Conduction du cyclohexane très pur en géométrie pointe-plan

A. Denat, J.P. Gosse, B. Gosse

► To cite this version:

A. Denat, J.P. Gosse, B. Gosse. Conduction du cyclohexane très pur en géométrie pointe-plan. *Revue de Physique Appliquée*, 1987, 22 (9), pp.1103-1111. 10.1051/rphysap:019870022090110300 . jpa-00245650

HAL Id: jpa-00245650

<https://hal.science/jpa-00245650>

Submitted on 1 Jan 1987

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

66.10 — 72.20 — 77.50 — 79.70

Conduction du cyclohexane très pur en géométrie pointe-plan

A. Denat, J. P. Gosse et B. Gosse

C.N.R.S. Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques (*),
B.P. 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 24 novembre 1986, révisé le 21 avril 1987, accepté le 30 avril 1987)

Résumé. — On présente les résultats d'une étude de la conduction électrique du cyclohexane ultra purifié, en géométrie pointe-plan, en fonction du rayon de courbure de la pointe ($\sim 0,1 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$), de la pression hydrostatique (10^4 Pa à $5 \times 10^6 \text{ Pa}$) et de la température (6°C à 50°C). Les phénomènes ne sont bien expliqués par un régime d'émission ou d'ionisation de champ que pour les pointes les plus fines (rayon $r_p < 0,5 \mu\text{m}$). Par contre, pour des rayons plus grands, les phénomènes observés (par ex. les courbes $I(V)$ et $I(t)$) s'apparentent aux décharges couronnes dans les gaz. Par exemple en pointe cathode, on observe à un champ seuil de $7 \pm 2 \text{ MV cm}^{-1}$ (à comparer au 20 MV cm^{-1} de l'émission de champ) que le courant est constitué d'impulsions de fréquence élevée (qq. kHz). Chaque impulsion est constituée d'un pic initial de courant ($\sim 200 \mu\text{A}$, durée $< 10 \text{ ns}$) pratiquement indépendant de la pression et de la température. Ce premier pic produit une bulle à pression atmosphérique. Pour les pointes anodes de $r_p > 1 \mu\text{m}$, un régime d'impulsions de courant est également détecté à un champ $> 5 \text{ MV cm}^{-1}$, mais de fréquence beaucoup plus faible ($\sim \text{Hz}$).

Abstract. — The electrical conduction of highly purified cyclohexane with tip-plane electrode geometry was studied as a function of tip radius ($\sim 0.1 \mu\text{m}$ to $10 \mu\text{m}$), hydrostatic pressure (10^4 Pa to $5 \times 10^6 \text{ Pa}$) and temperature (6°C to 50°C). For sharp tips ($r_p < 0.5 \mu\text{m}$), the observed phenomena are found in good agreement with a field emission or field ionization regime. For larger tip radius, the phenomena (e.g. $I(V)$ and $I(t)$ curves) are similar to corona discharges in gases. For example, for negative tips radius $r_p > 1 \mu\text{m}$, a current instability was observed above an electric field of $7 \pm 2 \text{ MV cm}^{-1}$ (this is to be compared with 20 MV cm^{-1} which is the field value required for field emission) with apparent space-charge-limited behaviour. Time-resolved measurements of this current demonstrated that it was emitted in pulses of high frequency ($\sim \text{kHz}$). Each current pulse comprised an initial peak of about 10 ns duration with an amplitude of the order of $200 \mu\text{A}$, independent of P and T . This leads to bubble formation at atmospheric pressure. For positive tips of radius $r_p > 1 \mu\text{m}$, a current pulse regime was also detected at fields $> 5 \text{ MV cm}^{-1}$ but with a low frequency ($\sim \text{Hz}$).

1. Introduction.

La conduction des liquides diélectriques en champ électrique très élevé ($> 1 \text{ MV cm}^{-1}$) est encore mal comprise. On ne connaît pas encore avec précision les mécanismes de création des porteurs de charge et leur nature (ions, électrons ou trous) selon les conditions expérimentales. Dans le cas d'un liquide diélectrique parfaitement purifié, le seul mécanisme de création de charge envisagé est l'injection à l'interface métal/liquide par émission électronique à la cathode et/ou ionisation du liquide à l'anode [1].

Mais un régime d'émission électronique ou d'ionisation du liquide à l'anode vérifiant les lois théoriques n'a été observé que dans les gaz liquéfiés LH_2 , LD_2 pour l'émission de champ et LH_2 , LAr pour l'ionisation de champ [2, 3], et de façon moins rigoureuse dans quelques liquides organiques [4, 5]. L'émission d'électrons peut être suivie d'une ionisation par choc avec formation d'avalanches si ces électrons peuvent gagner suffisamment d'énergie sous l'action du champ électrique or, les seuls liquides où des avalanches électroniques ont été détectées sont LAr et LXe [6].

