjà, avec en plus un halo lumineux à la surface. La distance entre ce halo et l'électrode croît avec la tension appliquée. C'est un point important car jusqu'ici nous n'avions pas noté d'effet de la tension sur l'extension de la partie négative.

Pour décrire ce phénomène, nous allons nous concentrer sur les images obtenues dans l'azote pur car ce sont les seules où on voit vraiment quelque chose. Le cas de l'azote va de plus nous montrer l'importance du vécu de la surface par rapport à l'aspect des filaments.

5.4. Importance de l'historique de la décharge : le cas de N₂ pur

Lors des mesures dans N₂ pur, nous avons commencé par regarder comment la décharge évolue pour différentes tensions appliquées. Nous avons donc fait varier la tension de 10 à 14 kV assez rapidement, pour avoir un premier aperçu du plasma. La Figure 44 montre les premières images que nous avons obtenues, pour les deux alternances. Pour l'alternance négative nous avons choisi les images à 12 ms car ce sont celles où la bande sur le diélectrique est la plus visible :

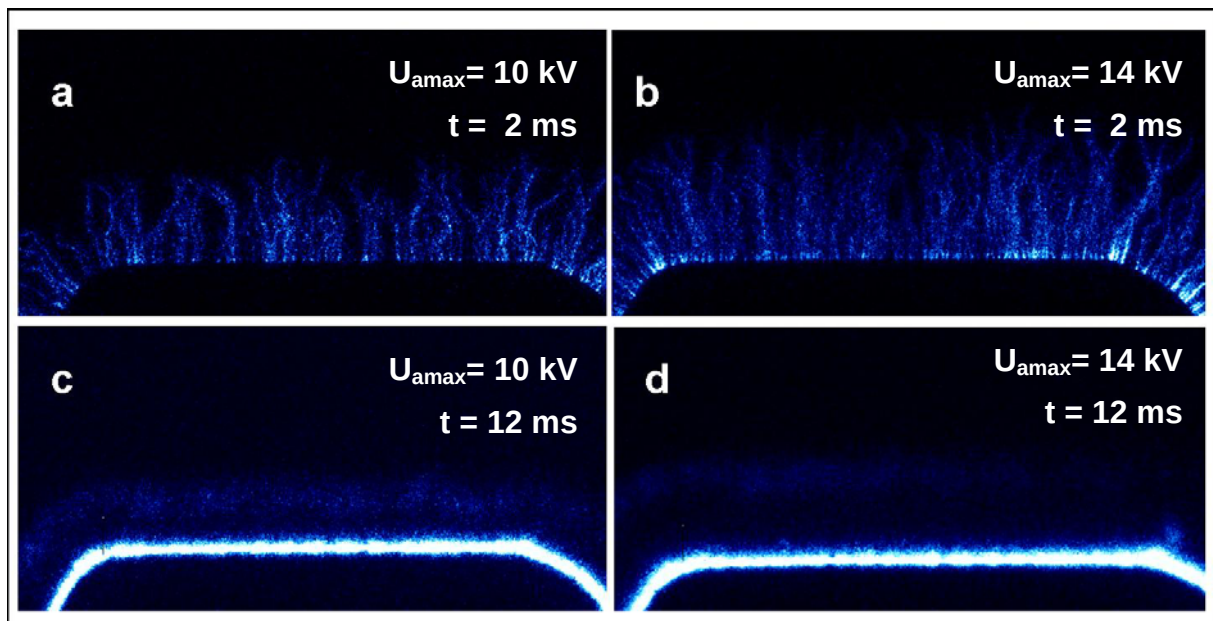


Figure 44: Images de l'alternance positive pour $U_{amax} = 10$ kV (a) et 14 kV (b) ; caméra : porte 1 ms, $t = 4$ ms, 1 accumulation. Images de l'alternance négative pour $U_{amax} = 10$ kV (c) et 14 kV (d) ; caméra : porte 1 ms, 10 accumulations, $t = 12$ ms.

Le plasma a un aspect filamentaire bien régulier, et on voit la bande lumineuse dont nous parlions quelques lignes plus haut s'étaler sur le diélectrique. Ces images rappellent énormément les photos obtenues par dust figure [Murooka 73, Murooka 01, Kozlov 03].

Le plasma a été rallumé une heure plus tard. Au bout d'une demi-heure à 14 kV, les filaments avaient pris un tout autre aspect :

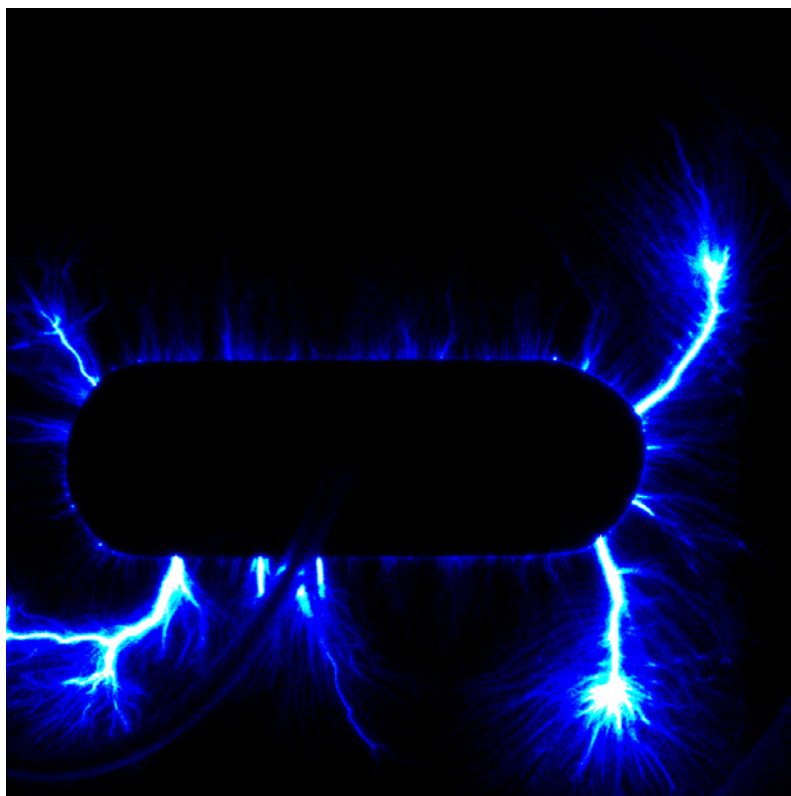


Figure 45: Image de l'alternance positive dans N_2 pur. $U_{amax} = 14$ kV, caméra : porte 5 ms, ouverte à $t = 0$.

Aux filaments obtenus habituellement se superposent des canaux épais, très lumineux et très arborescents. La décharge couvre alors quasiment toute la plaque de diélectrique (10 cm de

diamètre !). Si l'on regarde l'alternance négative, nous voyons que la bande lumineuse s'est transformée en une « empreinte » qui ressemble fort aux gros filaments de la Figure 45.

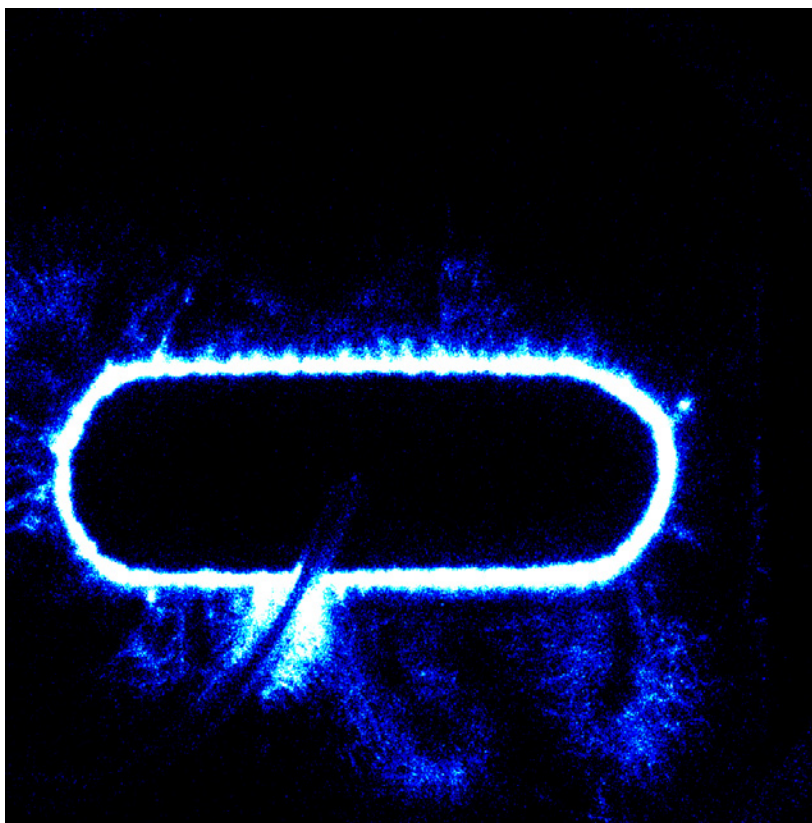


Figure 46: Image de l'alternance négative dans N_2 pur. $U_{amax} = 14$ kV, caméra : porte 5 ms, ouverte à $t = 10$ ms.

La forme de la zone lumineuse qui se déploie pendant l'alternance négative dépend donc de la forme du plasma qui l'a précédée.

Comment interpréter l'apparition et la morphologie de cette extrémité lumineuse ? Lors de l'étude de l'alternance négative dans l'air, nous avons expliqué que les électrons transitaient au dessus de la surface pour ensuite plonger vers le diélectrique [Gibalov 00]. La trajectoire des électrons est alors fortement influencée par le dépôt qui les a précédés. Il semble que lors de cette plongée les électrons regagnent assez d'énergie pour exciter des espèces sur leur trajet : la décharge est à nouveau lumineuse. Lorsque l'alternance positive est constituée de filaments régulièrement répartis, la zone lumineuse consiste en une bande régulière, parallèle à l'électrode. Lors de l'apparition de gros filaments, les décharges de l'alternance négative qui suit peuvent être influencées par le dépôt de charge laissé sur leur passage : elles vont donc suivre cette empreinte et reproduire la forme des filaments. Notons qu'on voit l'empreinte des ramifications uniquement : c'est donc là que s'est fait le dépôt de charges.

Pourquoi cette particularité de l'alternance négative disparaît en ajoutant de l'oxygène ? On peut proposer l'explication suivante : Lorsque l'on ajoute de l'oxygène dans le mélange, les électrons sont attachés sur O_2 et transitent vers la surface sans émission lumineuse. De plus, nous savons que l'oxygène « opacifie » le milieu : en diminuer la quantité peut permettre de révéler cette partie de la décharge.

Et finalement, comment expliquer la transformation du plasma au cours de l'expérience ? Pour les premiers allumages, même si on a pris soin de laisser un flux d'azote longtemps avant, il reste sûrement des molécules d'oxygène en surface. Ces molécules vont « brider » la décharge, et empêcher l'apparition des gros filaments. Au fur et à mesure que le plasma opère, ces molécules sont évacuées, et le plasma change d'aspect.

A 10 kV, le plasma reste stable, et nous n'avons pas remarqué de différence entre le premier essai

et les mesures qui ont eu lieu deux heures plus tard. Le plasma est resté allumé pendant une heure à 10 kV, sans modification. De plus, les longueurs moyennes mesurées dans les deux cas sont identiques. Il y a donc un autre critère à remplir pour que ces filaments ramifiés apparaissent.

L'azote pur constitue un gaz intéressant pour l'étude de l'effet mémoire de la surface, grâce à la morphologie particulière de l'alternance négative. Il faudrait monter une expérience utilisant deux caméras iCCD pour visualiser deux alternances consécutives. Cela permettrait de confirmer la correspondance entre les filaments positifs et les « empreintes » de l'alternance négative.

6. INFLUENCE DE LA SURFACE

Dans ce paragraphe et le suivant, nous regroupons des tests appartenant à un contexte plus applicatif. Il s'agit d'établir une description du plasma utilisé lors des mesures chimiques du chapitre V. Deux protagonistes importants interviennent sur ce plasma : le TiO_2 , et surtout son support ; et notre molécule test : C_2H_2 .

Nous allons d'abord nous intéresser au TiO_2 ; l'influence du C_2H_2 sera présentée au paragraphe 9. L'introduction de TiO_2 dans le plasma nécessite un support. Nous avons ainsi trois types de matériaux :

- Un dépôt de 300 à 400 nm d'épaisseur, comprenant de la silice liant des agrégats de 50 nm de TiO_2 . Ce dépôt est appelé « dépôt de TiO_2 », ou « TiO_2 » dans le texte.
- Un dépôt de silice seule, qui sera appelé « dépôt de SiO_2 », ou « SiO_2 ».
- Des fibres de silice supportant des nanoclusters de TiO_2 ; on les appellera simplement « fibres », ou « TiO_2 fibres ».

Les dépôts ont été réalisés grâce à l'aimable collaboration de l'équipe de messieurs Gacoin et Boilot au laboratoire PMC.

De plus amples informations sur ces divers matériaux, ainsi que leur localisation dans le réacteur, sont données dans le chapitre II. Rappelons que le dépôt est compris entre l'électrode supérieure et la plaque de verre. Dans le cas de la fibre, un carré de 8 cm x 8 cm est placé sur la plaque, par-dessus l'électrode, de façon à couvrir la zone de plasma.

Toutes les mesures sont faites dans l'air à 500 sccm.

6.1. Paramètres électriques

La première approche est la même que d'habitude : quel est l'impact de ces changements de surface sur les caractéristiques électriques de la décharge ?

6.1.1 Durée d'un transfert de charges

La figure 47 présente les signaux obtenus lors d'un incrément de charges à la capacité de mesure, pour les deux dépôts :

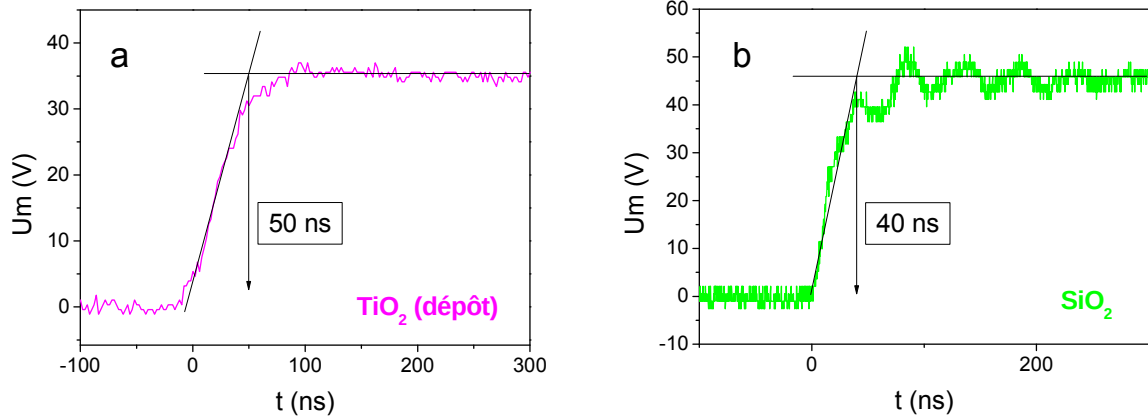


Figure 47: Incrément de tension aux bornes de la capacité de mesure pour le dépôt de TiO_2 (a) et de SiO_2 (b).

La forme n'est pas très différente du cas de l'air qui nous est familier. Le même signal, obtenu en présence de fibre, pose plus de problèmes :

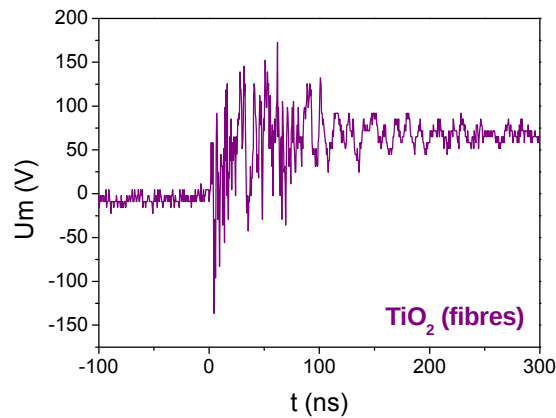


Figure 48: Incrément de tension aux bornes de la capacité de mesure pour les fibres.

Le signal est tellement perturbé qu'il est bien difficile d'en conclure quelque chose. Nous pensons que cela est attribuable au circuit électrique ; le contact entre la fibre et l'électrode doit apporter d'importantes perturbations. Au vu de cette figure, nous dirons juste que le transit des charges ne semble pas excéder 100 ns de durée.

6.1.2 Puissance électrique

Comparons à présent les puissances obtenues pour les trois conditions testées avec les valeurs obtenues dans l'air :

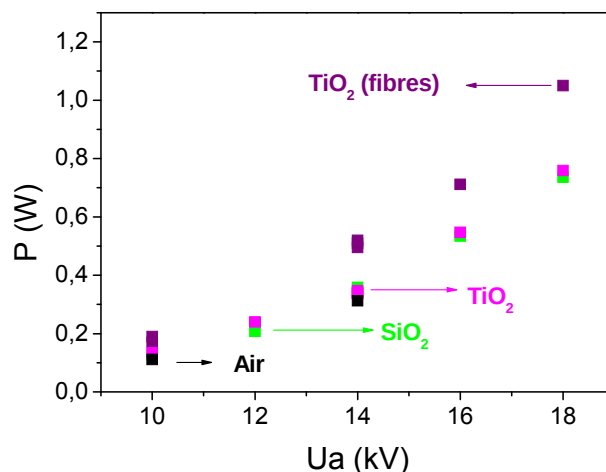


Figure 49: Puissance électrique pour les dépôts de SiO₂ (en vert), TiO₂ (magenta), les fibres (violet sombre) et l'air (noir).

Alors que les dépôts n'induisent pas de changement, la présence des fibres augmente fortement la puissance injectée. L'augmentation de la puissance électrique avec l'introduction de fibres dans la décharge a été discutée par Guaitella *et al* en géométrie cylindrique [Guaitella 06]. Le TiO₂ lui-même n'est pas mis en jeu, mais plutôt la structure et porosité des fibres : elles offrent des sites supplémentaires où adsorber des électrons, ce qui contribue à amplifier la puissance. Nous allons de plus voir que les fibres ont un fort impact sur la morphologie du plasma.

6.2. Mesures intégrées de l'alternance positive

Du point de vue électrique, la décharge ne semble perturbée que par les fibres. Les dépôts ont sans doute une épaisseur et une porosité trop fines pour induire des changements notables. Nous allons discuter cela en nous appuyant sur les images du plasma.

6.2.1 Aspect de la décharge

La Figure 50 montre des images intégrées de l'alternance positive pour les différents matériaux utilisés.

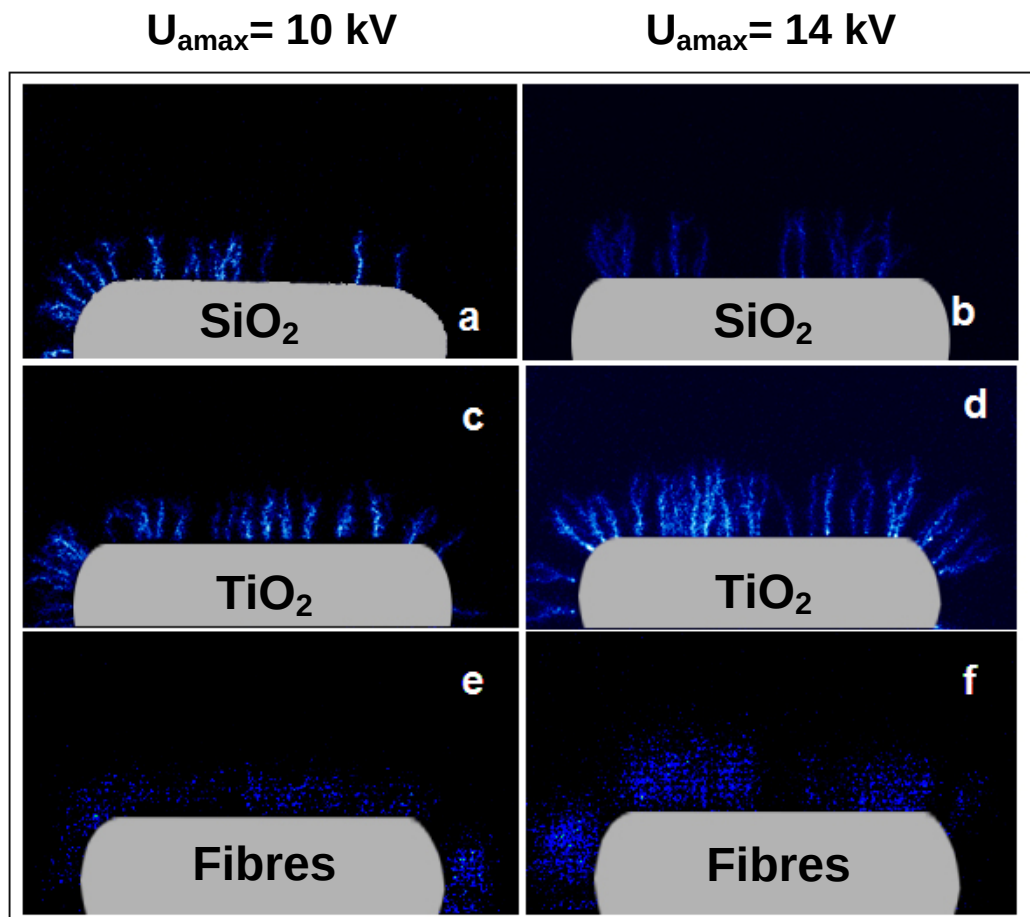


Figure 50: Images intégrées de l'alternance positive pour le dépôt de SiO_2 (a, b) ; celui de TiO_2 (c, d) et les fibres (e, f). Images de gauche : $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$, images de droite : $U_{\text{amax}} = 14 \text{ kV}$.

Les filaments ne semblent pas se soucier de la présence du dépôt. Pour la fibre, c'est plus difficile à dire car ils se propagent en dessous. Leur longueur semble équivalente à celle des autres filaments.

Pour les filaments de l'alternance positive donc, pas de bouleversement. La présence de la fibre ne semble pas les affecter, mais pour cela on est limité car il faudrait pouvoir prendre des images latéralement. On pourrait ainsi déterminer si le plasma continue à se propager sur le verre ou bien s'il passe sur les fibres.

Les images Figure 50(e) et (f) sont bien sûr inutilisables que ce soit pour compter les filaments ou pour mesurer leur longueur. Le signal lumineux est trop diffus. La charge par filament et les longueurs seront donc établies pour les dépôts uniquement.

6.2.2 Charge par filament

La charge transférée en fonction du nombre de filaments est présentée sur la Figure 51.

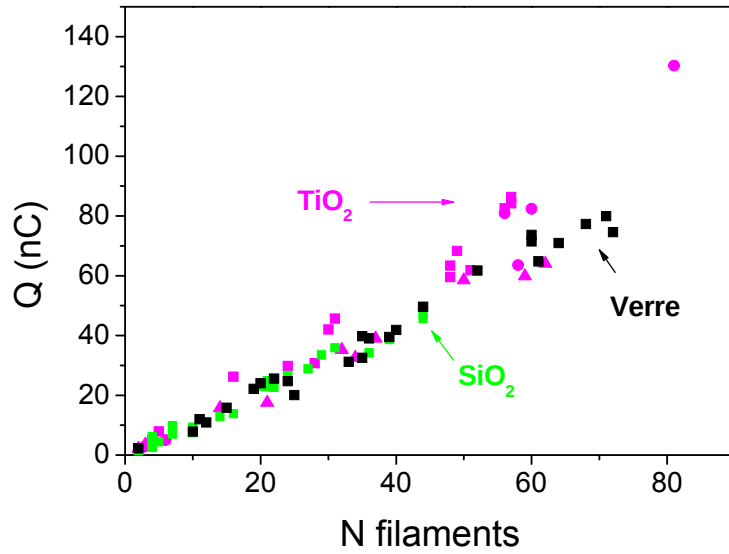


Figure 51: Charge transférée en fonction du nombre de filaments pour le verre (noir), SiO₂ (vert) et TiO₂ (rose).

La charge transférée reste la même quelle que soit la condition de surface testée. Pour le dépôt de TiO₂, le point le plus élevé se détache de la courbe. Quand les filaments sont vraiment nombreux, ils sont très rapprochés et deviennent difficiles à distinguer les uns des autres. Le nombre de filaments est sûrement sous estimé.

6.2.3 Longueur des filaments

Comme le laissaient présager les mesures de puissance, l'extension du plasma sur la surface est la même pour les trois conditions :

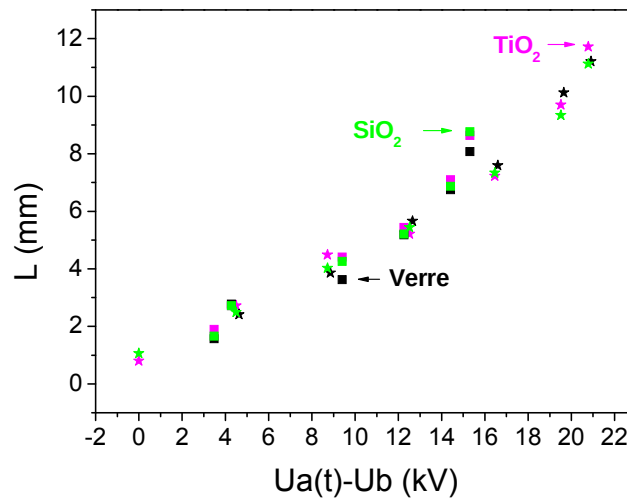


Figure 52: Longueur moyenne de la zone de plasma en fonction du paramètre $U_a(t)-U_b$, pour les dépôts de SiO₂ (en vert), TiO₂, (en magenta) et verre seul (en noir). Etoiles : $U_{amax}=14$ kV et carrés : $U_{amax}=10$ kV.

Les points se superposent parfaitement, et les valeurs de U_b ainsi déterminées sont identiques à celles trouvées dans l'air.

6.3. Images de l'alternance négative

Les dépôts n'ont aucune influence sur l'alternance positive. Ils n'en ont pas plus sur l'alternance négative :

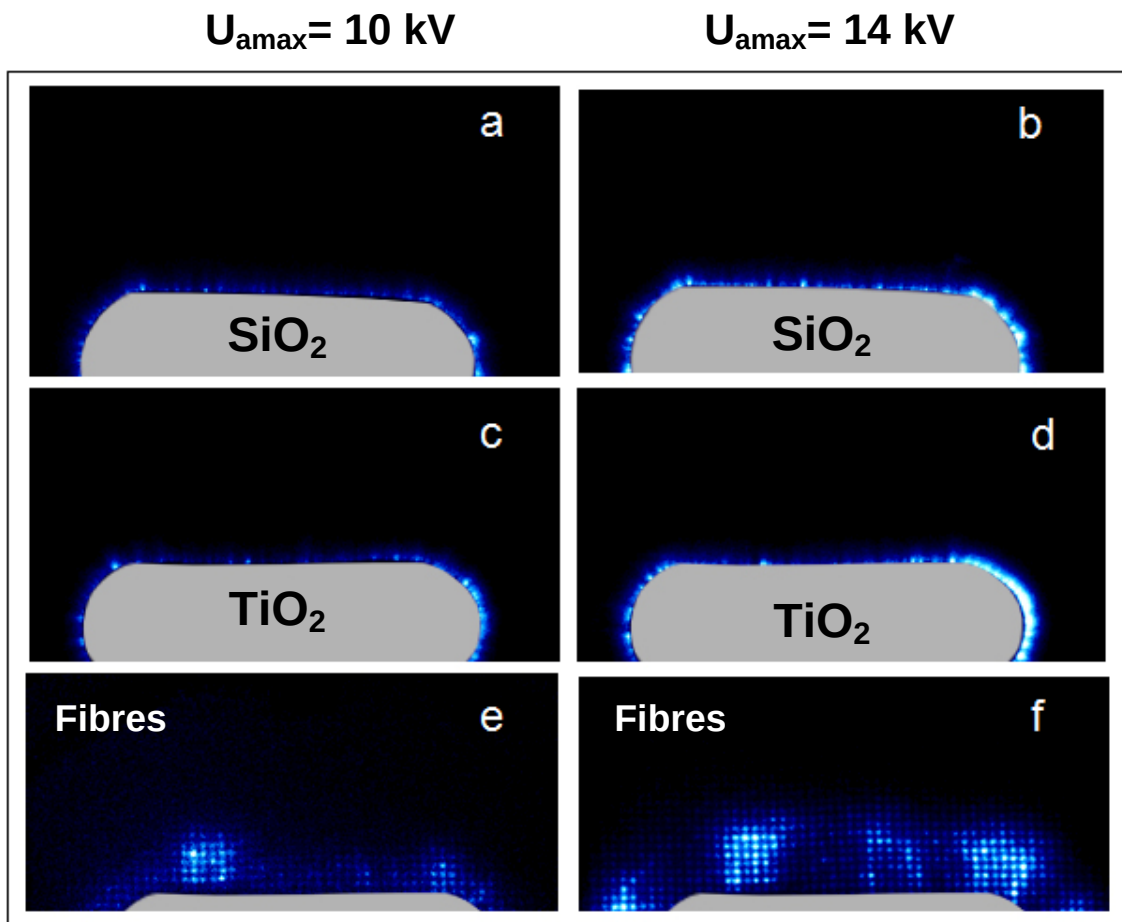


Figure 53: Images de l'alternance négative. (a, b) : dépôt de SiO_2 . (c, d) : dépôt de TiO_2 . (e, f) : fibres. Images de gauche : $U_{amax} = 10 \text{ kV}$, images de droite : $U_{amax} = 14 \text{ kV}$. Caméra : porte de 1 ms, $t = 14 \text{ ms}$, 10 accumulations.

Par contre, on peut voir que les fibres changent complètement la physionomie de la décharge. Au lieu des points diffus que nous connaissions jusqu'ici, on voit apparaître des filaments épais et très lumineux. Ces filaments sont répartis tout autour de l'électrode. On a l'impression qu'ils « s'accrochent » aux fibres, même si là aussi une vue transversale serait plus adaptée. Le fait que l'on distingue toujours le maillage des fibres par-dessus les filaments indique que ceux-ci se propagent toujours en dessous.

Comment expliquer l'apparition de ces filaments ? Nous avons vu dans la partie 3 que l'alternance négative pourrait être plus sensible aux disparités du champ électrique. L'introduction du matériau fibreux au contact de l'électrode implique de telles disparités. Les filaments de l'alternance positive se propagent en dessous, sans changement visible (les images sont quasiment inexploitable). Par contre, l'alternance négative change considérablement.

Ce changement de physionomie permet d'expliquer l'augmentation de la puissance électrique en présence de fibres : les filaments des images Figure 53(e) et Figure 53(f) doivent induire de forts passages de charges. Afin de compléter cette observation, nous introduisons ici les extrema enregistrés pour les fibres :

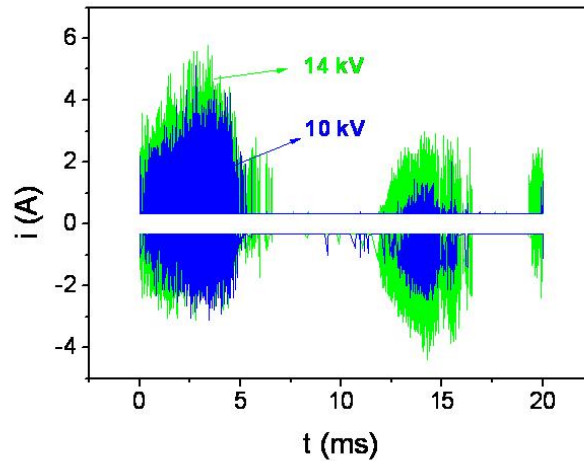


Figure 54: Extrema enregistrés sur 500 périodes, en présence de fibres, pour $U_{\text{amax}} = 14 \text{ kV}$ (en vert) et 10 kV (en bleu).

Usuellement l’alternance négative est constituée de pics de faibles intensités, excepté quelques événements induits par des aspérités de l’électrode. Ici elle comporte une distribution régulière de pics allant jusqu’à 4 A .

6.4. Conclusion

Les résultats exposés dans cette partie montrent que les filaments semblent plus sensibles à des modifications macroscopiques de la surface. Les dépôts utilisés ici sont trop minces pour influencer de façon significative sur la décharge. De même, il serait intéressant d’augmenter la teneur en TiO_2 contenu dans le dépôt. Par contre, l’introduction d’une structure telle que les fibres porteuses de TiO_2 bouleverse complètement l’alternance négative. Elle permet la formation de filaments épais qui passent beaucoup de charges et augmentent ainsi l’énergie injectée. L’alternance positive n’a pas pu être explorée car les filaments se propagent sous le matériau. On ne peut donc pas les compter. Au vu de l’augmentation de la puissance, on peut penser que les filaments de l’alternance positive sont plus nombreux. Reste à savoir s’ils ont eux aussi changé d’aspect, et où ils se propagent exactement.

7. AUTRES CONDITIONS

Outre les paramètres présentés dans ce chapitre, nous avons aussi testé l’influence du flux, de l’épaisseur du diélectrique et l’ajout de 1000 ppm de C_2H_2 . Le Tableau 3 récapitule les paramètres modifiés et leur influence sur la charge par filament, l’extension du plasma, la tension d’apparition du plasma U_0 , la tension de claquage pendant la période U_b , et autres.

	Charge/filament	Longueurs	U_0	U_b	Autres ...
Flux ↘	1 nC				Le nombre de sites synchronisés diminue
Epaisseur ↗	1 nC				
Air + 1000 ppm de C_2H_2	1 nC				

Tableau 3: Synthèse des paramètres modifiés et des changements sur la charge par filament, l’extension du plasma, la tension d’apparition du plasma U_0 , la tension de claquage pendant la période U_b , et autres.

Le détail de ces expériences est présenté dans l’annexe 2.

8. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons lié imagerie et mesures électriques pour caractériser le plasma. Au départ de cette étude, il y avait la dissymétrie entre les pics de courant positifs d'amplitude élevée et les pics négatifs de faible amplitude.

Les images que nous avons prises dans l'air sec ont permis d'établir les points suivants :

- Un pic positif correspond à l'amorçage simultané de plusieurs filaments de plasma : cette étude a apporté la preuve de l'existence d'amorçages synchronisés dans la décharge.
- Chaque filament transfère 1 nC.
- La longueur des filaments dépend des tensions caractéristiques de la décharge (U_a , U_b). Au travers de la tension de claquage U_b , elle dépend aussi des paramètres du système (quantité de charges transférées, épaisseur du diélectrique, gaz...).
- L'intensité des pics de courant ne dépend que du nombre de filaments.
- Intensité de courant et longueur de filaments sont deux paramètres indépendants.
- Un pic négatif correspond à un site de décharge individuel.

La dissymétrie du signal de courant provient de la surface qui fournit les électrons : Pendant l'alternance positive, les électrons sont stockés sur le diélectrique et permettent la synchronisation des filaments. Pendant l'alternance négative, les électrons sont issus de l'électrode métallique ; il n'y a pas de surface de stockage, donc pas d'effets collectifs.

Nous avons ensuite testé l'influence de divers paramètres sur le plasma : pourcentage en O_2 dans le gaz, valeur du flux, épaisseur du diélectrique, introduction de fibres, d'une molécule organique (acétylène, 1000 ppm). Les témoins utilisés sont la charge par filament et leur longueur. Quelques éléments sont à retenir :

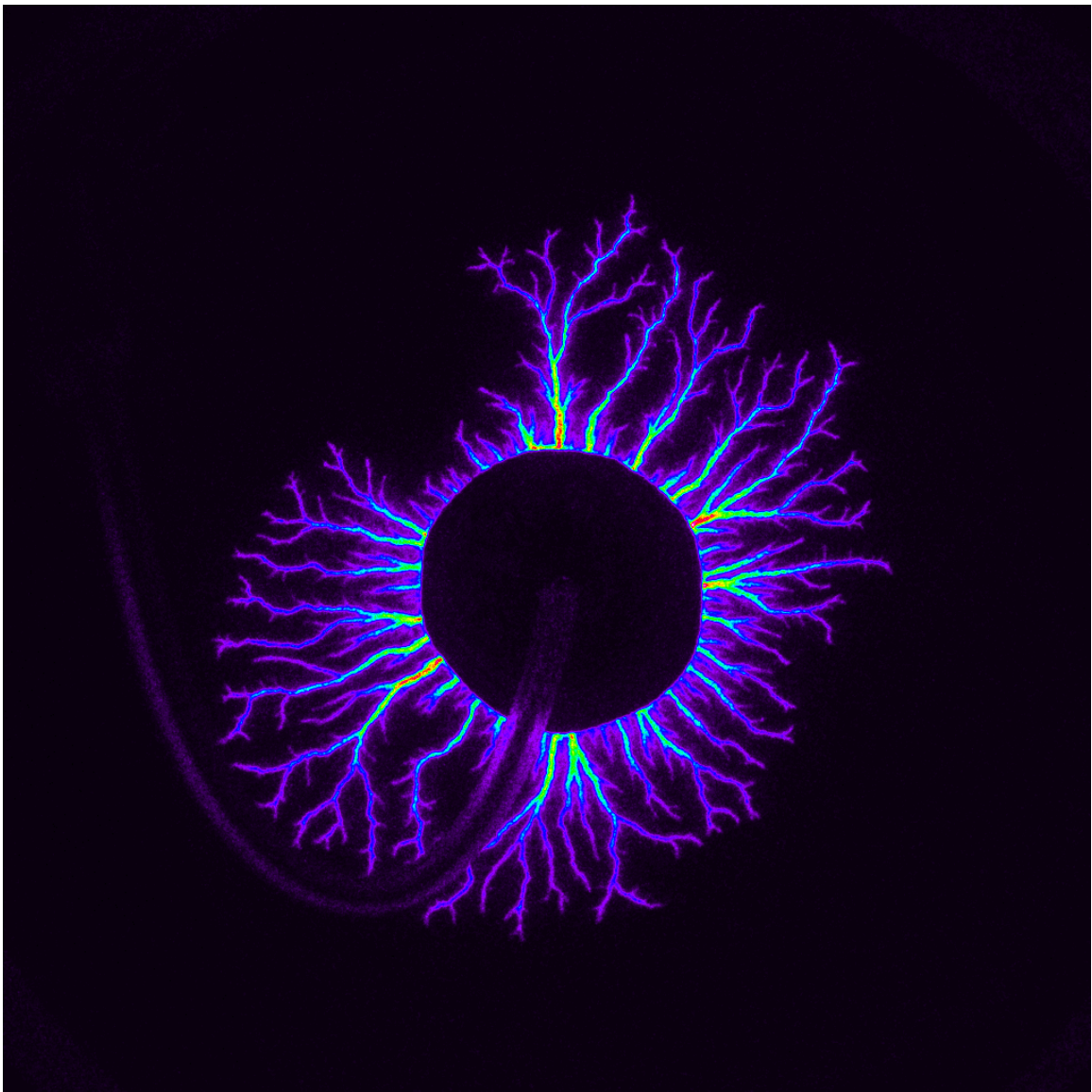
- La charge par filament reste constante à 1 nC tant que le plasma reste filamentaire. Dans l'azote pur à tension élevée (14 kV), les filaments deviennent plus épais, arborescents et transfèrent plus de charges.
- La longueur est liée à la puissance électrique. Dans les cas que nous avons testés, elle n'est affectée que par le changement de teneur en oxygène du gaz, et suit les échelles de puissance à tension fixée:

$$P_{air} < P_{95N2} < P_{O2} < P_{N2}$$

$$L_{air} < L_{95N2} < L_{O2} < L_{N2}$$

- L'introduction de fibres modifie la morphologie de l'alternance négative, en provoquant l'apparition de filaments épais et très lumineux.

Chapitre IV : Imagerie Nanoseconde



1. INTRODUCTION

Nous avons prouvé dans le chapitre III qu'au cours de l'alternance positive, le plasma est amorcé via plusieurs filaments synchronisés. Les mesures intégrées montrent que l'amorçage de ces filaments est synchrone pendant un pic de courant d'une durée de quelques dizaines de nanosecondes. Nous désirons à présent étudier ce phénomène sur des échelles de temps plus fines. Le but est de voir comment se déroule la propagation de ces filaments au cours d'un pic de courant.

Cette expérience soulève de nombreuses difficultés techniques. En effet, la caméra utilisée possède une fréquence de renouvellement des mesures bien trop faible pour détailler un pic de quelques nanosecondes. Cela explique pourquoi habituellement les mesures de propagation par imagerie iCCD sont faites avec des décharges pulsées. En effet, il faut obtenir un événement suffisamment localisé (spatialement et temporellement), et reproduit à l'identique d'une acquisition à l'autre. Une configuration type de ce genre d'expérience serait par exemple une décharge pointe-plan avec une alimentation pulsée [Pancheshnyi 05, Yi 02, Briels 08a, Veldhuizen 03]. Les valeurs de propagation ainsi mesurées dans la littérature donnent des valeurs de l'ordre de 10^7 à 10^8 cm/s. On doit donc étudier des phénomènes très courts, mais aussi extrêmement rapides.

Seulement dans le cas présent, nous avons une électrode assez large, et surtout une tension appliquée lentement variable. Ainsi, nous avons décrit au chapitre III des pics de courant apparaissant de façon erratique au cours de l'alternance. Il est donc impossible d'obtenir des images de la propagation des streamers sur une nanoseconde avec le système en l'état.

La méthode que nous proposons ici consiste à ajouter une impulsion de tension sur l'électrode supérieure. Cet incrément, qui doit avoir un front de montée rapide, permet de déclencher un pic de courant avec une précision temporelle suffisante pour procéder aux acquisitions. On espère ainsi obtenir une « sonde » qui va localiser un événement, sans en altérer les caractéristiques.

Le paragraphe qui suit va expliquer le principe du dispositif ainsi que la méthode de mesure. La suite présente les premiers résultats obtenus dans l'air, avec une ou deux électrodes supérieures, ainsi que dans un mélange 95% N_2 + 5% O_2 . Pour finir, nous discutons l'impact du pulse additionnel sur la décharge, et sa validité en tant que « sonde ».

2. PRINCIPE

2.1. Circuit électrique

Le but est ici de conserver la décharge générée par l'alimentation sinusoïdale, et donc conditionnée par l'état de surface du diélectrique, tout en ayant des amorçages suffisamment localisés pour faire de l'imagerie. On conserve donc l'alimentation usuelle, à laquelle on ajoute un incrément de tension. Pour cela, on utilise un générateur de pulses nanoseconde (8 ns à 90 % du maximum de tension), avec un front de montée de 1.5 ns. La figure 1 montre le schéma du dispositif expérimental.

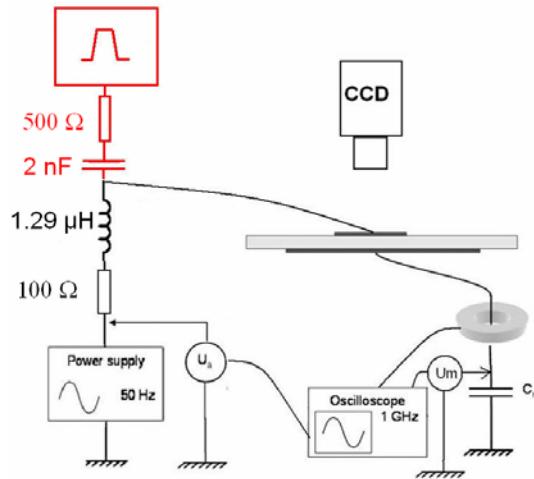


Figure 1: Dispositif expérimental.

Les deux alimentations électriques sont raccordées à l'électrode du dessus de la plaque de décharge. L'alimentation sinusoïdale est isolée du générateur de pulses par une bobine de $1.29 \mu\text{H}$ (coupe les hautes fréquences). Le générateur de pulses est isolé de l'alimentation sinusoïdale par une capacité de 2 nF (coupe les basses fréquences).

Un système de déclenchement similaire à celui utilisé au chapitre III permet de déclencher le pulse à un temps donné de la période (figure 2).

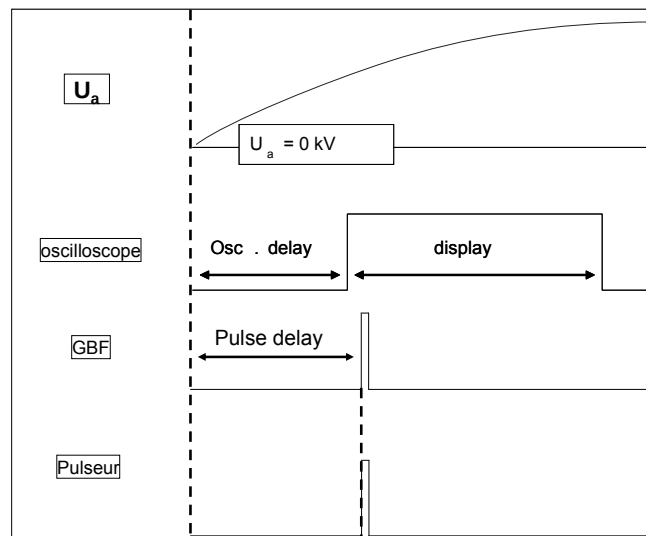


Figure 2: Schéma de déclenchement.

Le temps auquel est ajouté l'incrément de tension est alors imposé par le délai du GBF. Pour les résultats présentés ici, le délai du GBF a été réglé à 3 ms , de façon à ajouter le pulse de tension avant le maximum de la tension sinusoïdale.

2.2. Paramètres d'alimentation

Les paramètres d'alimentation varient selon le gaz utilisé.

Pour l'air (une ou deux électrodes) et le mélange $95\% \text{ N}_2 + 5\% \text{ O}_2$, les conditions sont les suivantes :

- tension sinusoïdale : 10 kV de tension crête
- pulse de tension : 925 V .

Le pulse additionnel est inséré à $t = 3 \text{ ms}$ de l'alternance positive. Sans pulse, la tension est alors de ~ 7

kV. Avec le pulse, la somme des deux signaux est donc d'environ 8 kV. Notons que cette valeur est inférieure à la tension crête appliquée. Dans la suite du texte, nous désignerons le pulse de tension par l'appellation « nanopulse de tension ». Le générateur sera appelé « nanopulseur ».

2.3. Déclenchement de la décharge

Lorsque le pulse est déclenché, un incrément de tension est appliqué à l'électrode. Cet incrément ne réussit pas systématiquement à déclencher l'amorçage des streamers. L'optimisation du déclenchement de la décharge est discutée par la suite.

On sait que le nanopulse a déclenché une décharge quand il provoque un saut de tension aux bornes de la capacité de mesure, témoin d'un passage de charges au travers du gaz.

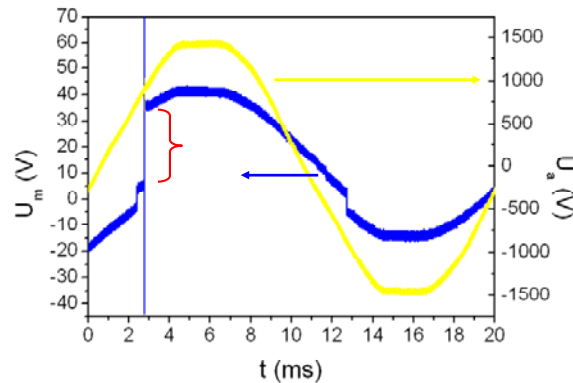


Figure 3: Tension sinusoïdale (en jaune) et tension aux bornes de la capacité (en bleu) de mesure pour une décharge dans l'argon. La décharge déclenchée est repérée par l'accolade rouge.