Un certain nombre de questions sont donc encore sans réponse dans les hydrocarbures :

1) Quelles sont les conditions requises pour obte-

(*) Laboratoire Associé à l'Univ. Scient. Techn. et Méd. de Grenoble.

nir soit un régime d'émission électronique à la cathode soit un régime d'ionisation à l'anode ?

2) Par quels processus ces mécanismes d'injection interviennent-ils dans les phénomènes de préclaquage couramment observés (bulles, streamers) ?

Nous avons étudié la conduction électrique d'un hydrocarbure ultra-purifié, le cyclohexane, dans une géométrie pointe-plan qui permet de séparer le processus de création des porteurs de leur transport d'une électrode à l'autre. Après quelques rappels théoriques sur les lois d'injection, nous décrivons les dispositifs expérimentaux utilisés. Ensuite nous présentons les résultats expérimentaux obtenus en pointe cathode puis anode. Les résultats, qui dépendent fortement du rayon de courbure r_p de la pointe, sont rassemblés dans 2 chapitres distincts suivant que $r_p < 0,5 \mu\text{m}$ et $r_p > 1 \mu\text{m}$.

2. Rappels théoriques.

Dans le vide, aux températures proches de 20°C , l'émission électronique est une émission de champ (par effet tunnel) qui suit la loi de Fowler-Nordheim [7, 8]. Elle s'écrit :

$$\ln(I/V^2) = \ln A - (6,8 \times 10^7 \Phi_v^{3/2} v(y)/\beta V) \quad (1)$$

Φ_v (en eV) est le travail d'extraction des électrons dans le vide, A un terme indépendant du champ, $v(y)$ un terme de correction de force-image

($y = (e^3 E/4 \pi \epsilon)^{1/2}/\Phi_v$) et β (en cm^{-1}) le facteur reliant le champ sur la pointe à la tension appliquée ($E_p = \beta V$). Le tracé de $\ln(I/V^2)$ en fonction de V^{-1} est une courbe dont la pente en chaque point vaut :

$$m = -6,8 \times 10^7 \Phi_v^{3/2} s(y)/\beta$$

avec $s(y) = v(y) - y dv(y)/2 dy$. Dans de nombreux cas $s(y)$ est très proche de 1 et Φ et β étant indépendants de V , la courbe $\ln(I/V^2)$ vs. V^{-1} est pratiquement une droite de pente m [7]. Dans les liquides, cette loi est appliquée [3-5] en remplaçant Φ_v par l'expression $\Phi_v + \Phi_0 = \Phi_1$ où Φ_0 est l'énergie du niveau de conduction électronique et Φ_1 le travail d'extraction des électrons du métal en présence du liquide.

Un mécanisme d'ionisation de champ à l'anode, par effet tunnel, a été proposé et vérifié expérimentalement dans LH_2 et LAr par Halpern et Gomer [3]. L'expression du courant obtenue en considérant un effet tunnel entre le métal et des molécules (ou des atomes) sans interactions entre elles [20] s'écrit :

$$\ln I = \ln B - (1,63 \times 10^7 (I_1 - \Phi_1) \Phi_1^{1/2}/\beta V) \quad (2)$$

où β est un terme indépendant du champ mais fonction du liquide et I_1 (en eV) est l'énergie

d'ionisation des molécules en phase liquide. Le tracé de $\ln I$ en fonction de V^{-1} est une droite de pente t

$$(t = -1,63 \times 10^7 (I_1 - \Phi_1) \Phi_1^{1/2}/\beta).$$

A notre connaissance, cette loi n'a été vérifiée dans aucun liquide organique.

Dans la région de limitation par la charge d'espace, l'expression du courant est de la forme :

$$I^{1/2} = p(V - V_0) \quad (3)$$

si l'on suppose une mobilité constante K des charges. En utilisant l'approximation hyperboloïde/plan [9, 10] les expressions de p , β et V_0 sont données par :

$$p \approx 2,01 (\epsilon K/d)^{1/2} \quad (4)$$

$$\beta = 2/r_p \ln(4d/r_p) \quad (5)$$

et

$$V_0 = E_p^0/\beta$$

d est la distance pointe-plan et E_p^0 est le champ sur la pointe extrapolé à courant nul.

3. Dispositifs expérimentaux.

Le cyclohexane (Merck, Uvasol pour la spectroscopie) est purifié par passage sur des colonnes de tamis moléculaire et de gel de silice suivi d'un barbotage d'azote et d'un passage sur des filtres en téflon (diamètre moyen des pores : $0,2 \mu\text{m}$). C'est la méthode mise au point au Centre de Physique Atomique de Toulouse pour observer une conduction électronique dans les hydrocarbures avec une durée de vie des électrons de $0,2 \mu\text{s}$ dans le CH [11].

Nous avons mesuré, en tension continue, les caractéristiques courant-tension, l'intensité de la lumière émise et les variations temporelles de ces grandeurs en fonction du rayon de courbure de la pointe ($\sim 0,1 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$) de la température (6°C à 50°C) et de la pression hydrostatique (10^4 Pa à $4 \times 10^6 \text{ Pa}$). Une prise de vues rapide de la pointe est également associée aux mesures précédentes. Deux cellules pointe-plan sont utilisées, une en pyrex pour les pressions $\leq 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ et une en acier inoxydable et téflon pour les pressions comprises entre 10^5 et $5 \times 10^6 \text{ Pa}$. Dans les deux cellules, l'électrode plane est en acier inoxydable ($\Phi = 20 \text{ mm}$) et la pointe est soit en acier (fabriquée par Ogura-Jewel) d'un rayon de courbure d'environ 1, 3 ou $5 \mu\text{m}$ soit en tungstène. Elle est alors préparée par électrolyse d'un fil de 1 mm ou $0,8 \text{ mm}$ de diamètre. La distance pointe-plan est fixée entre 0,5 et 5 mm. Les cellules sont remplies sous vide (vide initial $\sim 0,1 \text{ Pa}$) et une surpression peut être appliquée au liquide.

On utilise un générateur de tension continue stabilisée $0 \pm 20 \text{ kV}$ (Spellman) ou $0 \pm 10 \text{ kV}$ (Fluke)

410 B). Le courant qui traverse la cellule est mesurée à l'aide soit d'un électromètre Keithley (modèle 610 C) soit d'un ensemble préamplificateur Ortec (gain 10, bande passante 300 MHz) suivi d'un oscilloscope Tektronix à mémoire modèle 7623 A.

L'intensité de la lumière émise est mesurée par un dispositif comprenant une lentille à forte ouverture numérique ($\delta = 20^\circ$) et un photomultiplicateur utilisé à une température de -20°C de type RCA C 31034 02 (bruit de fond très faible : 4,8 cps à -20°C).

Le système de visualisation [12], déclenché par le signal du courant, permet de photographier la pointe, avec un temps d'exposition d'environ 50 ns et un retard réglable (0,3 à 50 μs) par rapport au signal initial.

4. Résultats.

On décrit ici 2 régimes types bien différenciés qui se produisent pour $r_p < 0,5 \mu\text{m}$ et $r_p > 1 \mu\text{m}$. Pour les rayons de courbure intermédiaires, les phénomènes relèvent de ces deux régimes. L'analyse est beaucoup plus délicate et sera décrite ultérieurement. Mais dans tous les cas, r_p semble le paramètre essentiel.

4.1 POINTES TRÈS FINES, $r_p < 0,5 \mu\text{m}$. — Ce sont des pointes en tungstène dont le rayon de courbure est compris entre environ 0,1 μm (valeur minimale obtenue par la méthode d'électrolyse du fil de 1 mm de diamètre) et environ 0,5 μm (valeur à partir de laquelle le rayon de courbure peut être évalué avant essai par microscopie optique).

Les caractéristiques $I(V)$ obtenues respectivement pour une pointe cathode (Fig. 1, courbe a) et anode (Fig. 3, courbe a) présentent l'allure type déjà observée dans les liquides ultra-purifiés [3-5]. Nous avons également vérifié que : i) quel que soit V , le courant est constant dans le temps ; ii) la même courbe $I(V)$ est obtenue pour des essais successifs et des pressions variant de 10^4 Pa (pression de vapeur du CH à 20°C) à 5×10^6 Pa. Il n'y a pas d'érosion appréciable de la pointe et une émission lumineuse est détectée uniquement en pointe cathode pour $I > 1 \text{ nA}$.