Sur la figure 3 on voit que la décharge déclenchée co-existe avec les décharges « normales » dues à l'alimentation sinusoïdale. De ce point de vue, le nanopulse ne semble pas perturber la décharge. Par contre il a une forte influence sur les autres signaux du circuit. Comme on peut le voir sur la tension aux bornes de la capacité de mesure, l'amorçage déclenché s'accompagne de fortes oscillations. Ces oscillations sont aussi visibles sur la tension sinusoïdale, et existent en l'absence de décharge. Cela rend les mesures électriques plus difficiles, car comme le montre la figure 4 le nanopulse brouille tous les signaux de mesure.

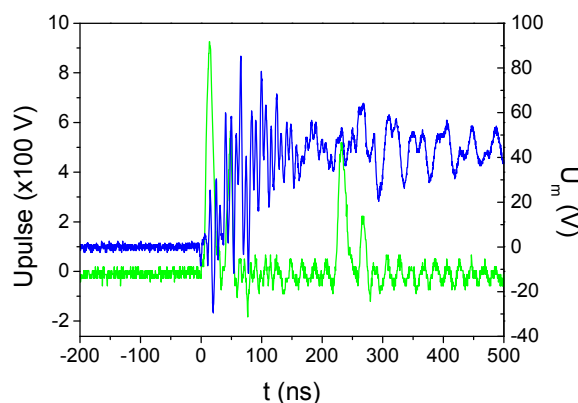


Figure 4: Tension délivrée par le nanopulseur (en vert) et incrément de tension correspondant aux bornes de la capacité de mesure (en bleu).

Ces oscillations ne permettent pas la mesure du courant $I(t)$. On utilise donc par la suite la seule information qui reste, c'est-à-dire l'amplitude du saut de tension à la capacité de mesure.

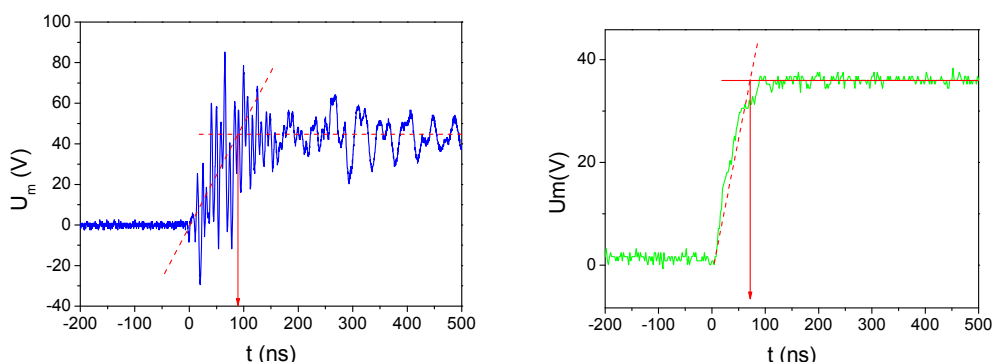


Figure 5: (a) Marche « déclenchée » : Incrément de tension aux bornes de la capacité de mesure. (b) : marche « normale »

Néanmoins, on peut estimer la durée de la décharge déclenchée en estimant la pente de la marche comme sur la figure 5. On obtient alors une durée inférieure à 100 ns. Pour un passage de charges équivalent, on obtient une durée du même ordre de grandeur pour une marche normale. Cette valeur est à considérer avec précaution mais montre en tout cas que le déclenchement n'affecte pas la durée de la propagation.

Dans la suite de la discussion, nous désignerons les décharges engendrées par le nanopulse des décharges déclenchées. Les décharges dues à l'alimentation sinusoïdale principale seront appelées décharges normales.

2.4. Système de mesure

Une fois la question de l'ajout du nanopulse résolue, il reste à mettre en place le diagnostic d'imagerie. Pour cela, on utilise une deuxième sortie du GBF, qui va servir à déclencher la caméra iCCD avec le même délai que le nanopulse (figure 6).

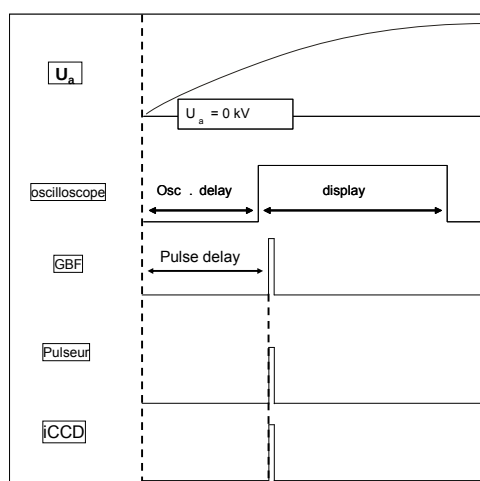


Figure 6: schéma de trigger complet du système.

De cette façon, nanopulse et iCCD sont synchrones. La pratique est un peu plus compliquée car au délai imposé par le GBF s'ajoutent les temps de réaction internes des appareils.

La caméra iCCD étant un diagnostic dédié aux déclenchements rapides, elle réagit en 42 ns. Sur ces 42 ns il faut considérer un jitter de 30 ps (données constructeur). Ce jitter reste sans importance à notre échelle de temps.

Le générateur de nanopulses quant à lui met plus de temps à réagir. Ce retard n'a pas été mesuré à l'oscilloscope mais estimé grâce à la caméra, en ouvrant une porte de 1 ns et en la décalant dans le temps jusqu'à visualiser le début de la décharge.

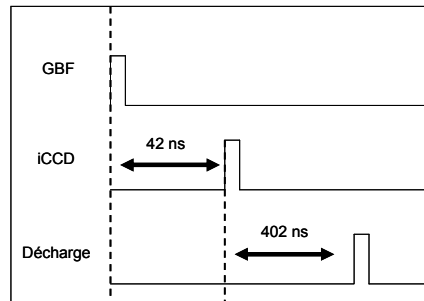


Figure 7: Schéma des retards au déclenchement du système.

Le retard ainsi trouvé varie entre 401 et 402 ns pour un plasma d'air ou à 5% d'oxygène. Cette variabilité devient plus importante pour un plasma d'Argon. Cela suggère qu'il est dû au déclenchement de la décharge par rapport au début du nanopulse.

Enfin, il nous reste à rappeler que ce système permet d'acquérir une seule image par pic de courant. Il demeure impossible de détailler la propagation d'un événement unique. Les résultats présentés ici tentent de reconstituer la propagation des filaments en rassemblant les images obtenues pour des valeurs de charge transférées semblables. Il s'agit donc d'une démarche statistique qui requiert un grand nombre d'acquisitions.

2.5. Acquisitions

Pour chaque configuration étudiée, plusieurs types d'acquisitions sont pris :

Images des filaments complets :

- Pour les filaments déclenchés, pris avec une porte plus large que la durée de la décharge (10 μ s), et aucun délai sur l'iCCD.
- Pour les filaments « normaux », pris avec une porte de 100 μ s, et aucun délai sur l'iCCD.

Dans les deux cas, les portes de la caméra sont bien plus longues que la durée de propagation des filaments. Grâce à ces images on a accès à la longueur des filaments et leur nombre. Elles vont ainsi permettre de comparer les caractéristiques de la décharge déclenchée à celles de la décharge normale.

Images de la propagation des filaments déclenchés :

Elles sont prises avec une porte de 1 ns. Le délai de l'iCCD varie de 401 à 422 ns, de façon à balayer les 22 premières nanosecondes de la propagation. Par la suite, le délai 401 ns correspond à $t = 1$ ns de la propagation. En réalité, la décharge se propage en plus de 22 ns, on peut capter du signal jusqu'à 50 ns environ. Cependant, les images prises au-delà de 22 ns sont quasiment inutilisables, compte tenu de la faiblesse du signal.

Pour toutes les images le saut aux bornes de la capacité de mesure est enregistrée de façon à avoir la quantité de charges transférée.

Enfin, étant donné le temps très court d'ouverture de porte et la faiblesse des signaux à considérer, le gain de l'iCCD a été porté à 200.

3. SYSTEME A UNE ELECTRODE DANS L'AIR

Nous allons commencer avec le cas le mieux connu, en tout cas le plus exploré : la décharge dans l'air.

3.1. Choix de la configuration et paramètres de la décharge déclenchée

Jusqu'à présent nous avons fait les mesures en utilisant une électrode supérieure de forme allongée (6cm x 2 cm). Lorsque nous avons voulu déclencher la décharge avec ce type d'électrode, nous nous sommes heurtés à un problème : la probabilité de déclencher un pic de courant était bien trop faible (une trentaine d'essais pour une réussite). Il a donc fallu réduire la taille de l'électrode pour que la décharge devienne sensible à l'incrément de tension. C'est pourquoi les images présentées ici ont été obtenues avec une électrode ronde, d'un diamètre de 2 cm.

La figure 8 montre des images intégrées de la décharge déclenchée (a, b) et de la décharge normale (c, d).

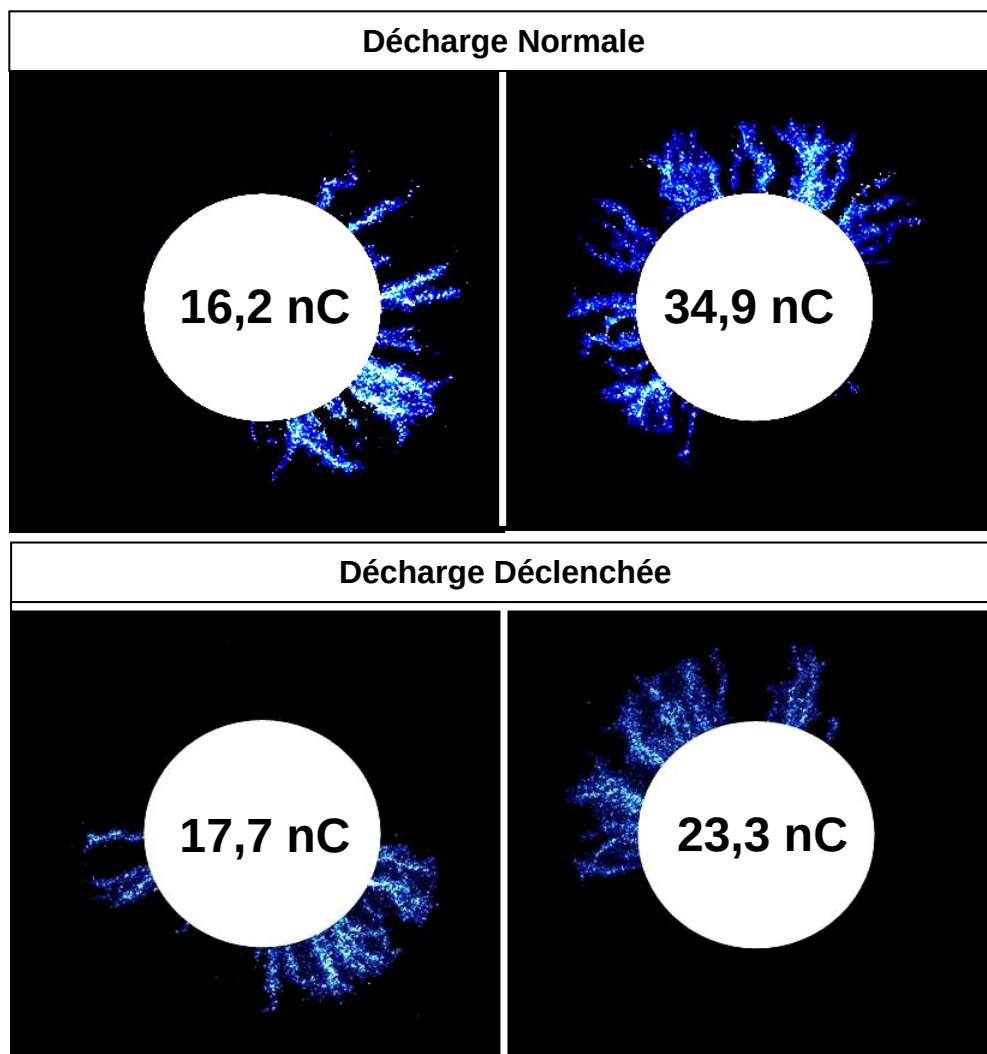


Figure 8: Images de la décharge déclenchée: a: 16,2 nC ; b : 34,9 nC et de la décharge normale : c : 17,7 nC ; d : 23,3 nC.

Nous ne pouvons à priori constater aucun changement notable : les filaments ont le même aspect, qu'ils soient déclenchés ou non. Le pulse ne semble altérer ni le diamètre des filaments, ni leur branchement.

Nous dégagé au chapitre précédent deux paramètres clés : la charge par filament et la longueur. Utilisons ces paramètres pour comparer les propriétés des deux types de décharge.

3.1.1 Charge par filament

La figure 9 montre la charge transférée en fonction du nombre de filaments pour la décharge déclenchée (en rouge) et la décharge normale (en noir).

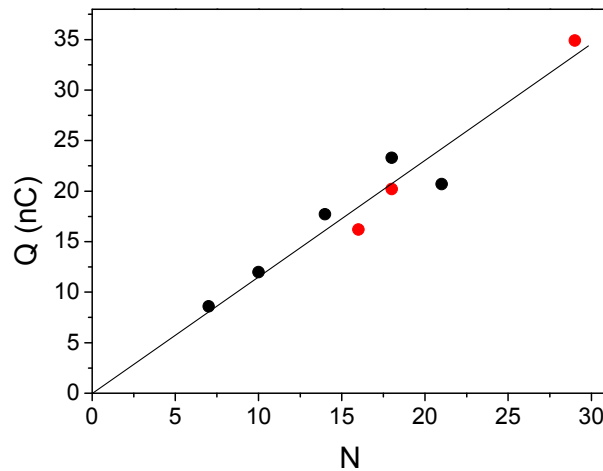


Figure 9: Charge transférée en fonction du nombre de filaments pour les filaments déclenchés (en rouge) et normaux (en noir)

Les points suivent la même évolution dans les deux cas. On obtient ainsi une charge d'environ 1,2 nC par filament quelle que soit la décharge considérée. Notons que cette valeur est similaire à celles calculées au chapitre III. La charge par filament n'est donc pas affectée par le nanopulse, ni par la taille de l'électrode.

3.1.2 Longueur des filaments

La longueur des filaments est un paramètre important. En effet, nous pensons que la propagation des filaments est conditionnée par l'état de surface du diélectrique. Le raisonnement développé au chapitre III repose sur le fait que les streamers sont initiés par des charges déposées lors de l'alternance précédente. Il faut donc vérifier que les filaments déclenchés ne sortent pas de la zone couverte par la décharge normale. Si ce n'est pas le cas, les mesures obtenues seront inadaptées à la discussion. Pour cela, nous avons mesuré la longueur des filaments engendrés par la décharge normale en moyennant sur une dizaine de périodes, comme fait précédemment. A cette mesure nous comparons les longueurs obtenues grâce aux images intégrées de la décharge déclenchée. Les résultats sont représentés sur la figure 10. Le nanopulse de tension est ajouté à $t = 3$ ms. Nous n'avons pas fait varier ce temps, c'est pourquoi il n'y a qu'un point de mesure pour les décharges déclenchées.

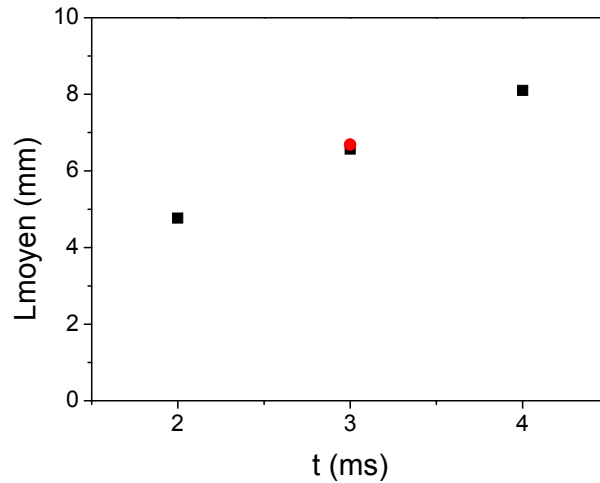


Figure 10: Longueurs moyennes pour la décharge normale, obtenues sur 10 périodes (points noirs). En rouge : longueur moyenne obtenue sur les images intégrées de la décharge déclenchée.

Comme on pouvait déjà le voir sur les images, les longueurs de la décharge déclenchée et normale sont équivalentes. Nous allons donc pouvoir raisonner sur la décharge déclenchée de la même façon que pour la décharge normale. En particulier, le synchronisme des filaments peut toujours être attribué au dépôt de charges à la surface du diélectrique.

3.2. Images de la propagation

Lorsque le nanopulse déclenche une décharge, on obtient une image à un temps précis de la propagation. La figure 11 montre quelques images obtenues avec l'électrode allongée. Pour ces images nous ne faisons figurer le temps qu'à titre informatif. En effet, il semble que la décharge réagisse avec un délai assez variable à l'incrément de tension. L'information sur le temps est donc peu fiable. Nous allons par contre montrer que dans le cas de l'électrode ronde cette donnée est exploitable.

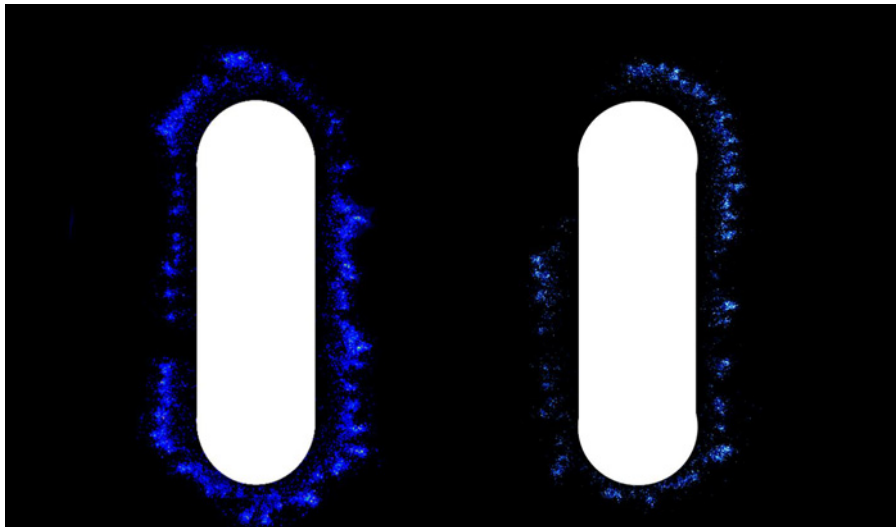


Figure 11: Exemples d'images en monoface allongée. $t = 7$ ns, porte de 1 ns.

La figure 12 montre des images de la propagation des filaments obtenues avec l'électrode circulaire. Afin de reconstituer la propagation des filaments, nous avons choisi des images issues de transferts de charges équivalents. Dans le cas présent, la quantité de charge transférée varie entre 45,2 et 52,8 nC.

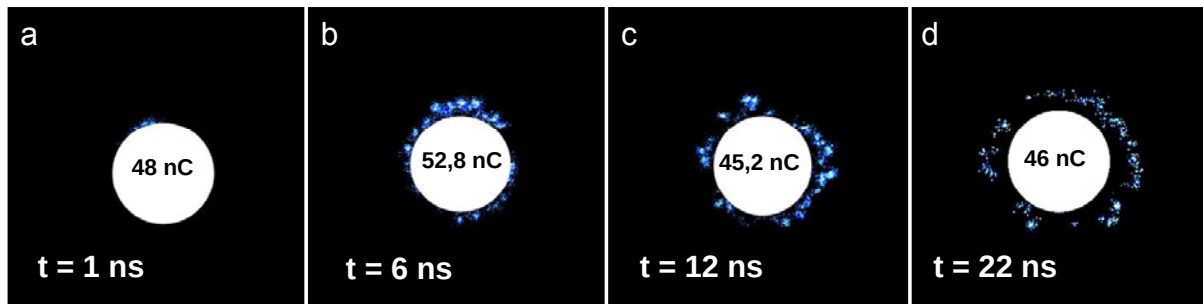


Figure 12: images de la propagation pour : (a) $t = 1$ ns, $Q = 48$ nC ; (b) $t = 6$ ns et $Q = 52.8$ nC ; (c) $t = 12$ ns et $Q = 45.2$ nC ; (d) $t = 22$ ns et $Q = 46$ nC. La forme blanche représente l'électrode à la haute tension.

Sur les images nous pouvons voir des tâches brillantes : ce sont les têtes des streamers. Au début de la propagation, elles apparaissent au bord de l'électrode métallique (figure 12 a). A $t = 6$ ns, la plupart se sont éloignées tandis que d'autres sont encore au bord de l'électrode. A $t = 12$ et 22 ns, les têtes s'étalent de plus en plus loin sur la surface diélectrique : nous assistons ici à la propagation de streamers positifs.

22 ns est le pas de temps maximum choisi pour les mesures. En effet, au-delà de ce temps le signal devient trop faible pour être exploitable. Le nombre de pixels constituant chaque tête de streamer est considérablement réduit et peut difficilement être distingué du bruit. C'est pourquoi nous avons préféré centrer l'étude sur les pas de temps exploitables.

Les dimensions des têtes des streamers sont difficiles à évaluer. En effet, les filaments se propagent de façon simultanée et adjacente ; les têtes sont donc très proches les unes des autres. De plus la diffusion de la lumière agrandit artificiellement leurs dimensions. La largeur moyenne d'une tâche isolée est de l'ordre du millimètre, tandis que la largeur moyenne d'un filament est inférieure. D'autre part, l'extension radiale des tâches est faussée car elle correspond à la longueur de la tête, mais aussi à la trace de son déplacement pendant l'acquisition de la caméra.

On ne peut donc utiliser ces images pour déterminer les dimensions caractéristiques de la tête. Par contre, elles permettent d'estimer la distance parcourue par les streamers au cours du temps, et de discuter le synchronisme des filaments.

3.3. Vitesse de propagation

Comme plusieurs filaments se propagent sur les images, la mesure de la distance parcourue doit se faire sur ceux qui sont partis en premier.

Pour chaque image on mesure donc la distance entre l'extrémité de la tête la plus éloignée et le bord de l'électrode. La méthode employée est expliquée dans l'annexe 4.

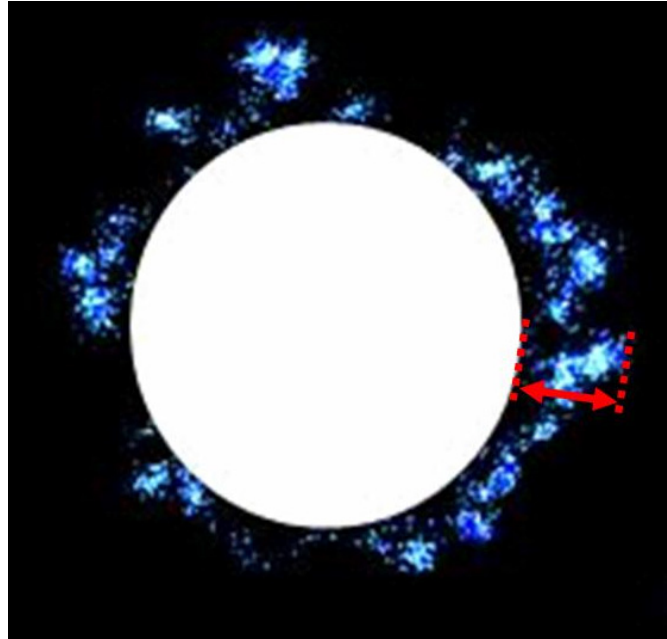


Figure 13: Exemple de mesure de la distance parcourue.

Pour chaque pas de temps, on a pris 10 acquisitions afin d'avoir une meilleure précision sur les valeurs, soit 60 images au total. Pour chaque image, on détermine manuellement quelle est la tête la plus éloignée de l'électrode et on mesure la distance qui la sépare du bord de l'électrode. En procédant de cette façon sur toutes les images, on obtient l'évolution temporelle de la longueur parcourue par les têtes au cours de la propagation (figure 14).

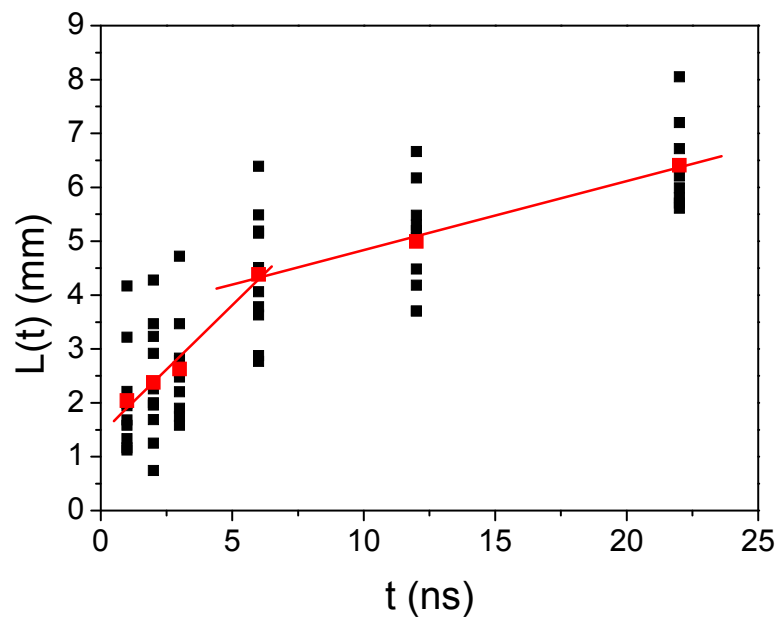


Figure 14: En noir: Distance parcourue en fonction du temps de propagation. En rouge : moyenne sur chaque pas de temps et fit linéaire.

La courbe ainsi obtenue suscite plusieurs remarques :

- Les valeurs mesurées sont dispersées
- Entre $t = 1$ ns et $t = 2$ ns, les valeurs sont similaires tandis qu'elles augmentent fortement dans les pas de temps suivants
- On peut extraire deux parties linéaires de l'évolution de la distance.

Dispersion des valeurs :

Le décalage entre la longueur maximale et minimale mesurée à chaque pas de temps, ΔL , reste à peu près constant. On calcule une valeur moyenne égale à 3 mm. Cette dispersion ne peut être due à l'acquisition iCCD, puisque comme nous l'avons mentionné le jitter est trop faible.

L'explication la plus plausible est que ΔL résulte du jitter au déclenchement de la décharge : Lorsque le nanopulse est appliqué, il faut un temps variable avant que la décharge ne s'amorce. Ce temps est de l'ordre de la nanoseconde, mais vu les vitesses de propagation à considérer (10^7 à 10^8 cm/s), il équivaut à un décalage en distance de quelques millimètres.

Les valeurs ne changent pas entre $t = 1$ et 2 ns :

Ce point évoque une variabilité sur le déclenchement du nanopulse lui-même. Les données du constructeur sont malheureusement pauvres sur l'appareil et nous n'avons pas pu obtenir ce paramètre. Nous pouvons cependant avancer une estimation de l'ordre de la nanoseconde. Lors des acquisitions, il arrive que la décharge soit déclenchée mais qu'on n'obtienne pas d'image à la première nanoseconde. Par contre, on obtient toujours des images pour la deuxième nanoseconde. Ceci est imputable à la variabilité de déclenchement du nanopulse de tension lui-même. L'acquisition des images nous permet d'estimer expérimentalement un jitter de 1 nanoseconde.

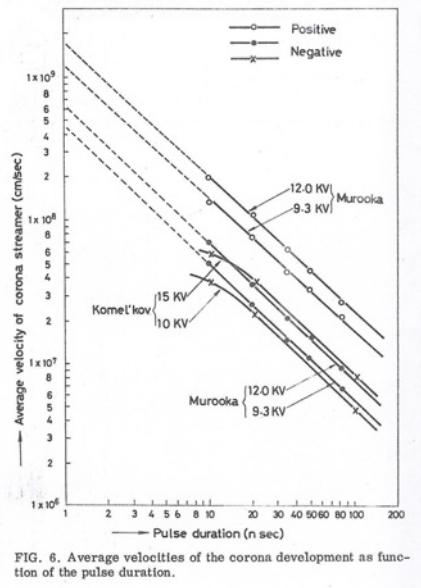
Evolutions linéaires :

La figure 14 montre que la vitesse des streamers varie au cours de la propagation :

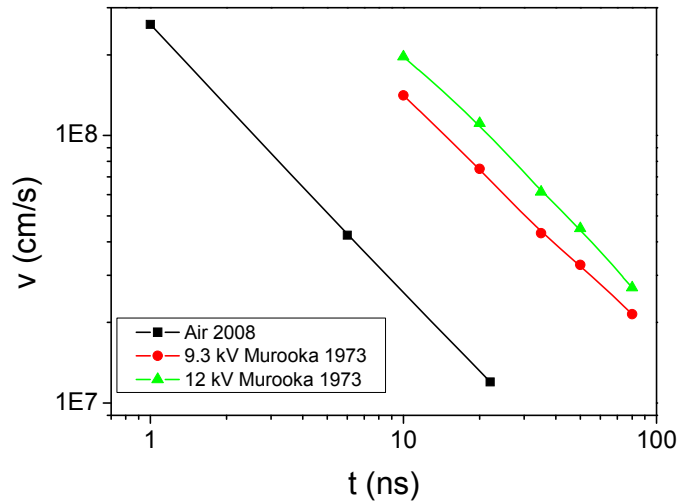
- L'extension des streamers sur les images prises à la première nanoseconde de la propagation permet de calculer la vitesse initiale du streamer, appelée $v_0 = 2,6 \pm 1,5 \times 10^8$ cm/s.
- La première pente de la courbe donne une vitesse v_1 de $4,8 \pm 0,9 \times 10^7$ cm/s au début de la propagation.
- La deuxième, plus faible donne une vitesse v_2 de $1,2 \pm 0,3 \times 10^7$ cm/s.

La propagation des streamers en surface suit donc une évolution à 3 pentes, avec une première phase extrêmement rapide au bord de l'électrode, puis une deuxième phase plus lente au voisinage de l'électrode, et enfin un net ralentissement sur le diélectrique.

Ce profil de vitesse a déjà été observé en décharge de surface pulsée. La figure 15 (a) montre les vitesses de propagation mesurées par Murroka *et al* en 1973. Dans ce cas, la décharge est obtenue par une pointe en contact avec une plaque de verre couverte d'un film de silicone (dont l'épaisseur n'est pas spécifiée). Le rôle de ce film est d'augmenter la résistivité de la surface afin d'augmenter le temps de résidence des charges. L'alimentation est pulsée, et chaque pulse est appliqué sur une surface neuve, donc non chargée. La longueur des streamers est mesurée par technique de « dust figure » : l'empreinte des charges restées sur la surface après passage de la décharge est révélée en saupoudrant des particules. Les vitesses de propagation sont alors obtenues en divisant la longueur des streamers par la durée du pulse appliqué.



(a)



(b)

Figure 15: (a) vitesses calculés par Murooka *et al.* (b) Comparaison entre les valeurs de Murooka *et al* (points verts et rouges) et les valeurs trouvées dans l'air (en noir).

Nos valeurs sont plus faibles que celles relevées dans l'article de Murooka. La raison la plus probable est une différence au niveau des rayons de courbure des électrodes. Dans notre cas, nous pouvons estimer l'épaisseur de l'électrode à 200 μm , ce qui donnerait un rayon de 100 μm . Le rayon de courbure de la pointe n'est pas mentionné dans l'article de Murooka *et al*, mais pourrait très bien être inférieur et engendrer un champ plus fort. En conséquence, les vitesses de propagation sont plus élevées.

Malgré ces différences, les valeurs suivent des évolutions similaires. Lorsque les streamers sont près de l'électrode, la vitesse est élevée, puis décroît quand ils s'éloignent. Nous pouvons bien sûr faire le lien avec l'intensité du champ électrique qui est très forte au bord de l'électrode, et décroît ensuite rapidement. Sur le graphe 15 (b) nous avons regroupé nos résultats et ceux de la figure a, et nous voyons que les pentes obtenues sont semblables.

De tels résultats ont aussi été obtenus par Briel *et al* dans une configuration pointe plan, cette fois séparés par un gap gazeux. Les vitesses mesurées dans l'air à pression atmosphérique varient entre 10^7 cm/s à la pointe et 6×10^6 cm/s loin de l'électrode [Briels 08a]. Dans une configuration similaire, Van Veldhuizen *et al* ont ainsi mesuré une vitesse de propagation plus élevée à la pointe : $3,45 \times 10^7$ cm/s.

En 2005, Panchenshnyi *et al* mesurent la vitesse de propagation de streamers entre une pointe et un plan espacés de 30 mm. Malgré la forte disparité de champ occasionnée par la pointe, ils mesurent une vitesse constante à 4×10^7 cm/s [Panchenshnyi 05].

Les valeurs de vitesse que nous avons calculées sont donc en très bon accord avec celles de la littérature. Nous pensons que la décroissance de la vitesse en fonction du temps est effectivement liée au profil du champ électrique. Le champ étant très intense au bord de l'électrode et décroissant ensuite très rapidement, on peut expliquer la diminution d'un facteur de presque 10 entre v_0 (streamers sur le bord de l'électrode) et v_1 (streamers espacés de l'électrode).

3.4. Synchronisme des amorçages

Intéressons nous à présent à l'apparition des streamers au début de la propagation. Sur certaines images, on voit nettement que certaines têtes sont plus loin que les autres. C'est d'ailleurs cette irrégularité de la distance qui nous a conduits à choisir la tête la plus éloignée de l'électrode pour le calcul de vitesse du paragraphe 3.3.

Cela suggère surtout que certains streamers ont amorcé avant les autres. Il s'agit là d'un point

important à discuter. L'hypothèse des effets collectifs exposée au chapitre III repose l'amorçage d'un premier streamer qui serait le déclencheur de ses voisins. Nous allons donc étudier le décalage temporel entre le départ des premiers streamers et les suivants. Puis nous allons montrer qu'effectivement, l'amorçage des filaments se fait en plusieurs étapes.

Pour cela nous allons utiliser deux techniques : la différence entre les distances parcourues par les têtes, et le lien entre nombre de filaments et charge transférée.

3.4.1 Par la distance parcourue

Les images obtenues montrent plusieurs têtes adjacentes se propageant de front. On peut cependant remarquer que certaines d'entre elles ont une avance, parfois assez nette, sur les autres. On peut prendre pour exemple les photos ci-dessous :

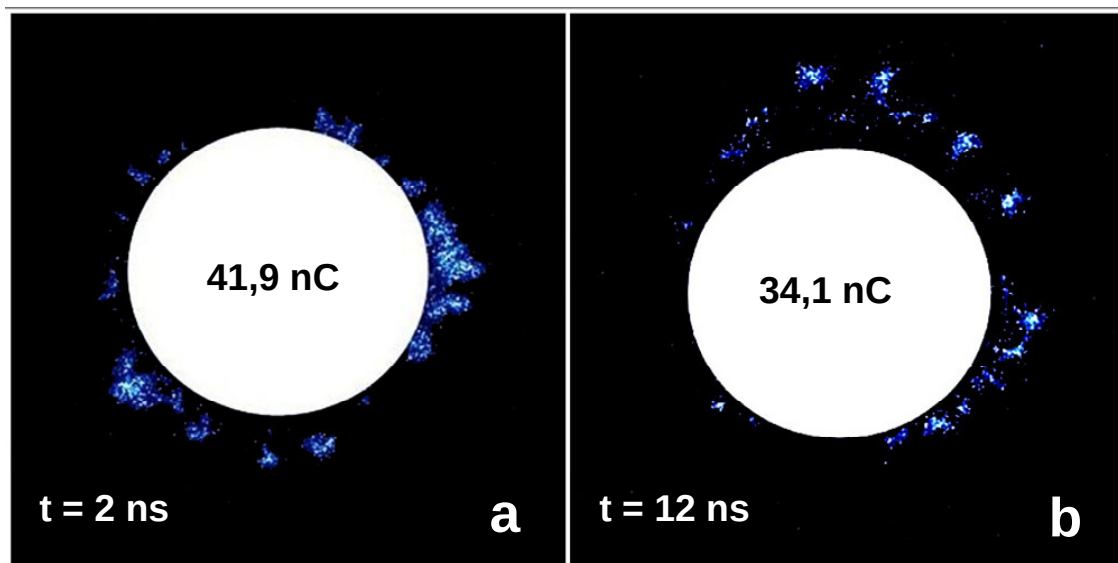


Figure 16: Images de propagation. (a) : $t = 2$ ns et 41,9 nC ; (b) : $t = 12$ ns et 34,1 nC .

Cela est aussi bien visible sur les photos de l'électrode allongée présentées en 3.2. On obtient ainsi une sorte de sillage qui suit les têtes les plus avancées. On peut alors mesurer l'écart entre la première tête et la suivante. La figure 17 montre la méthode employée sur un zoom de la figure 16(b) :

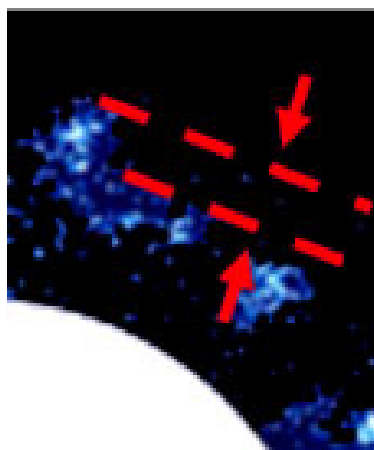


Figure 17: Détail de l'image 16(b). L'écart mesuré est représenté par les lignes rouges

En procédant de même pour les autres images, on obtient des écarts pouvant aller jusqu'à 3 mm. En utilisant la vitesse v_1 , on peut estimer un décalage temporel de l'ordre de la nanoseconde. Cette première estimation permet de dire que le synchronisme des filaments se fait sur des temps extrêmement courts. Le mécanisme de synchronisation des streamers interviendrait donc dès le début

de la propagation. On peut donc écarter le scénario où un premier filament se propage entièrement avant de déclencher ses voisins. Cette méthode permet d'avoir une première idée des échelles de temps à considérer. On peut néanmoins lui opposer différents arguments : les irrégularités du profil de l'électrode peuvent affecter la propagation des filaments, ne pourrait-on pas leur attribuer les « sillages » de streamers remarqués sur les images ? Afin de trancher sur la question : Y a-t-il bel et bien des streamers qui sont amorcés avant les autres ? Nous proposons d'utiliser un autre paramètre, c'est-à-dire la charge transférée.

3.4.2 Par la charge transférée

Cette méthode permet de pallier le principal défaut de la mesure : avec notre caméra nous ne pouvons pas détailler les images d'un même événement. Lors des acquisitions nous disposons de deux données : l'image, qui correspond à un instant précis de la propagation, et la charge transférée qui résulte du phénomène dans sa globalité. Dans le paragraphe 3.1.1, nous avons établi que chaque filament transfère 1 nC. Nous disposons donc d'une relation permettant de passer de la charge transférée au nombre total de filaments : Pour chaque acquisition nous avons donc les têtes des streamers à l'image, tout en connaissant le nombre de filaments qui sera amorcé en tout. Nous allons montrer l'importance de cette donnée supplémentaire.

La figure 18 (a) montre l'image des streamers à $t = 1$ ns de la propagation, pour une charge transférée totale de 16,7 nC. Nous savons que 16,7 nC équivalent à environ 16 filaments. Seulement sur l'image 18 (a), nous ne pouvons pas dénombrer plus de 5 tâches, qui assurément ne peuvent donner naissance à 16 filaments. D'autres filaments doivent nécessairement amorcer afin de transférer la quantité de charges mesurée. Cela prouve qu'à $t = 1$ ns, l'amorçage des filaments n'est pas terminé, d'autres vont apparaître par la suite. A titre de comparaison, l'image 18(b) correspond aux filaments amorcés pour une charge de valeur similaire (16,2 nC). De même, la figure 18 (c) montre la propagation des streamers à $t = 6$ ns, pour un transfert total de 30,7 nC. Là encore, nous ne pouvons voir qu'une dizaine de tâches. Pour une charges similaire (34,9 nC), les filaments occupent plus de la moitié du périmètre de l'électrode, comme sur la figure 18(d).

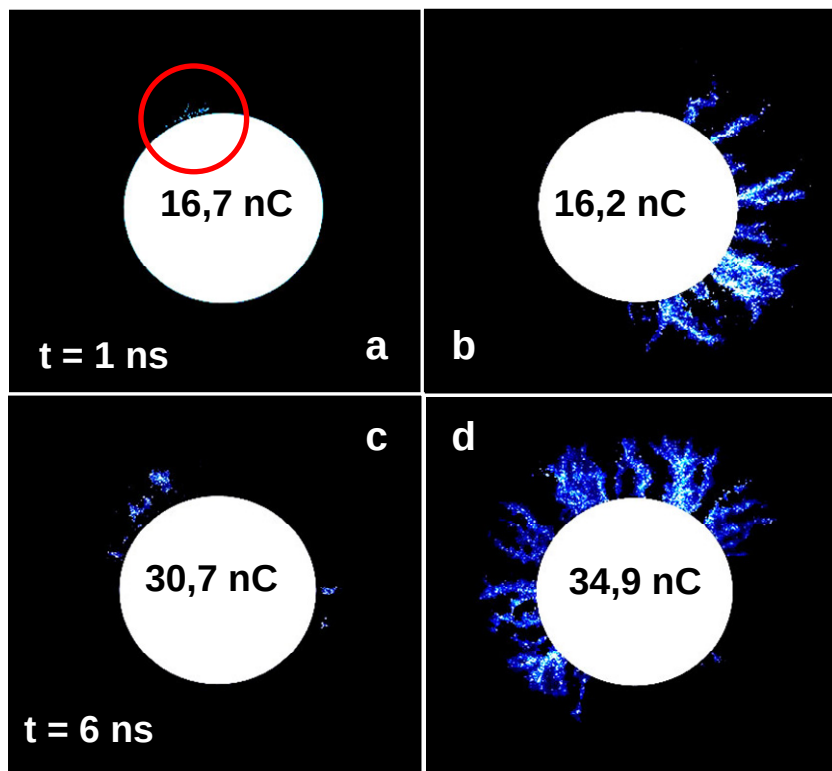


Figure 18: Images de la propagation pour lesquelles l'amorçage des filaments est inachevé (a : $t = 1$ ns et 16,7 nC ; c : $t = 6$ ns et 30,7 nC). Images b et d : images intégrées des filaments (b : 16,2 nC et c : 34,9 nC)

Le même argument peut être appliqué aux images de la figure 19 : le nombre de streamers en cours de

propagation est insuffisant par rapport à la charge mesurée. L'image 19(a), qui ne comporte qu'une dizaine de tâches, devrait correspondre à environ 46 filaments. La figure 19(b) quant à elle correspond à un transfert de 53,5 nC, soit environ 54 filaments. Pour un tel transfert la décharge devrait couvrir presque tout le périmètre de l'électrode, et on voit bien que ce n'est pas le cas.

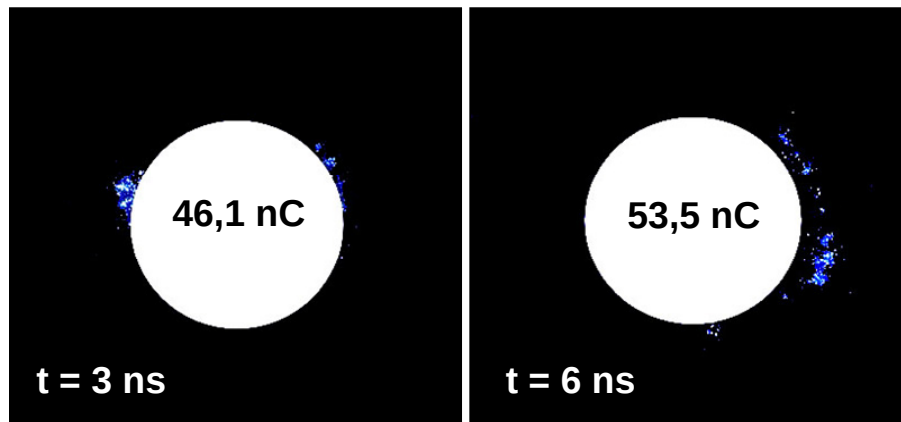


Figure 19: Images où l'amorçage est inachevé. (a) : $t = 3 \text{ ns}$, $Q = 46,1 \text{ nC}$; (b) : $t = 6 \text{ ns}$, $Q = 53,5 \text{ nC}$

Pour finir, revenons à la figure 12, qui montre les images de la décharge à différents instants de la propagation. Là aussi, le nombre de têtes visibles n'est pas constant. En effet, à la première nanoseconde de la propagation, seulement quelques tâches lumineuses apparaissent sur le bord de l'électrode. Sur les images suivantes, les streamers occupent tout le périmètre de l'électrode. Ces images sont comparables car nous avons pris soin de sélectionner des valeurs de charges transférées équivalentes.

La mise en parallèle des images avec la charge transférée montre donc que l'apparition des streamers peut s'étaler sur plusieurs nanosecondes. En effet, on trouve des images où l'amorçage est inachevé jusqu'à 6 ns de propagation.

Grâce à cette technique nous prouvons avec certitude qu'il existe un décalage entre l'apparition des filaments autour de l'électrode. Le fait que les têtes soient adjacentes suggère que l'amorçage se fait de proche en proche. Etant donné la petite dimension de l'électrode, ce point est assez difficile à discuter. Pour cela il aurait fallu pouvoir faire l'expérience avec une électrode plus grande. Mais comme nous l'avons expliqué plus haut, cela pose trop de problèmes techniques, et risquerait d'aggraver les imprécisions dues aux différents jitters.

Nous avons évoqué au chapitre précédent l'étude de Kashiwagi *et al* qui a prouvé l'auto-synchronisation des plasmas issus de deux électrodes à haute tension. Pour poursuivre la discussion sur le synchronisme des filaments, nous allons mener une expérience similaire.

4. DEUX ELECTRODES ACTIVES DANS L AIR

Jusqu'ici, nous avons étudié l'amorçage et la propagation des streamers autour de la même électrode. Nous savons que les amorçages sont synchrones sur quelques nanosecondes. Nous allons à présent nous intéresser à un système à deux électrodes. L'objectif est de tester la capacité d'auto-synchronisation de la décharge sur des distances plus longues.

4.1. Dispositif

Le dispositif reste le même que pour la partie 2.

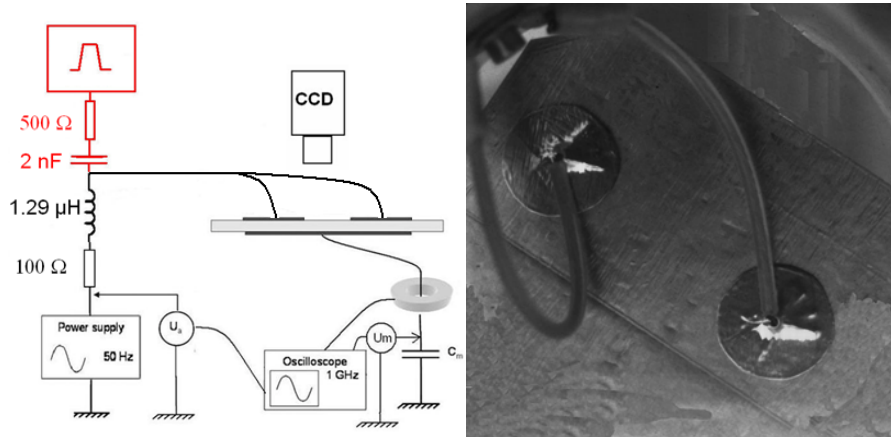


Figure 20: dispositif expérimental pour le système à deux électrodes haute tension, ainsi que l'image de la plaque de décharge ainsi obtenue.

Deux électrodes rondes, de diamètre 2 cm, sont collées sur la face supérieure d'un disque de verre de 2 mm d'épaisseur. Une troisième électrode de diamètre 8 cm est collée sur la face inférieure et est reliée à la masse. La distance entre les deux électrodes à la haute tension est de 3 cm. Le dispositif ainsi obtenu est visible sur la figure 20.

La décharge est déclenchée par le système d'alimentation sinus + nanopulseur. L'amplitude du nanopulse de tension additionnel est de 925 V. Les deux électrodes supérieures sont reliées au même système d'alimentation par des câbles de longueurs égales.

La procédure de mesure est exactement la même que pour le système à une électrode.

4.2. Caractéristiques électriques

4.2.1 Durée d'un passage de charge

La figure 21 montre les incréments aux bornes de la capacité de mesure obtenus pour une électrode et deux électrodes.

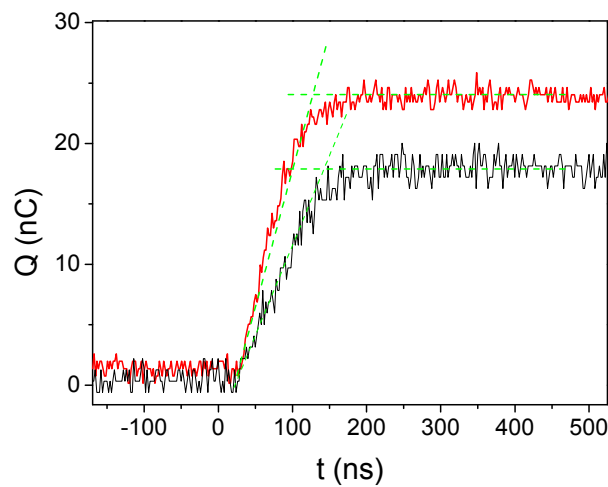


Figure 21: Incrément de tension aux bornes de la capacité de mesure pour le système à une électrode (en noir) et deux électrodes (en rouge).

Dans les deux cas, la durée du saut de tension est de l'ordre de la centaine de nanosecondes. Le fait de

doubler les électrodes n'a donc pas d'effet sur la durée d'une décharge élémentaire. Nous allons donc utiliser les mêmes pas de temps que précédemment pour détailler la propagation des filaments.

4.2.2 Puissance électrique

Puisque nous avons doublé le nombre d'électrodes, on peut se demander si l'alimentation électrique risque de limiter la quantité de charges transférables par le plasma. Pour contrôler cela, nous avons mesuré la puissance électrique pour le système à deux électrodes et l'avons comparé à celle mesurée pour une seule électrode. Voici par exemple les figures de Lissajou obtenues :

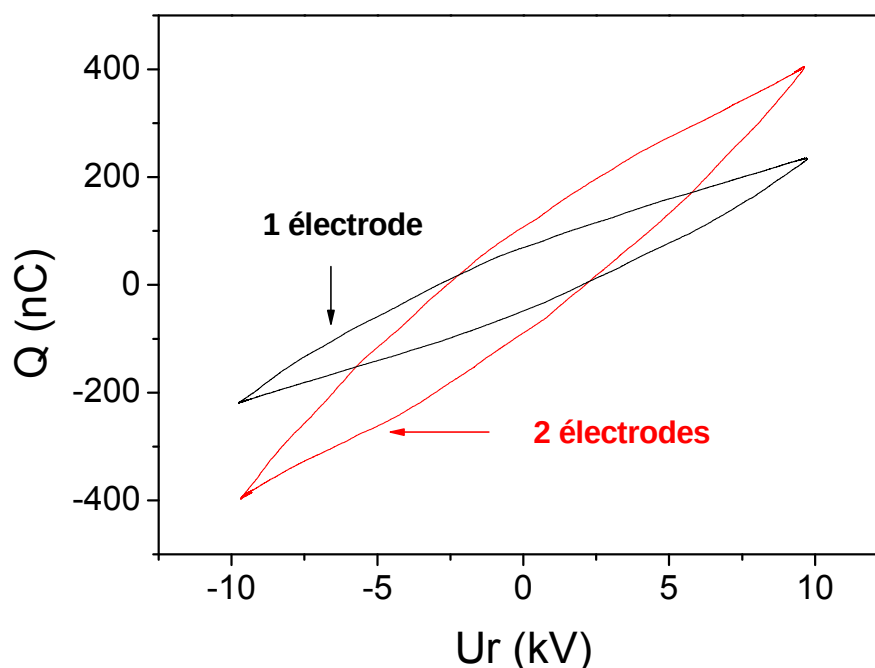


Figure 22: Figures de Lissajou pour le système à une électrode (en noir) et deux électrodes (en rouge). $U_{\text{amax}} = 10$ kV.

La puissance mesurée pour le système à une électrode est de $\sim 7.9 \times 10^{-2}$ W. Le système à deux électrodes pour sa part injecte une puissance de $\sim 13.2 \times 10^{-2}$ W, soit 1.7 fois plus. Cette augmentation est suffisante pour penser que l'alimentation électrique entretient correctement la décharge, même en doublant le nombre d'électrodes.

4.3. Paramètres de la décharge déclenchée

Nous allons commencer par comparer les caractéristiques de la décharge déclenchée et celles de la décharge normale. La figure 23 montre les images obtenues avec les mesures intégrées. Quel que soit le type de décharge, nous pouvons voir que les filaments apparaissent sur les deux électrodes au cours d'un même passage de courant. Cette première constatation prouve que les filaments sont synchrones non seulement autour de la même électrode, mais aussi d'une électrode à l'autre. Cela n'est pas un effet du front de montée du nanopulse car on remarque le même comportement pour la décharge normale. Il existe quelques rares cas où les filaments n'apparaissent que sur une électrode. Dans ce cas il s'agit de transfert de charges très faibles (moins de 10 nC).

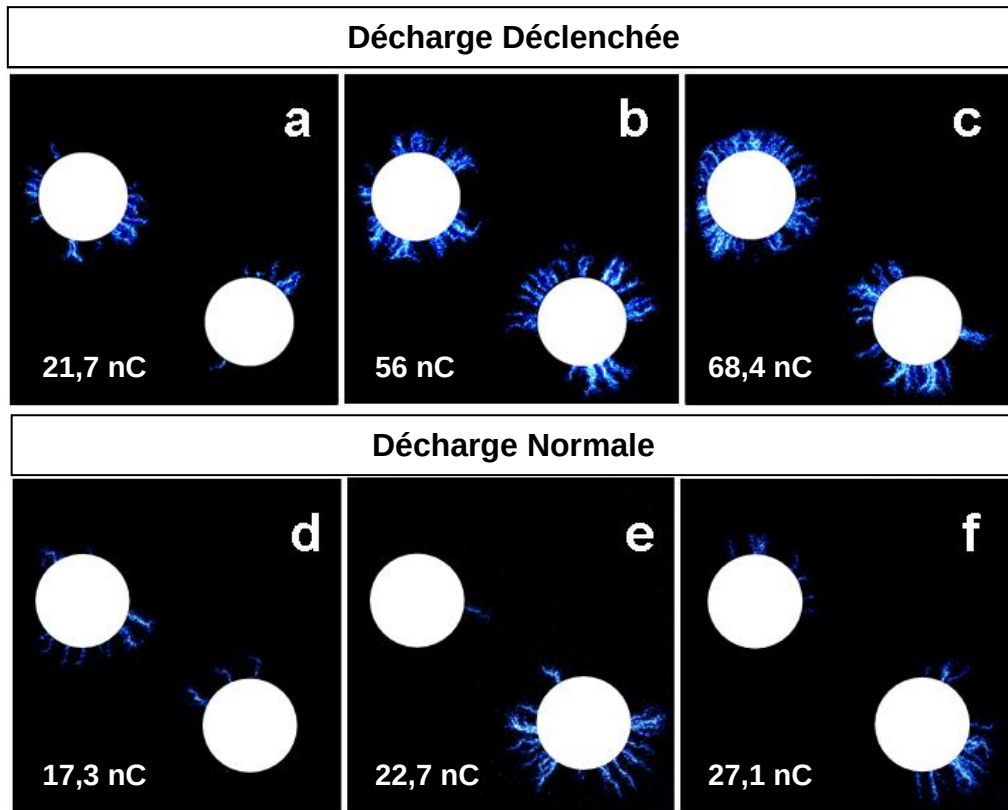


Figure 23: Images de la décharge déclenchée (a-c) et normale (d-f). Quantités de charges: 21.7 nC (a), 56 nC (b), 68.4 nC (c), 17,3 nC (d), 22,7nC (e) et 27,1 nC (f). Les disques blancs représentent les électrodes.

La décharge est donc capable de s'auto déclencher d'une électrode à l'autre. La synchronisation se fait sur des temps comparables aux autres systèmes étudiés jusqu'ici puisque les mesures électriques montrent que les décharges ont la même durée. Par contre, le nombre de filaments sur chaque électrode n'est pas symétrique. Dans le raisonnement des effets collectifs, la localisation des filaments est attachée à celle des dépôts d'électrons. Le fait que les nombres de filaments ne soient pas égaux sur chaque électrode suggère que les charges déposées ne le sont pas non plus.

Intéressons nous à présent aux paramètres de la décharge : longueur et charge par filament.

4.3.1 Charge par filament

Le graphe 24 montre la charge transférée en fonction du nombre de filaments, pour la décharge déclenchée (en rouge) et normale (en noir). Le nombre de filaments désigne la somme des contributions de chaque électrode.

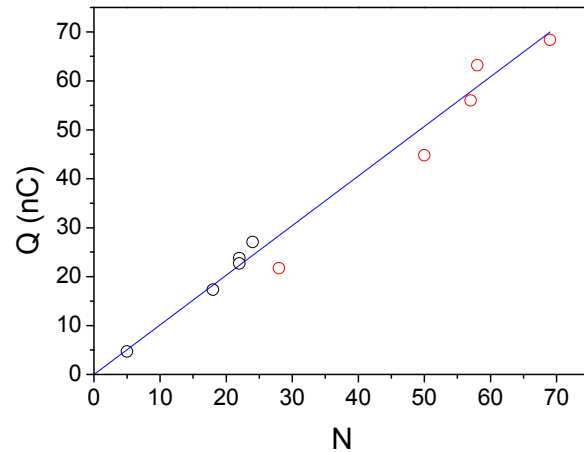


Figure 24: Quantité de charges trace en fonction du nombre de filaments. En noir : décharge normale, en rouge : décharge déclenchée. En bleu : fit linéaire.

De même que précédemment, il n'y a pas d'influence du nanopulse sur la charge par filament. Celle-ci reste à environ 1nC. Les filaments issus du système à deux électrodes conservent donc les caractéristiques du système à une électrode.

4.3.2 Longueur des filaments

Nous comparons ici la longueur moyenne des filaments déclenchés et normaux, pour chacune des électrodes.

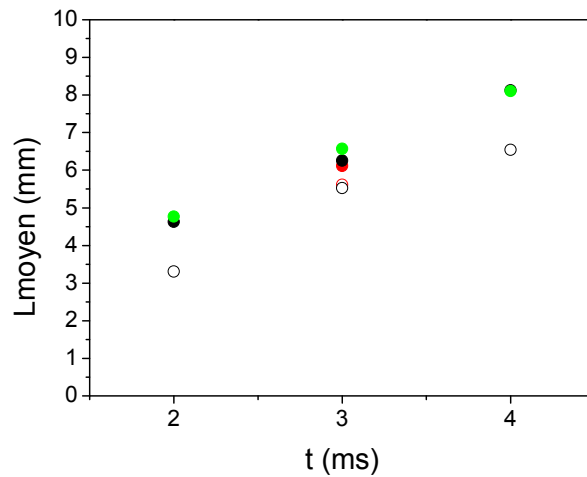


Figure 25: Longueur moyenne des filaments en fonction du temps de la période. En noir : décharge normale. En rouge : décharge déclenchée. Symboles ouverts: électrode de gauche (dispositif à deux électrodes). En vert : décharge normale à une électrode.

Comme auparavant, les longueurs des filaments déclenchés et normaux sont du même ordre de grandeur. La comparaison avec les valeurs mesurées sur le système à une électrode nous apporte un élément supplémentaire : les points se superposent sur les longueurs de l'électrode de droite. Par contre, les valeurs obtenues sur l'électrode de gauche sont inférieures. Il semblerait que sur ce point les décharges issues des deux électrodes ne soient pas identiques. En regardant la photo du montage (figure 20, droite), on se rend compte que l'électrode de gauche est entourée par son propre câble à haute tension, mais aussi par celui de l'électrode voisine. L'électrode de droite quant à elle est mieux

isolée et ne subit pas l'influence du câble de l'électrode de gauche. Elle est donc dans une situation comparable à une électrode seule : la longueur des filaments de droite est la même que pour le système à une électrode.

On peut supposer que la décharge de gauche subit l'influence des deux câbles à haute tension qui l'entourent. En conséquence, la zone de plasma s'étendrait moins loin.

4.4. Images de la propagation

Nous avons procédé à des acquisitions d'images de la propagation de la même façon que pour le système à une électrode :

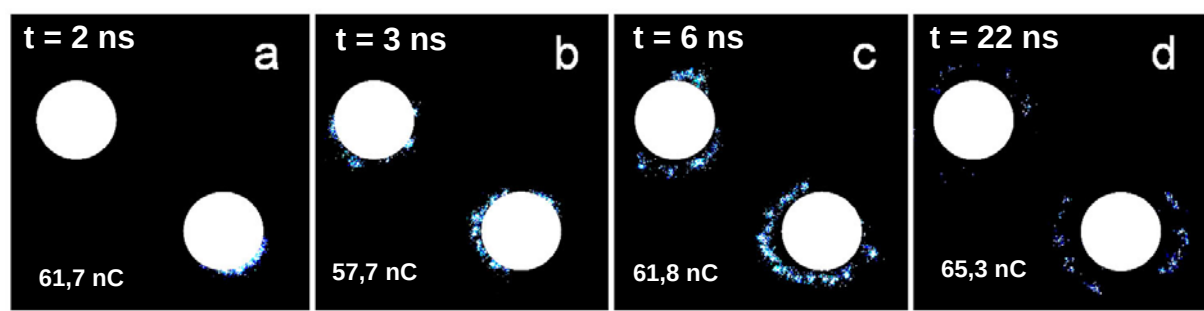


Figure 26: Images de la propagation: $t = 2$ ns and 61.7 nC (a), 3 ns and 57.7 nC (b), 6 ns and 61.8 nC (c) and 22 ns and 65.3 nC (d).

Afin de pouvoir comparer les images, nous avons sélectionné des décharges transférant des quantités de charges voisines.

Le déroulement de la décharge est assez similaire à celui d'une décharge à une électrode : les streamers amorcent sur le bord de l'électrode métallique puis s'étalent sur la surface du diélectrique. Sur chaque électrode nous pouvons voir les sillages de têtes qui nous avaient suggéré le départ différé des filaments. Nous remarquons aussi que sur la figure 26(a), les streamers ont amorcé à droite uniquement. Pour une même charge transférée, la décharge apparaît sur les deux électrodes, comme le prouvent les images b, c et d, ou encore l'image 23 (b). Il y aurait donc un décalage temporel entre les deux décharges, tout comme il y en a un autour d'une même électrode. Nous allons discuter ce point en utilisant les deux méthodes décrites précédemment. Pour cela il nous faut d'abord calculer la vitesse de propagation des filaments.

4.5. Vitesse de propagation.

La figure 27 montre la distance parcourue par les streamers de l'électrode de gauche (27a) et ceux de l'électrode de droite (27b) :

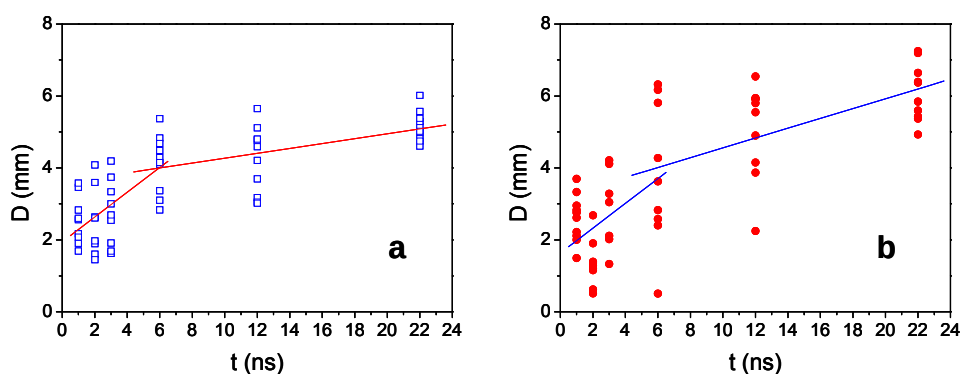


Figure 27: Distance parcourue par les streamers de l'électrode de gauche (a) et de droite (b).

Nous pouvons voir que l'évolution de la distance en fonction du temps est comparable à celle obtenue

à une électrode. Les points obtenus sont très dispersés, pour les raisons invoquées dans le paragraphe 3.3. A cela se rajoute une dispersion due au possible retard d'une électrode sur l'autre. Les deux points très bas à $t = 6$ ns et 12 ns sur la figure 27b en sont un exemple. Pour ces deux points montrent que la décharge de droite est partie en retard par rapport à celle de gauche. Ceci pourra être discuté en utilisant la méthode des distances du paragraphe 3.4.1.

Les deux courbes suivent des évolutions similaires à celle obtenue pour une seule électrode. Là encore, il est possible de dégager deux pentes. Le tableau 1 récapitule les valeurs de vitesses calculées en procédant de même qu'au paragraphe 3.3.

Vitesse ($\times 10^7$ cm/s)	Electrode de gauche	Electrode de droite
V_0	$26,4 \pm 9,5$	$25,9 \pm 11,0$
V_1	$3,4 \pm 0,7$	$3,4 \pm 0,11$
V_2	$0,7 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,4$

Tableau 4: Vitesses de propagation mesurées sur dans la zone de chaque électrode.

Les valeurs obtenues sont très proches de celles obtenues dans l'air. Evidemment, le décalage temporel entre les deux électrodes ajoute encore à l'incertitude sur la mesure de la vitesse.

4.6. Etude du synchronisme des filaments

4.6.1 Par la distance parcourue

Cette fois, nous n'allons pas mesurer le décalage entre deux streamers voisins mais celui entre les distances parcourues sur chaque électrode. La figure 28 en montre la valeur absolue, pour chaque pas de temps.

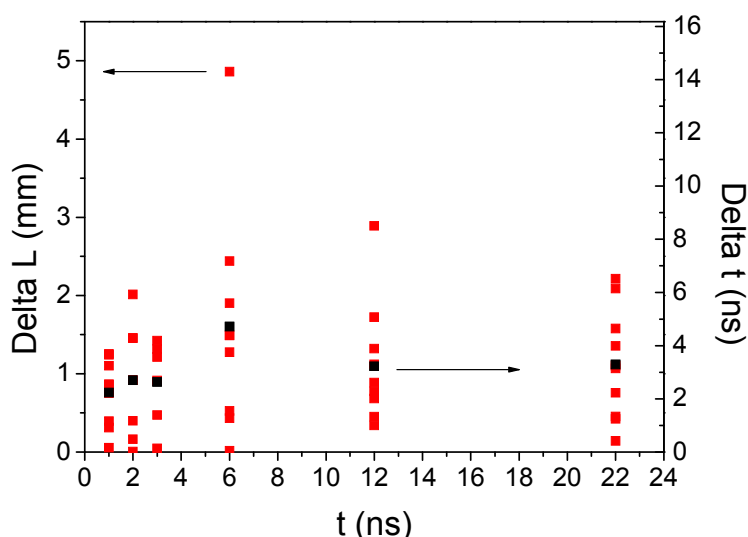


Figure 28: Décalage entre les distances parcourues sur chaque électrode (points rouges) et décalage temporel moyen (points noirs).

Il faut préciser qu'il n'y a pas d'électrode systématiquement en avance sur l'autre. Lors du traitement des mesures nous n'avons pu remarquer aucun comportement préférentiel.

Le décalage ainsi mesuré est de l'ordre de quelques millimètres. Il n'y a très peu de cas où le décalage est nul. En utilisant la vitesse de propagation v_1 , le retard moyen entre les deux décharges varie entre 1

et 4,7 ns.

Nous avons expliqué en 4.3.2 que la longueur atteinte par les streamers est plus courte à gauche. Considérant ce point, il devient difficile d'utiliser la courbe 28 pour calculer le retard entre les deux électrodes. Comme les streamers ont la même vitesse de propagation sur les 6 premières nanosecondes, on peut tout de même utiliser les points de la courbe jusqu'à cette limite.

Voici par exemple deux images où le décalage entre les distances est grand, en faveur de la décharge de gauche :

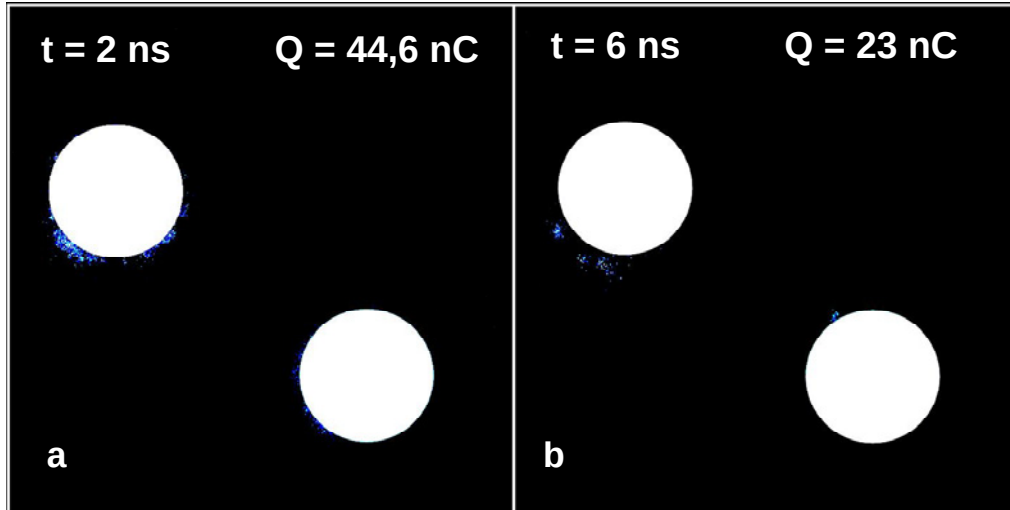


Figure 29: Images de la décharge à $t = 2$ ns, $Q = 44,6$ nC et $t = 6$ ns, $Q = 23$ nC.

Caméra : porte de 1 ns.

Les streamers de l'électrode de gauche sont déjà détachés de l'électrode. Sur celle de droite il y a juste un streamer qui vient d'apparaître sur le bord. Dans ce cas, le décalage en distance est assurément dû à un retard d'amorçage.

4.6.2 Charge transférée

Afin de nous affranchir des difficultés posées par l'irrégularité de la longueur des filaments, revenons à l'utilisation des charges transférées. Grâce à la figure 26(a), nous avons déjà montré que la décharge peut n'apparaître que sur une électrode, alors que pour une même valeur de charge transférée elle doit occuper les deux sites. Parmi les acquisitions, nous avons trouvé d'autres images de ce type.

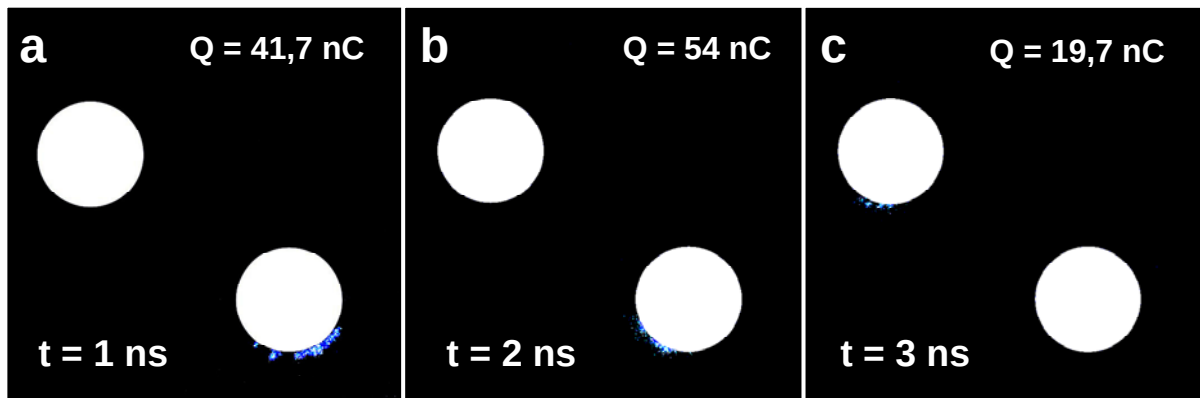


Figure 30: Images de propagation pour lesquelles l'amorçage est inachevé. (a) : $t = 1$ ns et $Q = 41,7$ nC. (b) : $t = 2$ ns et $Q = 54$ nC ; (c) : $t = 3$ ns et $Q = 19,7$ nC. Porte iCCD : 1 ns.

Pour chacune de ces images la décharge n'est apparue que sur une des deux électrodes. Les mesures intégrées ont montré que la décharge amorce sur les deux sites à la fois, excepté pour les valeurs de

charges très basses (< 10 nC).

La décharge va donc s'établir au fur et à mesure sur les deux électrodes. Sur un temps de quelques nanosecondes, la décharge est capable de se synchroniser sur deux sites éloignés de 3 cm.

Ce synchronisme ne peut être attribué au montage électrique, étant donné que nous avons choisi des câbles identiques pour relier les deux électrodes. De plus, nous n'avons relevé aucun comportement préférentiel qui puisse suggérer qu'une électrode amorce systématiquement en premier.

4.6.3 Validité des effets collectifs

Cette expérience montre que les décharges issues d'un système à deux électrodes sont synchronisées. Cette synchronisation se fait sur les mêmes intervalles de temps que pour les filaments issus d'une même électrode. Le processus des effets collectifs est-il toujours valable pour interpréter ce comportement ?

La distance inter électrodes est de 3 cm. Traverser cet intervalle ne nécessite que 0,1 ns nanoseconde à la lumière. Le temps caractéristique de quelques nanosecondes vient sans doute du temps nécessaire pour que l'avalanche électronique se développe.

L'émission lumineuse responsable de la désorption des électrons en surface peut-elle transiter sur 3 cm sans pertes ? Nous pensons que oui, étant donné que nous incriminons ici des énergies de l'ordre de 1 eV. Il a été objecté que les rayons VUV ou UV ne pouvaient traverser 3 cm sans pertes significatives. Seulement ici, il n'est pas besoin d'atteindre de telles longueurs d'ondes. De plus, il a été montré que des fenêtres dans l'absorption par l'oxygène pouvaient permettre au rayonnement VUV de passer [Kashiwagi 06].

Les électrons se trouvant dans la zone de l'électrode de gauche peuvent-ils subir l'influence du champ de la zone de droite (et inversement) ? Nous ne le pensons pas car si nous avons vu que la décharge de gauche subit l'influence des câbles à haute tension, celle de droite se comporte comme si elle était seule. Si cette zone subissait l'influence de sa voisine, nous aurions vu une déformation des filaments. Or nous n'avons rien remarqué de semblable.

Cette expérience permet de développer la comparaison entre l'expérience de Kashiwagi *et al* et la nôtre. En effet, dans les deux cas nous constatons un déclenchement spontané de filaments sur des échelles très courtes [Kashiwagi 06]. La principale différence est que dans le cas étudié par Kashiwagi, la surface est initialement propre, c'est-à-dire sans charges. Dans leur cas la synchronisation nécessite des UV ayant une énergie suffisante pour photoioniser en volume ou extraire des électrons du diélectrique. Un tel rayonnement est fortement absorbé dans l'air. La source doit donc être le plus proche possible de la zone couverte par la deuxième décharge : la synchronisation opère lorsque les filaments arrivent à leur extension maximale et émettent près de l'autre électrode.

Dans notre cas, la synchronisation est possible pour des énergies plus faibles. Elle utilise donc des rayonnements qui ne sont pas absorbés par le gaz. Les filaments peuvent donc se déclencher sur des distances plus longues. Ainsi, nous voyons que le déclenchement opère dès le début de la propagation, même si les sites sont séparés de quelques centimètres.

L'expérience à deux électrodes était nécessaire pour tester l'effet de la distance sur le déclenchement des filaments. En effet, nous savons que les filaments se déclenchent en quelques nanosecondes autour d'une même électrode, mais dans ce cas les sites ne sont distants que de quelques millimètres. Ajouter une deuxième électrode a permis de prouver que le déclenchement est effectif sur de plus grandes distances. Pour faire suite à cette expérience, il faudrait tester la distance inter électrodes. Cela permettrait de voir quelle est la distance maximum où le synchronisme est possible. Par ailleurs, il peut être intéressant de réduire l'écart entre les électrodes pour voir comment les filaments se comportent, comme dans l'expérience de Kozlov *et al* [Kozlov 01]. Enfin, intervertir un cache ou un filtre entre les deux électrodes serait un excellent moyen de confirmer le rôle des

radiations, et de définir les longueurs d'ondes utiles [Kashiwagi 06].

5. UNE ELECTRODE DANS 95% N₂ + 5 % O₂

5.1. Paramètres électriques

Avant de commencer, il faut estimer la durée d'une décharge pour vérifier que les pas de temps choisis sont adéquats.

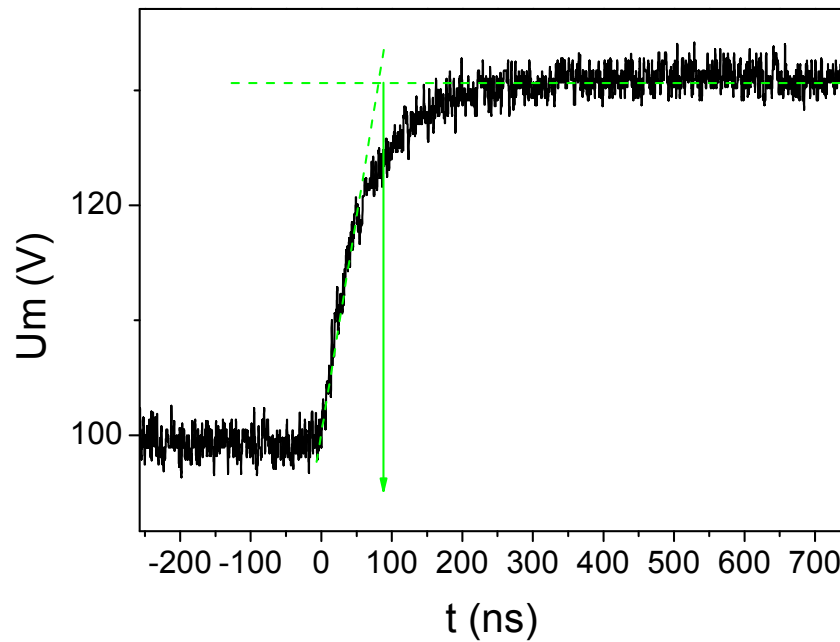


Figure 31: Incrément de tension dû au passage de streamers dans le mélange à 5% de O₂.

La durée d'un incrément de tension aux bornes de la capacité de mesure est de l'ordre de 100 ns, durée comparable aux mesures dans l'air. Par ailleurs, les images sont exploitables sur le même intervalle de temps. Pour un tel changement de composition du gaz, il ne semble pas y avoir d'influence sur la durée de la propagation. Nous allons donc reprendre les mêmes pas de temps que pour les deux études précédentes.

5.2. Paramètres de la décharge déclenchée

Il faut maintenant vérifier que la décharge déclenchée peut être comparée à une décharge normale. La figure 32 montre des images intégrées des filaments issus la décharge déclenchée (a, b) et normale (c, d).

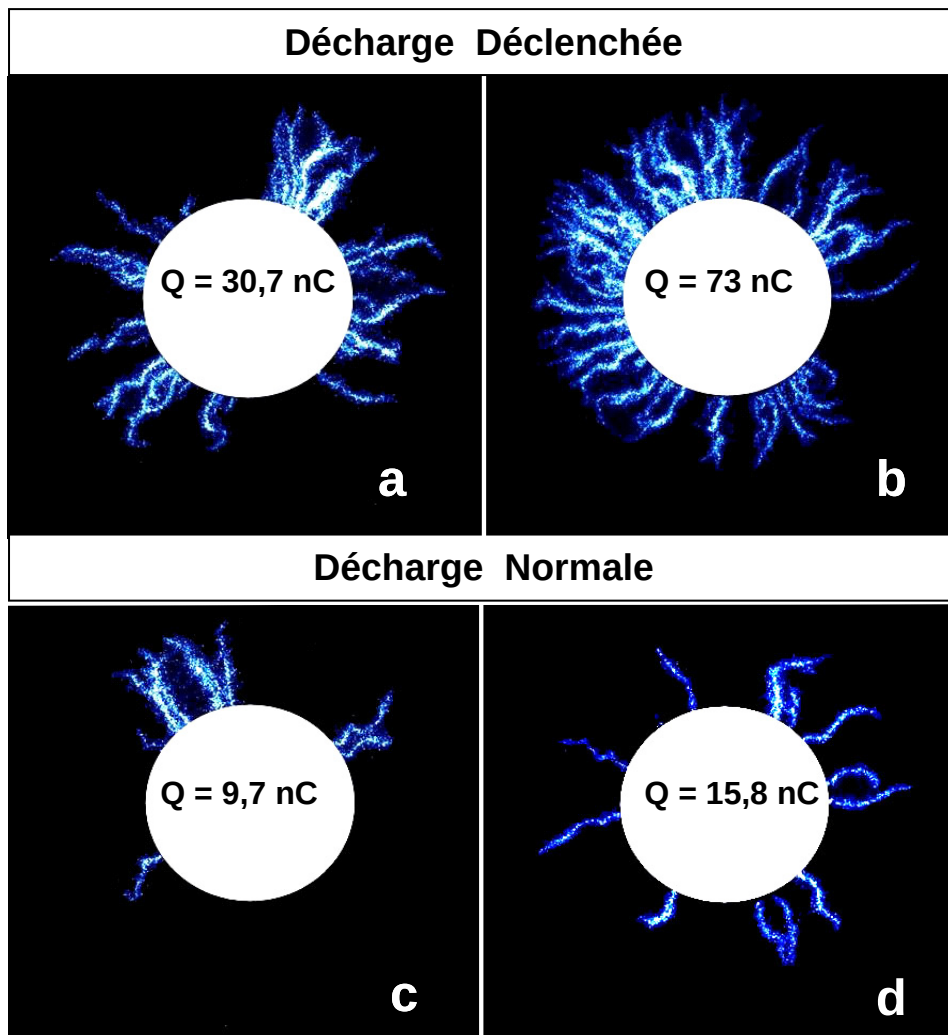


Figure 32: Images intégrées de la décharge déclenchée: (a): 30,7 nC ; (b) : 73 nC et de la dé charge normale : (c) : 9,7 nC ; (d) : 15,8 nC . Caméra : portes de 10 μ s (a et b) et 100 μ s (c et d).

Tout comme nous l'avons décrit au chapitre III, les filaments du mélange N₂95 sont plus tortueux, plus lumineux et semblent moins branchés que ceux obtenus dans l'air. Nous pouvons aussi voir que sur une électrode plus réduite telle que celle-ci, les filaments ont tendance à se répartir sur tout le périmètre, comme sur l'image d.

Nous allons à présent comparer les caractéristiques des deux types de filaments.

5.2.1 Charge par filament

Le décompte des filaments apporte le même résultat que dans les deux cas précédents : la charge par filament n'est pas influencée par le nanopulse de tension.

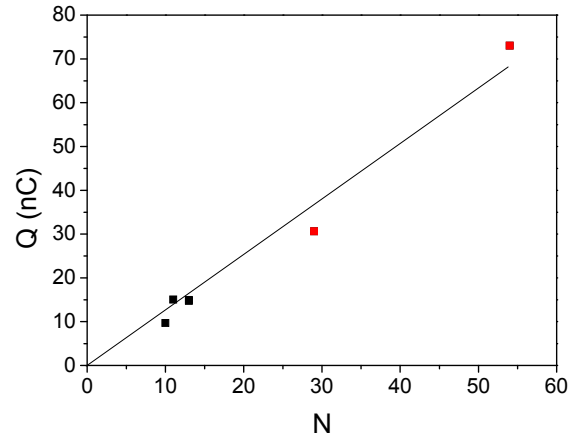


Figure 33: Charge transférée en fonction du nombre de filaments pour la décharge déclenchée (en rouge) et normale (en noir).

La pente obtenue sur la figure 33 permet d'estimer une charge de 1,2 nC par filament, résultat devenu familier. Nous allons par contre nous apercevoir qu'il en va autrement de la longueur des filaments.

5.2.2 Longueur des filaments

La figure 34 (a) montre, en noir, la longueur moyenne des filaments normaux en fonction du temps de la période. Le point rouge représente la longueur moyenne atteinte par les filaments déclenchés.

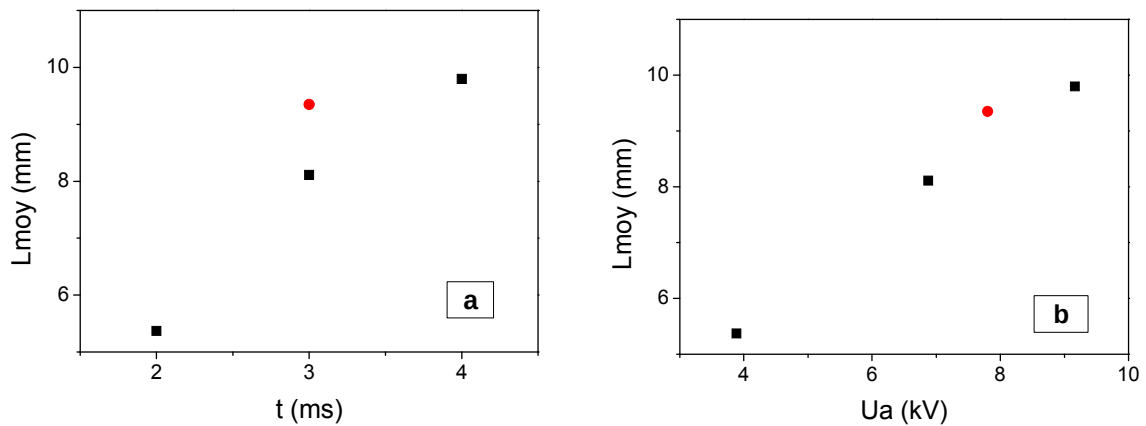


Figure 34: Longueur moyenne des filaments déclenchés (en rouge) et normaux (en noir) en fonction du temps (a) et de la tension appliqué (b).

Pour un même instant, la longueur des filaments déclenchés est supérieure à celle des filaments normaux. Cette fois ci, on voit clairement une influence du nanopulse de tension !

Nous avons donc tracé les longueurs en fonction de la tension appliquée (figure 34(b)). Pour la décharge déclenchée, il s'agit donc de la somme du nanopulse et de la tension sinusoïdale à $t = 3$ ms. Et effectivement, nous voyons que les points sont rassemblés sur la même courbe.

Dans le cas d'un mélange à 5% d'oxygène, il y a donc une influence du nanopulse de tension additionnel sur la longueur de la décharge. Notons que cette longueur reste proportionnelle à la tension appliquée. Ce résultat semble donc plus logique que dans l'air où il n'y a pas d'influence du nanopulse. Comment peut-on expliquer cette différence ? La réponse la plus plausible est que les

tensions de claquage sont différentes entre les deux mélanges. Dans l'air l'incrément de 925 V permet d'amorcer les filaments à partir des charges entourant l'électrode mais est trop faible pour amorcer avec les charges plus éloignées. En diminuant la quantité d'oxygène, on diminue l'incrément de tension nécessaire à aller chercher des charges à une plus grande distance de l'électrode. Avec 925 V supplémentaires, la décharge peut donc amorcer plus loin.

5.3. Images de la propagation

La propagation des filaments est décrite selon les mêmes pas de temps que dans l'air.

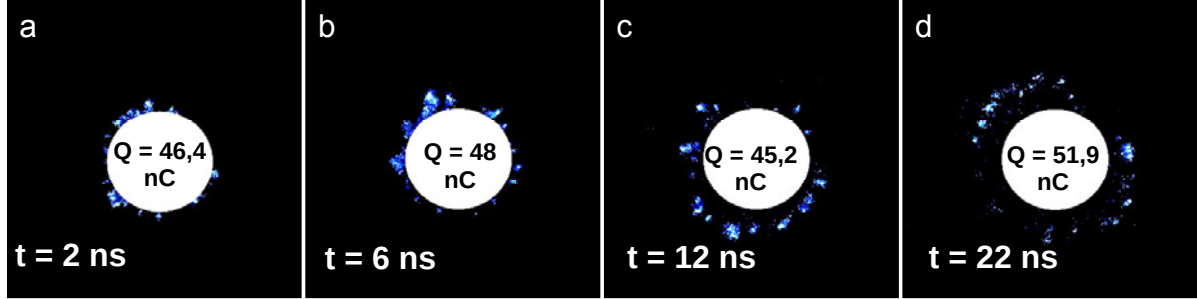


Figure 35: Images de la propagation. (a) : $t = 2$ ns et $Q = 46,4$ nC, (b) : $t = 6$ ns $Q = 48$ nC, (c) : $t = 12$ ns, $Q = 45,2$ nC, (d) : $t = 22$ ns, $Q = 51,9$ nC. Caméra : porte 1 ns.

Les têtes des streamers sont bien visibles car la décharge est plus lumineuse quand on raréfie l'oxygène. La décharge amorce sur le bord de l'électrode puis s'étale sur le diélectrique. Nous retrouvons les formes de sillage : ici aussi, certains streamers semblent être en avance sur les autres. Nous allons donc pouvoir appliquer les méthodes vues précédemment, et bien sur calculer la vitesse de propagation.

5.4. Vitesse de propagation

L'évolution de la distance parcourue par les streamers en fonction du temps est tracée sur la figure 36. A $t = 1$ ns, les points de la courbe donnent une vitesse v_0 de $2,50 \pm 1,67 \times 10^8$ cm/s. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées dans l'air. Par contre, on ne voit pas de changement de pente se dégager de la courbe 36. La distance croît linéairement avec le temps, suivant une vitesse de $2,1 \pm 02 \times 10^7$ cm/s. Cette valeur est légèrement inférieure aux v_1 mesurées dans l'air.

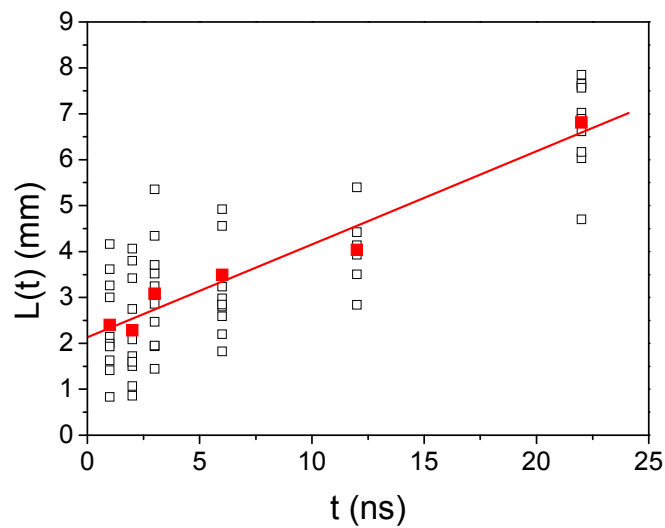


Figure 36: Distance entre les streamers et le bord de l'électrode en fonction du temps de propagation. En noir : points expérimentaux. En rouge : moyenne et fit linéaire.

Ce résultat présente quelques similarités avec les comportements reportés très récemment par Briels *et al* [Biels 08a]. Leurs mesures portent sur la propagation de streamers dans un gap de 16 cm entre une pointe portée à un potentiel positif et un plan métallique. Les vitesses de propagation sont mesurées dans l'air et dans N_2 . Dans l'air, la vitesse décroît de 10^7 cm/s à la pointe jusqu'à 6×10^6 cm/s dans le gap. Dans N_2 , la vitesse est plus faible : 2×10^6 cm/s et ne devient sensible à la position par rapport à la pointe que pour les fortes tensions.

Une étude menée par Yi *et al*, dans la même lignée, porte sur l'influence de l'oxygène sur la propagation des streamers. La teneur en oxygène varie de 0 à 10 %. Les résultats montrent que la vitesse de propagation augmente avec la concentration en O_2 : Lorsque $[O_2]$ augmente, le taux de photoionisation augmente aussi. Par contre, la longueur sur laquelle l'absorption se fait diminue. Ainsi la vitesse atteint une valeur de saturation vers 10 % d'oxygène [Yi 02] .

Avec notre mélange à 5% d'oxygène, nous sommes proches de la saturation. Néanmoins, nous avons vu que l'on pouvait noter une diminution d'un facteur 2 par rapport à l'air. Il serait évidemment très intéressant de faire par la suite des mesures pour des teneurs bien plus faibles en O_2 , et dans N_2 pur.

5.5. Synchronisme

Sur les images, les streamers se propagent simultanément. Nous avons mentionné qu'il existe encore des décalages spatiaux entre les streamers. Nous allons donc estimer le retard séparant les premiers streamers des suivants.

5.5.1 Etude par la distance

Les images montrent que tout comme dans l'air, les streamers sont décalés. On peut le voir très nettement sur les photos suivantes :

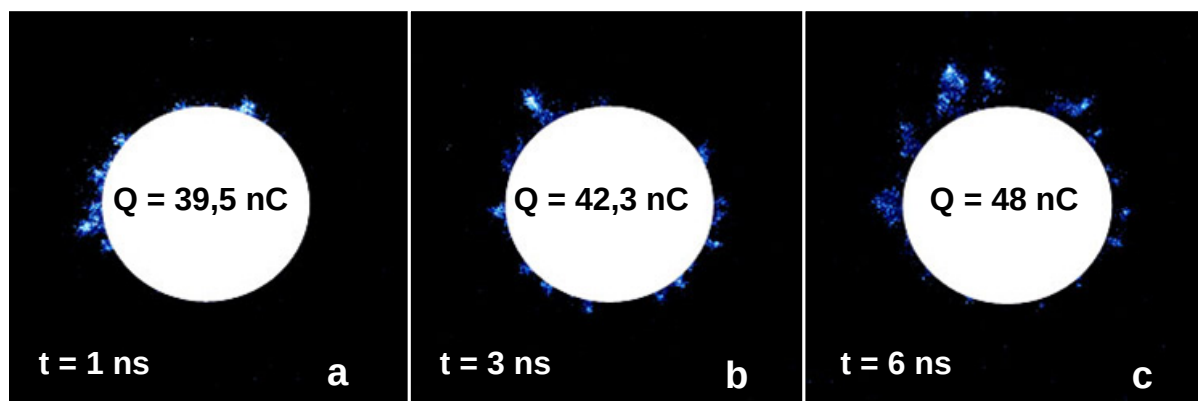


Figure 37: Images de la propagation où le décalage est bien visible. (a) : $t = 1$ ns, $Q = 39,5$ nC ; (b) : $t = 3$ ns, $Q = 42,3$ nC ; (c) : $t = 6$ ns, $Q = 48$ nC.

Le décalage moyen mesuré entre deux têtes voisines est de 1,89 mm. En utilisant la vitesse v_1 , on trouve un décalage d'environ 1 ns. Nous n'avons pas trouvé dans les données d'image où le décalage est plus grand. Pour confirmer cette tendance, complétons les résultats avec la méthode des charges transférées.

5.5.2 Etude par la charge transférée

Les images ci-dessous correspondent à des exemples où la totalité des streamers n'a pas encore amorcé.