Avec la pointe cathode (courbe a, Fig. 1), entre 1,5 et 2,5 kV le courant est contrôlé par l'émission d'électrons. En effet, le tracé de $\ln(I/V^2)$ vs. V^{-1} est une droite de pente $m = 6,2 \times 10^4$ ($s(y) \geq 0,984$). Sachant que $\Phi_v = 4,5 \text{ eV}$ pour le tungstène polycristallin [7] et $\Phi_0 = 0,01 \text{ eV}$ dans le CH [13], on obtient $\beta = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ d'où $r_p = 0,2 \mu\text{m}$. En prenant cette valeur probable de r_p , on obtient la croissance rapide du courant pour un champ E_p de 20 MV cm^{-1} . Aux tensions supérieures à 2,5 kV, le courant est limité par la charge d'espace (courbe a, Fig. 2) avec l'expression (3) du courant

Fig. 1. — Caractéristique courant-tension pour une pointe cathode en tungstène de rayon de courbure $r_p < 0,5 \mu\text{m}$ (courbe a) et $r_p = 2 \mu\text{m}$ (courbe b). Courant mesuré à l'électromètre, cyclohexane purifié, $T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 10^5 \text{ Pa}$.

[Current-voltage curves for a negative tungsten tip of radius $r_p < 0.5 \mu\text{m}$ (curve a) and $r_p = 2 \mu\text{m}$ (curve b). Purified cyclohexane, $T = 20^\circ\text{C}$ and $P = 10^5 \text{ Pa}$. Currents were measured with picoammeter.]

Fig. 2. — Report des courbes de la figure 1, pour $I > 5 \times 10^{-9} \text{ A}$, en coordonnée $I^{0.5}$ vs. V . Courbe a : $r_p < 0,5 \mu\text{m}$. Courbe b : $r_p = 2 \mu\text{m}$.

[Space charge limitation current-plot of the data in figure 1.]

Fig. 3. — Caractéristique courant-tension pour une pointe anode en tungstène de rayon de courbure $r_p < 0,5 \mu\text{m}$ (courbe a) et $r_p = 2 \mu\text{m}$ (courbe b). La courbe c est pour une pointe anode en acier de $r_p = 2 \mu\text{m}$. Mêmes conditions que pour la figure 1.

[Current-voltage curves for a positive tungsten tip of radius $r_p < 0,5 \mu\text{m}$ (curve a) and $r_p = 2 \mu\text{m}$ (curve b). The curve c is for a steel tip of $r_p = 2 \mu\text{m}$.]

Fig. 4. — Report de la courbe a de la figure 3 en coordonnées $\ln I$ vs. V^{-1} .

[Halpern-Gomer plots of the field ionization data given in figure 3, curve a.]

fournit pour la mobilité des charges $K_- = 1,6 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Avec la pointe anode (courbe a, Fig. 3), dans la région de croissance rapide du courant, le tracé de $\ln I$ en fonction de V^{-1} est linéaire entre 1,3 et 3 kV (Fig. 4). De la pente de cette droite, connaissant I_1 et Φ_1 ($I_1 = 8,75 \text{ eV}$ dans le CH liquide [13]), on en déduit $r_p = 0,2 \mu\text{m}$, d'où le champ correspondant à la croissance rapide du courant : 15 MV cm^{-1} . A tension plus élevée que 3 kV, le courant devient limité par la charge d'espace avec une mobilité K_+ qui vaut $1,3 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Pour tous nos essais avec $r_p < 0,5 \mu\text{m}$, K_- est compris entre $1,3$ et $1,8 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et K_+ entre 1 et $1,5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ce qui est très proche de la mobilité hydrodynamique limite $K_H = 1,5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($K_H = (\epsilon/\rho)^{1/2}$ où ρ est la masse volumique du liquide) mais très différent des mobilités ioniques, électroniques ou des mobilités attribuées aux porteurs positifs rapides (à 20°C , $K_i = 1$ à 2×10^{-8} , $K_e = 4 \times 10^{-5}$ et $K_{tr} = 1,05 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Nous avons retrouvé ce résultat ($K_+ \sim K_- \sim K_H$) en recalculant dans des travaux antérieurs [2, 4, 14] les mobilités avec l'approximation hyperboloïde-plan. L'approximation sphérique utilisée par ces auteurs surestime les mobilités.

4.2 POINTES DE RAYON DE COURBURE $r_p > 1 \mu\text{m}$. — Dans ce cas, les résultats obtenus dépendent fortement de la polarité de la tension appliquée.