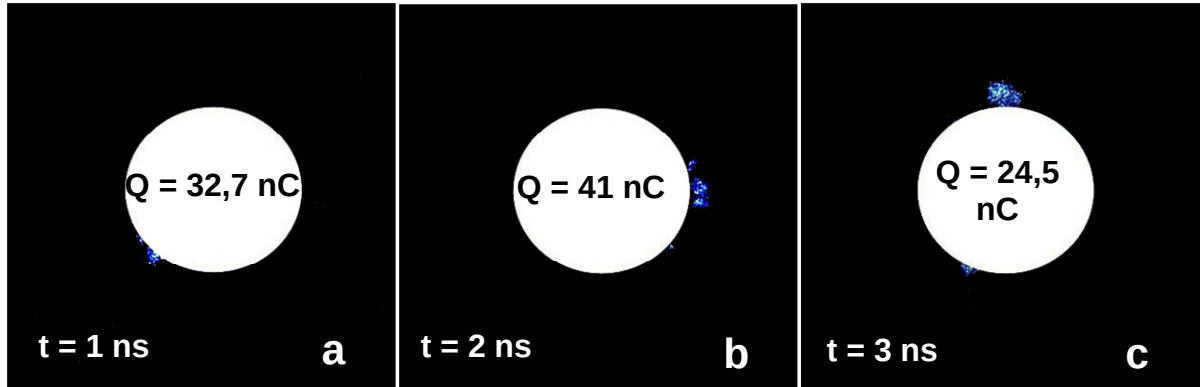


Figure 38: Images de la propagation pour lesquelles l'amorçage est inachevé. (a) : $t = 1$ ns et $Q = 32,7$ nC ; (b) : $t = 2$ ns et $Q = 41$ nC ; (c) : $t = 3$ ns et $Q = 24,5$ nC. Caméra : portes de 1 ns.

Nous avons trouvé des images où l'amorçage est inachevé jusqu'à $t = 3$ ns. A $t = 6$ ns, nous n'avons pas pu trouver d'images où c'est le cas. Il faut bien sûr se rappeler qu'on ne prend que dix acquisitions par pas de temps, ceci n'est donc représentatif que dans une certaine limite.

Cependant, les résultats apportés par les deux méthodes convergent et suggèrent que la synchronisation est plus rapide lorsque l'on diminue la teneur en oxygène du gaz. Ceci ne constitue évidemment qu'une première approche du problème. Pour se concentrer sur ce point précis, il faudrait recommencer les mesures en ciblant les 10 premières nanosecondes de la propagation, et multiplier les acquisitions. Il serait aussi très intéressant de faire varier la concentration en oxygène plus progressivement, et ainsi de voir son impact à la fois sur les temps de synchronisation et sur la vitesse de propagation.

6. QUELQUES IMAGES DANS L'ARGON

L'argon est un gaz à part dans notre discussion. Les résultats d'imagerie obtenus dans ce gaz sont présentés dans l'annexe 3, et sont purement descriptifs. Nous avons cependant choisi d'insérer ici des images qui montrent un comportement particulier de la décharge vis-à-vis de l'alimentation électrique. Le déclenchement de la décharge grâce au pulse additionnel est plus difficile à obtenir dans l'argon. Il faut que U_{amax} soit proche de la tension du premier amorçage, c'est-à-dire 1,3 kV dans notre cas. D'autre part, nous avons dû augmenter l'amplitude du nanopulse jusqu'à 1,48 kV. Dans l'extrait qui suit, nous comparons une décharge déclenchée à une décharge normale obtenue à $U_{\text{amax}} = 2$ kV.

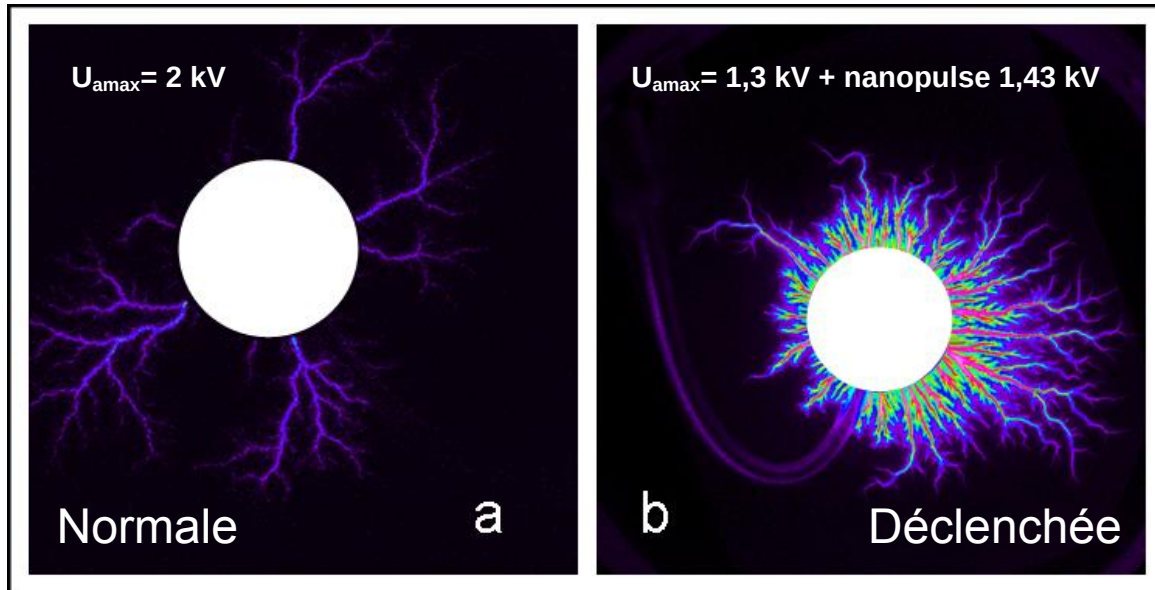


Figure 39: Image intégrée d'une décharge normale du chapitre III ($t = 2$ ms, $Q = 36,7$ nC) et image d'une décharge déclenchée.

Sur l'image Figure 39(a), qui correspond à une décharge normale obtenue à $U_{\text{amax}} = 2$ kV, on peut voir plusieurs grands filaments assez espacés autour de l'électrode. Sur l'image Figure 39(b) de la décharge déclenchée, ces filaments émergent d'une zone dense représentant parfaitement une figure de Lichtenberg. Cette figure n'est visible que si la décharge a été déclenchée par le pulse. Cela ne peut être attribué à l'augmentation de la tension appliquée puisqu'on ne le voit pas en décharge normale à 2 kV. Nous pensons voir ici un effet du front de montée du pulse, mais nous ne pouvons dire exactement lequel... Les images de la propagation obtenues dans cette expérience ne représentent donc pas exactement la propagation des filaments normaux.

Le pulse accroît tellement la taille de la zone de décharge que l'expérience ne peut pas durer très longtemps. En effet au bout d'une heure, les filaments butent sur les limites de la plaque. Malgré le joint qui entoure celle-ci, les passages de charges deviennent très importants et on est à la limite du passage à l'arc. Pour le bien de l'alimentation électrique il vaut mieux s'arrêter rapidement...

7. CONCLUSION: VALIDITE DE LA METHODE

7.1. Le nanopulse est-il une bonne sonde ?

La première question que l'on se pose est la suivante : dans quelle mesure le front de montée du pulse additionnel va-t-il influencer sur le déroulement de la propagation ? Nous avons quelques éléments à fournir sur ce point :

- **Le déclenchement de la décharge grâce au nanopulse n'est pas systématique.** Il existe en effet une probabilité de réussite du déclenchement qui est loin d'atteindre 100 %. Il faut en général plus d'une vingtaine d'essais pour que le nanopulse engendre une décharge. Cette probabilité, comme nous l'avons mentionné au début du chapitre, est sensible à la taille de l'électrode. Elle est aussi sensible au gaz utilisé : Il est plus facile de déclencher dans 95% N₂+5% O₂ que dans l'air. (environ 10 essais contre 20). Dans le cas de l'Argon l'expérience devient très délicate car la décharge est très difficile à déclencher et il faut ajuster la tension appliquée de manière adéquate.
- **La quantité de charges transférée varie.** Lors des acquisitions, nous avons choisi des transferts importants, afin d'avoir un nombre de streamers importants à l'image. Mais en réalité, les décharges déclenchées transfèrent des quantités de charges très variables, de quelques nC à quelques dizaines de nC. Ce point est très important car il signifie que les filaments restent conditionnés par l'état de surface du diélectrique et non par les caractéristiques du nanopulse : S'il reste beaucoup de sites chargés autour de l'électrode, alors le nanopulse va déclencher une décharge avec beaucoup de filaments. S'il reste peu de sites, la décharge déclenchée aura peu de filaments. S'il n'en reste pas, le nanopulse ne déclenche pas la décharge.
- **La longueur des filaments déclenchés reste dans la zone couverte par la décharge normale.** Cela prouve que les filaments déclenchés se propagent dans une zone qui a été chargée par la décharge normale. Ils sont donc soumis à l'influence des charges adsorbées.

7.2. Influence du champ sur le premier streamer qui amorce

Lors de la discussion du synchronisme des filaments, il a été objecté que l'apparition des premiers streamers était due à une particularité du champ électrique. Les électrodes ne sont pas parfaitement rondes ni identiques, et il y doit effectivement y avoir des points où le champ est localement renforcé. Cependant, nous n'avons remarqué aucun comportement systématique des filaments. Le premier streamer apparaît à des endroits variables de l'électrode. Dans le cas à deux électrodes, nous avons dit que l'une ou l'autre pouvait être en avance, et ce de façon erratique.

De plus, même si l'amorçage du premier streamer peut être aidé par la configuration de l'électrode, cela ne remet pas en question le mécanisme qui permet à ce premier filament de déclencher ses voisins. Nous avons vu au chapitre III que pour une tension négative, il n'y a pas d'effets collectifs. Et pourtant l'électrode est identique : la synchronisation est donc un phénomène indépendant des particularités de l'électrode.

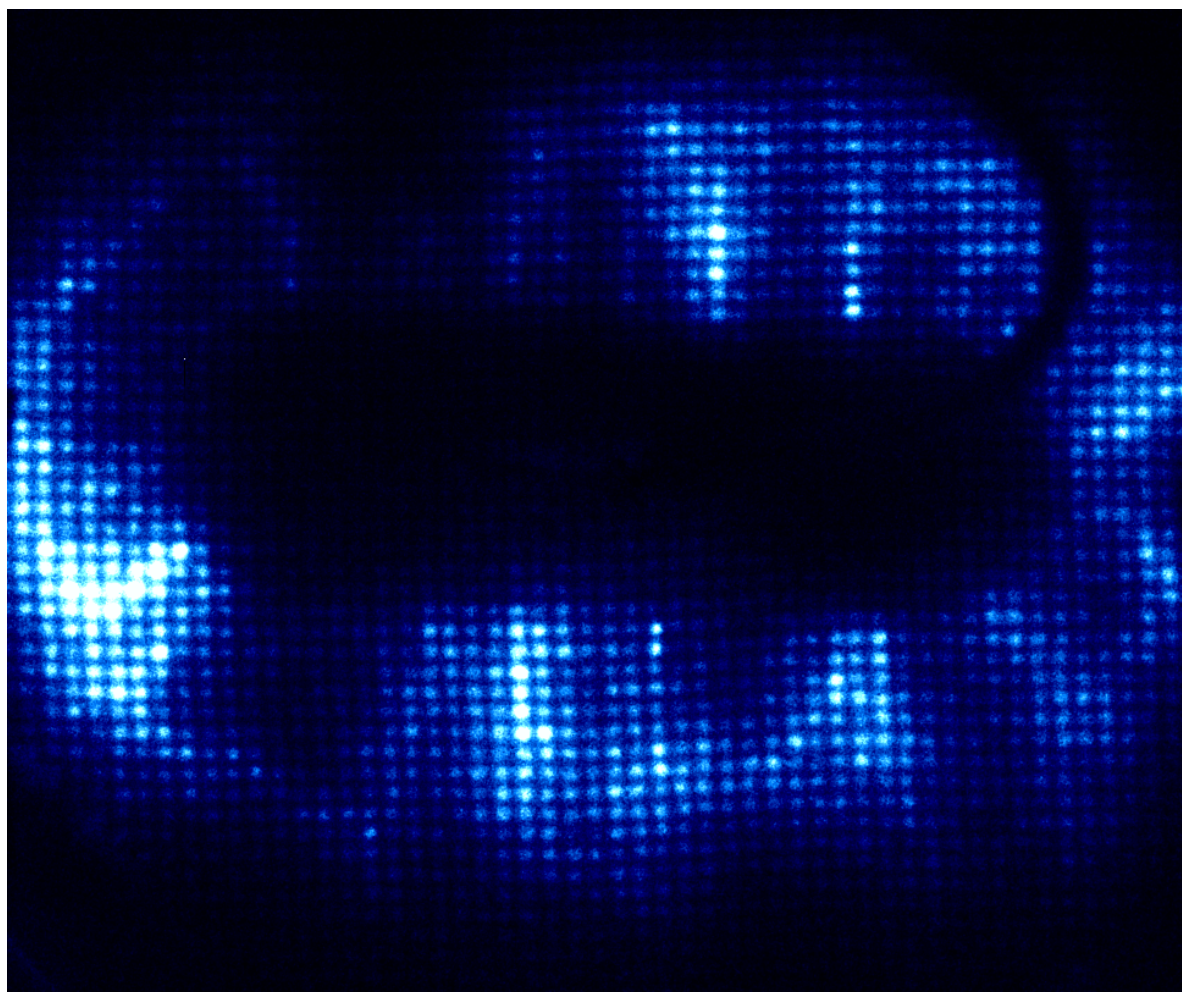
7.3. Conclusion générale

Les résultats présentés ici constituent un premier pas pour l'étude de la propagation des streamers dans un système alimenté par un signal lent. Cette méthode présente l'intérêt d'être assez rapide à mettre en place. Le pulse additionnel permet d'observer la propagation de streamers qui restent conditionnés par l'état de charge du diélectrique. Nous avons ainsi pu évaluer des vitesses de propagation variant entre 25 et $1,2 \times 10^7$ cm/s dans l'air, et de 25 à $2,1 \times 10^7$ cm/s dans 95% N₂ + 5% O₂. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [Murooka 73, Panchenshnyi 05, Briels 08a, Yi 02].

Enfin, malgré les difficultés d'interprétation dues à la faible fréquence d'acquisition de la caméra, nous avons pu prouver que les streamers amorcent les uns après les autres autour de l'électrode. Les décalages temporels mesurés grâce à la distance streamer-électrode et à la charge transférée sont cohérents, et de l'ordre de 1 à 6 ns. L'expérience à deux électrodes prouve quant à elle que le déclenchement est possible sur des distances de plusieurs centimètres, et opère sur les mêmes intervalles de temps qu'avec une seule électrode.

Tous ces résultats demeurent en faveur du processus radiatif développé dans les effets collectifs, et ont permis d'explorer plus finement le déroulement temporel du déclenchement.

Chapitre V : Dégradation du C₂H₂



1. INTRODUCTION

Une étude complète des mécanismes d'oxydation de l'acétylène dans l'air par une DBD cylindrique a été menée lors de la thèse d'Olivier Guaitella au LPTP [Guaitella Thèse]. Les résultats s'articulaient sur deux axes : l'identification des protagonistes d'oxydation du C_2H_2 en plasma seul, et la description de la synergie plasma/ TiO_2 .

Aux vues de ces résultats, le projet s'est orienté vers l'utilisation d'un plasma de surface, afin de favoriser l'interaction des espèces à courte durée de vie produites par le plasma avec le diélectrique. De plus, des mesures en décharge à double barrière diélectrique ont montré que les espèces oxydantes telles que O atomique et O_3 sont produites préférentiellement au niveau de la surface diélectrique par rapport au gap gazeux [Kozlov 01].

Cette étude va donc comporter deux aspects :

- L'étude de l'oxydation du C_2H_2 et production des espèces oxydantes par le plasma, en présence ou non de matériau photocatalytique
- La comparaison entre les deux systèmes : surfacique et cylindrique.

L'utilisation du réacteur surfacique pose quelques problèmes pour les mesures de chimie. En effet, les dimensions du plasma interdisent d'utiliser une plaque de diélectrique d'un diamètre inférieur à dix centimètres. En pratique, les dimensions des différentes connexions (électriques, gaz) imposent une épaisseur minimale de réacteur de 3,2 cm. Le volume minimal du réacteur est donc de 251 cm^3 . Seulement, sur ce volume, une infime partie est occupée par le plasma lui-même près de la surface. Nous avons donc affaire à un sérieux problème de volume mort. Connaissant cela, nous avons utilisé différentes configurations :

- Une configuration asymétrique (a), avec un décalage inter électrodes $d = 3\text{ mm}$. Chaque électrode mesure $2\text{ cm} \times 6\text{ cm}$. Dans ce cas, le plasma apparaît sur les deux faces de la plaque : nous devons donc utiliser un réacteur à double compartiment, d'un volume de 502 cm^3 .
- Une configuration monoface (b), déjà utilisée pour les mesures d'imagerie (électrode supérieure $2\text{ cm} \times 6\text{ cm}$, contre électrode $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$). Le réacteur comporte un seul compartiment de 251 cm^3 .
- Un réacteur à un seul compartiment (c), avec deux plaques de décharge monoface dans un même volume de 251 cm^3 . Par cette configuration nous essayons de réduire le volume mort.
- Une configuration monoface (d) à un seul compartiment, où la zone de plasma est recouverte d'un carré de $8\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ de fibres porteuses de TiO_2 (voir description au chapitre II).
- Enfin, une configuration asymétrique (e), avec un décalage inter électrodes de 3 cm similaire au cas (a). les deux zones de plasma sont couvertes par des pièces de fibres de $4\text{ cm} \times 8\text{ cm}$.

Chaque configuration est donc caractérisée par son volume, le nombre de plaques porteuses de plasma, et la présence ou non de photocatalyseur. Le tableau 1 récapitule les principales caractéristiques des différents réacteurs, ainsi que leur symbole.

La capacité de chacune des configurations à dégrader le C_2H_2 sera évaluée. Pour cela, les concentrations en C_2H_2 , CO et CO_2 seront mesurées par chromatographie en sortie de réacteur. La production d'ozone des configurations (a), (b) et (d) est étudiée par mesures d'absorption UV large bande. Pour tous les résultats présentés, la quantité de C_2H_2 initiale est de l'ordre de 1000 ppm.

Cette étude n'a pas la prétention d'établir un modèle cinétique de la destruction du C_2H_2 par le plasma de surface. Elle consiste en quelque sorte d'une première étape d'un processus de valorisation de nos travaux. Il s'agit donc plus d'un problème d'ingénierie et de procédés.

Il faut d'abord de comparer les résultats de la décharge de surface avec les données d'Olivier Guaitella pour savoir si le choix d'une configuration de surface est justifié. En faisant varier divers

paramètres (surface, volume du réacteur, introduction de photocatalyseur), nous chercherons si le système peut facilement être amélioré. Les premiers résultats ainsi obtenus nous donnerons des pistes pour mener par la suite une étude plus complète. L'objectif de cette nouvelle étude sera de mettre au point un système répondant aux critères du brevet que nous avons déposé (n° FR0704900).

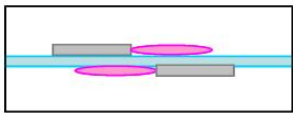
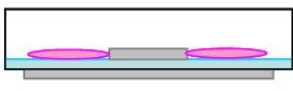
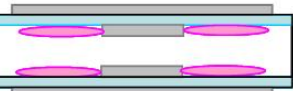
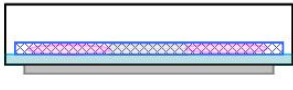
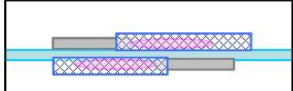
Configuration	Volume (cm ³)	Temps de résidence à 100 sccm (min)	Temps de résidence à 500 sccm (min)	Symbole
a	502	5	1	
b	251	2,5	0,5	
c	251	2,5	0,5	
d	251	2,5	0,5	
e	502	5	1	

Tableau 1 : Caractéristiques des réacteurs utilisés.

2. ACTION DU PLASMA DE SURFACE

2.1. Réacteur (a)

Le premier réacteur utilisé est le réacteur (a) : la plaque porteuse de plasma délimite deux compartiments étanches. Dans cette configuration, le plasma amorce sur les deux faces. Après le réacteur, les flux de gaz se rejoignent dans le même circuit. Les mesures portent donc sur le mélange résultant des deux compartiments.

2.1.1 Destruction du C₂H₂

La Figure 1 montre le taux de destruction de l'acétylène obtenu dans le réacteur (a). Il suit une décroissance monoexponentielle.

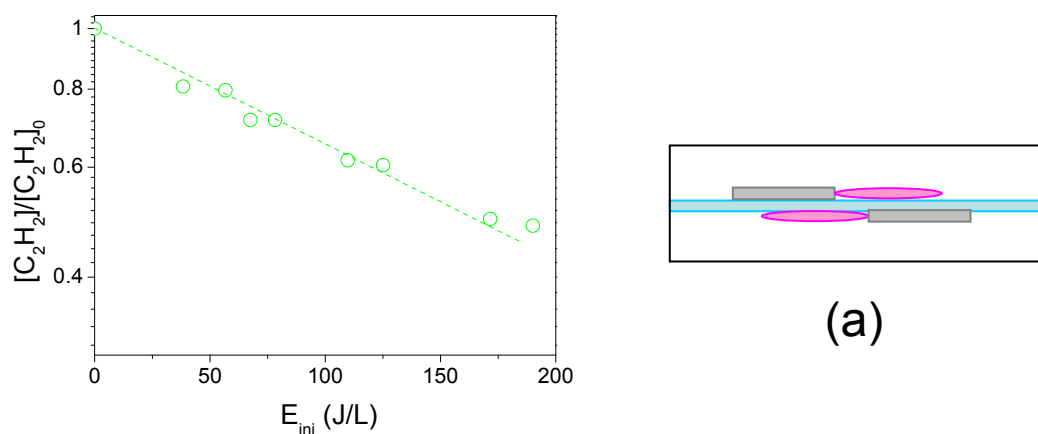


Figure 1: Concentration de C_2H_2 restante rapportée à la concentration initiale pour le réacteur (a), en fonction de l'énergie injectée. Flux : 100 sccm d'air + 1000 ppm de C_2H_2 .

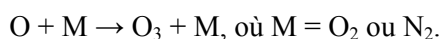
Pour estimer la capacité du dispositif à dégrader une molécule, on peut utiliser le coût énergétique β [Yan 01, Pasquiers 04, Rosocha 05, Redolphi Thèse]. Cette grandeur permet de comparer l'efficacité de différents réacteurs, le but étant bien sûr d'obtenir un coût énergétique le plus faible possible.

Pour exprimer la quantité de C_2H_2 restante en fonction du coût énergétique β , on considère un système de réactions simplifié. Ce système permet de se faire une idée des principaux mécanismes mis en jeu dans le plasma :

Par impact électronique, le plasma produit des radicaux R. Par exemple, O atomique est formé par dissociation de O_2 .

A partir de ce point, on considère les différents chemins d'élimination des radicaux :

- Ces radicaux peuvent réagir sur le polluant et former des sous produits
- Ils peuvent réagir avec le gaz plasmagène. Par exemple, O est éliminé en formant de l'ozone :



- Ils peuvent réagir entre eux.

A l'état stationnaire, si l'on suppose que les radicaux sont majoritairement détruits par réaction sur le gaz plasmagène, alors on peut exprimer très simplement la concentration restante de polluant en fonction de la concentration initiale :

$$[X] = [X]_0 \cdot \exp(-E / \beta)$$

Où E_{inj} est l'énergie spécifique injectée dans le gaz, en Joules par Litre, et β le coût énergétique, dans la même unité. β dépend du polluant, du gaz et du champ réduit [Rosocha 05]. Tant que la perte de radicaux par attaque du polluant est faible par rapport aux autres pertes, β est indépendant de la concentration de polluant initiale.

Dans le cas de la Figure 1, on obtient un coût énergétique de 256 J/L. C'est une valeur plausible ; des résultats obtenus en décharge couronne montrent des β variant de 250 à 75 J/L [Redolphi Thèse]. Nous reviendrons sur la validité du coût énergétique par la suite.

La diminution de la concentration en C_2H_2 s'accompagne d'une production de monoxyde et dioxyde de carbone (Figure 2(a)).

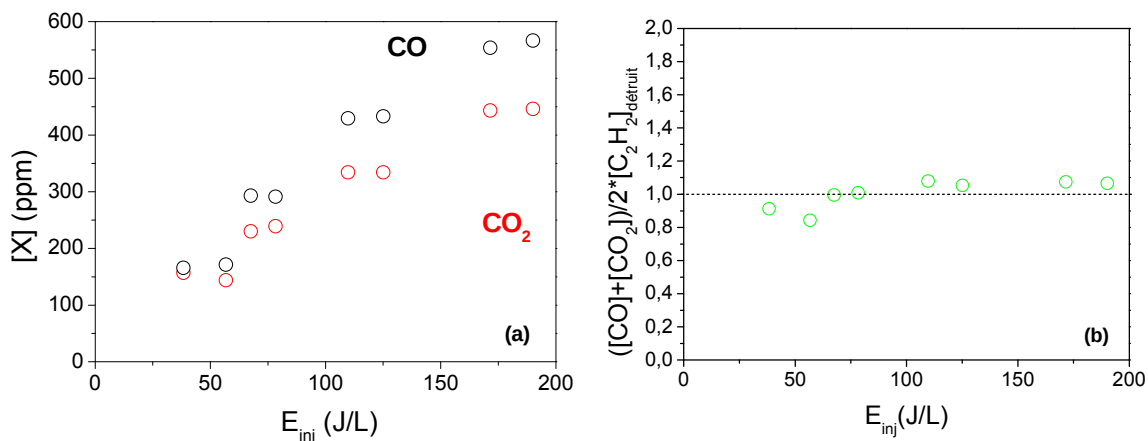


Figure 2 : Concentrations en CO, CO₂ et bilan carbone. Flux : 100 sccm d'air + 1000 ppm de C₂H₂.

Ce sont les sous produits stables que nous pouvons mesurer en sortie de réacteur grâce au chromatographe. Par la suite, nous avons prévu de mesurer la formation de produits intermédiaires par spectroscopie infrarouge (FTIR). CO et CO₂ ne sont bien sûr pas les seuls sous produits de la destruction du C₂H₂. Cependant, nous voyons sur la Figure 2 que le bilan carbone peut être complet en ne considérant que ces deux espèces. Il semble donc que la décharge de surface soit capable d'achever la conversion des sous produits en CO ou CO₂. Il se peut tout de même que des sous produits restent en surface et soient oxydés au fur et à mesure. Des mesures complémentaires sont prévues pour explorer ce point, mais quelques exemples de la littérature peuvent indiquer des espèces possibles.

Des mesures antérieures sur une décharge à barrière diélectrique cylindrique ont montré la formation d'une petite quantité de sous produits. Les mesures ont été faites par HPLC en faisant buller le gaz issu du réacteur dans de l'eau. Les espèces ainsi identifiées sont l'acétaldéhyde (CH₃CHO), l'acide formique (HCOOH), le formaldéhyde (CH₂O) et le glyoxal (OHC-CHO) en moindre quantité [Guaitella thèse].

La thèse de Michaël Redolphi a porté sur les mécanismes d'oxydation du C₂H₂. Le système considéré est une décharge couronne opérant dans un mélange appauvri en oxygène comme celui que nous avons étudié en imagerie (95% N₂ + 5% O₂). Les espèces mesurées dans le plasma ont servi de base à un modèle cinétique. Celui-ci permet de décrire très clairement les réactions chimiques intervenant dans la destruction de la molécule.

A partir d'un mélange 95 % N₂ + 5 % O₂ + 500 ppm de C₂H₂, il a été établi que le radical oxydant majoritaire est O atomique. Quant aux produits stables d'oxydation, on trouve CO, CO₂, formaldéhyde et cétène (CH₂=CO), la concentration la plus élevée étant atteinte par le monoxyde de carbone [Redolphi thèse].

La dissociation du C₂H₂ par impact électronique est négligeable. Les radicaux produits par le plasma sont l'oxygène atomique et les radicaux hydroxyles. Les radicaux OH peuvent être produits par dissociation des molécules d'eau, ce qui ne nous concerne pas puisque nous travaillons dans l'air sec. Ils peuvent cependant être créés dans un mélange contenant de l'air sec, à partir du polluant lui même [Magne 07]. Nous pensons cependant que la molécule d'acétylène ne contient pas assez d'atomes d'hydrogène pour être une source significative de ces radicaux.

Les réactions d'oxydation sont très majoritairement gouvernées par l'oxygène atomique [Redolphi thèse, Guaitella thèse]. Il s'agit d'une espèce à courte durée de vie, environ 100 μ s [Kogelschatz 88]. Nous ne disposons pas des diagnostics adéquats pour mesurer ce radical in situ dans le plasma. Nous avons donc choisi d'utiliser l'ozone comme traceur à longue durée de vie de l'oxygène atomique.

En effet, la formation d'ozone est due à une réaction à trois corps faisant intervenir l'oxygène atomique :



Où $\text{M} = \text{O}_2, \text{N}_2$, ou une surface.

Les résultats de Michaël Redolphi montrent que la formation d’ozone et la recombinaison homogène à trois corps représentent les principaux chemins de perte de l’oxygène atomique. La perte par oxydation du C_2H_2 ne compte que pour 10% des pertes en O [Redolphi thèse, Guaitella thèse]. Nous serons amenés à raisonner de nouveau sur ces mécanismes de perte dans la section 3.

2.1.2 Production d’ozone

La concentration d’ozone mesurée en sortie de réacteur permet d’avoir une idée de l’évolution de l’oxygène atomique dans le plasma.

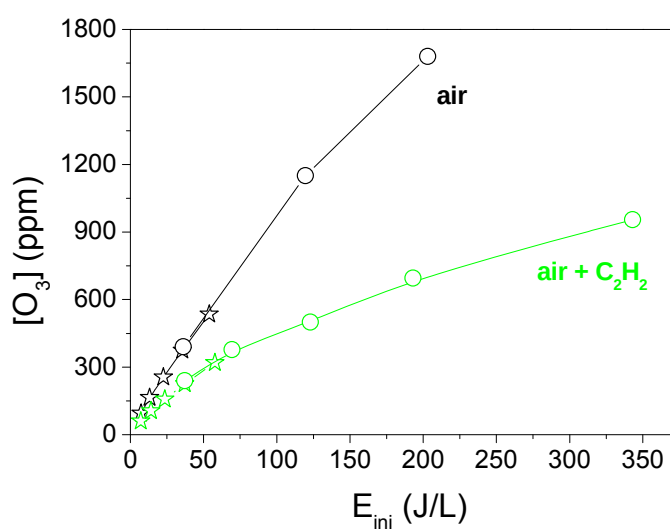


Figure 3 : Concentration d’ozone obtenue en sortie du réacteur (a). Flux : 500 (étoiles) et 100 (ronds) sccm. En noir : air seul. En vert : air + 1000 ppm de C_2H_2 .

La Figure 3 montre la concentration d’ozone obtenue dans le réacteur (a), pour des flux de 500 sccm (basses énergies) et 100 sccm (hautes énergies). Entre 500 et 100 sccm, le temps de résidence dans le réacteur est donc multiplié par cinq. Cela ne semble pas avoir d’influence sur la production d’ozone qui ne dépend ici que de l’énergie injectée.

On ne peut pas dire que la concentration d’ozone soit linéaire avec l’énergie spécifique. On peut cependant exclure les effets de saturation qui n’interviennent que pour des concentrations de quelques pourcents [Eliasson 87, Kitayama 99].

L’ajout de 1000 ppm de C_2H_2 dans le gaz entraîne une forte diminution de la concentration d’ozone. A 200J/L, cette perte peut être estimée à 57 %. Afin de donner une idée de l’utilisation des espèces oxydantes pour la dégradation du C_2H_2 , on peut tracer la quantité d’ozone manquante par C_2H_2 détruit.

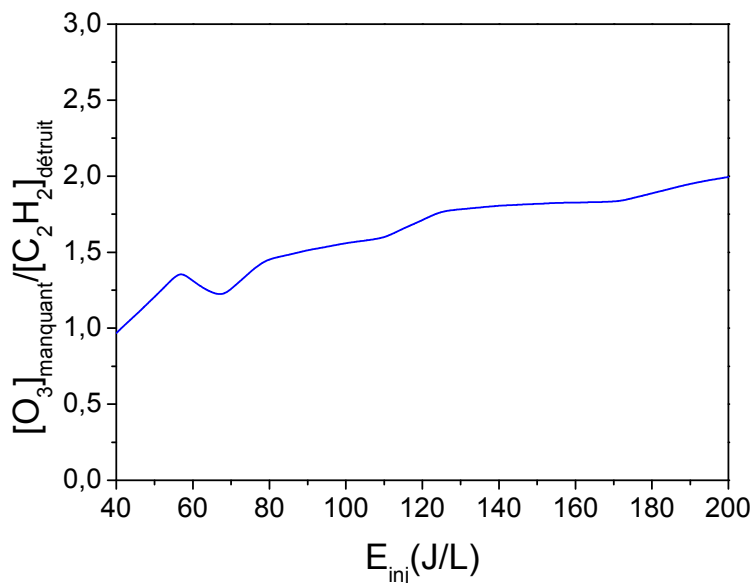


Figure 4 : Rapport entre concentration d’ozone manquante et concentration de C_2H_2 détruite. Flux : 100 sccm d’air +1000 ppm de C_2H_2 .

La proportion d’ozone manquante par C_2H_2 détruit varie entre 1 et 2. Cette proportion ne rend pas compte de toute l’utilisation des oxygènes atomiques puisqu’il existe un autre chemin de consommation qui est la recombinaison homogène [Redolphi thèse]. De plus, l’action de O sur le C_2H_2 pourrait produire des espèces réactives avec le dioxygène, comme l’hydroxyde de méthyle.

2.2. Réacteurs (b) et (c) : réduction du volume mort

L’utilisation d’un plasma de surface pose un problème de volume mort, étant donné que le plasma reste collé à la paroi. De ce point de vue, le réacteur (a) n’est vraiment pas optimisé, puisque les deux faces de plasma opèrent dans des compartiments isolés. Nous avons donc décidé de ne conserver qu’un seul de ces compartiments, et d’y utiliser une décharge monoface : on obtient ainsi le réacteur (b). Du point de vue physique, les plasmas des réacteurs (a) et (b) sont équivalents, et couvrent la même surface (voir annexe 1). Le réacteur (b) produit donc la même surface de plasma, mais dans un volume réduit de moitié.

Puis dans ce même réacteur, nous doublons le nombre de plaques porteuses de plasma : c’est le réacteur (c) : le volume reste fixe mais la surface couverte par le plasma est doublée. Les matériaux utilisés sont strictement les mêmes pour les réacteurs (a), (b) et (c).

2.2.1 Destruction du C_2H_2

La présente la courbe de destruction mesurée pour les trois réacteurs.

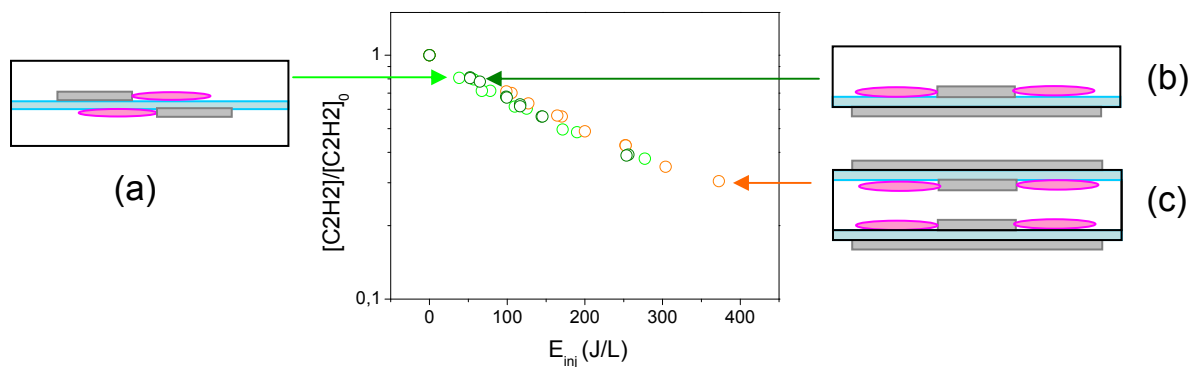


Figure 5: Destruction du C_2H_2 pour les réacteurs (a) (points vert clair); (b) (points vert foncé) et (c) (points oranges). Flux : 100 sccm d'air +1000 ppm de C_2H_2 .

Les changements de configuration sont sans effet sur la destruction. Cela permet d'établir deux points :

- Pour une même surface de plasma, réduire le volume mort n'a pas d'effet sur la destruction.
- Pour un même volume, doubler la surface du plasma équivaut seulement à couvrir une gamme d'énergie plus vaste.

Le premier point nous oriente vers l'hypothèse d'une destruction du C_2H_2 majoritairement en surface. En effet, nous avons spécifié que la surface couverte par les plasmas des réacteurs (a) et (b) est la même. L'annexe 1 montre que les extensions atteintes par les filaments de plasma sont identiques. Réduire le volume mort d'un facteur deux n'a pas d'effet sur la destruction du C_2H_2 , ce qui nous renvoie vers le paramètre qui est resté inchangé : la surface traitée par le plasma. Si l'on admet que le C_2H_2 est détruit de manière prépondérante en surface, alors la variation du volume mort reste sans effet.

Si l'on considère que l'oxygène atomique est l'attaquant du C_2H_2 , alors ce résultat est normal. En effet, l'oxygène a une durée de vie de 100 μs maximum. En admettant un coefficient de diffusion de 20 mm^2/s , on obtient la distance maximale que peut parcourir un atome d'oxygène avant sa disparition [Eliasson 87]. Cette longueur est de 45 μm environ. De ce fait, la zone active pour dégrader le C_2H_2 reste collée à la surface balayée par le plasma.

Nous allons donc modifier cette surface. Entre le réacteur (b) et le (c), on a doublé le nombre de plaques de décharge, donc on a doublé la surface couverte par le plasma. Cependant, la courbe de destruction reste la même. En effet, doubler les plaques de décharge équivaut aussi à doubler l'énergie injectée. Pour une même tension appliquée, le plasma va détruire plus de C_2H_2 , mais pour une énergie plus élevée. Doubler les zones de plasma permet donc de détruire plus, en atteignant une plage plus étendue d'énergie injectée.

La Figure 6 montre les concentrations en CO et CO_2 mesurées en sortie des trois réacteurs.

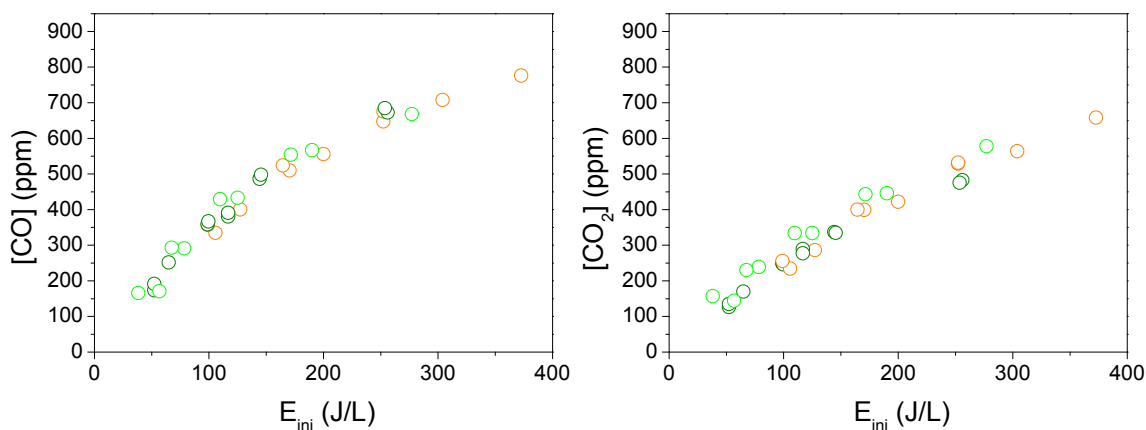


Figure 6 : Concentrations en CO et CO₂ obtenues en sortie des réacteurs (a) en vert clair, (b) en vert foncé et (c) en orange. Flux : 100 sccm d'air +1000 ppm de C₂H₂.

Les productions en CO et CO₂ ne sont pas influencées par la configuration utilisée. Cela suggère que les mécanismes d'oxydation des sous produits du C₂H₂, qui conduisent au final à la création du CO et du CO₂, opèrent eux aussi en surface. Cela ne nous permet cependant pas de dire si cela est dû à la localisation des sous produits, qui resteraient adsorbés en surface, ou à celle des atomes d'oxygène, qui restent proches de la surface.

En conséquence, le bilan carbone reste inchangé :

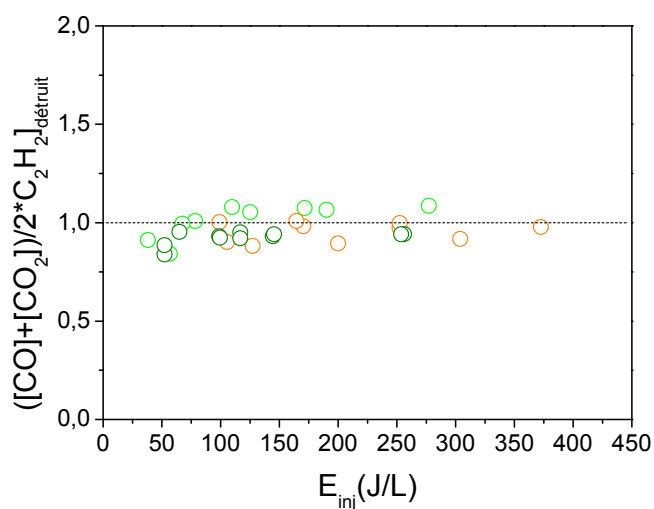


Figure 7 : Bilan carbone pour les réacteurs a (vert clair), b (vert foncé) et c (orange). Flux : 100 sccm d'air +1000 ppm de C₂H₂.

Pour compléter l'étude de l'influence du volume du réacteur, nous avons mesuré l'ozone en sortie des réacteurs (a) et (b), donc pour une même surface de plasma, mais des volumes de gaz différents.

2.2.2 Production d'ozone

La Figure 8 présente les concentrations d'ozone mesurées pour les réacteurs (a) et (c), pour un flux de 500 sccm.

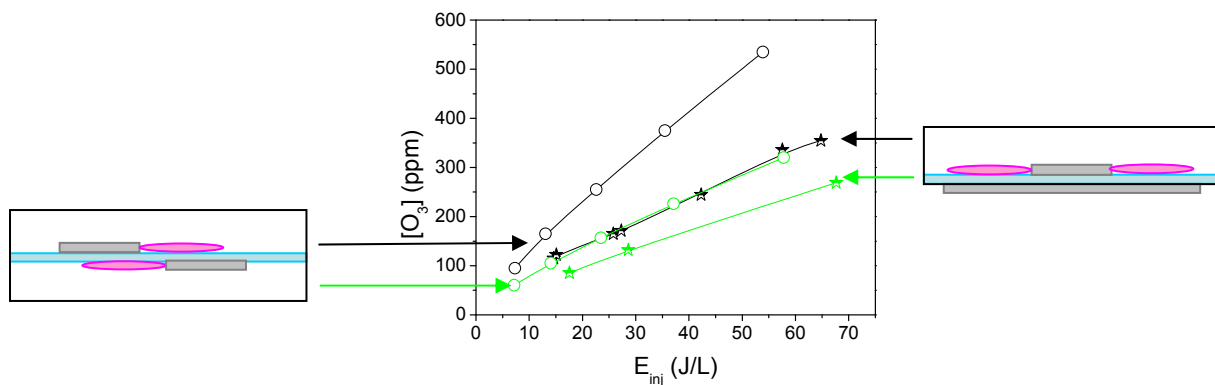


Figure 8 : Concentration d’ozone mesurée dans les réacteurs a (ronds) et b (étoiles). En noir : air seul, en vert : air + 1000 ppm de C_2H_2 . Flux de 100 sccm.

Contrairement au C_2H_2 , nous pouvons voir que la production d’ozone est sensible à la configuration du réacteur. Le réacteur (a) produit environ 1,5 fois plus d’ozone que le (b), comme le montre la Figure 9 :

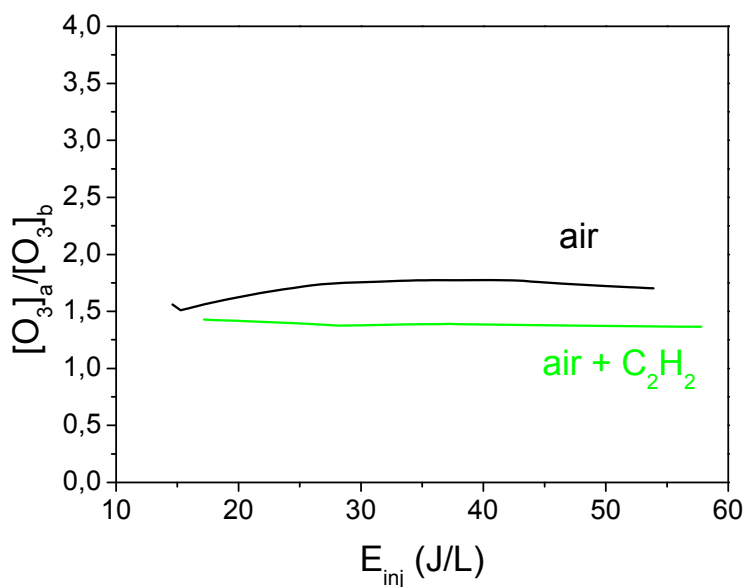


Figure 9 : Rapport entre les concentrations d’ozone des réacteurs (a) et (b), extrait à partir de la figure 8.

Ce résultat montre qu’il n’y a pas de lien direct entre l’ozone et l’oxydation du C_2H_2 , étant donné que pour le C_2H_2 nous n’avons pas mesuré de différence. Le rapport entre les productions d’ozone n’est pas tout à fait dans celui du volume des réacteurs. De plus, la Figure 3 nous a montré que le temps de résidence n’influe pas sur la concentration d’ozone dans le réacteur (a), il est donc peut probable que la différence entre les réacteurs (a) et (b) soit due à ce paramètre. D’un réacteur à l’autre, on se serait donc attendu à ce que les concentrations suivent la même loi en énergie.

Pour une même destruction de C_2H_2 , la quantité d’ozone manquante a diminué, ce qui ramène le rapport entre ozone manquant par C_2H_2 détruit à 0,5.

Nous n’avons pas encore d’explication sur ce phénomène. Il pourrait s’agir d’une usure

progressive des matériaux du réacteur. Une différence entre les deux réacteurs pourrait aussi provenir de la recirculation du gaz. Nous ne disposons pas de mesures sur cet aspect de la décharge. Mais il est certain que les décharges de surface utilisées génèrent un flux de gaz, comme leurs consœurs des applications aérodynamiques. Ces flux pourraient brasser le gaz dans le réacteur. Une même portion de gaz pourrait alors traverser la zone de plasma plusieurs fois. La différence entre les réacteurs (a) et (b) pourrait se situer à ce niveau, étant donné que les flux générés par les deux types de décharges sont différents. Pour illustration, nous présentons ici des configurations extraites d'une publication sur l'utilisation des DBDs de surface pour le contrôle de flux [Santhanakrishnan 06].

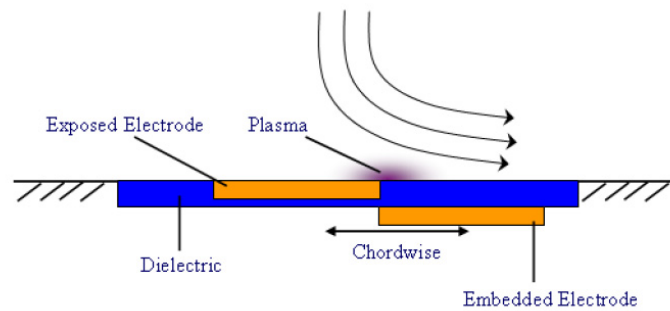


Figure 10 : Schéma représentant le sens de l'écoulement induit par une configuration similaire au réacteur (a) [Santhanakrishnan 06].