4.2.1 Pointe cathode. — Sur la figure 1, courbe b, nous avons tracé la caractéristique $I(V)$ pour une pointe en tungstène de $r_p = 2 \mu\text{m}$. On observe que le courant très faible dans un grand domaine de tension, est multiplié par un facteur 10^3 à 10^4 quand la tension atteint une valeur V_s . Contrairement au cas $r_p < 0,5 \mu\text{m}$, il s'agit d'une transition très brutale. Il est impossible d'obtenir des points intermédiaires entre le régime de conduction résiduelle et le régime de charge d'espace. Le champ sur la pointe correspondant à V_s vaut $6,8 \text{ MV cm}^{-1}$ soit environ 3 fois moins que celui ($\sim 20 \text{ MV cm}^{-1}$) nécessaire pour obtenir un courant rapidement croissant par émission de champ. La tension V_s , initialement de -5 kV , vaut $-10,5 \text{ kV}$ après une série de montées en tension. Cette variation de V_s est due à une érosion importante de la pointe dont le rayon de courbure est passé de 2 à $4,8 \mu\text{m}$. Si on tient compte du rayon réel de la pointe, on constate que l'instabilité du courant se produit pour un champ seuil $E_p^s \sim 6,8 \text{ MV cm}^{-1}$, indépendant de r_p à P et T données.

Des résultats analogues ont été obtenus avec des pointes en tungstène ou en acier, de rayon de courbure compris entre $1,4 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$. A $P = 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 20^\circ\text{C}$, on a obtenu un champ seuil moyen $E_p^s = 7 \pm 2 \text{ MV cm}^{-1}$.

Pour $V > V_s$, la relation $I^{0.5} = p(V - V_0)$ est vérifiée (Fig. 2, courbe b) alors qu'une analyse temporelle du courant montre qu'il est formé d'un grand nombre d'impulsions (Fig. 5a). Une mesure du courant effectuée en éliminant ces impulsions (par intégration capacitive) donne un courant limité par charge d'espace d'où l'on obtient une mobilité $K_- = 8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ comparable aux valeurs obtenues pour $r_p < 0,5 \mu\text{m}$. La fréquence F des impulsions croît avec la tension appliquée selon une relation $F = b(V - V_F)$ où V_F et b sont des constantes pour P , T et r_p donnés (Fig. 5c) V_F est toujours trouvé proche de V_s .

Fig. 5. — Selon les données de l'essai de la figure 1, courbe b. a) Variation temporelle du courant pour $V = -5,4 \text{ kV}$ (9 impulsions en 2 ms). b) Structure d'une impulsion de courant. c) Fréquence des impulsions en fonction de la tension appliquée. + : Points expérimentaux ; courbe 1 : courbe $F = b(V - V_F)$ obtenue par régression linéaire (coefficient de corrélation $r^2 = 0,98$, $b = 7,6 \text{ Hz/V}$ et $V_F = -4,85 \text{ kV}$).

[Data in figure 1, curve b. a) Oscilloscope traces of the conduction current $V = -5.4 \text{ kV}$ (9 pulses in 2 ms). b) Oscilloscope traces of one pulse. c) Frequency of the current pulses as a function of the applied voltage. + : Experimental data ; curve 1 : the least-squares regression line $F = b(V - V_F)$ ($r^2 = 0.98$, $b = 7.6 \text{ Hz/V}$ and $V_F = -4.85 \text{ kV}$).]

Chaque impulsion est formée d'un premier pic de 150 à 250 μA , de durée $< 10 \text{ ns}$, suivi par des pics de hauteur beaucoup plus faible (Fig. 5b) dont le nombre et la durée totale (toujours inférieure à 0,5 à 1 μs) sont fonction de la tension, de la pression et de la température. A chacune des impulsions de courant (essais limités à $P \leq 2,2 \times 10^5 \text{ Pa}$) correspond : i) une ou plusieurs impulsions de lumière émise et ii) la formation d'une bulle sur la pointe suivie de son détachement et de son entraînement dans le liquide (Fig. 6). La bulle augmente de volume tant que des pics apparaissent sur l'enregistrement de l'impulsion de courant (photos 1 et 2, Fig. 6), puis, elle se détache de la pointe, diminue de volume et est entraînée dans le liquide à une vitesse d'environ 2 m/s (photos 3 à 7, Fig. 6) alors qu'un courant résiduel constant traverse la cellule (~ 2 à $5 \times 10^{-8} \text{ A}$) jusqu'à l'apparition d'une nouvelle impulsion de courant (dans cet essai, il y a en moyenne 1 impulsion toutes les 150 μs).

Ce phénomène d'apparition d'impulsions de courant corrélées à des impulsions de lumière émise a déjà été observé dans LAr, LXe [14]. Dans LN_2 [10] des bulles formées sur la pointe au-dessus d'un champ seuil d'environ 6 MV cm^{-1} ont été visualisées à l'aide d'un montage optique interférométrique. Leur vitesse était de 1 à 3 m s^{-1} suivant les valeurs de V et d .