La Figure 10 montre le flux engendré par une décharge du type du réacteur (a). Dans ce cas, le gaz est entraîné dans un seul sens. Il s'agit d'une représentation simplifiée, le fait que la décharge soit placée dans une enceinte de petite dimension doit sûrement entraîner des turbulences.

Le plasma du réacteur (b), le plasma fait tout le tour de l'électrode. Le réacteur (b) peut être assimilé à une configuration qui attire le gaz vers la paroi :

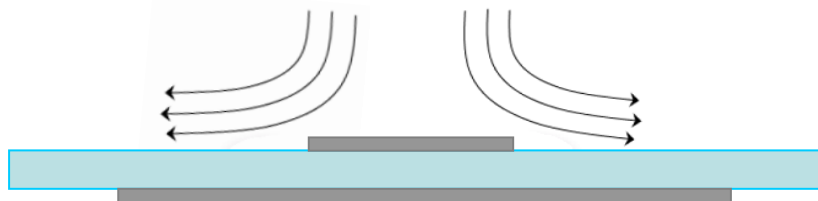


Figure 11: Schéma représentant l'écoulement dans une décharge du type du réacteur (b) [Santhanakrishnan 06].

Le gaz est donc brassé d'une façon différente d'un réacteur à l'autre. Le renouvellement du gaz dans la zone active pourrait être différent -ou moins efficace- dans l'un des réacteurs. Le fait que la destruction du C_2H_2 ne soit pas affectée ajoute à la difficulté du problème. Si nous considérons que le C_2H_2 réagit majoritairement en surface, alors il se peut que cette composante ne soit pas affectée par un phénomène de volume comme la recirculation.

La présence de turbulences au sein du réacteur est très plausible. De ce fait, on ne peut affirmer qu'une portion de gaz ne passe qu'une fois par le plasma. Cela rend les discussions sur le volume mort et les comparaisons entre réacteurs d'autant plus difficiles.

2.3. Comparaison avec les résultats antérieurs

Les différents essais pour améliorer le réacteur ont révélé que la destruction ne peut pas être améliorée, du moins dans cette première catégorie de réacteur. Nous allons donc comparer ces premiers résultats aux travaux antérieurs d'Olivier Guaitella pendant sa thèse [Guaitella Thèse,

Guaitella 08], l'objectif étant de savoir si le choix de la décharge de surface était judicieux par rapport à ce précédent système. Le réacteur utilisé était alors une décharge à barrière diélectrique cylindrique. Le réacteur était constitué d'un tube en quartz de 50 cm de long, d'un diamètre interne de 1,5 cm. L'épaisseur du diélectrique était de 1,5 mm. L'électrode à la haute tension, une tige de 3 mm de diamètre traversait le tube ; une grille de 10 cm de long servait de contre électrode sur la face externe du tube (Figure 12). Ce réacteur et les réacteurs de surface ont été utilisés avec la même alimentation électrique (sinus, 50 Hz).

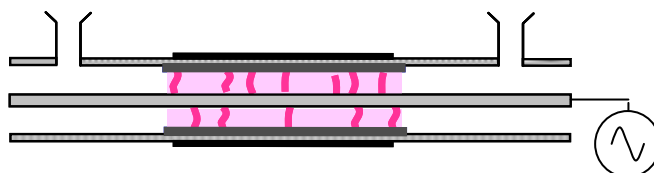


Figure 12 : Schéma de principe du réacteur cylindrique.

Nous allons comparer les concentrations mesurées pour les différents dispositifs, puis nous appuyer sur les résultats obtenus dans la configuration cylindrique pour tenter d'améliorer notre système.

La Figure 13 montre le taux résiduel de C_2H_2 obtenus pour les trois réacteurs de surface, et le réacteur cylindrique :

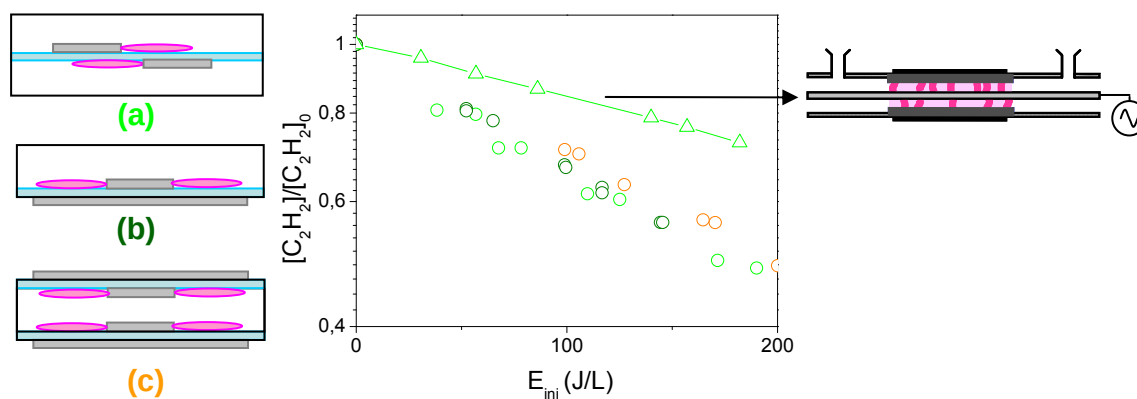


Figure 13 : Destruction du C_2H_2 dans le réacteur cylindrique (symboles ouverts), réacteurs a (vert clair), b (vert foncé), c (orange). Flux pour les réacteurs surfaciques: 100 sccm d'air + 1000 ppm de C_2H_2 . Flux pour le réacteur cylindrique : 500 sccm d'air + 1000 ppm de C_2H_2 .

La comparaison est positive car les courbes montrent que la destruction est plus efficace avec la décharge de surface qu'avec la décharge cylindrique. A 180 J/L, on atteint 30 % de destruction dans le réacteur cylindrique, tandis qu'à 170 J/L, la destruction est déjà de 50% en surface.

On peut avancer que la proximité du plasma avec la surface améliore l'utilisation de l'oxygène atomique. En effet, dans le réacteur cylindrique la majorité des canaux de plasma se propagent dans le volume de gaz. La zone d'interaction entre le plasma et la surface se limite à l'étalement des streamers sur la surface diélectrique. Dans un plasma de surface, le filament interagit avec la surface sur toute sa longueur, ce qui contribue d'ailleurs à faciliter l'amorçage. De plus il a été montré que la quantité d'oxygène atomique produite par un streamer est plus élevée à la surface que dans le gap gazeux [Kozlov 01]. De plus, les travaux d'Olivier Guaitella ont montré que le C_2H_2 réagit en surface

On pourrait aussi incriminer les temps de résidence des réacteurs. Les réacteurs (a), (b) et (c) ont des temps de transit de l'ordre de la minute, tandis que le réacteur cylindrique a des temps beaucoup plus courts : 10 secondes, dont 2 au contact du plasma, soit 100 périodes de l'alimentation électrique. Dans la configuration b, le gaz peut être au contact du plasma pendant 7500 périodes. Il y a certes un grand volume mort, mais pendant 2,5 minutes on peut supposer que tout le gaz a le temps d'interagir avec la zone de plasma.

Cependant, des mesures analogues comparant la destruction du propène dans une DBD de surface et en volume ont montré que l'oxydation est plus efficace dans une configuration de surface [Oukacine 08]. Dans ce cas, les réacteurs étudiés ont les mêmes volumes et temps de résidence.

Nous allons à nouveau utiliser les mesures d'ozone comme marqueur de l'oxygène atomique dans les différents réacteurs, avec ou sans ajout de C_2H_2 . En décharge de surface, les mesures d'ozone ont été faites dans les réacteurs (a) et (b).

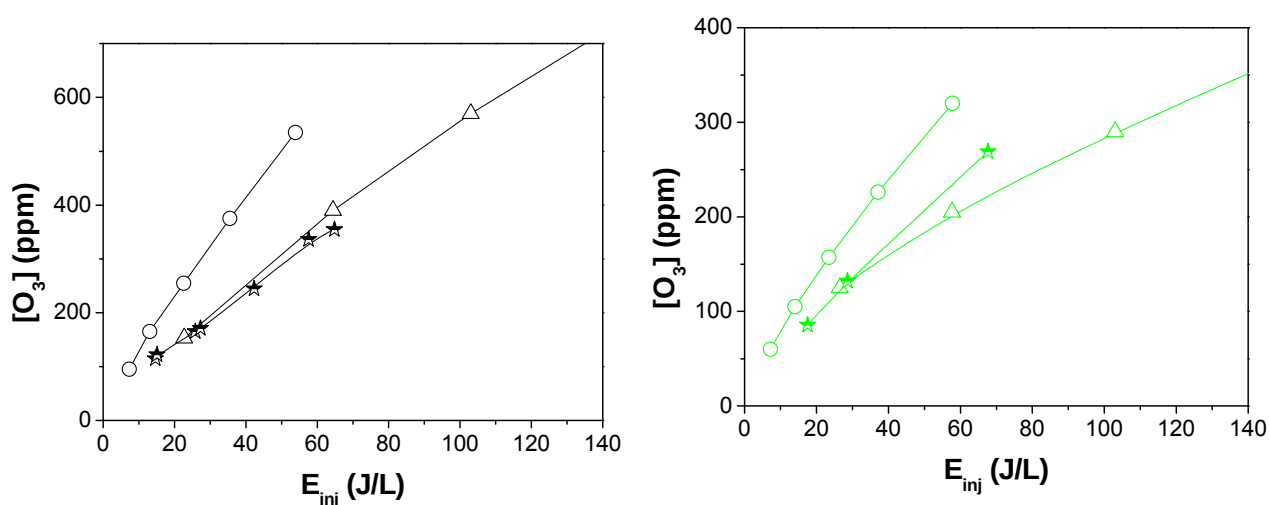


Figure 14 : Concentration d'ozone produite par le réacteur cylindrique (triangles), le réacteur a (ronds) et le réacteur b (étoiles). En noir : air seul, en vert : air + 1000 ppm de C_2H_2 . Flux : 500 sccm

Pour les trois systèmes, la concentration d'ozone augmente avec l'énergie injectée, et diminue lorsque l'on ajoute 1000 ppm de C_2H_2 . Les concentrations produites par le réacteur (b) et le réacteur cylindrique sont similaires. Celles qui sont issues du réacteur (a) sont bien supérieures, comme nous l'avons expliqué en section 2.2.2. Encore une fois, il est assez difficile de comparer des réacteurs qui n'ont pas la même gamme de temps de résidence, ni le même type d'écoulement de gaz. Le dispositif UV utilisé pour mesurer l'ozone permet aussi de vérifier l'absence de NO ou NO_2 qui absorbent dans la même plage de longueurs d'onde (220 et 290 nm respectivement) : nous n'avons pas constaté d'absorption autre que celle de l'ozone lors des expériences, que ce soit pour les réacteurs de surface ou le réacteur cylindrique.

En comparant la quantité d'ozone manquante rapportée au C_2H_2 détruit, on peut se faire une idée de l'efficacité des réacteurs. En effet, pour une énergie de 56 J/L environ, les réacteurs (a) et (b) ont détruit 200 ppm de C_2H_2 tandis que le réacteur cylindrique n'a détruit que 100 ppm.

Pour le réacteur cylindrique, cette destruction induit un manque de 140 ppm d'ozone, soit environ 1,4 ozone par C_2H_2 détruit.

Le réacteur (a) semble utiliser plus efficacement ses espèces oxydantes, puisque la destruction de 200 ppm de C_2H_2 engendre un manque de 215 ppm d'ozone, soit un ozone par C_2H_2 détruit.

Enfin, le réacteur (b) est le plus efficace, avec 100 ppm d'ozone manquants pour 200 ppm de C_2H_2 détruits, soit 0,5 ozone par C_2H_2 .

Cela signifierait que les mécanismes d'oxydation de la molécule peuvent changer d'une configuration à l'autre. Nous manquons d'éléments pour nous prononcer, mais ces résultats donnent de bonnes pistes pour les investigations à venir.

Nous avons en tout cas montré que l'oxydation du C_2H_2 en plasma seul est plus efficace avec les réacteurs de surface. A présent, deux questions se posent : peut-on améliorer cette destruction, et comment améliorer la sélectivité en CO_2 ? En effet, le réacteur produit plus de CO que de CO_2 , ce qui n'est pas vraiment un argument de vente ! Nous allons donc faire intervenir un photocatalyseur, le TiO_2 . L'introduction de ce matériau dans la décharge fait de plus partie des revendications du brevet. Nous ne disposons pas d'une forme de dépôt telle qu'on la trouve dans les revendications. Pour commencer, nous avons utilisé des fibres de verre porteuses de nanoclusters de TiO_2 . Ce matériau est produit par Ahlström Corporation, et a déjà été utilisé lors de la thèse d'Olivier Guaitella, ce qui nous permettra de comparer les deux types de décharges. Les fibres de verre, d'un diamètre de $10\ \mu m$, supportent des agrégats de TiO_2 anatase ($40\ nm$), liés par du SiO_2 ($20\ nm$). Les quantités de ces deux composants sont de $20\ g/m^2$ chacun.

3. LE PLASMA DE SURFACE COMBINE AVEC LE TiO_2

3.1. Ajout de matériau dans la zone de plasma

Le matériau utilisé se présente comme un tissu fibreux. Il peut facilement être découpé aux dimensions souhaitées. Nous l'avons utilisé dans les réacteurs (a) et (b). Dans les deux cas, nous avons disposé le tissu de façon à ce qu'il couvre toute la zone de plasma. Dans le cas du réacteur (a), deux pièces de $4\ cm \times 8\ cm$ recouvrent les plasmas de chaque face. Dans le réacteur (b), une pièce unique de $8\ cm \times 8\ cm$ couvre la décharge. Dans chaque cas, le tissu est disposé sur le dessus de l'électrode métallique.

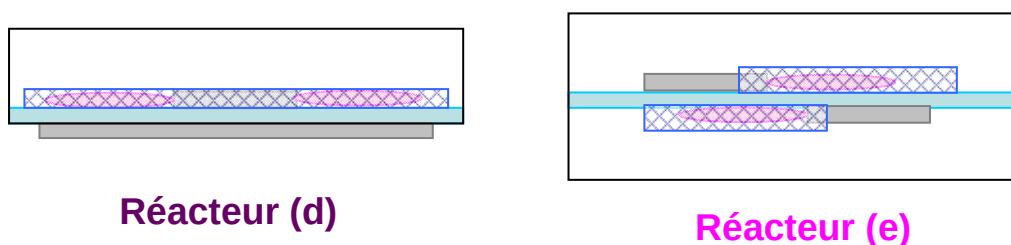


Figure 15: Schémas de principe des réacteurs (d) et (e). Dans chaque cas le tissu couvre la zone de décharge et l'électrode métallique.

Le TiO_2 est un photocatalyseur, mais les UV du plasma ne suffisent pas à l'activer et lorsqu'il est utilisé avec le plasma seul, ce sont les effets de surface effective propres au matériau porteur qui opèrent [Guaitella Thèse, Guaitella 08]. Pour activer le photocatalyseur, on doit donc recourir à l'utilisation de lampes UV externes (type tube néon), ce qui a été fait pour le réacteur (e) (Figure 16). Les matériaux et lampes utilisées sont décrits dans le chapitre II.

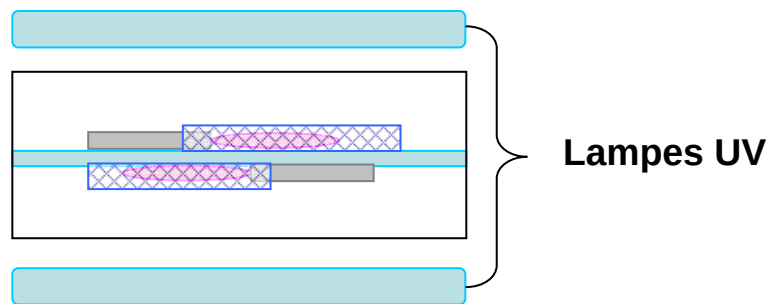


Figure 16 : Schéma de principe de l'utilisation des tubes néon.

3.1.1 Effet sur le C_2H_2

L'emploi du TiO_2 dans la décharge de surface est motivé par les résultats antérieurs. Dans le réacteur cylindrique, l'ajout des fibres porteuses de TiO_2 augmente significativement la destruction du C_2H_2 :

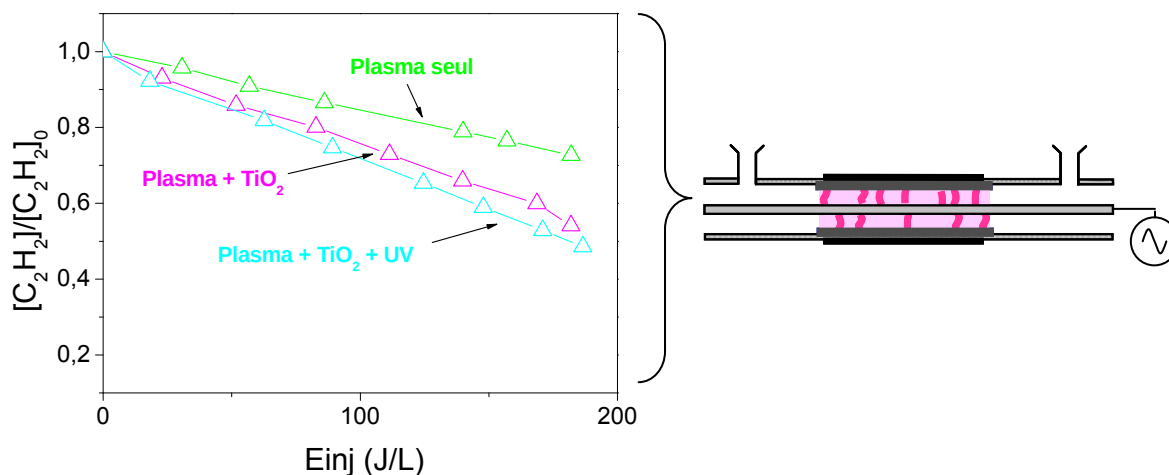


Figure 17 : Destruction du C_2H_2 par plasma seul (vert), plasma + TiO_2 (rose), plasma + TiO_2 + UV (bleu clair).
Flux : 500 sccm, air + 1000 ppm de C_2H_2 .

Cela a été attribué à la surface effective des fibres qui augmentent la probabilité pour qu'une molécule de C_2H_2 adsorbée rencontre un atome d'oxygène. La porosité allonge le temps de séjour des molécules dans le plasma. Pour voir l'effet du TiO_2 lui-même, les lampes UV sont utilisées. L'activation du photocatalyseur par les UV externes améliore encore plus la dégradation. De plus, il augmente la sélectivité en CO_2 .

L'ajout de TiO_2 dans la décharge de surface a donc un double objectif : accroître la destruction de la molécule et améliorer la sélectivité en CO_2 , qui est le point faible du système.

Nous allons donc commencer par comparer la destruction du C_2H_2 par le plasma de surface, avec et sans matériau :

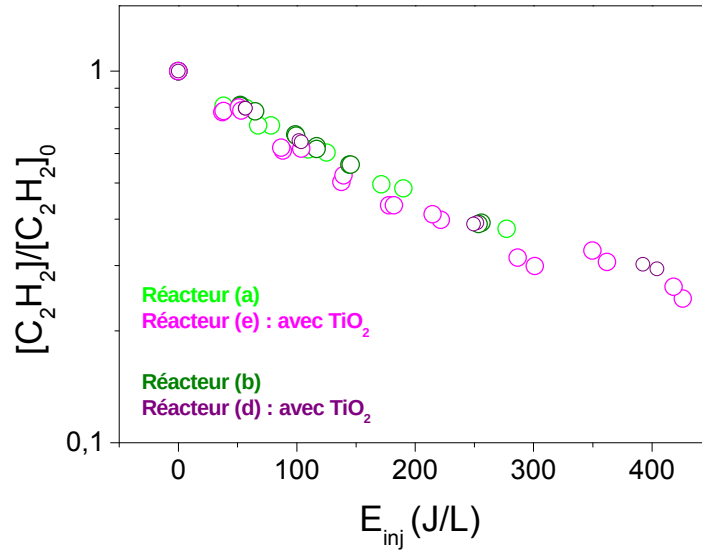


Figure 18 : Destruction du C_2H_2 dans les réacteurs a et b en plasma seul (vert clair et foncé) et avec TiO_2 (rose clair et foncé). Flux : 100 sccm d'air +1000 ppm de C_2H_2 .

L'ajout des fibres dans le plasma de surface est sans effet sur la destruction du C_2H_2 . Cela est surprenant, car nous avons vu au chapitre III-8 que les fibres modifient fortement la morphologie du plasma. Ces modifications se traduisent en particulier par l'apparition de filaments épais et arborescent par lesquels transitent beaucoup de charges. Nous nous serions attendus à ce que ces « super filaments » puissent aider la destruction. En fait, le seul effet (du moins sur la Figure 18) des fibres est de pousser plus loin la destruction en atteignant des énergies plus élevées (400 J/L au lieu de 250 J/L).

En revanche, elles affectent la production de CO et CO_2 car le bilan carbone n'est plus complet, que ce soit pour le réacteur (d) ou le (e) :

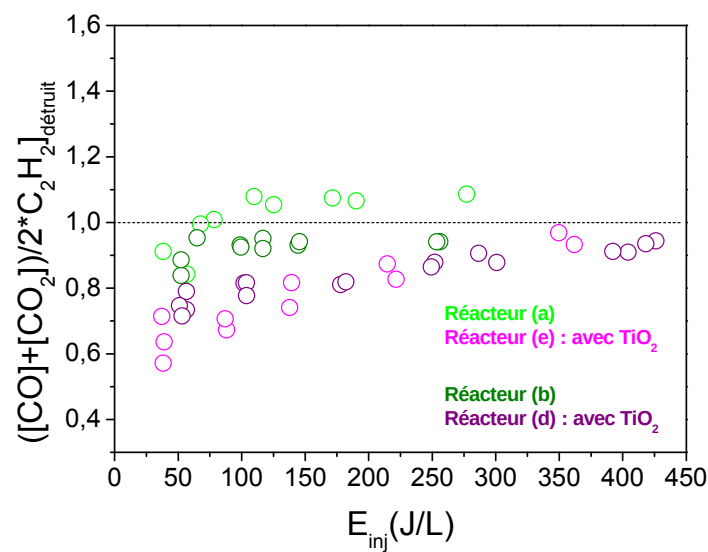


Figure 19: Bilan carbone pour les quatre réacteurs. Flux : 100 sccm d'air +1000 ppm de C_2H_2 .

Cela suggère que les sous produits peuvent être retenus en surface, ou qu'ils sont différents.

Dans la DBD cylindrique, les mesures faites sur les produits retenus en surface du catalyseur ont permis d'identifier plusieurs acides (acétique, formique, glycolique) qui pouvaient s'insérer dans les chaînes d'oxydation du C_2H_2 . La quantité de ces acides était plus importante en présence de TiO_2 dans le matériau [Guaitella thèse]. Il est donc très probable que nous assistions au même processus, ce qui expliquerait l'évolution du bilan carbone sur la Figure 19.

L'irradiation par UV externes a été faite sur le réacteur (e), comme décrit sur la Figure 16. La Figure 20 montre le taux résiduel de C_2H_2 en fonction de l'énergie injectée, en plasma seul avec le réacteur (a) Là encore, pas d'effet sur la destruction du C_2H_2 .

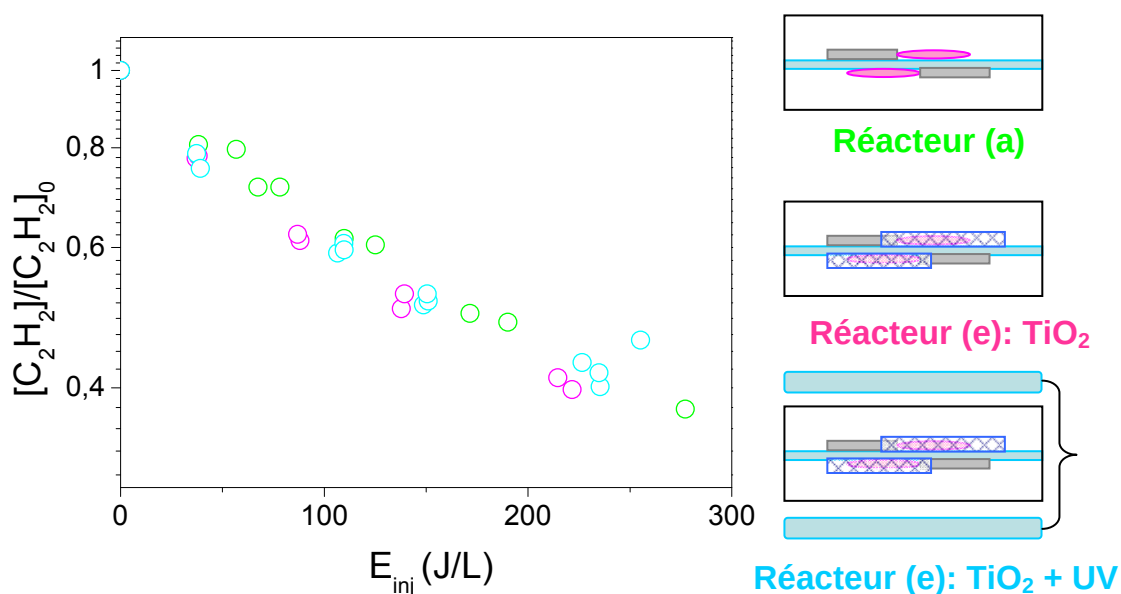


Figure 20 : Destruction du C_2H_2 dans le réacteur a en plasma seul (vert), plasma + TiO_2 (rose), plasma + TiO_2 + UV (bleu clair). Flux : 100 sccm d'air + 1000 ppm de C_2H_2 .

L'activation du TiO_2 par les lampes fonctionne quand même, car nous constatons une hausse de la sélectivité en CO_2 , qui passe de 0,45 à 0,55 (Figure 21).

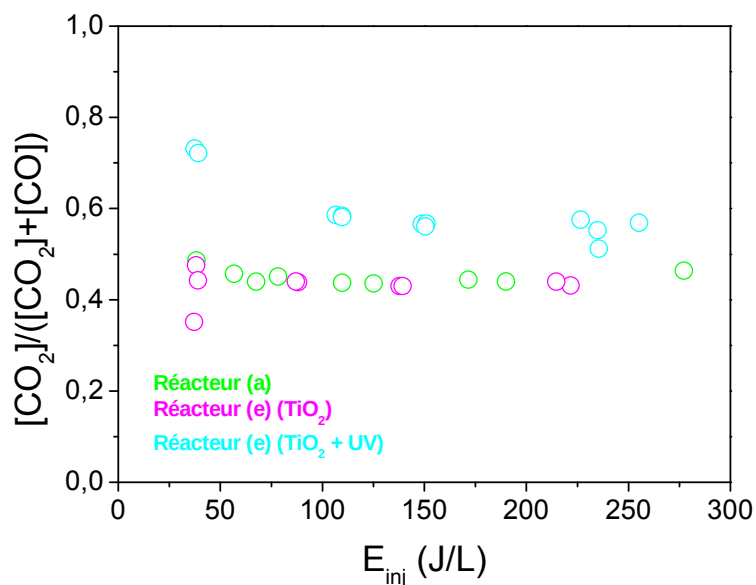


Figure 21: Sélectivité en CO_2 dans les réacteurs (a) et (e), en fonction de l'énergie injectée. Flux : 100 sccm d'air + 1000 ppm de C_2H_2 .

La sélectivité en CO_2 augmente, mais le bilan carbone n'en est pas plus complet (Figure 22). Il semble que l'activation par les UV aide à achever l'oxydation de certains produits. En effet, la conversion directe de CO en CO_2 est très mauvaise. L'augmentation de la sélectivité en CO_2 serait plutôt due à une meilleure oxydation du précurseur de CO [Guaitella thèse]. Cela produit une concentration plus importante de CO_2 , au détriment de la production de CO.

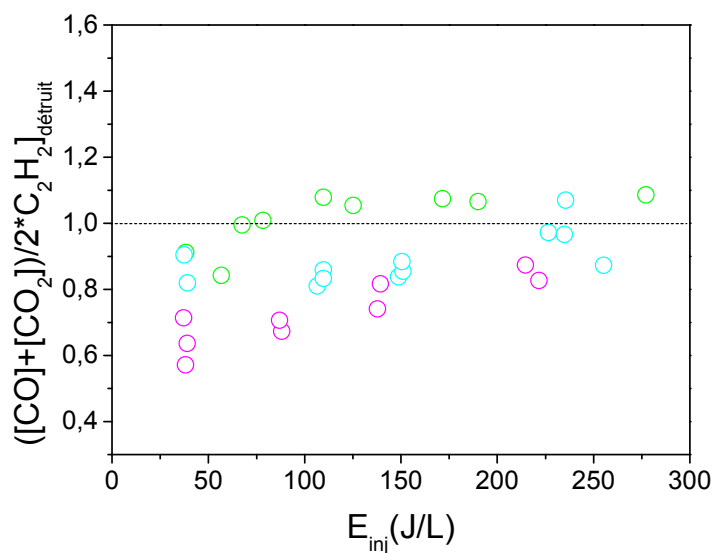


Figure 22: Bilan carbone pour les réacteurs a (vert clair), b (vert foncé), c (orange), d (rose foncé) et e (rose). Flux : 100 sccm d'air + 1000 ppm de C_2H_2 .

3.1.2 Effet sur l’ozone

Dans le réacteur cylindrique, l’introduction des fibres avait un impact fort sur la concentration d’ozone. En effet, celle-ci augmentait d’un facteur 1,4 que ce soit dans l’air seul ou dans le mélange air + 1000 ppm de C₂H₂. Les résultats sont présentés sur la Figure 23.

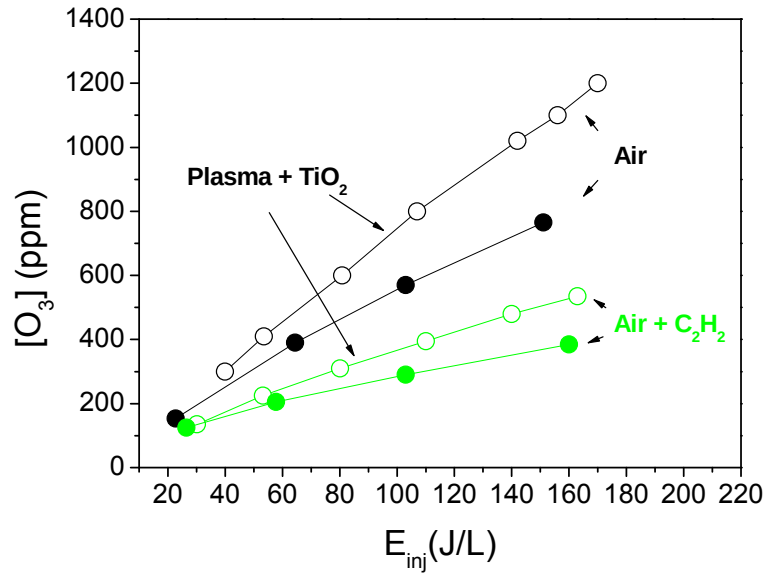
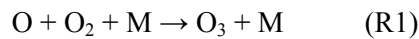


Figure 23: Concentrations d’ozone mesurées en sortie du réacteur cylindrique. En noir : air seul. En vert : air + 1000 ppm de C₂H₂. Symboles pleins : plasma seul. Symboles ouverts : plasma + TiO₂ [Guaitella Thèse]. Flux : 500 sccm.

L’ozone est crée à partir de l’oxygène atomique dans une réaction à trois corps :



Où M est un troisième corps permettant d’évacuer l’excédent d’énergie de la réaction, c’est-à-dire N₂, O₂ ou une surface. Lorsque l’on introduit les fibres dans la zone de plasma, on agrandit la surface solide au contact du plasma. On augmente ainsi la probabilité pour qu’un oxygène rencontre ce troisième corps nécessaire à la synthèse d’ozone. On peut supposer que des atomes d’oxygène soient adsorbés en surface et réagissent avec O₂. En conséquence, la concentration d’ozone augmente.

A présent, comparons les concentrations d’ozone produite par le réacteur (b) avec et sans les fibres. Les résultats sont reportés sur la Figure 24.

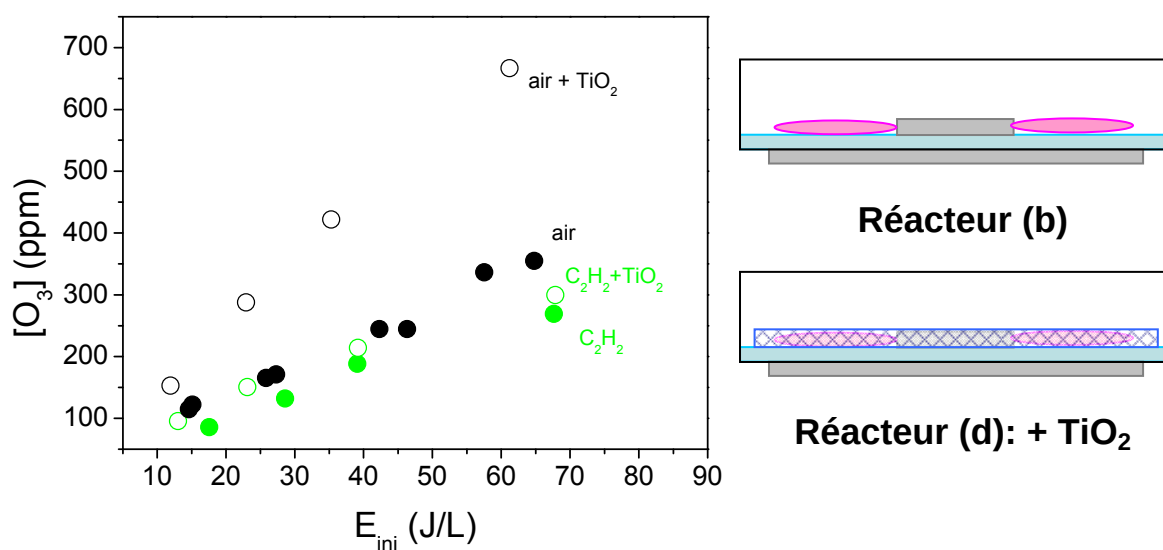


Figure 24 : Production d’ozone par le réacteur b avec (symboles ouverts) et sans (symboles pleins) TiO₂. En noir : air seul, en vert : air + 1000 ppm C₂H₂. Flux : 500 sccm.

Dans l’air seul, la présence des fibres permet d’augmenter la concentration d’ozone d’un facteur deux. On peut expliquer simplement cette augmentation en raisonnant de la même façon que pour le réacteur cylindrique.

Par contre, la production d’ozone est beaucoup moins sensible à la présence des fibres en présence de C₂H₂ : la concentration est augmentée d’un facteur 1,1 seulement. Ce résultat est surprenant au vu des études antérieures. Néanmoins, il s’accorde bien avec le fait que les fibres restent sans effet sur la dégradation du C₂H₂. Comment, avec un tel ajout de surface au contact des filaments, peut-on inhiber la création d’ozone ?

Dans l’air seul, nous avons supposé que le réactif limitant de la réaction R₁ était le troisième corps M. Il nous reste deux candidats pour limiter la réaction : O et O₂. O₂ n’est évidemment pas en cause ; le coupable serait donc l’oxygène atomique.

Nous avons vu que la destruction de C₂H₂ par le plasma de surface est très efficace, et n’est pas améliorée par l’ajout d’une surface fibreuse. On peut alors proposer le scénario suivant : le C₂H₂ consomme tellement d’oxygène atomique qu’il n’en reste plus assez pour améliorer la production d’ozone. Ce serait alors O le réactif limitant de la réaction R₁, et non plus M. L’ajout de surface supplémentaire ne permet donc pas d’améliorer la production d’ozone.

La Figure 20 nous a montré que l’activation des fibres par les UV externes ne modifie pas la destruction du C₂H₂. Pour compléter ce résultat, nous avons refait les mesures de la Figure 24, cette fois en exposant le réacteur aux UVs externes. Les résultats sont présentés sur la Figure 25.

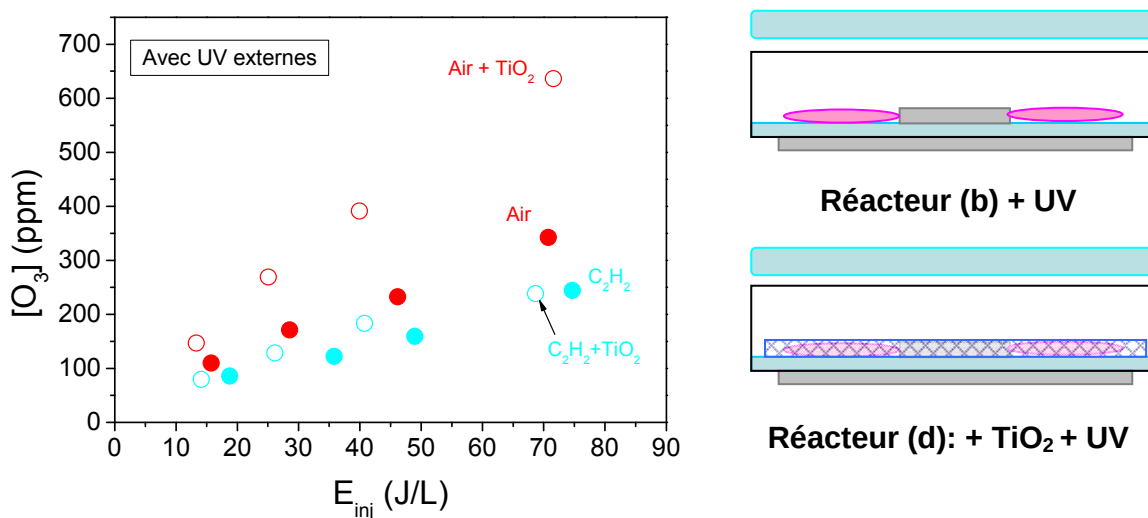


Figure 25 : Plasma irradié par les UVs des lampes externes, avec (symboles ouverts) et sans (symboles pleins) TiO₂. En rouge : air seul. En bleu clair : air + 1000 ppm de C₂H₂. Flux : 100 sccm.

Nous retrouvons un facteur proche de 2 dans l'air seul, et une augmentation bien plus faible dans le mélange air + C₂H₂. Les résultats obtenus sont cohérents avec les observations faites sur le C₂H₂, même si les figures Figure 20 et Figure 25 n'ont certes pas été faites pour les mêmes réacteurs.

4. CONCLUSION

La courte étude que nous avons présentée ici a permis d'identifier des points qui vont pouvoir orienter les tests à venir. En plasma seul, nous retenons les particularités suivantes :

- Les réacteurs de surface sont plus efficaces que l'ancien système (DBD cylindrique) pour dégrader le C₂H₂.
- La synthèse d'ozone semble sensible à la configuration du réacteur, voire la façon donc est renouvelé le gaz dans la zone de plasma.
- La destruction du C₂H₂ opère dans la zone de plasma, et donc proche de la paroi. Ceci doit être pris en compte dans la conception des prochains réacteurs.

L'introduction du photocatalyseur dans le réacteur fait partie des objectifs posés par les revendications du brevet. Avant de recourir au dépôt, nous avons utilisé le matériau fibreux Ahlström :

- L'introduction de fibres porteuses de TiO₂ n'améliore pas sensiblement la destruction du C₂H₂, mais permet de pousser plus loin la destruction en atteignant des énergies injectées plus élevées.
- Le bilan carbone est moins complet, sans doute à cause de la formation de sous produits en plus grande quantité, en surface.
- L'irradiation par des lampes UV externes permet d'augmenter la sélectivité en CO₂, sans augmenter la destruction du C₂H₂.

L'impact des fibres sur l'ozone a révélé un comportement original :

- Dans l'air seul, les fibres augmentent la surface disponible pour jouer le rôle de troisième corps dans la synthèse d'ozone, ce qui augmente la concentration mesurée.
- En présence de C_2H_2 , l'augmentation de la concentration est très fortement réduite.

Ces résultats suggèrent que l'efficacité de destruction a atteint son maximum : le C_2H_2 consomme tellement d'oxygène atomique qu'il n'en reste plus assez pour améliorer la production d'ozone.

Par la suite, les sous produits créés lors de l'oxydation du C_2H_2 seront mesurés quantitativement par spectroscopie infra rouge (FTIR). Des mesures complémentaires en faisant varier la concentration initiale de la molécule à détruire sont aussi souhaitables.

Du point de vue du réacteur lui-même, de nombreuses améliorations sont à faire. Le volume de l'enceinte pourrait être réduit, de façon à atteindre des temps de résidence plus courts. Nous devons aussi multiplier le nombre d'électrodes sur chaque face. Le matériau des électrodes doit lui aussi faire l'objet d'investigations. Jusqu'ici, nous avons utilisé du scotch aluminium. Sous l'aluminium, il y a donc une couche de résine qui permet de le coller. Des mesures de microscopie optique sur une décharge semblable n'ont pas montré de présence de résine dans la zone de plasma [Pons 08]. Cependant, un dépôt métallique serait vraisemblablement plus adéquat. Enfin, l'utilisation d'un dépôt contenant du TiO_2 devra être développée. Nous avons mesuré la destruction du C_2H_2 avec le dépôt de TiO_2 utilisé au chapitre III-8 mais cela n'a pas révélé de changement. La quantité de TiO_2 contenue dans ce dépôt est trop faible pour avoir un effet visible.

Au final, l'objectif est de faire des mesures sur polluants réels. La destruction de trois molécules polluantes appartenant chacune à des familles chimiques différentes (butane, acétaldéhyde, et toluène) sera ainsi testée. La Figure 26 présente les tous premiers résultats obtenus.

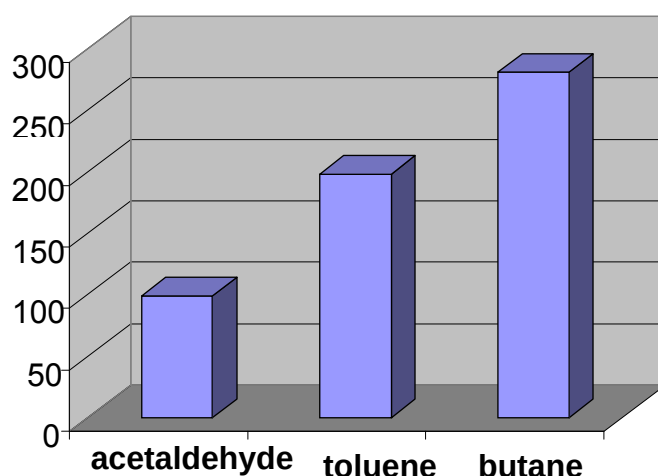


Figure 26: Énergie nécessaire en J/L pour détruire 25 ppm de polluant dans la configuration (b). Mélange gazeux: 100 ppm de polluant dans de l'air, flux de gaz : 500 sccm.

Il s'agira de développer un procédé servant de démonstrateur, qui puisse opérer dans des conditions proches d'un emploi réel (temps de résidence du gaz, énergie spécifique). Une première évaluation du coût énergétique à la prise d'un système de dépollution comprenant plusieurs modules élémentaires pourra être déterminée à partir des conditions optimales déterminées précédemment pour la destruction des polluants.

Conclusion générale

Comme nous l'avons expliqué en introduisant ce manuscrit, le travail réalisé au cours de cette thèse se place dans la continuité de la première étude réalisée par Olivier Guaitella au laboratoire. L'enjeu était de proposer un travail original par rapport à ces premiers résultats, tout en poursuivant les pistes mises en évidence. Les points majeurs à étudier étaient les suivants :

- Progresser dans la compréhension des mécanismes d'amorçage au sein du plasma : est-il possible de prouver expérimentalement l'existence des effets collectifs, ces phénomènes d'auto synchronisation des filaments ?
- Amorcer une phase de valorisation en effectuant des premières mesures sur le réacteur de surface comme procédé de traitement de l'air. La géométrie de surface a été choisie pour la proximité plasma/surface et parce qu'elle est facilement duplicable et modulable. Ce choix est-il justifié du point de vue de son efficacité chimique ?
-

Démarche expérimentale

La première question qui s'est posée au début de la thèse est : comment amorce le plasma dans une DBD de surface, et à quoi ressemble-t-il ?

Le diagnostic le plus adapté pour répondre à cette question est bien sûr l'imagerie, ICCD en l'occurrence. Pour l'utiliser, il a fallu adapter les acquisitions aux particularités du plasma : Dans notre DBD, les amorçages aléatoires. Un pic de courant dure moins de 100 ns. Nous avons donc posé deux échelles de temps à considérer.

- Un pic de courant entier : images intégrées sur plus de 100 ns.
- La propagation des streamers : images intégrées sur une nanoseconde.

Pour chacune d'elles nous avons mis en place un dispositif expérimental adapté.

Images intégrées

Ces images permettent mettre en évidence les paramètres qui régissent le plasma. Les mesures de courant montrent que l'intensité des pics de courant dépend de la polarité de la tension appliquée : l'alternance positive est caractérisée par des pics de plusieurs ampères tandis que l'alternance négative est constituée de pics de quelques milliampères seulement.

La dissymétrie entre l'alternance positive et l'alternance négative a donc été étudiée. Les principaux résultats obtenus dans l'air sont les suivants :

Alternance positive : la cathode est sous le diélectrique

- Un pic de courant *positif* correspond à l'amorçage de plusieurs (voire plusieurs dizaines) de *filaments* en seulement 40 ns.
- Les filaments sont caractérisés par leur charge et leur longueur ; ils sont adjacents.
- Chaque filament transfère une charge constante de 1 nC.
- La longueur des filaments dépend des tensions caractéristiques du système : tension appliquée et tension de claquage.

Il est important de noter que charge par filament et longueur sont *deux paramètres indépendants*. La charge par filament ne dépend pas de la tension. Dans notre système, la tension appliquée varie lentement : la synchronisation des filaments est donc spontanée.

Pour expliquer cette auto synchronisation des filaments, nous avons repris l'hypothèse des « effets collectifs ». Ce scénario s'appuie sur l'effet mémoire de la barrière diélectrique, qui sert de

surface de stockage des charges : pendant l'alternance négative, des électrons sont déposés sur le diélectrique. Quand la polarité s'inverse, ils renforcent localement le champ appliqué et servent de départ aux nouvelles avalanches électroniques. Lorsque l'une de ces avalanches se transforme en streamer, la lumière émise par la tête va désorber les électrons des dépôts environnants et provoquer le départ des autres streamers. Seule la lumière est suffisamment rapide pour expliquer le déclenchement de plusieurs filaments en quelques dizaines de nanosecondes seulement.

Cette hypothèse permet d'expliquer le départ de plusieurs dizaines de filaments en 40 ns. De plus, le fait que les filaments soient adjacents sur les photos peut s'expliquer par ce déclenchement de voisin en voisin.

Alternance négative : la cathode est sur le diélectrique

Les pics de courant négatifs sont d'intensité bien plus faible, en conséquence ils sont beaucoup plus nombreux que les pics positifs. Les paramètres de la décharge négative sont plus difficiles à établir :

- Un pic *négatif* correspond à l'amorçage d'une décharge *individuelle*.
- La décharge a l'aspect d'une couronne : le plasma est *diffus*, il est lumineux au voisinage de l'électrode seulement.
- On ne peut pas mesurer l'extension du plasma : il est trop diffus, et l'extension de la partie lumineuse de la décharge sature rapidement.
- *Les sites ne sont pas équivalents*, ils peuvent être plus ou moins étendus, et plus ou moins lumineux : sensibilité au champ électrique ?

Le principal résultat à retenir est qu'il n'y a pas d'amorçage collectif pendant l'alternance négative. La dissymétrie du signal de courant provient donc de la surface qui fournit les électrons : Pendant l'alternance positive, les électrons sont stockés sur le diélectrique et permettent la synchronisation des filaments. Pendant l'alternance négative, les électrons sont issus de l'électrode métallique ; il n'y a pas de surface de stockage, donc pas d'effets collectifs.

Les résultats antérieurs obtenus en DBD cylindrique ont indiqué la possibilité d'amorçages synchronisés au sein de la décharge. En fait, il apparaît que dans une DBD de surface l'alternance positive est constituée uniquement d'amorçages collectifs.

Paramètres pouvant influencer sur la morphologie du plasma

Nous avons ensuite testé l'influence de divers paramètres sur le plasma : pourcentage en O₂ dans le gaz, valeur du flux, épaisseur du diélectrique, introduction de fibres, d'une molécule organique (acétylène, 1000 ppm). Les témoins utilisés sont la charge par filament et leur longueur. Quelques éléments sont à retenir :

La charge par filament reste constante à 1 nC tant que le plasma reste filamentaire. Dans certains cas (azote pur à 14 kV, argon), les filaments deviennent plus épais, arborescents et transfèrent plus de charges. La longueur est liée à la puissance électrique. Dans les cas que nous avons testés, elle n'est affectée que par le changement de teneur en oxygène du gaz, et suit les échelles de puissance pour une tension fixée :

$$P_{\text{air}} < P_{95\text{N}_2} < P_{\text{O}_2} < P_{\text{N}_2}$$

$$L_{\text{air}} < L_{95\text{N}_2} < L_{\text{O}_2} < L_{\text{N}_2}$$

Enfin, l'introduction de fibres modifie la morphologie de l'alternance négative, en provoquant l'apparition de filaments épais et très lumineux.

Images de la propagation

Les images intégrées nous ont permis d'établir que pendant l'alternance positive, les filaments de plasma sont synchronisés pendant un pic de 40 ns. Les images prises au cours de la propagation des streamers ont permis de raffiner cet intervalle de temps.

L'acquisition de mesures résolues à la nanoseconde a nécessité la mise en place d'une expérimentation originale. Grâce à un nanopulse de tension ajouté à l'alimentation principale, nous avons réussi à localiser l'amorçage des filaments. Ainsi, nous avons pu obtenir une décharge déclenchée avec un jitter de l'ordre de la nanoseconde. Nous avons ainsi pu obtenir des photos avec des temps d'ouverture d'une nanoseconde. L'originalité de cette expérience est qu'elle permet de décrire la propagation de streamers dans une décharge où les amorçages sont normalement aléatoires. L'amplitude du nanopulse et son impact sur les filaments sont suffisamment faibles pour que l'on puisse estimer que la décharge reste dominée par les effets de charge du diélectrique. Ce « nanopulse sonde » est un bon outil pour explorer plus finement la synchronisation des filaments.

Sur les images, nous avons pu voir les têtes des streamers se propager vers la cathode. Les vitesses de propagation mesurées sont élevées au voisinage de l'électrode : $2,5 \times 10^8$ cm/s puis décroissent jusqu'à $1,2 \times 10^7$ cm/s quand les streamers se sont éloignés. Ces vitesses sont en accord avec les résultats trouvés dans la littérature et confirment que la décharge est constituée de streamers positifs.

La faible fréquence d'acquisition de la caméra a posé des difficultés d'interprétation des images. Néanmoins, en comparant la charge transférée aux nombres de têtes visibles sur les photos, nous avons pu établir que les streamers amorcent les uns après les autres autour de l'électrode. Les décalages temporels mesurés sont cohérents, de l'ordre de 1 à 6 ns.

Afin de tester la distance d'interaction des effets collectifs, nous avons fait des mesures avec deux électrodes distantes de trois centimètres. Les images ont montré que l'une des deux électrodes peut être « en avance » sur l'autre. Les filaments de la première électrode pourraient donc déclencher les filaments de l'électrode d'en face. Les décalages temporels sont les mêmes que pour le système à une électrode, entre 1 et 6 ns.

Enfin, des mesures sur la propagation des streamers pour un système à une électrode dans un mélange raréfié en oxygène (95 % N_2 + 5 % O_2) montrent aussi l'existence d'une synchronisation. Les intervalles mesurés sont toutefois resserrés à 3 ns, mais cela peut être dû au nombre d'acquisitions. Les vitesses mesurées, de $2,5 \times 10^8$ cm/s à $2,1 \times 10^7$ cm/s, sont proches des valeurs mesurées dans l'air. Cependant, les mesures dans l'air ont montré que la distance suit une évolution à deux pentes en fonction du temps. Dans le mélange, la distance évolue linéairement, sans rupture de pente.

Phase de valorisation : Destruction du C_2H_2 et configuration de réacteur

Pour finir, nous avons consacré un volet à l'étude de la DBD de surface comme procédé de dépollution. Afin de comparer l'efficacité de destruction du réacteur de surface avec les résultats antérieurs en DBD cylindrique, nous avons gardé la même molécule test : l'acétylène. Les courbes de destruction du C_2H_2 montrent que les réacteurs de surface sont plus efficaces que le réacteur cylindrique.

La différence marquante entre les deux systèmes est que l'introduction de fibres porteuses de TiO_2 n'améliore pas la destruction dans le réacteur de surface, même si elles sont irradiées par des UVs externes.

Les tentatives d'amélioration du système, à savoir doubler le nombre de plaques de décharges ou réduire le volume de l'enceinte, sont sans effet sur la destruction du C_2H_2 . Elles ont par contre révélé une sensibilité de la production d'ozone à la configuration du réacteur. Il semble que la configuration de surface permette d'atteindre un maximum d'efficacité de destruction.

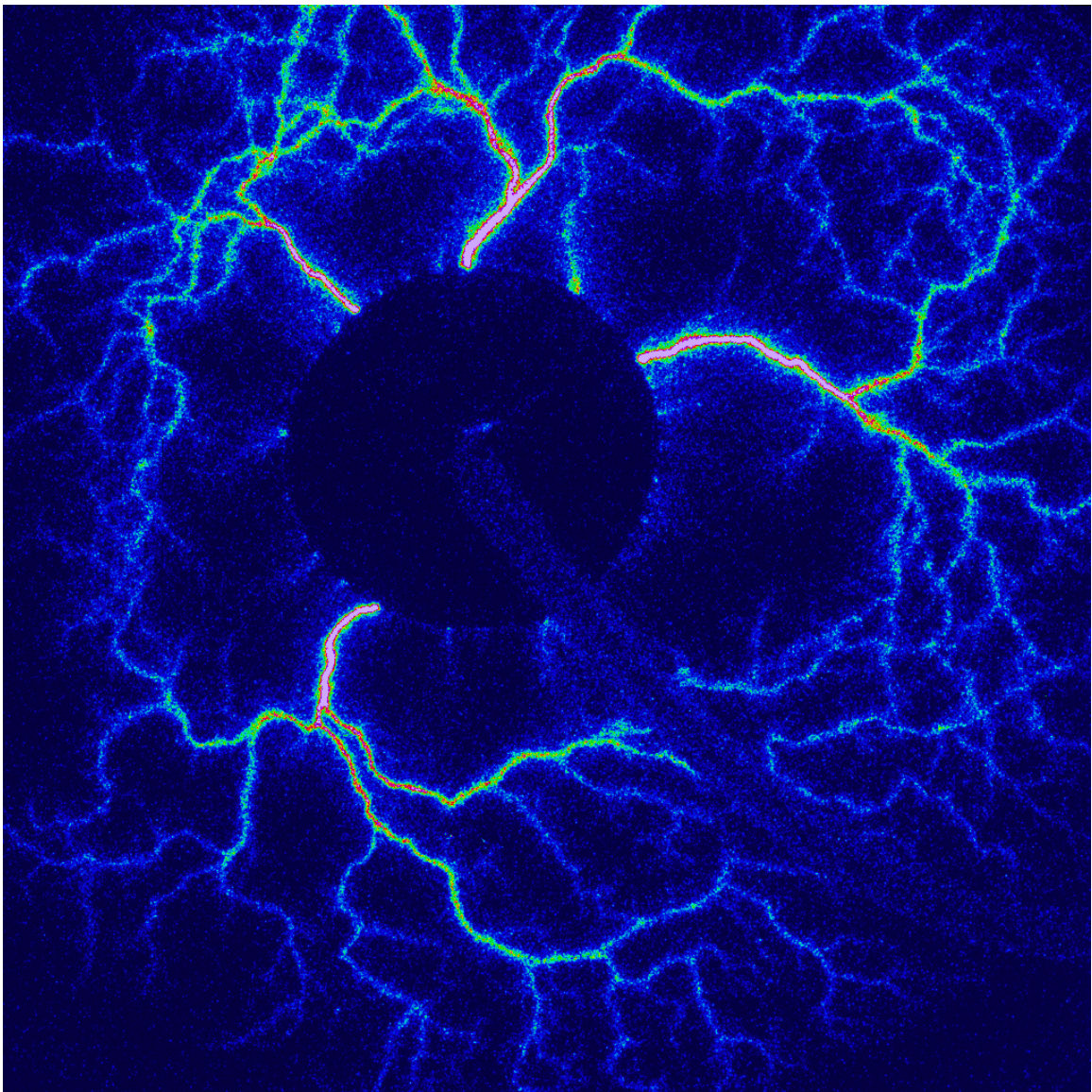
Ces premières mesures nous ont donné des pistes pour poursuivre la conception du procédé. Un réacteur stratifié, comportant plusieurs plaques de décharges, sera testé avec des polluants réels (butane, acétaldéhyde, et toluène). Le nombre d'électrode sur chaque plaque devra être multiplié au

maximum. Il faudra enfin faire des investigations pour trouver une forme de dépôt correspondant aux revendications exposées dans le brevet que nous avons déposé.

Il s'agira de développer un procédé servant de démonstrateur, qui puisse opérer dans des conditions proches d'un emploi réel (temps de résidence du gaz, énergie spécifique).

Au cours de ce travail, nous avons développé une démarche expérimentale sur plusieurs échelles de temps. L'observation d'un plasma dominé par les effets de charge de la surface diélectrique a révélé des comportements originaux d'autosynchronisation. L'hypothèse des effets collectifs nous semble plausible, elle est en bon accord avec les échelles de temps et les images du plasma. Pour aller plus loin dans la validation de ce processus, il faudrait tester l'influence de l'émission du plasma sur la synchronisation.

Annexes



Annexe 1 : Electrodes décalées

1. INTRODUCTION

Deux configurations reviennent souvent dans la littérature : l'une où les électrodes sont décalées d'une distance d de part et d'autre du diélectrique ; l'autre où la contre électrode est plus étendue que l'électrode à haute tension, supprimant le décalage. Dans la dernière, le plasma n'apparaît que sur une face du diélectrique tandis que dans l'autre il amorce sur les deux faces. Nous allons voir que cette configuration est un peu limitée du point de vue de l'imagerie, cependant elle permet d'étudier l'influence d'un « gap » sur l'amorçage du plasma. Nous allons comparer trois configurations :

- La configuration monoface : $d = 0$, le plasma n'apparaît que sur une face.
- La configuration $d = 3 \text{ mm}$: les électrodes sont décalées de trois millimètres, le plasma apparaît sur les deux faces.
- La configuration $d = 6 \text{ mm}$: les électrodes sont décalées de 6 mm.

Le tableau 1 montre un récapitulatif des appellations et schémas des configurations.

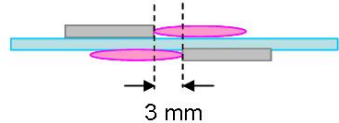
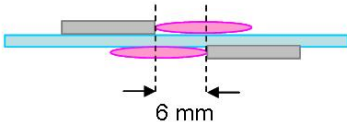
Nom	Schéma
Monoface	
$d = 3 \text{ mm}$	
$d = 6 \text{ mm}$	

Tableau 1 : Schémas et appellations des trois configurations testées.

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus dans l'air à 500 sccm.

2. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES

2.1. Puissance et tension de claquage

Comme dans le cas d'un gap gazeux, augmenter le décalage entre les électrodes augmente la tension d'allumage U_0 . Ainsi, la tension d'apparition du plasma augmente linéairement avec le décalage d :

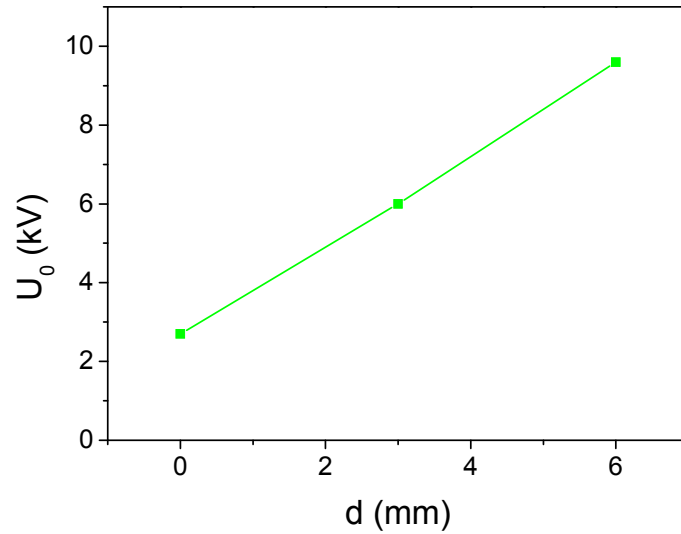


Figure 1 : Tension de claquage U_0 en fonction du décalage inter électrode d .

Pour la puissance électrique, les publications sur les ASDBD suggèrent une loi empirique du type [Pons 05, Moreau 07] :

$$P \propto A \cdot (U_{a\max} - U_0)^2$$

Où P est la puissance, $U_{a\max}$ la tension crête, U_0 la tension crête d'amorçage du plasma et A est un facteur dépendant des caractéristiques de la configuration (épaisseur et nature du diélectrique, taille des électrodes, espace inter électrode, gaz). Les puissances mesurées pour les trois configurations testées sont présentées sur la Figure 2 :

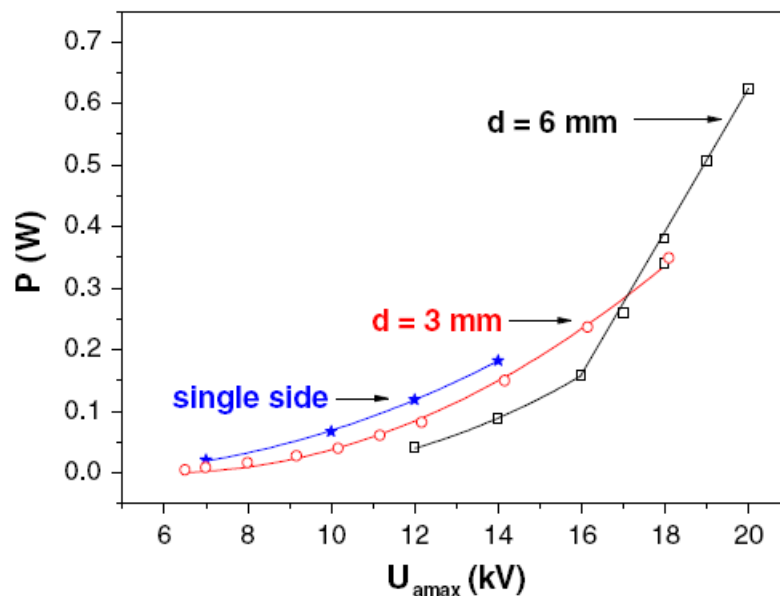


Figure 2 : Puissance électrique en fonction de la tension crête appliquée pour les trois configurations.

On peut effectivement appliquer ce type de loi aux courbes présentées ci-dessus :

- Pour la configuration monoface, $A = 1,6 \times 10^{-3} \text{ W/kV}^2$
- Pour $d = 3 \text{ mm}$, $A = 2,3 \times 10^{-3} \text{ W/kV}^2$

Pour $d = 6 \text{ mm}$, cette loi est applicable pour $U_{\text{amax}} \leq 16 \text{ kV}$, avec $A = 2,5 \times 10^{-3} \text{ W/kV}^2$. Au-delà de 16 kV, la puissance croît linéairement avec la tension appliquée. Cela coïncide avec l'apparition de filaments brillants, épais et très arborescents, que nous montrerons dans la section 3. Le nombre de ces filaments augmente avec la tension appliquée. La grande quantité de charges transférée par de tels événements peut expliquer le changement de pente de la puissance.

2.2. Mesures d'extrema : une décharge symétrique

Nous avons vu en configuration monoface que le signal de courant est fortement asymétrique (chapitre III). Cela tient du fait que le plasma n'est amorcé que sur la face supérieure du diélectrique. Dans le cas des configurations $d = 3$ et 6 mm , le signal de courant est symétrique, comme le montrent les extrema de la Figure 3 :

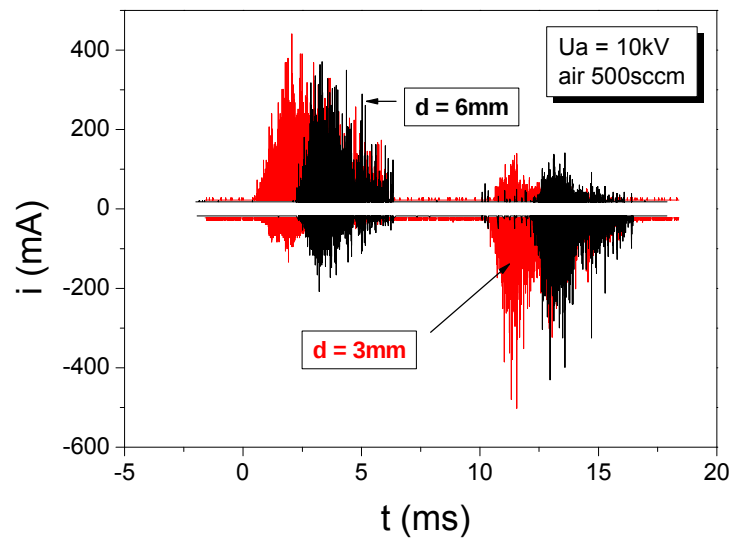


Figure 3 : Extrema mesurés pour les configurations $d = 3 \text{ mm}$ (en rouge) et $d = 6 \text{ mm}$ (en noir).

Le décalage inter électrodes a pour effet de décaler la tension de claquage. En effet, pour $d = 6 \text{ mm}$, la décharge amorce 2 millisecondes plus tard que pour $d = 3 \text{ mm}$. En conséquence, la durée de la décharge est réduite car les deux plasmas s'éteignent quand la tension change de pente.

3. IMAGERIE

Dans ce paragraphe nous allons nous focaliser sur les images concernant les plasmas à deux faces. L'imagerie en configuration monoface est exposée dans le chapitre III.

3.1. Images de chaque face

Etant donné que nous n'avons qu'une caméra à disposition, nous ne pouvons pas prendre des photos des deux plasmas en même temps. Les images sont donc acquises séparément, en inversant les connexions électriques :

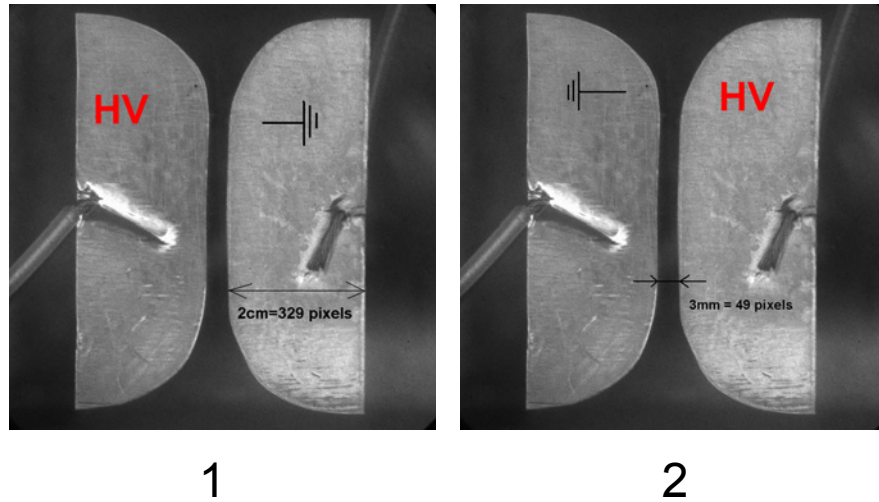


Figure 4 : Disposition des connexions électriques pour chaque série d'acquisition. A gauche : disposition 1, avec l'électrode à haute tension côté caméra ; à droite : disposition 2, avec contre électrode côté caméra.

Grâce à la configuration monoface, nous savons que la morphologie des filaments est liée à la polarité de l'électrode métallique. Cela reste bien sûr inchangé avec des électrodes décalées. La Figure 5 montre des images du plasma en disposition 1 (images du dessus) et 2 (images du dessous) pour une tension appliquée de 10 kV.

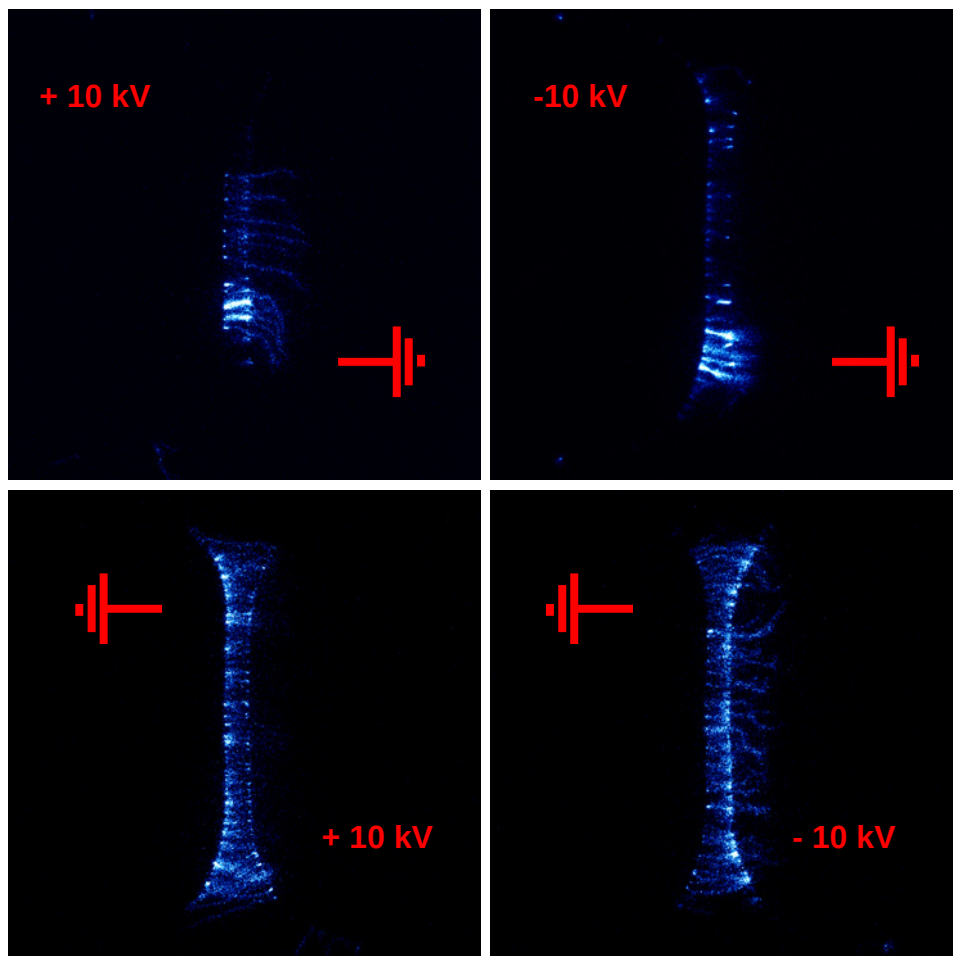


Figure 5 : Images du plasma à $t = 4$ ms (images de droite) et 14 ms (images de gauche). Paramètres caméra : porte 1 ms, 1 accumulation. Configuration $d = 3$ mm.

Dans l'espace entre les électrodes, on peut voir la superposition des plasmas de chaque face, ce qui

empêche de distinguer la forme des filaments. Ils ne sont identifiables que quand ils dépassent sur l'électrode opposée. Cela explique pourquoi nous avons adopté la configuration monoface pour les mesures d'imagerie. Les deux plasmas coexistent : lorsque l'électrode à haute tension est positive (images de droite), des filaments recouvrent la cathode. Sur l'autre face la décharge est diffuse. Lorsque la polarité est inversée, les morphologies s'inversent. Il y a donc toujours une face où les effets collectifs sont possibles : cela explique la symétrie des extrema.

Tant que la tension appliquée reste inférieure à 15 kV, il n'y a rien de vraiment nouveau par rapport à la décharge monoface. Au-delà de cette tension, on voit apparaître de grands filaments arborescents (Figure 6) :

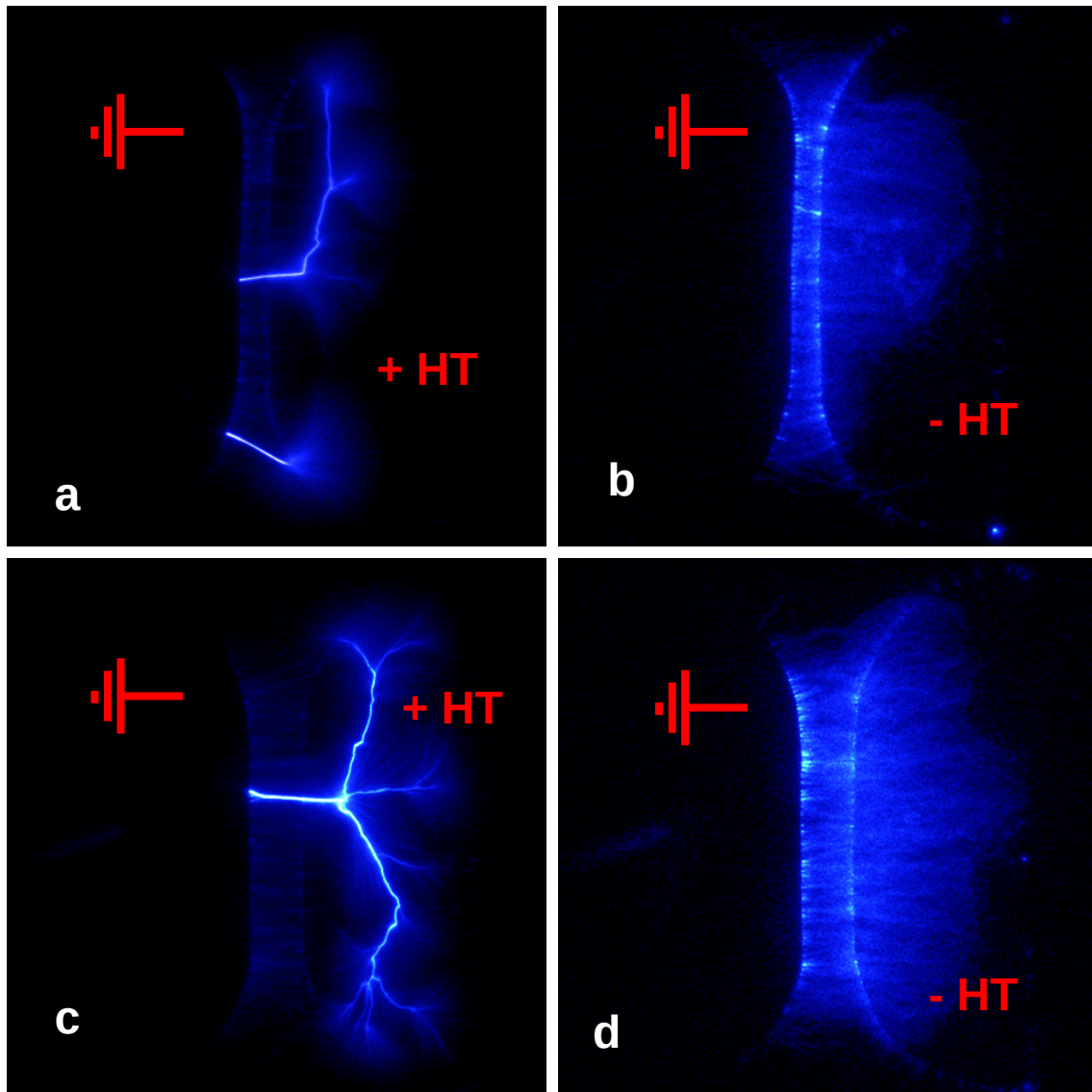


Figure 6 : Images de l'alternance positive (a, c) et négative (b, d) pour une tension crête de 18 kV, en disposition 2. Images a et b : $d = 3$ mm ; images c et d : $d = 6$ mm. Paramètres caméra : porte 7 ms, 1 accumulation.

Les conditions d'apparition de ces filaments restent mystérieuses. Il est certain qu'ils nécessitent une tension élevée. Ils ont de plus la particularité de se propager uniquement sur le diélectrique recouvrant l'électrode à la haute tension positive. Nous n'avons pas constaté de points d'amorçage préférentiels, même s'ils sont certainement influencés par les aspérités de l'électrode. Enfin, ils semblent plus nombreux à $d = 6$ mm qu'à $d = 3$ mm, et leur nombre augmente avec la tension appliquée.

3.2. Longueur des filaments

La « fenêtre » entre les deux électrodes empêche de mesurer la longueur des filaments quand elle est inférieure à d , car on voit la contribution des deux plasmas. En particulier pour $d = 6$ mm, on ne peut pas prendre beaucoup de points. Sur la Figure 7, nous avons superposé les longueurs des filaments mesurées pour la décharge monoface, et la configuration $d = 3$ mm.

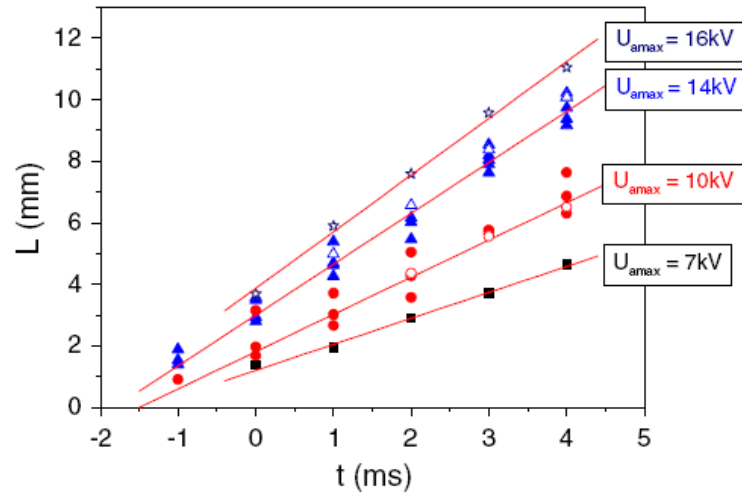


Figure 7 : Extension des filaments en fonction du temps pour la configuration monoface (symbols pleins) et $d = 3$ mm (symboles ouverts).

La longueur des filaments est la même, quelle que soit la disposition des électrodes. Comme nous l'avons montré au chapitre III, on peut tracer tous les résultats en fonction de la tension relative (différence entre tension appliquée et tension de claquage).

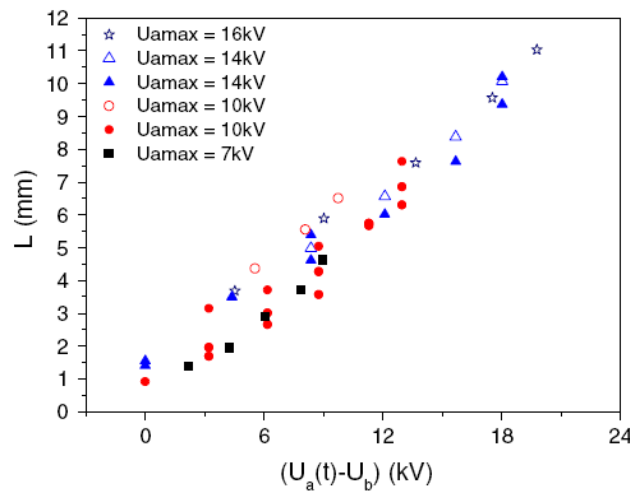


Figure 8 : Extension des filaments de plasma en fonction du paramètre $U_a(t) - U_b$. Symboles pleins : configuration monoface. Symbole ouverts : $d = 3$ mm.

Nous voyons que tous les points suivent la même loi. Ce résultat nous sera utile pour discuter les résultats de chimie : l'extension du plasma est indépendante de la disposition des électrodes.

4. CONCLUSION

La configuration asymétrique ne se prête pas aux mesures d'imagerie. Elle peut cependant être intéressante pour un procédé car elle permet d'avoir un plasma sur chaque face. La comparaison des paramètres des configurations monoface et asymétrique révèle que l'extension du plasma est indépendante de la disposition des électrodes. La différence majeure entre les deux systèmes est

l'apparition de filaments arborescents pour $d = 3$ et 6 mm. Nous n'avons pas d'explications pour expliquer leur apparition. Nous avons seulement constaté qu'elle est favorisée par une tension élevée et surtout qu'elle semble liée à la disposition des connections entre le générateur et les électrodes.

Annexe 2 : Paramètres complémentaires

1. INFLUENCE DU FLUX

En modifiant la composition en N_2 et O_2 du gaz, nous avons joué sur plusieurs aspects : champ réduit, concentration des espèces produites par le plasma... C'est sur ce dernier point que nous allons agir. Pour les mesures présentées ici, la décharge opère dans l'air à flux réduit : il passe de 500 à 100 sccm. Le temps de résidence du gaz est de 2,5 minutes et reste très long par rapport aux échelles de temps de la décharge. En réduisant ainsi le flux nous modifions la composition chimique du gaz car nous augmentons la densité d'énergie. Par exemple, ceci a pour effet d'augmenter considérablement la concentration d'ozone, qui est le principal produit à longue durée de vie du plasma (voir chapitre V).

Quel est l'effet d'une telle modification sur les filaments ? C'est une question à considérer car elle pourrait nous apporter des éléments de réflexion lorsque nous traiterons les résultats de chimie.

1.1. Caractéristiques électriques

Commençons par nous intéresser aux caractéristiques de basse : durée de la décharge et puissance injectée. La tension de claquage quant à elle ne dépend pas du flux : elle est de 2,6 kV contre 2,7 kV à flux supérieur. Il en va de même pour la puissance électrique.

La durée d'un passage de charges peut être estimée à partir de l'incrément de tension aux bornes de la capacité de mesure :

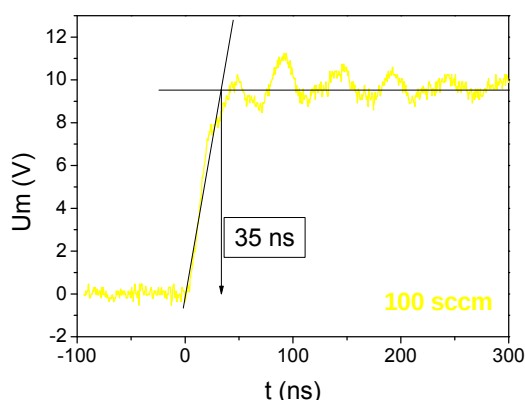


Figure 1: Incrément de tension aux bornes de la capacité de mesure dans 100 sccm d'air.

L'incrément possède une seule pente rapide et dure environ 35 ns, ce qui reste du même ordre de grandeur que les données dans l'air.

Les deux décharges sont donc identiques du point de vue électrique. Les mesures d'imagerie vont par contre nous montrer que le transfert de charges ne se fait pas de la même façon dans les deux cas.

1.2. Mesures intégrées de l'alternance positive

1.2.1 Charge par filament

Les filaments ayant des physionomies parfaitement semblables, on s'attend à ce que la charge par filament soit la même. C'est effectivement le cas, comme le montre la Figure 2 :

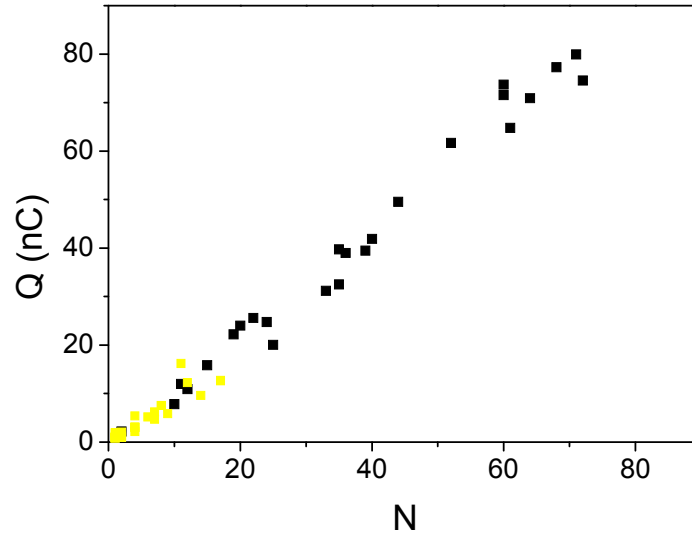


Figure 2 : Charge transférée en fonction du nombre de filaments, dans l'air à 500 sccm (en noir) et 100 sccm (en jaune).

La charge par filament est de $1,2 \pm 0,1$ nC encore une fois. Seulement, on voit bien que pour un même nombre d'échantillons, les points à 100 sccm ne dépassent pas la vingtaine de filaments. C'est aussi ce que nous avons constaté dans O_2 pur et N_2 pur. Le nombre maximum de sites pouvant être déclenchés a donc fortement diminué. La seule différence entre les deux conditions expérimentales est la composition chimique du gaz. Par exemple, la concentration d'ozone est plus élevée à 100 sccm qu'à 500.

1.2.2 Longueur des filaments

Comme le changement de flux n'affecte pas la régularité des filaments, nous allons nous intéresser uniquement aux mesures moyennées.

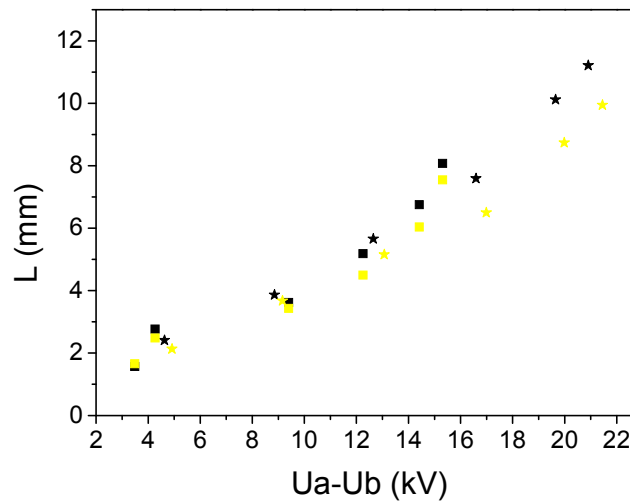


Figure 3: Longueur moyenne des filaments en fonction du paramètre $U_a(t)-U_b$, pour $U_{amax}=10$ kV (carrés) et 14 kV (étoiles). En noir : flux d'air de 500 sccm. En jaune : flux d'air de 100 sccm.

Les courbes suivent la même évolution en fonction du paramètre $U_a(t)-U_b$. L'aire couverte par le plasma évolue donc de la même façon pour les deux flux, ce qui n'était pas le cas pour O_2 et N_2 .

1.3. Conclusion

Dans cette partie nous avons voulu tester l'influence du flux sur l'amorçage des filaments. Il est apparu que le nombre de sites pouvant amorcer en même temps devient très limité si l'on diminue le flux. Nous avons déjà fait cette constatation dans N_2 et O_2 purs, et avons avancé quelques arguments qui tiennent majoritairement à la nature du gaz. Ici nous sommes toujours dans l'air. Quel que soit le flux, les temps de résidence du gaz dans le réacteur restent bien plus longs que les temps à considérer au sein du plasma : 30 secondes à 2,5 minutes. Cela laisse penser que l'accumulation des espèces à longue durée de vie (donc l'ozone dans notre cas) joue un rôle dans le déclenchement des filaments. Cependant, nous manquons d'éléments pour conclure.

2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR

Une question est revenue souvent au cours de diverses communications: que se passe-t-il si on change l'épaisseur du diélectrique ? C'est ici que nous apportons la réponse. Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus avec une plaque de verre de 4 mm d'épaisseur, au lieu de 2 mm précédemment. Les autres paramètres ont été gardés constants : tensions appliquées 10 et 14 kV, flux d'air de 500 sccm.

2.1. Paramètres électriques

Augmenter l'épaisseur du diélectrique a pour premier effet d'augmenter la tension du premier amorçage U_0 du plasma. Ainsi, on passe de $U_0 = 2,7$ kV (2 mm d'épaisseur) à 3,2 kV pour 4 mm d'épaisseur.

2.1.1 Durée d'un transfert de charges

La Figure 4 montre un incrément de tension aux bornes de la capacité de mesure. La forme est identique à celles obtenues dans l'air.

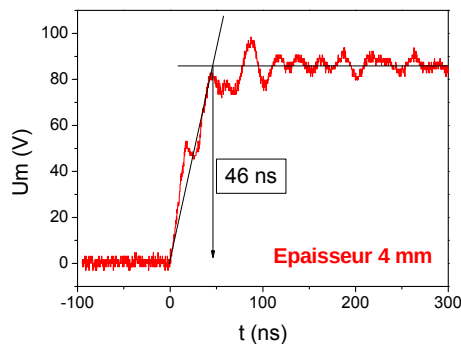


Figure 4: Incrément de tension aux bornes de la capacité de mesure pour 4 mm d'épaisseur.

Le signal est assez perturbé par les oscillations de circuit, mais on peut tout de même estimer une durée de 46 ns. Cela reste du même ordre de grandeur que pour 2 mm.

2.1.2 Puissance électrique

Si l'on trace simplement la puissance électrique en fonction de la tension appliquée, on voit que la puissance est inférieure pour 4 mm d'épaisseur :

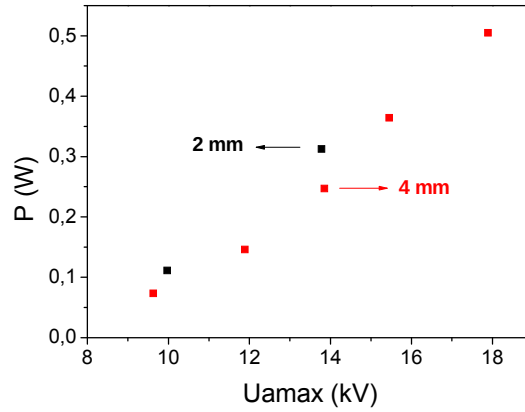


Figure 5: Puissance électrique pour 2 mm d'épaisseur (en noir) et 4 mm d'épaisseur (en rouge).

Cela est uniquement dû au décalage imposé par la tension de claquage. Si l'on trace la puissance électrique en fonction du paramètre $U_{\text{amax}} - U_0$, la différence disparaît :

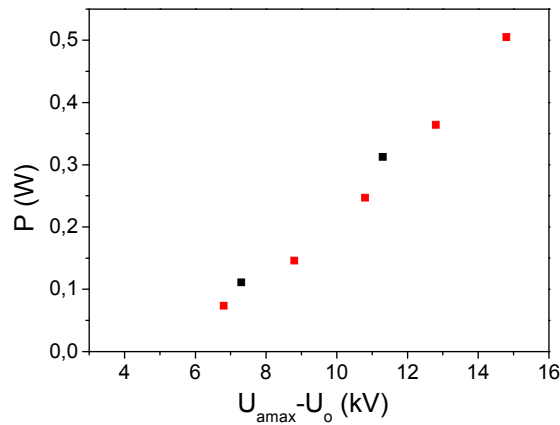


Figure 6: Puissance électrique pour 2 mm (en noir) et 4 mm d'épaisseur en fonction du paramètre $U_{\text{amax}} - U_0$.

L'épaisseur influe donc uniquement sur la tension de départ. A partir de cette tension, la puissance se comporte de la même façon.

2.1.3 Extrema

Nous n'utilisons pas souvent les extrema dans nos mesures, sinon pour vérifier la stabilisation de la surface. La comparaison des intensités d'une condition à l'autre n'est pas toujours évidente, comme dans le mélange N_2/O_2 par exemple, où la durée des pics de courant n'est pas comparable.

Néanmoins, les extrema permettent de voir à quel moment de la période la décharge commence. Etant donné que changer l'épaisseur change la tension U_0 , il serait intéressant de voir s'il en est de même pour U_b . La Figure 7 montre les extrema obtenus pour les deux épaisseurs à 10 kV (Figure 7a) et 14 kV (Figure 7b) :

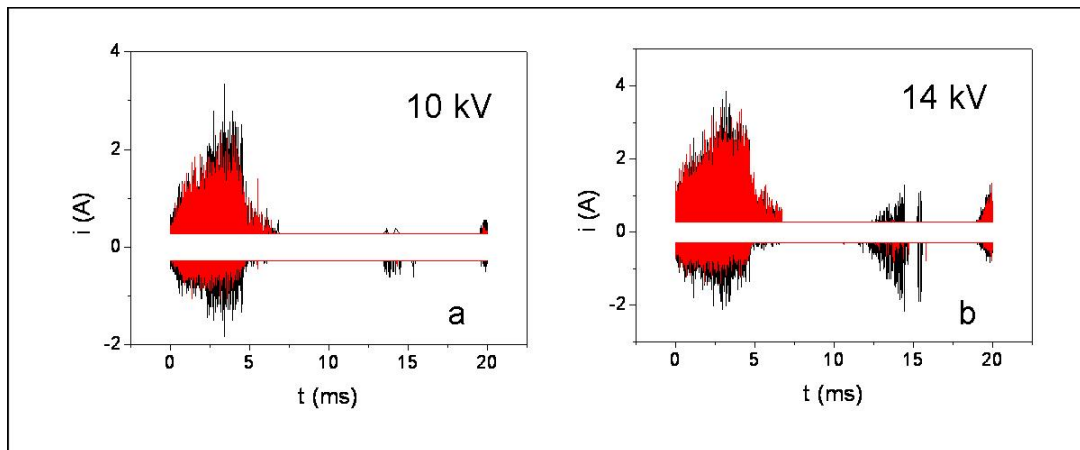


Figure 7: Extrema obtenus à $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$ (a) et 14 kV (b). En rouge : épaisseur 4 mm. En noir : épaisseur 2 mm. Mesures moyennées sur 500 périodes.

A $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$, la décharge de l'alternance positive débute à $t = 19,56 \text{ ms}$ pour 2 mm d'épaisseur contre $19,68 \text{ ms}$ pour 4 mm. Si l'on monte la tension à 14 kV , les deux décharges débutent à $t = 19 \text{ ms}$. Autant l'écart entre les tensions U_0 est significatif, autant celui sur U_b est réduit. L'épaisseur joue donc un rôle important pour la première tension d'allumage du plasma. Une fois celui-ci établi, il n'y a plus de différence.

2.2. Images intégrées de l'alternance positive

Augmenter l'épaisseur augmente U_0 , mais n'a pas d'effet sur U_b . Voyons si les mesures intégrées peuvent nous apporter des informations.

2.2.1 Aspect de la décharge

Les images de la figure 8 correspondent à des mesures intégrées de l'alternance positive pour chaque épaisseur.