L'influence de la pression hydrostatique ($P \leq 5 \times 10^6 \text{ Pa}$) sur ce régime d'impulsions de courant peut se résumer par les observations suivantes :

1) Le régime d'impulsions est observé jusqu'à $5 \times 10^6 \text{ Pa}$. A P donnée, la fréquence F varie comme $F = b(V - V_F)$ (Fig. 7b, courbes 3 et 4). La tension d'apparition V_F (ou V_s) augmentant légèrement avec la pression. Par exemple de 10^5 à $5 \times 10^6 \text{ Pa}$, V_F varie de $-7,4 \text{ kV}$ à $-8,8 \text{ kV}$. La pente b est également croissante avec V , de 8,6 à 12,1 pour P variant de 10^5 à $5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (Fig. 7b).

2) Pour $P > 10^6 \text{ Pa}$ environ, aucune formation de bulle ne peut être détectée sur la pointe (le seuil de détection étant de l'ordre de 1 μm).

3) Chaque impulsion est formée d'un pic initial de courant de durée et d'amplitude pratiquement indépendantes de P (Fig. 7a, oscillogrammes 1 et 2) et de T (de 6 à 50 $^\circ\text{C}$) à r_p donné.

Sachant que la tension de claquage d'une bulle de gaz dépend très fortement de son rayon et de la pression [15], nous en concluons que le pic initial de l'impulsion de courant ne correspond pas à une décharge dans une bulle formée par un mécanisme quelconque (cavitation, échauffement local...) mais qu'il crée cette bulle. L'énergie électrique totale correspondant à ce premier pic ($\sim 10^{-9} \text{ J}$) paraît suffisante pour former la bulle observée expérimentalement ($\sim 4 \mu\text{m}$ de rayon) car la formation du

▲
◀ Fig. 6. — Visualisation du phénomène apparaissant à la pointe cathode en fonction du temps de retard à l'instant initial d'apparition de l'impulsion de courant. Pointe acier, $r_p \sim 3 \mu\text{m}$, $P = 10^5 \text{ Pa}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $d = 1,68 \text{ m}$ et $V = -9 \text{ kV}$. a) Impulsion de courant et retard correspondant à chaque photographie.

[Negative tip : bubble generation vs. time delay of visualisation with respect to the current pulse. a) Typical associated current pulse and time delay for each picture.]

pointe cathode. De plus, ils dépendent de la nature de la pointe (acier ou tungstène). Dans le cas des pointes en acier ($1 \leq r_p \leq 10 \mu\text{m}$) la caractéristique $I(V)$ (Fig. 3, courbe c) montre un courant qui augmente régulièrement avec la tension. Dans le cas des pointes en tungstène, le courant qui traverse la cellule est toujours plus élevé qu'avec une pointe en acier de même r_p et il présente des fluctuations dans le temps d'autant plus grande que r_p est élevé. Par exemple à V donnée pour $r_p = 1 \mu\text{m}$, le courant est pratiquement constant dans le temps alors que pour $r_p = 2 \mu\text{m}$, le courant présente des variations temporelles lentes (de l'ordre de la seconde) importantes (Fig. 3, courbe b).

Quelle que soit la nature de la pointe, il n'apparaît jamais de transition brutale du courant (pas de seuil de tension) ni d'érosion appréciable de la pointe. Dans certaines conditions ($E_p > 5 \text{ MV cm}^{-1}$ et $I > 10^{-8} \text{ A}$), il apparaît de façon aléatoire dans le temps des impulsions de courant très différentes (Fig. 8b) de celles obtenues en pointe cathode (Fig. 7a). Leur fréquence est faible (de 10^{-2} à quelques dizaines d'événements par seconde), croît exponentiellement avec la tension (Fig. 8a) et n'est pas influencée par la pression ($\leq 5 \times 10^6 \text{ Pa}$). La tension d'apparition de ces impulsions, indépendante de P , correspond toujours à un champ sur la pointe ($\geq 5 \text{ MV cm}^{-1}$) inférieur à celui nécessaire pour

même volume de vapeur de CH demande $\sim 4 \times 10^{-10} \text{ J}$ à la pression atmosphérique.

4.2.2 Pointe anode. — Les phénomènes observés en pointe anode sont très différents de ceux obtenus en

Fig. 7. — Influence de la pression hydrostatique sur les impulsions de courant observées en pointe cathode. Essai pointe tungstène, $r_p \sim 4 \mu\text{m}$, $d = 1,1 \text{ mm}$ et $T = 25^\circ\text{C}$. a) Structure d'une impulsion de courant à $V = -10 \text{ kV}$ pour $P = 10^5 \text{ Pa}$ (courbe 1) et $P = 5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (courbe 2). b) Fréquence des impulsions de courant en fonction de la tension appliquée. + : Points expérimentaux avec écart-type à $P = 10^5 \text{ Pa}$ (courbe 3) et $P = 5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (courbe 4). Droites $F = b(V - V_F)$ avec $r^2 = 0,99$, $b = 8,6$ et $V_F = -7,45 \text{ kV}$ pour $P = 10^5 \text{ Pa}$ (courbe 3) et $r^2 = 0,98$, $b = 12,1$ et $V_F = -8,86 \text{ kV}$ pour $P = 5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (courbe 4).

[Negative tungsten tip: influence of the pressure on current pulses — $r_p \sim 4 \mu\text{m}$, $d = 1.1 \text{ mm}$ and $T = 25^\circ\text{C}$. a) Oscilloscope traces of a current pulse ($V = -10 \text{ kV}$) for $P = 10^5 \text{ Pa}$ (curve 1) and $P = 5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (curve 2). b) Frequency of the current pulses vs. applied voltage. + : Experimental data with standard deviation $P = 10^5 \text{ Pa}$ (curve 3) and $P = 5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (curve 4). Least-squares regression lines $F = b(V - V_F)$.]

observer une ionisation de champ ($> 15 \text{ MV/cm}$). Par contre la structure des impulsions dépend fortement de P (Fig. 8b). A $P = 10^5 \text{ Pa}$, l'impulsion est formée de très nombreux pics de durée inférieure à 5 ns se superposant à un pic de variation plus lente ($0,1\text{-}0,2 \mu\text{s}$), le nombre de ces pics décroît avec la pression. A $P = 5 \times 10^6 \text{ Pa}$, l'impulsion se réduit à un pic de 10 à $20 \mu\text{A}$ durant 40 à 50 ns . Chaque impulsion à $P = 10^5 \text{ Pa}$, correspond à la formation d'un volume de gaz important ($\sim 50 \mu\text{m}$ de diamètre) qui se déforme, se détache de la pointe (après la

Fig. 8. — Essai en pointe anode de tungstène $r_p \sim 3 \mu\text{m}$, $T = 20^\circ\text{C}$ et $d = 1,1 \text{ mm}$. a) Fréquence des impulsions en fonction de la tension appliquée. Points expérimentaux à $P = 10^5 \text{ Pa}$ (+, O, x) et à $P = 5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (Δ). Courbe 1 : ajustement $F = C \exp(pV)$ avec $C = 4,8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ et $p = 2,14 \text{ kV}^{-1}$. b) Structure d'une impulsion de courant à $P = 10^5 \text{ Pa}$ et $V = +7 \text{ kV}$ (Photo 2, $20 \mu\text{A/car.}$ et $0,1 \mu\text{s/car.}$) et $P = 5 \times 10^6 \text{ Pa}$ et $V = +9 \text{ kV}$ (Photo 3, $10 \mu\text{A/car.}$ et 50 ns/car.).

[Positive tungsten tip, $r_p \sim 3 \mu\text{m}$, $T = 20^\circ\text{C}$ and $d = 1.1 \text{ mm}$. a) Current pulse frequency vs. applied voltage experimental data at $P = 10^5 \text{ Pa}$ (+, O, x) and $P = 5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (Δ). Curve 1 : $F = C \exp(pV)$ with $C = 4.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ et $p = 2.14 \text{ kV}^{-1}$. b) Oscilloscope traces of a current pulse at $P = 10^5 \text{ Pa}$ and $V = +7 \text{ kV}$ (picture 2, $20 \mu\text{A/car.}$ and $0.1 \mu\text{s/car.}$) and at $P = 5 \times 10^6 \text{ Pa}$ and $V = +9 \text{ kV}$ (picture 3, $10 \mu\text{A/car.}$ and 50 ns/car. .)]

disparition des pics sur l'impulsion de courant) et enfin, forme plusieurs bulles dans le volume du liquide (Fig. 9). Cette perturbation apparaissant sur la pointe est comparable à un streamer subsonique détecté en impulsion de tension [16] ou en tension alternative [12]. Aux pressions hydrostatiques $P > 10^6 \text{ Pa}$, aucune perturbation n'est visible sur la pointe.

Fig. 9. — Visualisation du phénomène apparaissant à la pointe anode en fonction du temps de retard t_R à l'instant initial d'apparition de l'impulsion de courant. Données de la figure 8 avec $P = 10^5$ Pa et $V = +7$ kV.

[Positive tip: bubble generation vs. time delay t_R of visualisation with respect to current pulse. Data in figure 8 with $P = 10^5$ Pa and $V = +7$ kV.]