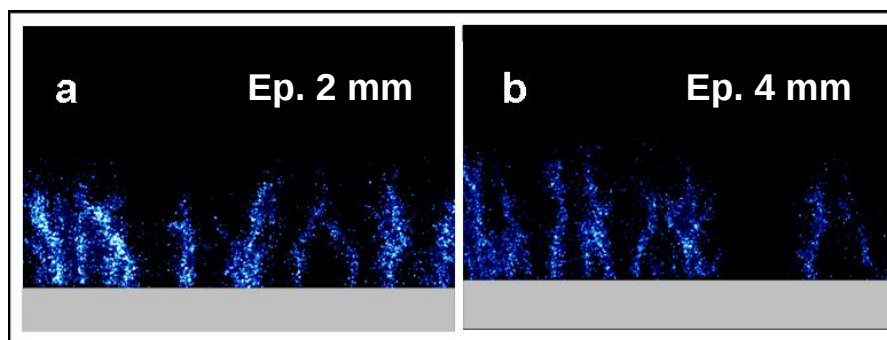


Figure 8: Images intégrées de l'alternance positive pour 2 mm (a) et 4 mm (b) d'épaisseur. $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$.

Sur ce plan, pas de différence significative. Cela n'est pas tellement surprenant étant donné que nous avons vu en 5 que c'est l'oxygène qui joue le rôle le plus important dans la morphologie des filaments.

2.2.2 Charge par filament

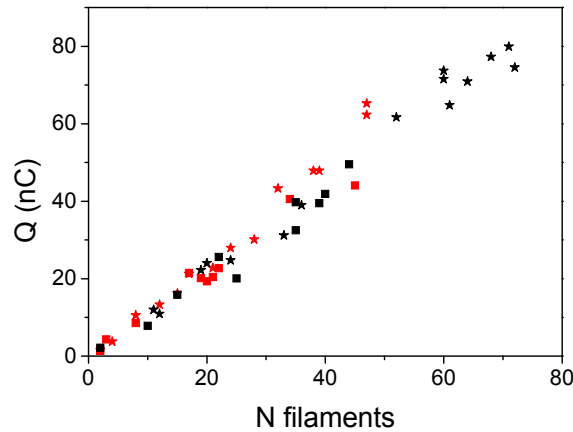


Figure 9: Quantité de charges transférée en fonction du nombre de filaments pour 2 mm (en noir) et 4 mm d'épaisseur (en rouge). Etoiles : $U_{\text{amax}} = 14 \text{ kV}$; carrés : $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$.

La charge par filament reste inchangée quelle que soit l'épaisseur, avec $1,20 \pm 0,03 \text{ nC}$. Les deux courbes couvrent la même zone du graphe pour 10 kV. A 14 kV, l'intervalle balayé par la décharge pour 4 mm d'épaisseur est inférieur, mais cela pourrait être attribué à l'aspect statistique de la mesure. De plus, les amplitudes des extrema sont identiques.

2.3. Images de l'alternance négative

Les images de l'alternance négative n'apportent pas d'informations supplémentaires :

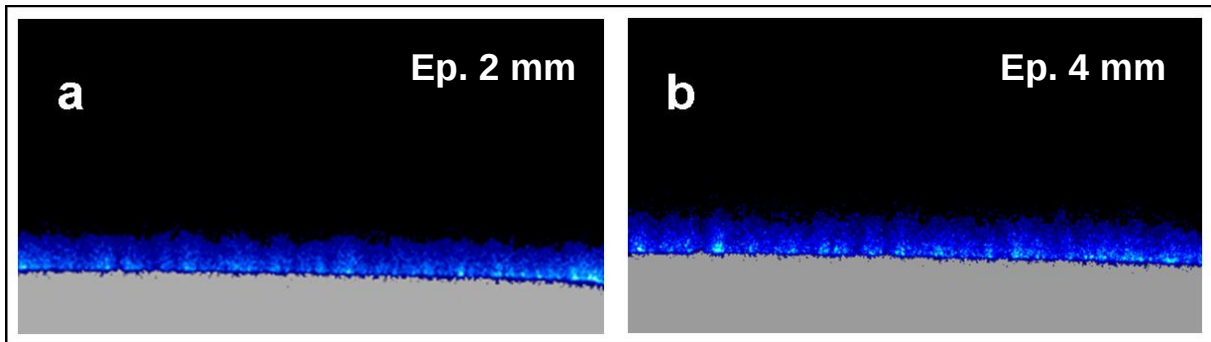


Figure 10: Images de l'alternance négative, pour 2 mm (a) et 4 mm (b), $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$. Caméra : $t = 14 \text{ ms}$, porte 1 ms, 10 accumulations.

Leur comparaison confirme que les deux décharges sont identiques une fois le plasma établi.

2.4. Conclusion

Les résultats présentés ici montrent une fois de plus l'importance des charges adsorbées dans l'amorçage du plasma. Le premier claquage, caractérisé par la tension U_0 , dépend de l'épaisseur du diélectrique, ou des caractéristiques du gaz. Une fois que le plasma a déposé suffisamment de charges sur le diélectrique, celles-ci vont considérablement aider à amorcer, de telle sorte que l'effet de la barrière diminue.

Il est évident que nous n'avons pas testé assez de conditions pour affirmer cette hypothèse. Il aurait été intéressant d'essayer une barrière encore plus épaisse, ou de jouer sur la permittivité du matériau.

3. INFLUENCE DU C_2H_2

Il ne nous reste plus qu'à introduire un dernier acteur : le C_2H_2 . C'est sur cette molécule que vont porter toutes nos mesures de chimie, il faut donc savoir si elle a un effet sur la structure du plasma.

Ici nous modifions à nouveau la composition chimique du gaz. Le flux est constitué de 450 sccm d'air et de 50 sccm d'un mélange de 1% de C_2H_2 dans N_2 . Le flux total comportera donc 18 % d'oxygène au lieu de 20, et 1000 ppm de C_2H_2 .

3.1. Paramètres électriques

3.1.1 Durée d'un transfert de charges

Sur la Figure 11 nous voyons que l'incrément de charges aux bornes de la capacité de mesure n'est pas du tout affecté par la présence de C_2H_2 , ni par la perte de 2 % d'oxygène :

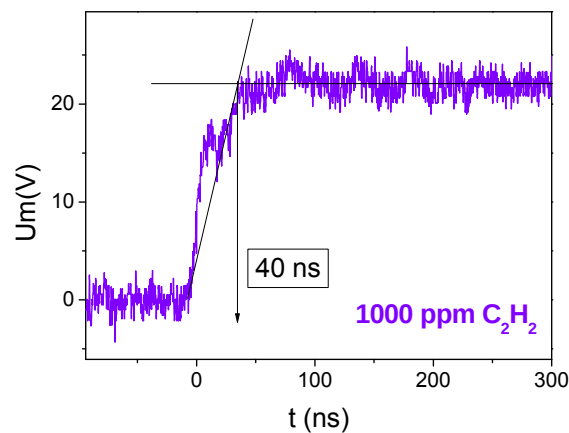


Figure 11: Incrément de tension aux bornes de la capacité de mesure pour 1000 ppm de C_2H_2 .

La modification de la concentration en O_2 dans le mélange est donc trop minime pour induire un changement sur la décharge, ce qui est plutôt positif. D'autre part, nous n'avons pas mesuré de différence au niveau de la puissance électrique.

3.2. Mesures intégrées

L'ajout de 1000 ppm de C_2H_2 et la perte de 2 % de O_2 n'ont pas d'effet sur les caractéristiques électriques du plasma. Afin de compléter l'étude, il faut encore vérifier la charge par filament, et l'extension du plasma.

3.2.1 Aspect de la décharge

L'aspect des alternances n'est pas modifié par l'ajout de C_2H_2 .

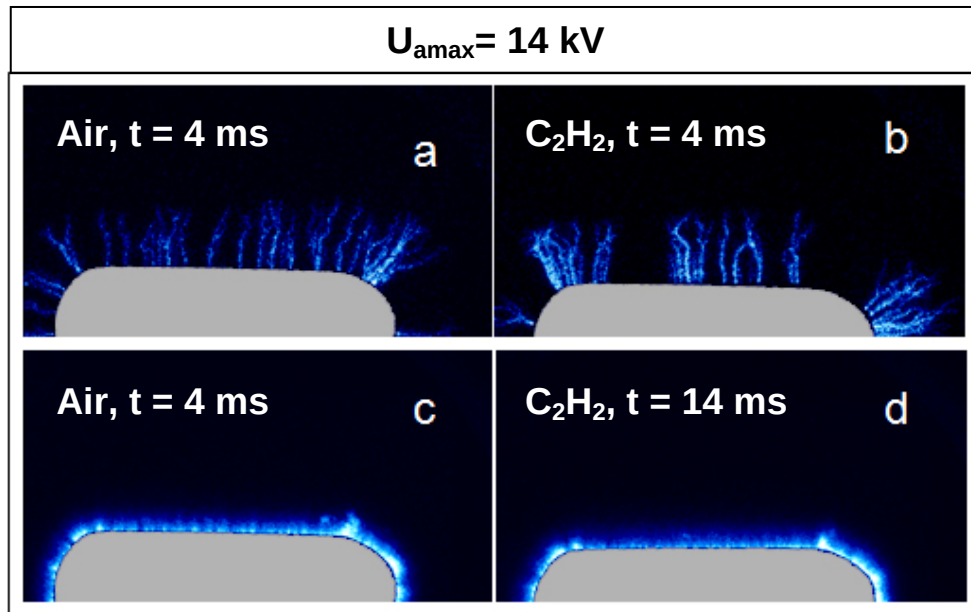


Figure 12: Images intégrées des filaments dans l'air (a) et air + 1000 ppm de C_2H_2 (b), caméra : porte $100\ \mu s$, $t = 4\ ms$. En bas : Images de l'alternance négative dans l'air (c) et air + 1000 ppm de C_2H_2 (d), caméra : porte $1\ ms$, $t = 14\ ms$, 10 accumulations.

C'est assez étonnant car on se serait attendu à modifier les espèces en surface, et donc à voir une influence sur la morphologie des filaments. Il semble que l'ajout (1000 ppm) soit trop faible pour voir quelque chose.

3.2.2 Charge par filament

La charge par filament, c'est un grand classique maintenant, reste constante :

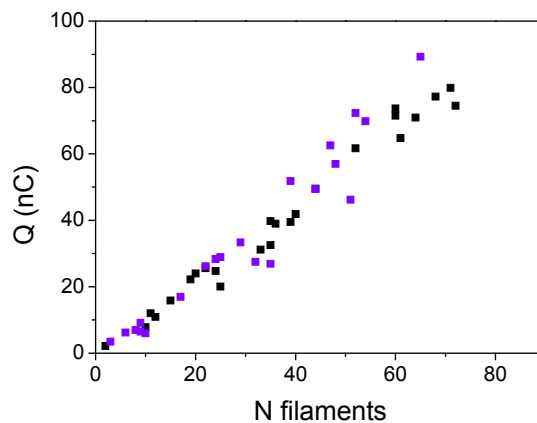


Figure 13: Charge transférée en fonction du nombre de filaments pour l'air (noir) et 1000 ppm de C_2H_2 (violet).

Cette courbe montre de plus que le nombre de sites pouvant être amorcés en même temps n'est pas affecté. Cela est intéressant en contradiction avec les résultats reportés dans la thèse d'Olivier Guaitella [Guaitella Thèse]. En effet, dans le cas d'une décharge à barrière diélectrique cylindrique, l'ajout de 1000 ppm de C_2H_2 dans l'air diminue l'amplitude des extrema de façon significative. Cela pouvait être expliqué par le dépôt en surface de C_2H_2 et de ses sous produits, qui augmente les pertes par attachement.

Ici, pas d'effet sur le nombre de sites à déclencher, par ailleurs nous avons obtenus des extrema de même amplitude. Le dépôt des espèces en surface doit forcément exister dans notre cas aussi, mais son effet ne semble pas significatif.

3.2.3 Longueurs

Il est important de savoir si l'extension du plasma est la même avec et sans C_2H_2 . En effet, pour pouvoir discuter les résultats il faut savoir si la surface disponible pour les réactions chimique est la même.

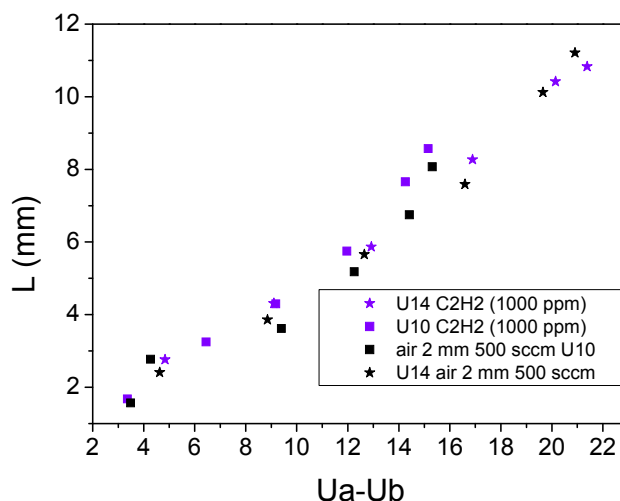


Figure 14: Extension moyenne de la zone de plasma en fonction du paramètre $U_a(t)-U_b$, pour l'air (en noir) et 1000 ppm de C_2H_2 (en violet). Etoiles : $U_{amax}=14$ kV, carrés : $U_{amax}=10$ kV.

Mêmes valeurs de U_b , mêmes valeurs des longueurs : les courbes sont superposées. On pourra donc comparer des mesures avec ou sans C_2H_2 sans incriminer une modification de l'étendue du plasma.

3.3. Conclusion

Les mesures présentées rapidement ici sont nécessaires pour pouvoir appréhender les résultats de chimie. Nous avons vu que les modifications apportées du le mélange : ajout de 1000 ppm de C_2H_2 et perte de 2 % de O_2 sont sans conséquence sur le plasma, du moins sur ce que nous en disent les mesures électriques et d'imagerie.

On se serait certes attendu à plus d'effets, étant donné qu'on introduit de nouvelles espèces (C_2H_2 et sous produits) et qu'on modifie la concentration d'ozone dans le plasma. De plus les mesures en décharge cylindrique avaient montré un impact fort sur la décharge. Dans ce sens, une quantité de C_2H_2 plus importante aurait été souhaitable.

Il aurait été intéressant de travailler à un flux total de 100 sccm, afin d'avoir une plus grande énergie injectée. Seulement nous aurions eu alors la superposition des effets dus au flux et de ceux susceptibles d'être attribués au C_2H_2 .

Annexe 3 : Images dans l'argon

1. UN CAS A PART : L'ARGON

L'utilisation de l'argon pour nos mesures peut sembler hors contexte car jusqu'ici nous avons étudié des éléments pouvant intervenir dans les futures applications du réacteur. Néanmoins, l'argon est un gaz qui permet d'obtenir des décharges spectaculaires à basse tension. Les images que nous présentons ici font l'objet d'une publication dans une session spéciale de IEEE sur les photos des plasmas [Celestin 08a].

Le dispositif expérimental est le même que pour l'étude dans l'air. La seule différence est la taille de l'électrode à haute tension qui est ronde, de 2 cm de diamètre. La contre électrode fait 8 cm de diamètre. Les autres caractéristiques du système sont conservées. La décharge opère dans un flux d'Argon de 500 sccm.

1.1. Caractéristiques électriques

L'Argon possède un seuil d'ionisation comparable à celui de l'azote : 15.76 eV [Velchev 99]. La tension de claquage est comme nous l'avons dit très basse, elle passe de 3 kV dans l'air à 1,26 kV ici. A la différence de l'air, les amorçages sont très séparés dans le temps et en nombre limité. La Figure 1 montre un exemple de signaux obtenus pour la tension aux bornes de la capacité de mesure, lorsque $U_{\text{amax}} = U_0$:

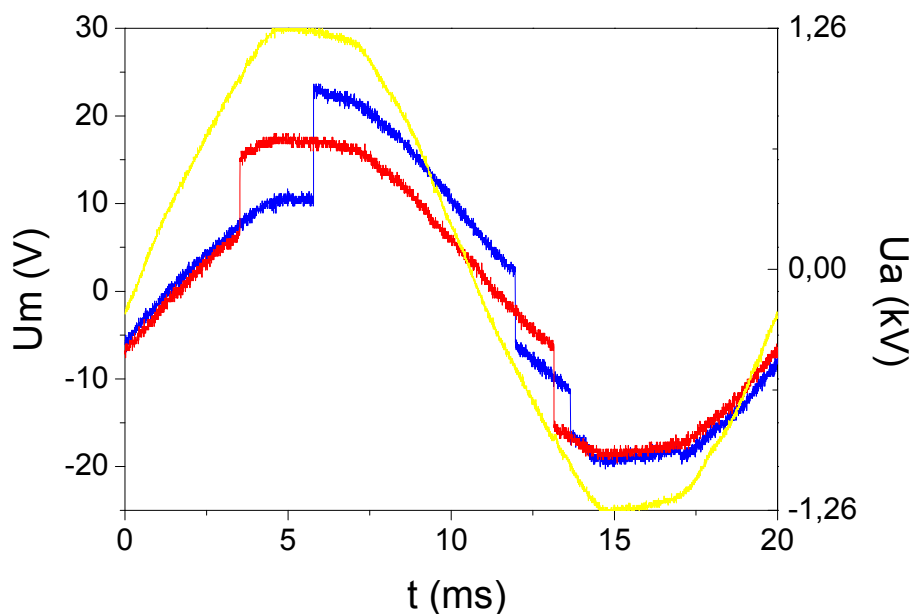


Figure 1: En jaune : tension appliquée et en rouge et bleu : deux exemples de la tension aux bornes de la capacité de mesure.

A la tension de claquage, l'alternance positive ne comporte qu'un seul amorçage. On peut voir qu'il est contre balancé par plusieurs décharges en négatif. Le nombre d'amorçages en positif augmente avec la tension appliquée :

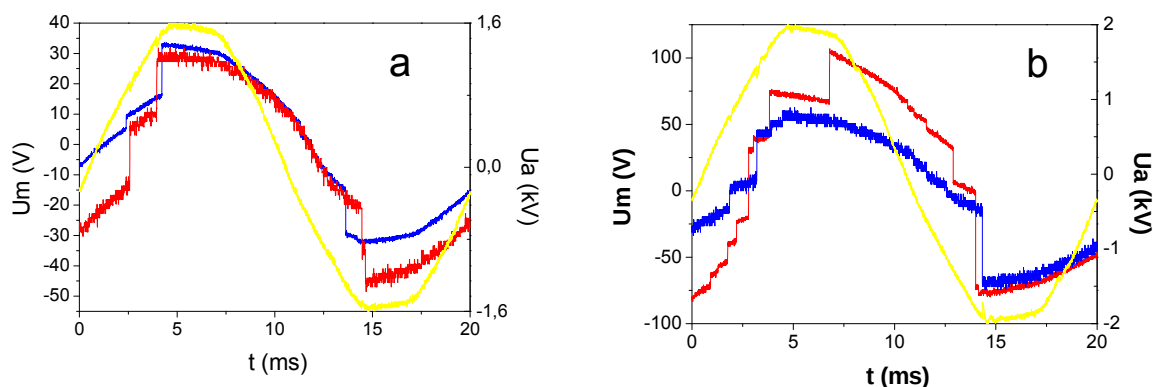


Figure 2 : Tension appliquée (en jaune) et aux bornes de la capacité de mesure (bleu et rouge) pour $U_{amax} = 1,6$ kV (a) et 2 kV (b).

L'alternance positive comprend 2 amorçages à $U_{amax} = 1,6$ kV et on passe à 5 à 8 amorçages pour $U_{amax} = 2$ kV. L'alternance négative est composée d'amorçages continus passant peu de charges à la fois, reconnaissables à la courbure qu'ils imposent à la tension U_m , et d'amorçages très marqués passant énormément de charges en une fois. La quantité de charges totale transférée par la décharge évolue violemment avec la tension appliquée, comme le montrent les figures de Lissajou correspondantes :

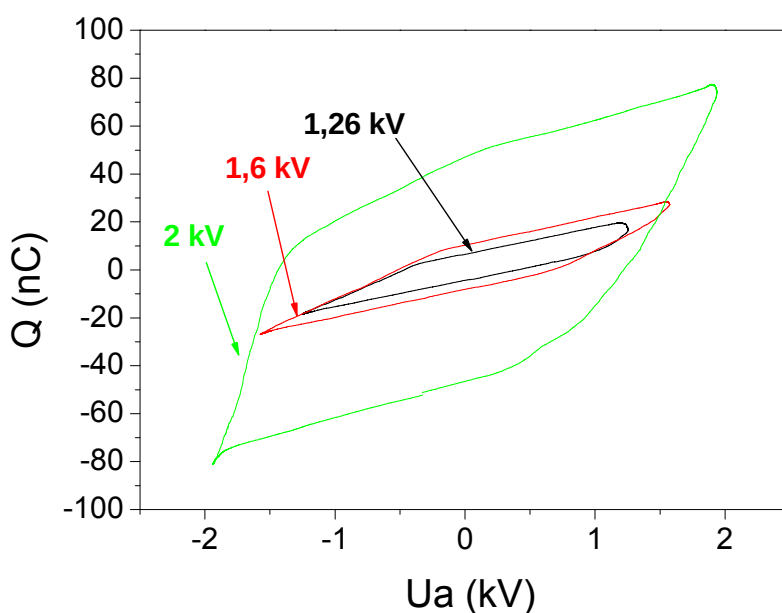


Figure 3: Figures de Lissajou obtenues dans l'Argon pour les trois valeurs de U_{amax} .

A $U_{amax} = 1,26$ kV, la quantité totale de charges transférées est de 40 nC. A 1,6 kV, elle atteint 70 nC. Ces valeurs restent bien inférieures aux 260 nC transférés à 2 kV.

1.2. Images de l'alternance positive

Cette augmentation du transfert de charges s'accompagne d'un changement morphologique important, et d'une forte augmentation de l'occupation de la surface. Afin d'en rendre compte, la figure 4 présente les images obtenues à $t = 4$ et 14 ms de la période, pour chaque valeur de U_{amax} étudiée.

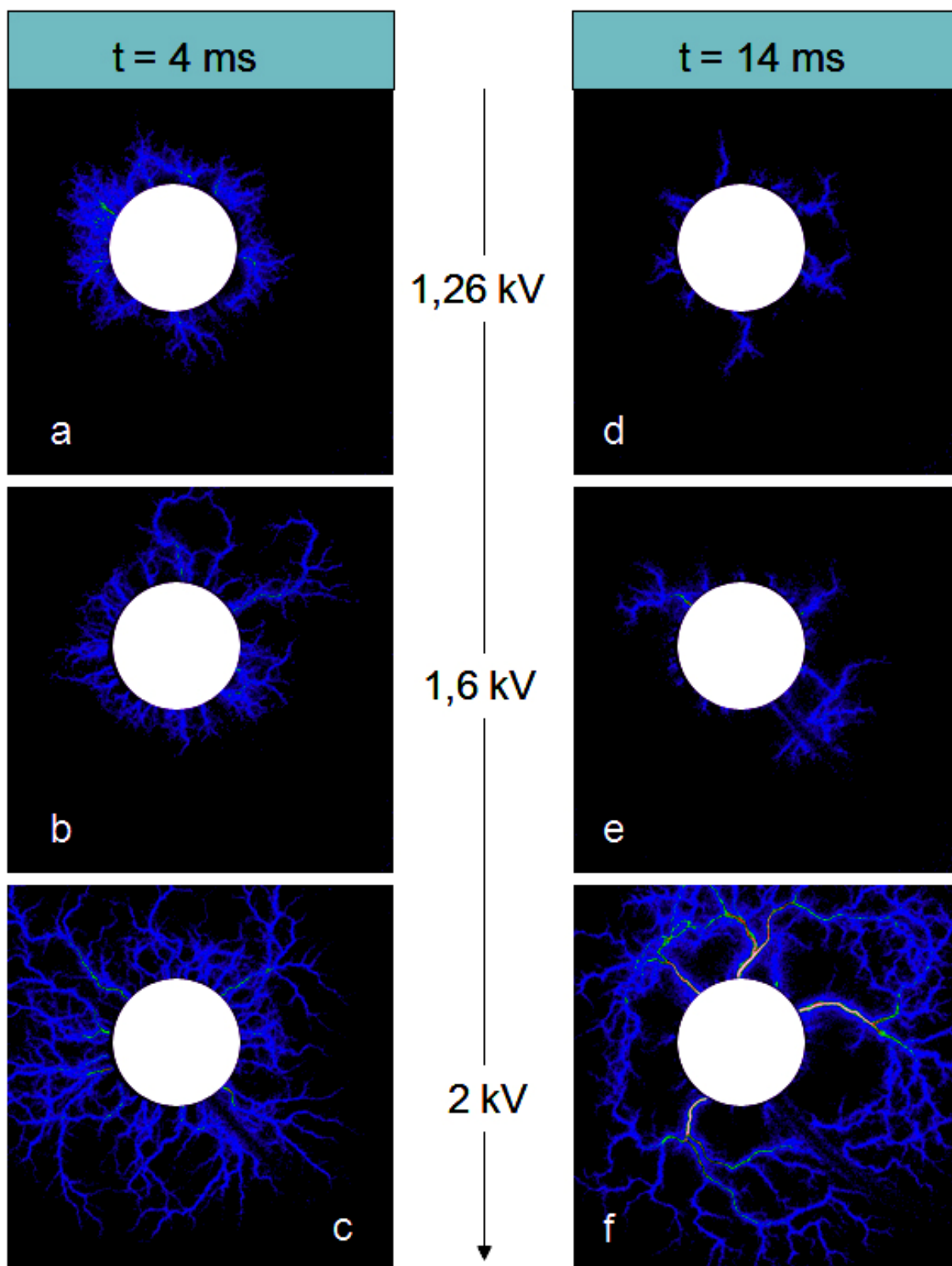


Figure 4 : Images de la décharge pour $U_{\text{amax}} = 1,26$ kV (a-d) ; 1,6 kV (b-e) et 2 kV (c-f). De (a) à (c) : $t = 4$ ms ; de (d) à (e) : $t = 14$ ms. Paramètres caméra : porte 1 ms, 10 accumulations.

Le plasma ainsi obtenu est très filamentaire, avec beaucoup d'arborescences. Alternances négatives et positives se ressemblent. La seule différence consiste en la présence de petites décharges diffuses sur le bord de l'électrode pendant l'alternance négative. Ces sites diffus restent près de l'électrode, alors que les filaments vont couvrir une surface de plus en plus grande : ils vont même sortir du champ de la caméra.

A $U_{\text{amax}} = 1,26$ et $1,6$ kV, les filaments restent au voisinage de l'électrode. A 2 kV, ils prennent une ampleur telle qu'ils vont presque aux limites de la plaque de verre. Cette décharge est largement la plus spectaculaire, c'est pourquoi nous l'avons choisie pour les mesures intégrées.

Tout comme nous l'avons fait dans l'air, nous avons balayé les deux alternances par pas de 500 μs . Les mesures ont été faites pour $U_{\text{amax}} = 2$ kV. Chaque image représente une décharge individuelle. La Figure 5 donne quelques exemples des photos obtenues :

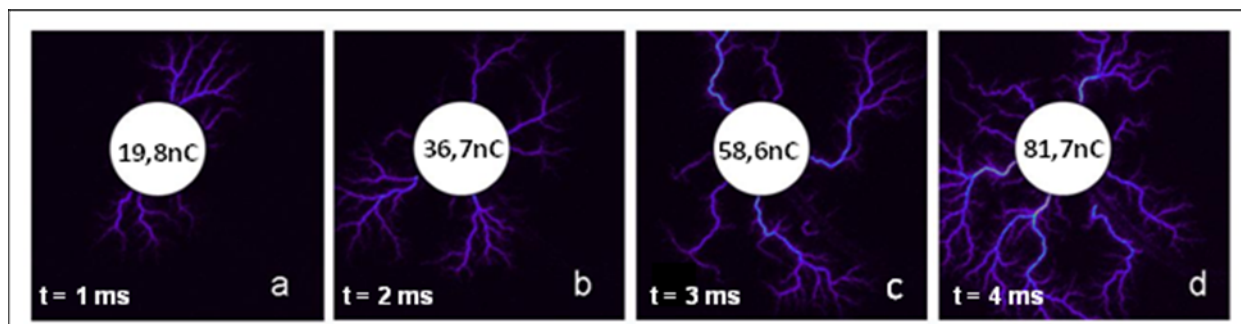


Figure 5: Décharges de l'alternance positive. (a) : $t = 1$ ms et $Q = 19,8$ nC ; (b) : $t = 2$ ms et $Q = 36,7$ nC ; (c) : $t = 3$ ms et $Q = 58,6$ nC ; (d) : $t = 4$ ms et $Q = 81,7$ nC.

Comme vu précédemment, une décharge individuelle consiste en plusieurs filaments synchronisés. Leur structure comporte un canal central épais et lumineux, puis plusieurs branches de taille équivalente, et enfin de fines ramifications. Plus la tension augmente, et plus les passages de charges sont importants. Sur la figure 5(d), la décharge est capable de couvrir toute la surface en un seul transfert de charges de $81,7$ nC !

Par contre, ces filaments sont synchronisés sur des temps bien plus longs car, comme le montre la Figure 6, un passage de courant dure quasiment 500 ns :

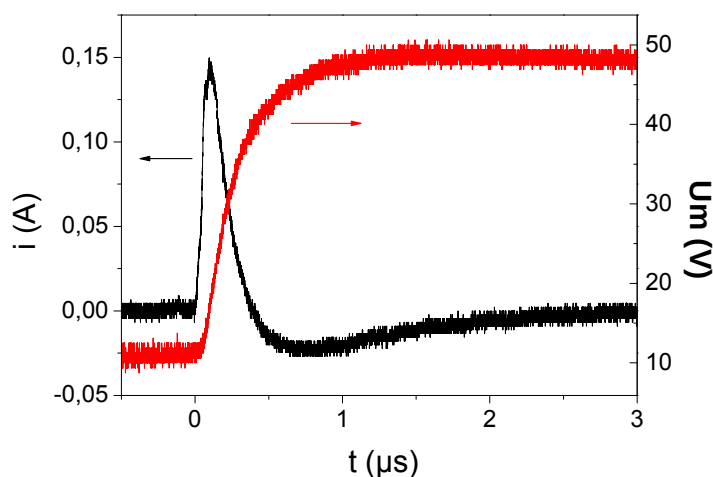


Figure 6: Pic de courant dans l'Argon (en noir) et l'incrément de tension correspondant aux bornes de la capacité de mesure (en rouge).

Le passage de charges mesuré par la capacité de mesure semble pouvoir durer jusqu' à 1 μs . Etant donné que les filaments sont épais et très arborescents, on peut penser qu'il y a plusieurs passages de charges au sein du même canal pour donner naissance à chaque branche principale. Ensuite chaque

partie s'étale sur le diélectrique via plusieurs fines arborescences. Cela pourrait expliquer que le pic de courant soit si long.

1.3. Images de l'alternance négative, comparaison entre les deux alternances

L'alternance négative a elle aussi été balayée par pas de 500 μ s. Les images de la Figure 7 permettent de la comparer avec l'alternance positive. Ici aussi, une image correspond à un seul passage de charges.

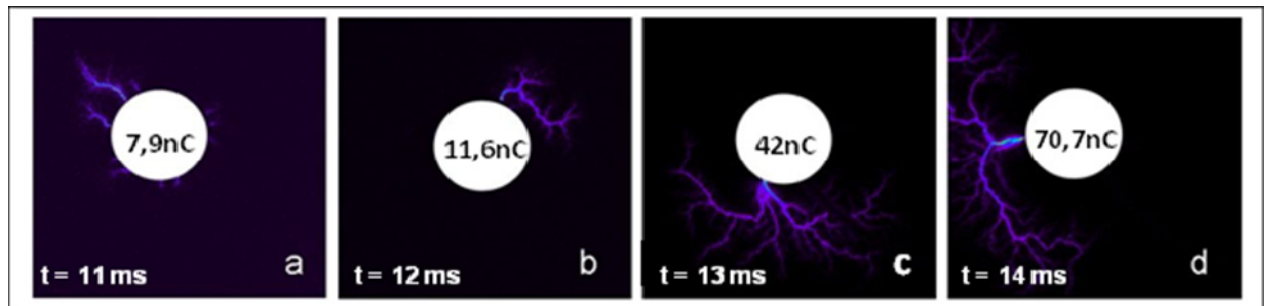


Figure 7: Images de l'alternance négative. (a) : $t = 11$ ms et $Q = 7,9$ nC ; (b) : $t = 12$ ms et $Q = 11,6$ nC ; (c) : $t = 13$ ms et $Q = 42$ nC ; (d) : $t = 14$ ms et $Q = 70,7$ nC.

La grande majorité des amorçages donnent des filaments uniques. On peut parfois voir plusieurs petits filaments sur une même image, comme la Figure 7(a). Mais dans ce cas nous ne sommes pas bien sûrs d'avoir pris l'image d'une décharge unique. En effet, la tension aux bornes de la capacité de mesure comporte en négatif une partie d'amorçages continus et de faible amplitude. Au début de l'alternance négative, cette partie coexiste avec de amorçages plus marqués. C'est sans doute ce que l'on peut voir sur la Figure 7(a). Aux alentours de 12 ms, elle disparaît au profit de transferts de charges marqués et importants.

Ces transferts se font via de lumineux filaments dont l'arborescence peut couvrir une portion importante de la surface. Ils ressemblent énormément aux filaments de l'alternance positive. On peut relever quelques différences :

- Leur arborescence semble s'incurver parallèlement à l'arrondi de l'électrode.
- Le canal central semble moins long
- Un même point sur l'électrode peut donner naissance à plusieurs canaux centraux (Figure 7(c) et (d))

Enfin, il semblerait que les passages de charges importants se fassent au travers d'un canal unique, alors que pour un même transfert, il faut plusieurs filaments de l'alternance positive :

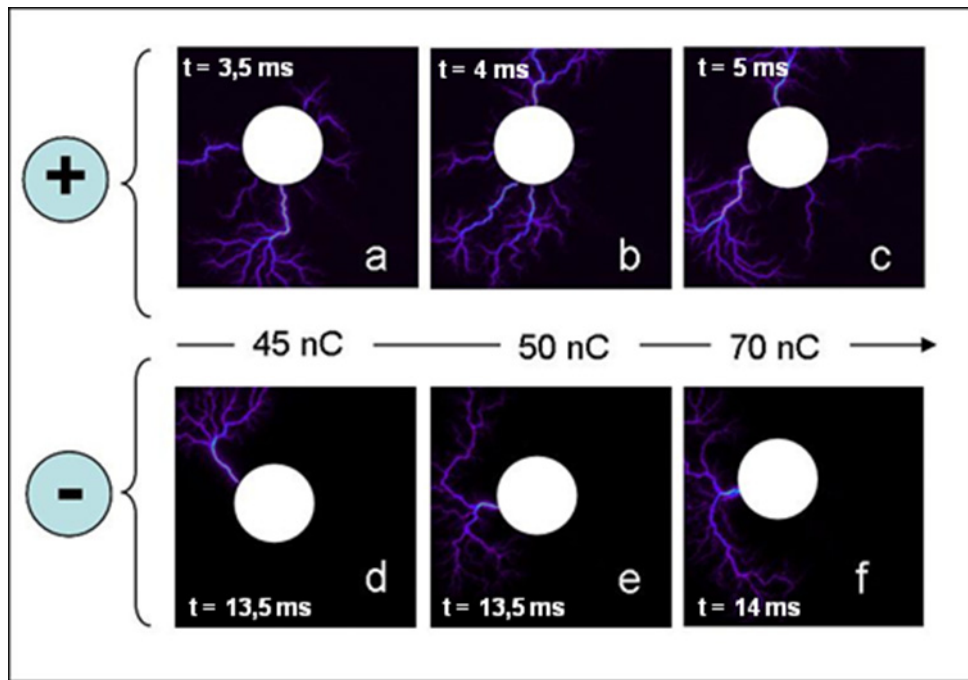


Figure 8: Images de l'alternance positive : (a) : $t = 3,5$ ms et $Q = 44,2$ nC ; (b) : $t = 4$ ms et $Q = 56$ nC ; (c) : $t = 5$ ms et $Q = 68,9$ nC. Images de l'alternance négative : (d) : $t = 13,5$ ms et $Q = 43,9$ nC ; (e) : $t = 13,5$ ms et $Q = 57,7$ nC ; (f) : $t = 14$ ms et $Q = 70,7$ nC.

Les images de la Figure 8 correspondent à des transferts de charges équivalents de chaque alternance. Quelle que soit la quantité de charges, l'alternance négative est capable de les transférer au travers du même canal (images (d) à (f)). Par exemple, le filament de la Figure 8(e) transfère 57,7 nC alors que pour la même charge (56 nC), il faut 5 filaments de l'alternance positive. Et pourtant, les filaments des deux types sont très similaires.

Les mesures dans l'argon mettent en évidence quelques points communs avec les plasmas Azote/Oxygène : l'alternance positive est constituée de plusieurs filaments synchronisés, et l'alternance négative de sites uniques. Les paramètres qui régissent la décharge sont par contre beaucoup plus difficiles à trouver, en particulier pour la formation des filaments arborescents.

2. IMAGES DE LA PROPAGATION DANS L'ARGON

Nous présentons ici quelques images obtenues en utilisant la technique du nanopulseur (chapitre IV) dans l'argon. Dans ce gaz l'expérience est ardue car la décharge ne réagit pas au pulse additionnel. Pour arriver à déclencher les filaments, il faut se situer aux alentours de la tension de claquage : la tension U_{amax} a donc été fixée à 1,3 kV. Au-delà, la décharge se déroule indépendamment du nanopulse : celui-ci ne parvient plus à déclencher les amorçages. L'amplitude du pulse a dû être augmentée à 1,48 kV pour les mêmes raisons.

Une fois cette condition fixée, la probabilité de déclencher des streamers encore extrêmement réduite : si l'on déclenche au coup par coup comme pour les autres expériences, on peut attendre un bon quart d'heure avant d'obtenir une image. Et nous allons voir que le plasma d'Argon ne nous laisse pas beaucoup de temps... Afin d'avoir un premier aperçu de la propagation des streamers, nous avons privilégié l'acquisition d'images au parallèle charge/image. Nous avons donc procédé à des acquisitions en chaîne pour récolter le plus d'échantillons possibles. Par contre, nous perdons l'information de la charge transférée.

2.1. Comparaison entre décharge déclenchée et normale

La Figure 9 montre les images intégrées de la décharge déclenchée et de la décharge normale :

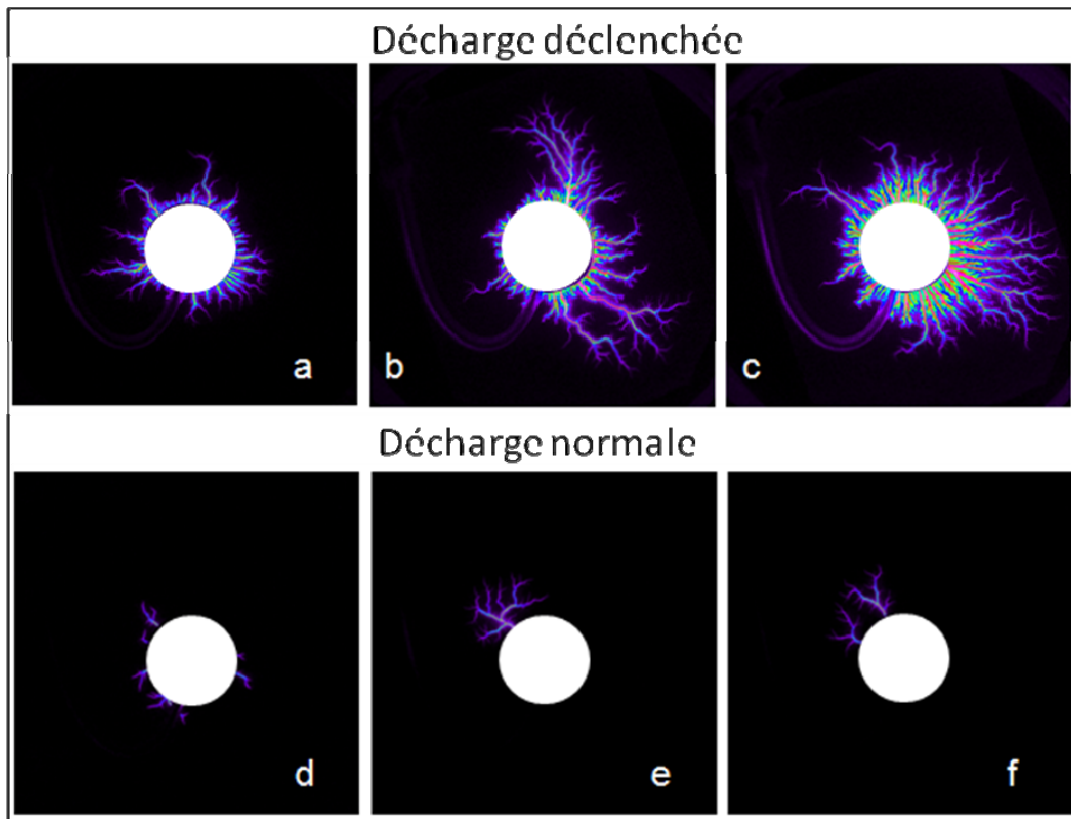


Figure 9: Images intégrées de la décharge déclenchée (a-c) et normale (d-f).

Il semble assez évident que le pulse a un fort impact sur l'aspect de la décharge. Les filaments déclenchés s'étendent plus loin sur le diélectrique et sont très arborescents. Rappelons que dans l'argon augmenter la tension appliquée, même de moins d'un kilovolt, permet des transferts de charges très élevés. Manifestement, l'ajout du pulse permet d'amorcer plus de filaments à la fois, donc de transférer plus de charges. Le pulse additionnel augmente donc la surface couverte par les filaments, et leur nombre. Mais son influence ne s'arrête pas là. Comparons une image extraite du paragraphe 0 et comparons la à nos images :

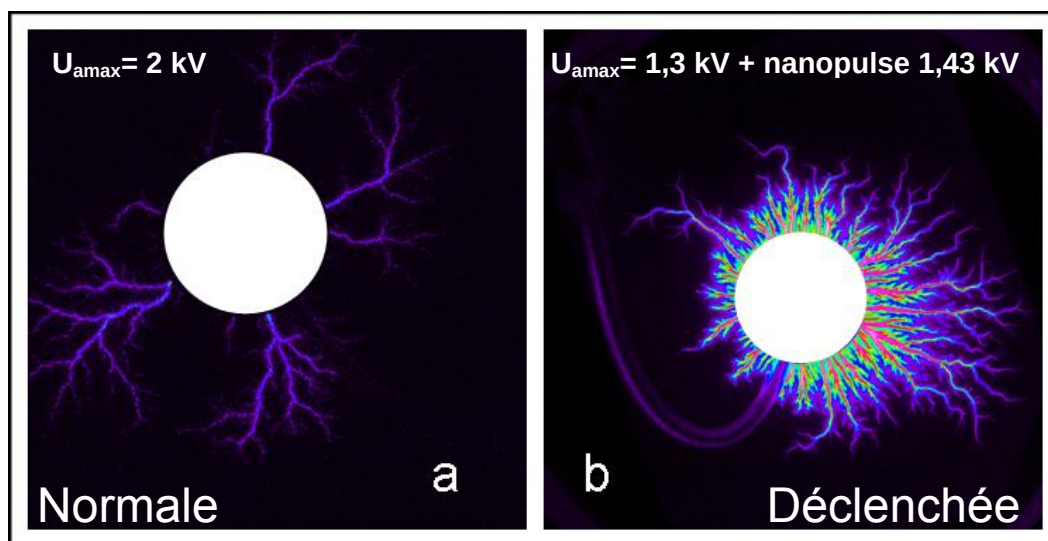


Figure 10: Image intégrée d'une décharge normale de la partie I ($t = 2 \text{ ms}$, $Q = 36,7 \text{ nC}$) et image d'une décharge déclenchée.

Sur l'image (a), qui correspond à une décharge normale obtenue à $U_{\text{amax}} = 2 \text{ kV}$, on peut voir plusieurs grands filaments assez espacés autour de l'électrode. Sur l'image (b) de la décharge déclenchée, ces filaments émergent d'une zone dense représentant parfaitement une figure de Lichtenberg. Cette figure n'est visible que si la décharge a été déclenchée par le pulse. Cela ne peut être attribué à l'augmentation de la tension appliquée puisqu'on ne le voit pas en décharge normale à 2 kV. Nous pensons voir ici un effet du front de montée du pulse, mais nous ne pouvons dire exactement lequel... Les images de la propagation obtenues dans cette expérience ne représentent donc pas exactement la propagation des filaments normaux.

Le pulse accroît tellement la taille de la zone de décharge que l'expérience ne peut pas durer très longtemps. En effet au bout d'une heure, les filaments butent sur les limites de la plaque. Malgré le joint qui entoure celle-ci, les passages de charges deviennent très importants et on est à la limite du passage à l'arc. Pour le bien de l'alimentation électrique il vaut mieux s'arrêter rapidement...

2.2. Images de la propagation

Nous avons dit que le déclenchement est très difficile à obtenir : cela se confirme dans les acquisitions. Le retard entre la caméra et le début de la décharge n'est plus de 402 mais 408 ns, avec une forte variabilité qui peut s'étaler sur des dizaines de nanosecondes. Il n'est donc plus question de calculer la vitesse de propagation. De plus les images deviennent difficiles à comparer entre elles, étant donné qu'on ne sait pas depuis quand la propagation a commencé. On peut néanmoins extraire quelques informations. Nous avons sélectionné quelques images intéressantes que nous avons classées en trois catégories :

a. Début de la propagation

Nous montrons ici les images correspondant aux premières nanosecondes de la propagation. Etant donné que la décharge dure plus longtemps (au moins 500 ns) dans l'Argon, nous avons augmenté la porte de la caméra à 5 ns. L'origine du temps t est fixée au délai de 408 ns mentionné plus haut.

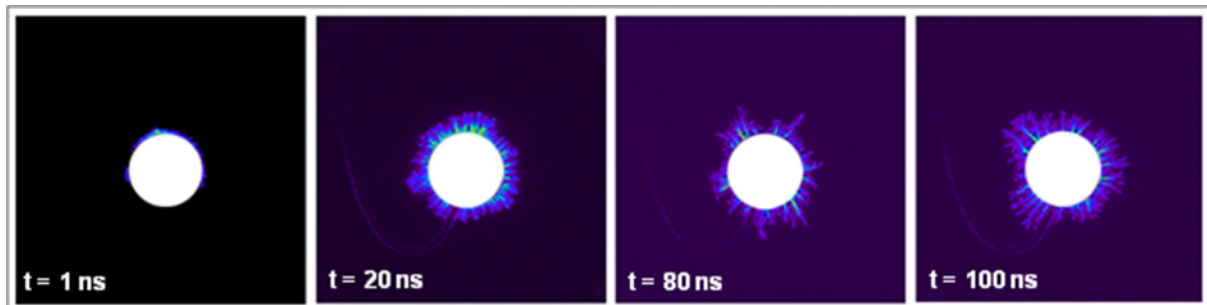


Figure 11: Images de la propagation à $t = 1, 20, 80$ et 100 ns (de a à d).

Sur l'image (a), qui doit correspondre aux premières nanosecondes de la propagation, on peut voir les filaments amorcer sur le bord de l'électrode. Pour cette image, il n'y a pas de différence notable avec les mélanges azote/oxygène.

Sur les images suivantes, les filaments se sont développés. Malgré le délai important imposé à la caméra, on voit toujours un canal raccordé au bord de l'électrode métallique. Cela montre que le canal émet beaucoup plus longtemps que dans l'air. On voit par ailleurs un effet de la forte variabilité au déclenchement, car pour des délais de 20, 80 et 100 ns (figures (b) à (d)), la taille des filaments n'a quasiment pas évolué. De plus pour ces mêmes délais on a pu trouver des images où les filaments étaient au tout début de leur propagation, comme sur l'image (a).

Sur l'image 41(b) la zone de plasma s'étend régulièrement et forme une belle figure de Lichtenberg. Sur les images suivantes on voit l'émergence de quelques filaments qui commencent à former un canal plus épais.

b. Maximum d'extension

Regardons maintenant les images des filaments à leur maximum d'extension. Pour cette

deuxième phase, l'ouverture de la caméra est fixée à 100 ns.

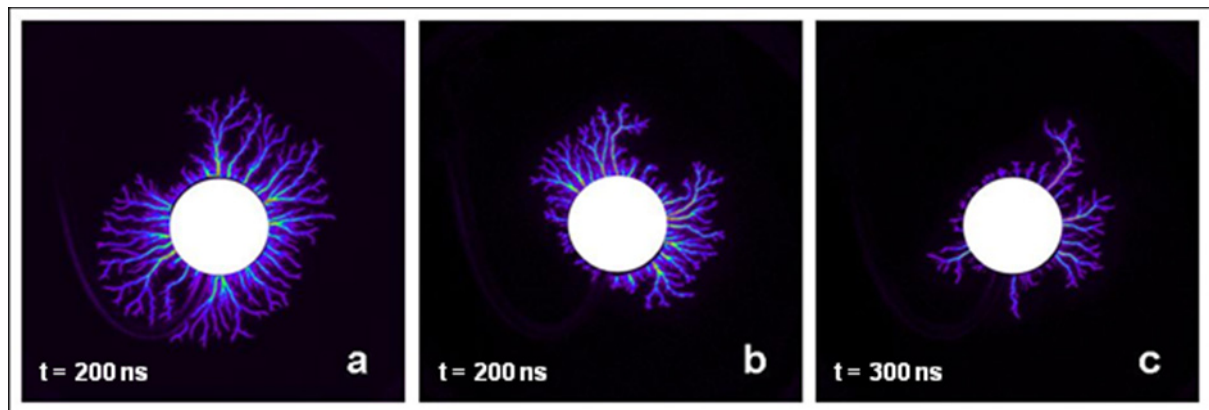


Figure 12 : Images de la propagation à $t = 200$ ns (a et b) et 300 ns (c). Caméra : porte de 100 ns.

Les images ainsi obtenues ressemblent énormément aux images intégrées de la figure 10. Des filaments arborescents se sont formés et s'étendent loin sur le diélectrique. La décharge est plus lumineuse près de l'électrode, là où convergent les ramifications. Les canaux lumineux sont toujours raccordés à son bord.

Contrairement aux décharges dans l'air et N_2 , les filaments se développent de façon anisotrope. On assiste à la formation de canaux qui se développent préférentiellement par rapport aux autres. La localisation de ces canaux est peu être liée à des aspérités de l'électrode qui renforcent localement le champ. On ne peut cependant en être sûr : étant donnée la petite taille de l'électrode il est difficile de dire si les canaux partent des mêmes points.

c. Extinction

Après avoir atteint son extension maximale, la décharge s'éteint. Les images présentées ici sont toujours prises avec une porte de 100 ns :

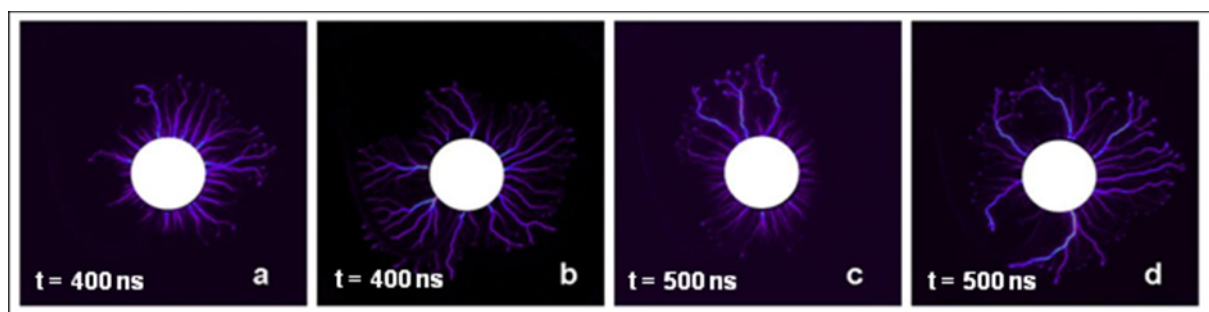


Figure 13 : Images de la fin de la propagation. (a, b) : $t = 400$ ns, (c, d) : $t = 500$ ns. Caméra : porte 100 ns.

L'intensité dans les filaments commence à baisser. Seuls les canaux centraux des grands filaments sont encore alimentés. L'extrémité des branches est elle aussi plus lumineuse et forme de petits points brillants sur la surface, tandis que le reste du canal s'éteint. De tels points sont encadrés en rouge sur la figure 14 :



Figure 14: Partie dilatée de l'image 43(d).

Si l'on va encore plus loin dans le temps, on voit clairement que les grands filaments sont les derniers à être alimentés, tandis que le reste s'éteint :

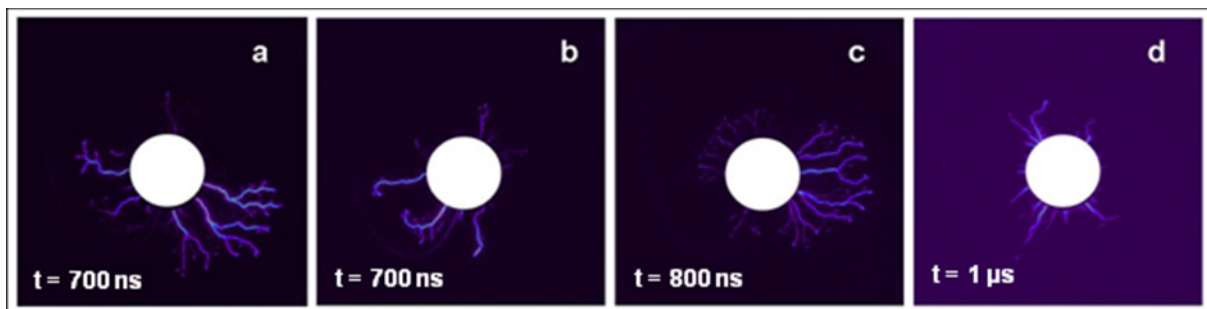


Figure 15: (a, b) : $t = 700 \text{ ns}$; (c) : $t = 800 \text{ ns}$, (d) : $t = 1 \mu\text{s}$. Caméra : porte de 100 ns.

A $t = 1 \mu\text{s}$, la décharge touche vraiment à sa fin et les filaments disparaissent :

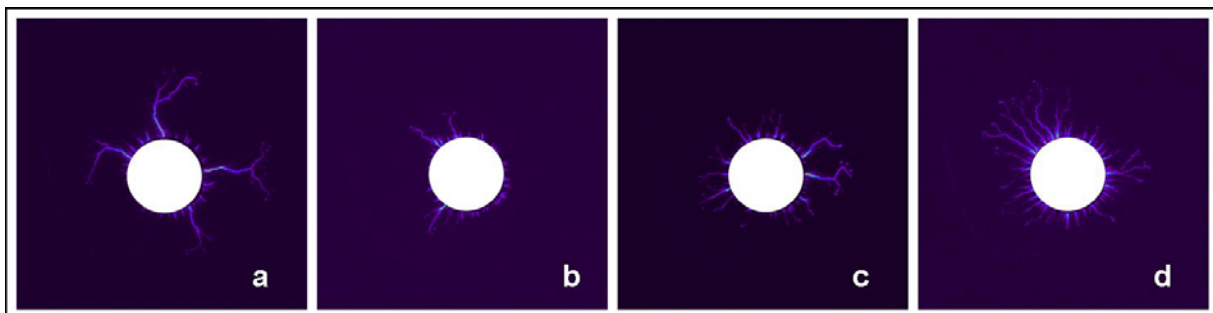


Figure 16: Extinction des filaments : $t = 1 \mu\text{s}$, caméra : porte 100 ns.

Remarquons que c'est la partie proche de l'électrode qui s'éteint en dernier.

2.3. Conclusion

Dans l'argon, les transferts de charges sont beaucoup plus longs que dans l'air. Nous avons mesuré que la durée d'un pic de courant dans l'Argon est de l'ordre de 500 ns. La tension aux bornes

de la capacité de mesure nous montre que le transfert de charges peut durer jusqu'à $1\ \mu\text{s}$. Les images intégrées de l'alternance positive prouvent l'existence d'autodéclenchement de filaments dans ce gaz. Les filaments obtenus dans l'argon sont très arborescents, et contrairement aux mélanges N_2/O_2 , on distingue difficilement les différences entre les deux alternances.

L'expérience menée sur la propagation comporte bien sûr une forte incertitude sur le temps, étant donné les jitters importants à considérer. Les images obtenues rejoignent toutefois la première échelle de temps donnée par les mesures électriques :

- La décharge atteint son extension maximale en $\sim 500\ \text{ns}$
- Pendant l'extinction, les canaux sont encore alimentés en charges jusqu'à $t = 1\ \mu\text{s}$.

Au final, on peut estimer la durée totale de la décharge à $1\ \mu\text{s}$, comme cela avait été mesuré grâce à la capacité de mesure.

Annexe 4: Méthodologie pour mesurer les longueurs

Au cours des chapitres III et IV, nous utilisons à plusieurs reprises des mesures de longueurs. Cela peut être la longueur des filaments, où la distance streamer-électrode au cours de la propagation. Il s'agit de mesures fastidieuses ; nous avons essayé plusieurs méthodes que nous allons exposer ici.

Mesure de l'extension du plasma

La caméra fonctionne avec un logiciel dédié (Andor Solis) qui permet quelques opérations de traitement d'image (réglage de contraste, échelles de couleurs). Il permet d'afficher à l'écran l'image enregistrée. Cette image est constituée des 1024 x 1024 pixels du capteur :

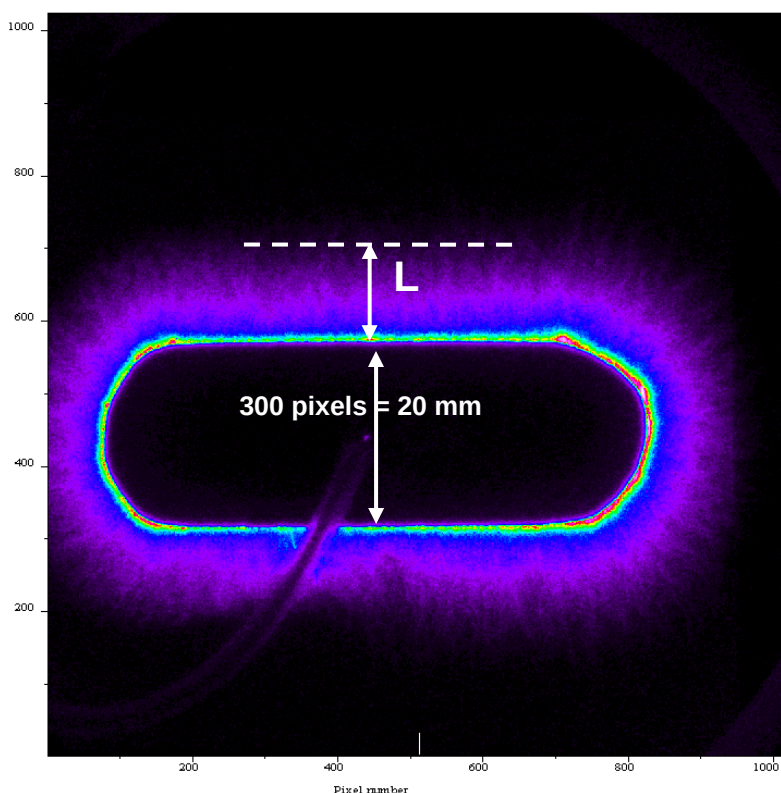


Figure 1: Exemple d'image affichée par le logiciel, dans N_2 pur à 10 kV. Caméra: $t = 4$ ms, porte de 1 ms, 10 accumulations.

Chaque point de l'image peut donc être repéré grâce à ses coordonnées (x, y). On connaît de plus la largeur de l'électrode, qui fait 20 millimètres. Pour commencer, on relève donc la largeur de l'électrode en pixels. Cela nous donne un facteur en mm/pixel qui va nous servir d'échelle pour mesurer les autres dimensions sur l'image. En l'occurrence, ce facteur vaut 0,078 mm/pixel. Pour mesurer l'extension du plasma (repérée par L sur la Figure 1), on mesure la longueur de L en pixels, puis on la convertit en millimètres : $147 \times 0,078 = 11,46$ mm.

Cette méthode n'est pas compliquée mais devient lourde lorsqu'il faut répéter la mesure sur plusieurs dizaines d'acquisitions... Nous avons ensuite utilisé un logiciel créé pour l'occasion à partir d'un code appartenant au LMD (Laboratoire de Météorologie Dynamique, équipe Fluorescence). Ce logiciel utilise le principe décrit ci-dessus. Il a deux fonctions qui nous intéressent : une définition d'échelle et une mesure. On commence par définir la distance connue par un trait bleu et on entre manuellement sa longueur en millimètres (en bleu clair sur la Figure 2). Puis on définit par un trait vert la longueur que l'on veut mesurer. Le résultat s'affiche automatiquement dans une fenêtre (en vert sur la Figure 2).

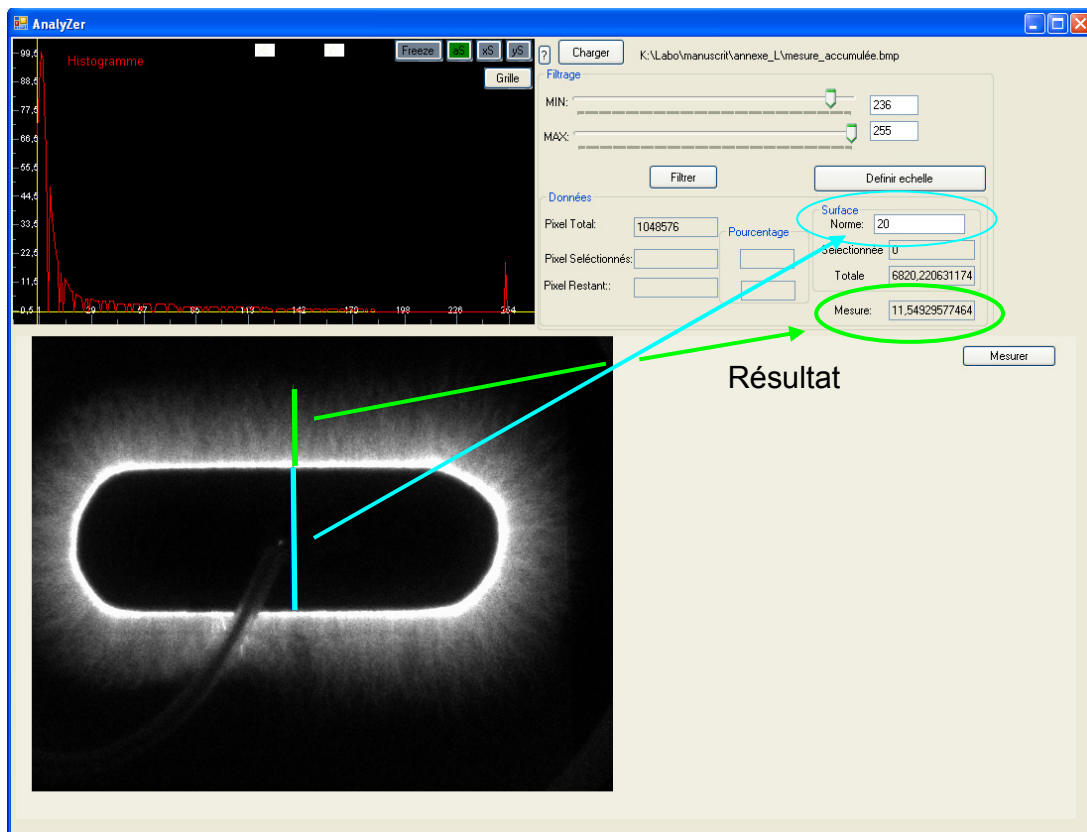


Figure 2: Interface du logiciel de mesure, avec l'image de la figure 1.

Grâce à ce logiciel on peut mesurer rapidement toutes les dimensions que l'on veut sur l'image. Il ne traite que les fichiers bitmap en noir et blanc, car il convertit les échelles de gris en intensité de signal. C'est en quelque sorte l'opération inverse du logiciel Andor, qui convertit le signal mesuré en échelle de couleurs. Il faut donc convertir manuellement les images du logiciel Andor en .bmp, puis les importer dans le logiciel de mesure.

Mesure de la distance parcourue pendant la propagation

Dans le chapitre IV, nous avons présenté des graphes comme celui-ci :

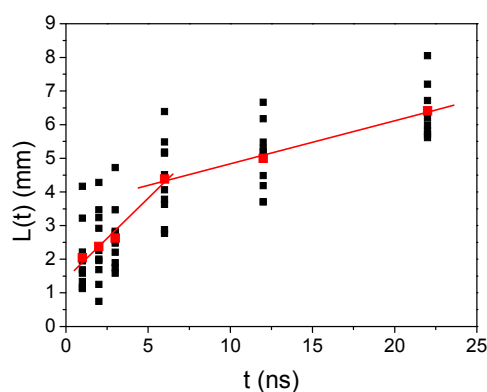


Figure 3: Distance entre le streamer le plus éloigné et le bord de l'électrode en fonction du temps de propagation.

Où $L(t)$ est la distance qui sépare l'extrémité du streamer le plus éloigné du bord de l'électrode. Sur chaque image, on doit donc commencer par déterminer quel est le streamer le plus éloigné de

l'électrode.

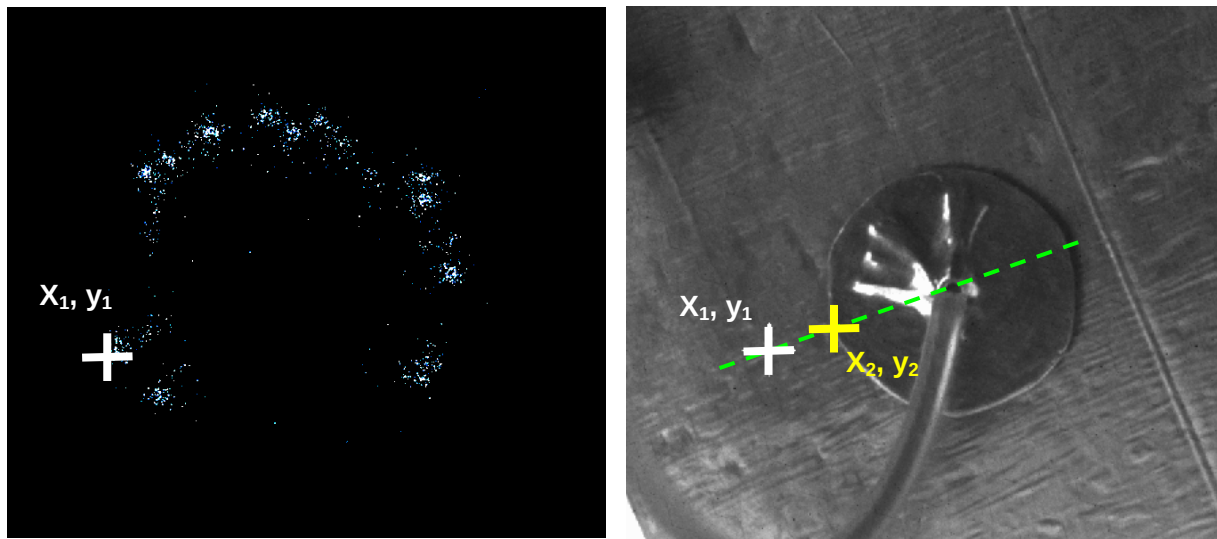


Figure 4: Image de la propagation dans l'air (à gauche) et photo du dispositif (à droite).

Pour cela, on compare côte à côte l'image de la décharge et l'image du dispositif (Figure 4). Une fois qu'on a trouvé le streamer le plus éloigné, on repère son extrémité par ses coordonnées (x_1, y_1) . Puis on repère (x_1, y_1) sur la photo du dispositif. La distance L est la norme du vecteur joignant (x_1, y_1) au point (x_2, y_2) sur le bord de l'électrode. Il faut alors relever ces coordonnées, et calculer la norme du vecteur. Pour une mesure de propagation à une électrode, on doit répéter la manipulation sur 60 images. Pour l'expérience à deux électrodes, il faut le faire deux fois par image, donc 120 fois.

Annexe 5: Comportements et limites des extrema

1. Principe

Pour visualiser l'évolution de l'intensité des pics de courant en fonction de la tension appliquée, on utilise les extrema. Il s'agit d'une fonction de l'oscilloscope qui permet, à chaque pas de temps, d'enregistrer l'amplitude maximale détectée. Afin d'obtenir une mesure représentative, on enregistre les extrema sur 500 périodes. Les résultats présentés dans cette annexe ont été obtenus avec une décharge monoface, l'épaisseur du verre étant de 2 mm.

Comme nous l'avons expliqué au chapitre III, nous utilisons la sensibilité des extrema comme marqueurs de la stabilisation du plasma. En effet, quand on allume le plasma, les extrema mettent un certain temps à se stabiliser. Pour une tension élevée, par exemple 14 kV, la stabilisation est immédiate (du moins à l'échelle de l'acquisition, qui dure 20 minutes). Mais si on allume à une tension plus basse, le temps de stabilisation est plus long : une heure pour une tension appliquée de 10 kV. La figure 1 donne un exemple d'extrema mesurés dans ces conditions :

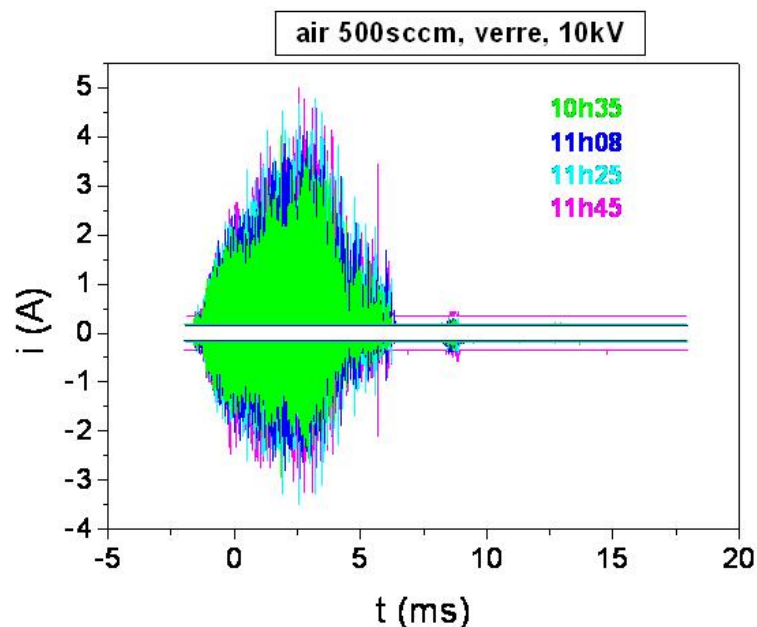


Figure 1 : Extrema obtenus dans l'air à $U_{\text{amax}} = 10 \text{ kV}$, depuis l'allumage du plasma jusqu'à sa stabilisation.
Flux : 500 sccm.

Les amplitudes des extrema sont sensibles à divers paramètres, et leur interprétation n'est pas aisée. De plus, c'est une mesure cumulée qui a une mauvaise résolution temporelle. Ces défauts nous ont incités à leur préférer la mesure de charge par filament (Chapitre III).

2. Quelques exemples

Nous présentons ici quelques comportements en fonction des paramètres du plasma (tension, flux, gaz...).

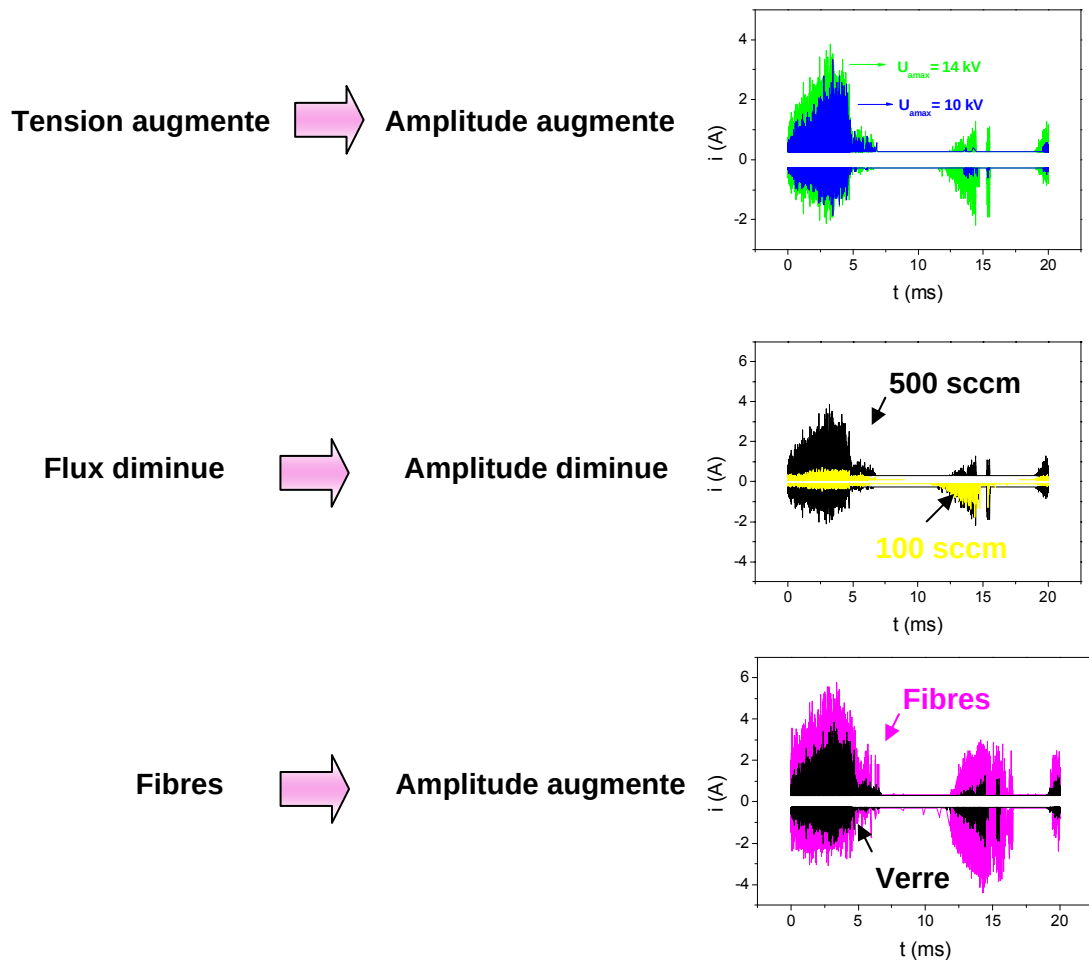


Figure 2 : Influence de quelques paramètres sur les extrema. Dans tous les cas la décharge opère dans l'air. Pour l'influence du flux et des fibres : $U_{\text{amax}} = 14 \text{ kV}$.

L'effet de la tension va à l'inverse des mesures faites par Olivier Guaitella sur une DBD cylindrique [Guaitella thèse] : il avait trouvé que l'amplitude des extrema diminue avec la tension appliquée. Ici nous voyons l'inverse. Les mesures au chapitre III montrent d'ailleurs qu'à tension plus élevée on a des départs de filaments plus nombreux. Cela est visible sur les graphes montrant la charge en fonction du nombre de filaments. Cependant nous ne nous avancerons pas sur le sujet, car nous n'avons pas fait de mesures dédiées à cet aspect.

L'effet du flux est lui aussi visible sur le graphe charge/nombre de filaments présenté au chapitre III-6. Quant à l'effet des fibres, nous n'avons pu le discuter par imagerie car les filaments ne sont pas visibles.

3. Limites de la mesure

Les extrema peuvent être utilisés pour comparer plusieurs conditions de plasma, tant que les pics de courant gardent les mêmes caractéristiques. Si on modifie le pourcentage en oxygène du gaz

par exemple cela affecte la durée des transferts de charges (chapitre III.2) : plus le pourcentage est faible et plus le transfert (donc le pic de courant) est long. On ne peut donc plus utiliser les intensités crête des pics de courant pour comparer les différentes conditions. La Figure 3 montre les extrema obtenus dans l'air, O_2 pur, 95% N_2 + 5% O_2 , et N_2 :

Changement % O_2  ?

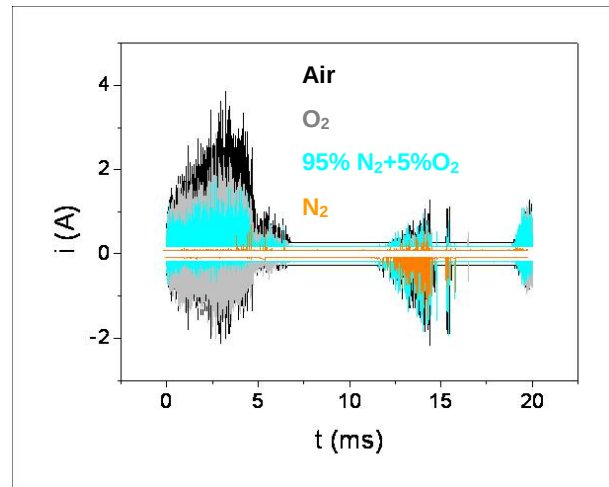


Figure 3: Extrema obtenus pour O_2 pur (gris), air (noir), 95% N_2 + 5 % O_2 (bleu clair) et N_2 pur (orange). $U_{\text{amax}} = 14$ kV.

Nous voyons par exemple que l'amplitude des extrema obtenus dans l'oxygène pur (en gris) est bien supérieure à celle obtenues dans l'azote (orange). Et pourtant, les mesures de charge par filament ont montré que dans ces deux gaz, les filaments amorcent par paquet de 20 au maximum. Dans ce cas, la différence d'amplitude est due à la durée des pics de courant. Dans l'oxygène, les pics sont bien plus courts que dans l'azote (~14 ns contre 60 ns). Il devient donc erroné de se baser sur l'amplitude crête des pics de courant pour comparer les deux gaz.

Ces quelques exemples montrent que les extrema peuvent être utiles pour observer la stabilisation d'un plasma dans une configuration donnée. Ils peuvent être utilisés pour comparer des conditions qui n'affectent pas les pics de courant. Il est cependant exclu de baser une étude sur les extrema dès lors que les conditions du transfert de charges sont modifiées, comme nous l'avons vu pour le pourcentage en oxygène.

Production scientifique

Articles

2007

NO formation mechanisms studied by infrared laser absorption in a single low-pressure plasma pulse L V Gatilova, K Allegraud, J Guillon¹, Y Z Ionikh, G Cartry, J Röpcke and A Rousseau, Plasma Sources Sci. Technol. 16 (2007) S107–S114

Spatio-temporal breakdown in surface DBDs evidence of collective effect K. Allegraud, O. Guaitella, A. Rousseau J. Phys. D.: Appl. Phys. 40 (2007) 7698–7706

2008

Patterns of Plasma Filaments Propagating on a Dielectric Surface Sébastien Célestin, Katia Allegraud, Grégoire Canes-Boussard, Noémi Leick, Olivier Guaitella, and Antoine Rousseau IEEE Transaction On Plasma Science, VoL. 36, (2008) p1326

Self synchronization of surface discharges in a two electrodes device K. Allegraud and A. Rousseau, submitted to IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.

Brevets

Réacteur de couplage catalyseur/décharge de surface pour le traitement de polluants atmosphérique, COV, A. Rousseau, K. Allegraud, O. Guaitella, déposé le 6/7/2007

Communications à des conférences

Communications orales

2007

Self-organization of streamers in a surface DBD: evidence of collective breakdown K. Allegraud, O. Guaitella, A. Rousseau CIP, Toulouse, June 4-8, 2007 (*Prix du meilleur oral étudiant*)

Self organization of streamers in a surface DBD: evidence of collective breakdowns K. Allegraud, N. Leick, O. Guaitella, A. Rousseau GEC, Arlington (US), 2-5 October 2007

2008

Propagation of filamentary discharges on dielectric surfaces K. Allegraud, S. Celestin, N. Leick, O. Guaitella, A. Bourdon, A. Rousseau, Conférence de la Société Française d'Electrostatique, 7, 8 et 9 juillet 2008 Ecole Supérieure d'Electricité. (*Prix du meilleur oral étudiant*)

Imaging of streamers propagation on a dielectric surface Allegraud K., Guaitella O., Leick N. and Rousseau A. HAKONE XI Conference, Oleron Island, September 7-12 2008

Posters

2006

O atoms loss coefficient on porous SiO₂ and TiO₂ measured by plasma induced fluorescence

K. Allegraud, L. Gatilova, O. Guaitella, J. Guillon, A. Rousseau 59th Annual GEC, October 10-13, 2006, Columbus, Ohio

2007

Self organization in surface DBD : evidence of collective breakdown

K. Allegraud, O. Guaitella, A. Rousseau FLTPD, Beverley (UK), 1 - 5 April 2007

Collective effect in the streamer ignition of surface discharges

K. Allegraud, O. Guaitella, A. Rousseau ICPIG, Prague, July 15-20, 2007

O atoms lost adsorption/desorption processes on a porous photocatalytic material under plasma exposure

K. Allegraud, O. Guaitella, L. Gatilova, A. Rousseau ISPC, Kyoto (JP), 26-31 August 2007

2008

Imaging of surface streamers propagation K. Allegraud, N. Leick, O. Guaitella, A. Rousseau, 19th Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases . Granada, Spain 15-19 July 2008

Comparison between volume and surface DBDs for C₂H₂ removal, K. Allegraud, O. Guaitella, N. Leick, A. Rousseau, 19th Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases . Granada, Spain 15-19 July 2008

Comparison between volume and surface DBDs for C₂H₂ removal, K. Allegraud, O. Guaitella, N. Leick, A. Rousseau, HAKONE XI Conference, Oleron Island, September 7-12 2008

Références Bibliographiques

[Ademe] www.ademe.fr/

[Afsset.fr] <http://afsset.fr/>

[afsset.fr_a] http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/027042903425718773350058472815/valeurs_guides_qualite_air_interieur_methodologie.pdf

[afsset.fr_b] http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/050544777325086954669468067364/parkings_rapport_annexes.pdf

[air-interieur.org_a] http://www.air-interieur.org/userdata/documentation/document_133.pdf

[air-interieur.org_b] http://www.air-interieur.org/userdata/documentation/document_16.pdf

[Allegraud 06] K. Allegraud, L. Gatilova, O. Guaitella, J. Guillon, A. Rousseau 59th Annual GEC, October 10-13, 2006, Columbus, Ohio

[Allegraud 07] K Allegraud, O Guaitella and A Rousseau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 7698–7706

[Andrews 1860] T. Andrews and P. G. Tait, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London) 150, 113 (1860).

[Arad 87] B Arad, Y Gazit and A Ludmirsky, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20 (1987) 360-367.

[Artana 03] Artana G, Sosa R, Moreau E and Touchard G *Exp. Fluids* 35 580–8, 2003

[Bamwenda 01] G.R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, *Appl. Catal. A: Gen.* 205 (2001) 117

[Bate 1935] A. E. Bate, Physical Society, vol. 48, Pt. I, 1935

[Becker 20] H. Becker, *Wiss. Veröff. Siemens-Konzern* 1, 76 (1920).

[Benedictis 07] S. De Benedictis, P. F. Ambrico, G. Dilecce and M. Simek, 28th ICPIG, July 15-20, 2007, Prague, Czech Republic

[Bertein 73] Bertein H *J. Phys. D: Appl. Phys.* 6 (1973) 1910-1916

[Bœuf 07] Boeuf J P, Lagmich Y, Unfer Th, Callegari Th and Pitchford L C 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 652–62

[Bouchoule 91] Bouchoul, Ranson T, *J Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991) 317

[Bourdon 07] A Bourdon, V P Pasko, N Y Liu, S Célestin, P Ségur and E Marode, *Plasma Sources Sci. Technol.* 16 (2007) 656–678

- [Briels 08a] T M P Briels, E M van Veldhuizen and U Ebert, Submitted to: cluster issue on “Streamers, Sprites and Lightning” in *J. Phys. D: Appl. Phys.*
- [Briels 08b] T M P Briels, E M van Veldhuizen and U Ebert, [Briels 08a] T M P Briels, E M van Veldhuizen¹ and U Ebert, Submitted to: cluster issue on “Streamers, Sprites and Lightning” in *J. Phys. D: Appl. Phys.*
- [Cartry 06] G. Cartry, X. Duten and A. Rousseau *Plasma Sources Sci. Technol.* 15 (2006) 479–488
- [Celestin 08a] Sébastien Célestin, Katia Allegraud, Grégoire Canes-Boussard, Noémi Leick, Olivier Guaitella, and Antoine Rousseau *IEEE Transaction On Plasma Science*, Vol. 36, (2008) p1326
- [Celestin 08b] S Celestin, G Canes-Boussard, O Guaitella, A Bourdon and A Rousseau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 205214
- [Célestin thèse] Thèse à soutenir à l’école centrale en 2008.
- [Chiba 02] Chiba M, Kumada A and Hidaka K 2002 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 9 118—23 7706
- [Deng 01] X.Y. Deng, Y.H. Yue, Z. Gao, *Appl. Catal. B: Env.* 32 (2001) 181
- [Dong 03] Dong L, Yin Z, Li X, Chai Z and Wang L 2003 *J. Electrostat.* 57 243–50
- [ecologie.caradisiac.com] <http://ecologie.caradisiac.com/Etude-en-Seine-Maritime-la-pollution-dans-l-habitacle-des-vehicules-104>
- [Eliasson 87] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20 (1987) 1421
- [Enloe 04a] Enloe C L, McLaughlin T E, Van Dyken R D, Kachner K D, Jumper E J and Corke T C 2004 *AIAA J.* 42 589–94
- [Enloe 04b] Enloe C L, MsLaughin T E, VanDyken R D and Kachner K D 2004 *AIAA J.* 42 595–604
- [Everett 1927] Everett S. Lee and C. M. Foust, *General Electric Review*, vol. 30, N° 3, 1927 (source: http://scienceservice.si.edu/pages/044138_images.htm)
- [Foster 72] R. N. Foster and J. B. Butt, Enhancing reaction rates, US Patent No. 3,674,666 (1972)
- [Gégot 08] F Gégot, Th Callegari, M Aillerie and J P Boeuf, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 135204
- [Gibalov 00] V. I. Gibalov, G. J. Pietsch, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 33 (2000) 2618-2636
- [Golubovskii 02] Yu B Golubovskii, V A Maiorov, J Behnke and J F Behnke *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 751-761
- [Guaitella 06] Guaitella O, Thevenet F, Guillard C and Rousseau A 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 2964–72
- [Guaitella 08] O. Guaitella, F. Thevenet, E. Puzenat, C. Guillard, A. Rousseau *Applied Cata. B.* 80

(2008) 296–305.

[Guaitella thèse]: Nature de la synergie plasma-photocatalyseur pour la destruction d'un composé organique volatil type: l'acétylène, thèse soutenue à l'Ecole Polytechnique en 2006

[Haiting 88] Haiting W and Wenduan W 1988 *Prop. Appl. Dielectr. Mater.* 2 561–4

[Hong 06] Hong D, Dong B, Bauchire J M and Pouvesle J M 2006 Proc.5th ISNTPT (Ile d'Oleron, France, June 2006)

[Jiting 98] O. Jiting, F. Changgen and H. Hexing, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 1852-1856, 1998

[Kashiwagi 06] Kashiwagi Y and Itoh H 2006 *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 39 113–18

[Kitayama 99] J. Kitayama and M. Kuzumoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 3032

[Kogelschatz 03] U. Kogelschatz, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 23, No. 1, March 2003

[Kogelschatz 88] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and M. Hirth, *Ozone Sci. Eng.* 10, 367 (1988).

[Kozlov 01] K V Kozlov, H-EWagner, R Brandenburg and P Michel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 3164–3176

[Kozlov 03] Kozlov M V, Sokolova M V, Temnikov A G, Timatkov V V and Vereshchagin L P 2003 *Plasma Polym.* 8 179–97

[Buss 32] K. Buss, *Arch. Elektrotech.* 26, 261 (1932).

[Lichtenberg 1777] G. C. Lichtenberg, 1777, *Novi Comment, Gottingen*, 8, 168.

[Liu 07] Ningyu Liu, Sébastien Célestin and Anne Bourdon, Victor P. Pasko, Pierre Ségur, Emmanuel Marode, *Appl. Phys. Lett.* 91, 211501 2007

[Louste 05] Louste C, Artana G, Moreau E and Touchard G 2005 *J. Electrostat.* **63** 615–620

[Luque 08] A. Luque, U. Ebert, and W. Hundsdorfer, *Physical Review Letters*, Vol. 101, No. 7. (2008)

[Magne 07] L. Magne, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, C. Postel, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, 40 (2007) 3112-3127.

[Manley 43] Manley T C *Trans. Electrochem. Soc.* 84 (1943) 83–96

[Meek 53] J.M. Meek, J.D. Graggs, *Electrical breakdown of gases*, Clarendon, Oxford (1953)

[Moreau 07] E. Moreau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 605–636

[Morris 1950] Morris Thomas, *British Journal of Applied Physics*, vol. 2, april 1951

[Murooka 01]Y. Murooka, T. Takada and K. Hidaka *Electrical Insulation Magazine*, IEEE, vol. 17,

issue 2, p.6-16

[Murooka 67] Y. Murooka: and Y. Toriyama, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1967, VOL. 18.

[Murooka 73] Murooka Y and Koyama S 1973 *J. Appl. Phys.* 44 1576–80

[Murooka 79] Murooka Y and Koyama S, *J. Appl. Phys.*, 50(10), October 1979

[Otto 29] M.P. Otto, *Bull. Soc. Franc. Electr.* 9, 129 (1929).

[Oukacine 08] L. Oukacine, J.-M. Tatibouët, Hakone XI, Oléron Island, September 7-12, 2008

[Pancheshnyi 00] S V Pancheshnyi1, S M Starikovskaia and A Yu Starikovskii, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 105–115

[Pancheshnyi 01] S V Pancheshnyi, S M Starikovskaia and A Yu Starikovskii, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 105–115

[Pancheshnyi 05a] S Pancheshnyi, *Plasma Sources Sci. Technol.* 14 (2005) 645–653

[Pancheshnyi 05b] S. Pancheshnyi, M. Nudnova and A. Starikovskii, *Phys. Rev. E*, 71, 016407(2005)

[Pasquiers 04] S. Pasquiers, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 28 (2004) 319

[Pietsch 02] Pietsch G J and Saveliev A 2002 19th *Int. Conf. on Gas Discharges and their Application (Liverpool)* p 179

[Pons 05] Pons J, Moreau E and Touchard G 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 3635–42

[Pons 08] J. Pons, L. Oukacine, E. Moreau, J.-M. Tatibouët, *IEEE Trans. on Plasma Science*, Vol. 36, Issue 4, Part 1, 2008

[Redolphi Thèse] Étude de l'oxydation de différents types d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non-thermiques à pression atmosphérique : application à la problématique du démarrage à froid. Thèse soutenue à l'université Paris XII, institut Galilée en 2007.

[Reizer 91] Y.P. Raizer “Gas Discharge Physics”, Springer Verlag Berlin Heidelberg (1991)

[Robinson 1912] J. Robinson, 1912 *Proc. Phys. Soc. London* 25 256-263

[Rosocha 05] L. A. Rosocha, *IEEE Trans. on Plasma Science*, vol. 33, No. 1, February 2005

[Roth 00] Roth J R, Sherman D M and Wilkinson S P 2000 *AIAA J.* 38 1166–72

[Roth 03] Roth J R *Phys. Plasmas* 10 2117–26, 2003

[Roth 05] Roth, J. R.; Rahel J.; Dai X.; and Sherman D. *J. Phys. D: Appl. Phys.* Volume 38 No. 4 (2005) pp 555-567

[Roth 06] Roth J R and Dai X 2006 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit (Reno, NV, 9–12 January 2006) p 1203

- [Roth 95] Roth J R, Tsai P P-Y and Liu C 1995 Steady-state, glow discharge plasma US Patent # 5,387,842
- [Roupassov 06] Roupassov D V, Zavyalov I N and Starikovskii A Yu 2006 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit (Reno, NV, 9–12 January 2006) p 373
- [Rousseau 06] A. Rousseau , J. Röpcke, A. V. Meshchanov, Y. Ionikh *Appl. Phys. Lett* 88, 021503 (2006)
- [Rousseau 07] A. Rousseau 60th Annual GEC, October 2-5, 2007, Arlington, VA, USA.
- [Rousseau 08] Réacteur de couplage catalyseur/décharge de surface pour le traitement de polluants atmosphérique, COV, A. Rousseau, K. Allegraud, O. Guaitella, déposé le 6/7/2007
- [Santhanakrishnan 06] A. Santhanakrishnan, J. D. Jacob and Y. B. Suzen, 3rd AIAA Flow Control Conference, Jun. 5–8, 2006, San Francisco, CA
- [Siemens 1857] W. Siemens, Poggendorff's *Ann. Phys. Chem.* 102, 66 (1857).
- [Starikovskaia 01] S M Starikovskaia1, N B Anikin, S V Pancheshnyi, D V Zatsepin and A Yu Starikovskii *Plasma Sources Sci. Technol.* 10 (2001) 344–355
- [Sumita 02] T. Sumita, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, *Appl. Surf. Sci.* 200 (2002) 21
- [Tanaka 91] K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991) 73
- [Thevenet 05] F. Thevenet, O. Guaitella, J.M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard *Applied catalysis B: Environmental*, 61 62–72 (2005)
- [Thevenet 07] F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, C. Guillard, J.-M. Herrmann, A. Rousseau *Catalysis Today* 122 (2007) 186–194.
- [Thevenet 08] Influence of water vapour on plasma/photocatalytic oxidation efficiency of acetylene *Applied Catalysis B: Environmental* accepté juin 2008
- [Thomas 06] Thomas F O, Kozlov A and Corke T C 2006 Plasma actuators for bluff body flow control AIAA Meeting (San Francisco, USA, June 2006) paper #2006-2845
- [Tsikrikas 96] G. N. Tsikrikas and A. A. Serafetinides, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, 29(1996), 2806-2810
- [Valeo brevet] N° FR 2 797 812 A1
- [Valeo.com] <http://www.valeo.com/automotive-supplier/Jahia/lang/fr/pid/287>
- [Velchev 99] I. Velchev, W. Hogervorst, and W. Ubachs, *J. Phys. B* 32, L511 (1999)
- [Veldhuizen 02a] van Veldhuizen E M and Rutgers W R 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 2169–79
- [Veldhuizen 02b] van Veldhuizen E M, Kemps P C M and Rutgers W R 2002 *IEEE Trans. Plasma Sci.* 30 162–3

- [Veldhuizen 03] van Veldhuizen E M and Rutgers W R, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36(2003) 2692-2696
- [Voigt 98] Voigt, S., Orphal, J. and Burrows, J. “UV – Cross-Sections in the UV and Visible” ESA Study 11340/95/NL/CN, Institute of Environmental Physics, University of Bremen, Germany, (1997)
- [Wagner 67] K.H. Wagner, *Vorstadium des Funken, untersucht mit dem Bildverstaerker, Zeitschrift fur Physik* 204(1967)177.
- [Yan 01] Yan K., Heesch E. J. M. v., Pemen A. J. M., et al., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 21, 31 (2001)
- [Yi 02] Won J Yi and P F Williams, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 205–218
- [Yumoto 89] Yumoto M and Sakai T 1989 *Trans. IEE Japan* 109(1) 1–8 (in Japanese)
- [Zhu 95] Y Zhu, T Takada and D Tu, *J. Phys. D Appl. Phys.* 28 (1995) 1468-1477.
- [Zhu 96] Y. Zhu, T.Takada, K. Sakai and D. Tu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 (1996) 2892–2900.