5. Discussion.

5.1 POINTES FINES ($r_p < 0,5 \mu\text{m}$). — Pour les pointes les plus fines les phénomènes observés (caractéristiques $I(V)$ et $I(t)$, courant indépendant de P ,

pas d'érosion de la pointe) sont en bon accord avec un mécanisme d'émission ou d'ionisation de champ. Cependant les lois respectives de Fowler-Nordheim et Halpern-Gomer ne peuvent être vérifiées que sur un intervalle de tension faible (~ 1 à 2 kV), en raison de l'existence d'un courant résiduel aux très faibles tensions et de la limitation par la charge d'espace aux tensions élevées.

Dans les deux polarités, la mobilité des charges K_+ ou K_- déduite de la région de courant limité par la charge d'espace, est proche de la mobilité hydrodynamique limite K_H .

Ceci implique i) une capture rapide des électrons émis par la pointe pour former des ions et ii) un transport convectif des ions conséquence d'une mise en mouvement du liquide due à l'injection de charge par la pointe [17]. La première condition est bien vérifiée dans nos essais où la durée de vie des électrons ($\sim 0,2 \mu\text{s}$) est toujours faible devant leur temps de transit ($T_r > 10 \mu\text{s}$). Le même raisonnement s'applique au cas de l'injection et du transport des ions positifs rapides.

5.2 POINTES DE $r_p > 1 \mu\text{m}$. — Dans le cas de ces pointes, les phénomènes observés (les courbes $I(V)$, $I(t)$, formation de bulles etc...) ne peuvent plus s'expliquer par un mécanisme d'injection continue par émission ou ionisation de champ. De plus, les champs électriques auxquels ils se produisent (7 ± 2 MV/cm en pointe cathode et > 5 MV cm $^{-1}$ en pointe anode) sont trop faibles pour obtenir une injection de charges appréciable.

Avec la pointe cathode, le régime d'impulsion de courant observé présente une grande analogie avec les impulsions de Trichel dans l'air [18]. On peut donc concevoir un processus avec formation d'une charge d'espace positive qui renforce le champ sur la pointe jusqu'à atteindre celui nécessaire à une émission de champ (c'est-à-dire passage de 7 à environ 20 MV cm $^{-1}$). Ce renforcement du champ est ensuite supprimé par la charge d'espace négative due à l'émission électronique. Le processus peut recommencer lorsque la charge d'espace négative est évacuée vers l'anode. Comme nous l'avons montré au paragraphe 4.2.1, l'origine des charges d'espaces n'est pas une décharge dans une bulle de gaz créée sur la pointe comme l'ont proposé Arie et Schmidt dans le cas de LAr et LXe [14].

En fonction de ces remarques, il faut rechercher une autre origine pour ces ions. Les ions positifs résiduels dans le liquide ou ceux formés à l'anode par un mécanisme quelconque ne peuvent rendre compte des phénomènes observés, en particulier la fréquence élevée des impulsions. Les temps caractéristiques de leur déplacement d'une électrode à l'autre sont beaucoup trop grands.

L'origine de ces ions positifs est donc difficile à comprendre en régime stationnaire à moins de

considérer un mécanisme d'avalanche électronique en phase liquide. Ce mécanisme est tout à fait plausible dans LXe et LAr où des ionisations par choc ont été mises en évidence [6]. Malheureusement dans le CH ou même LN₂, l'état des connaissances sur les interactions électrons-molécules ne permet pas de refuter ou non l'existence d'avalanches en champs électriques très élevés. Par exemple, les mesures des mobilités électroniques dans les hydrocarbures en fonction de paramètres tels que champ électrique, température, nature du liquide..., sont limitées actuellement à des champs $\leq 0,2 \text{ MV cm}^{-1}$ [19]. On ne peut donc savoir si en champ très intense (environ 7 MV cm^{-1}) l'électron peut augmenter son énergie au-dessus de l'énergie thermique et ioniser le liquide.

Un mécanisme d'avalanches peut expliquer qu'il existe un rayon de courbure en-dessous duquel on n'observe plus le régime d'impulsions. En champ non uniforme, la condition d'avalanche s'écrit $\int \alpha(E(x)) dx > C$, où C est une constante. Le coefficient α de multiplication des électrons étant une fonction rapidement croissante du champ [6], la

condition est vérifiée si le champ est assez grand sur une certaine profondeur, donc si le rayon de courbure de la pointe n'est pas trop petit. C'est ce qui est observé dans les gaz.

Avec les pointes anodes de $r_p > 1 \mu\text{m}$, le régime d'impulsions de courant pourrait aussi s'expliquer par ce mécanisme d'avalanche. En effet, dans ce cas, comme le renforcement du champ sur la pointe est dû à des porteurs rapides, les électrons, on peut supposer qu'ils ne peuvent plus entretenir le phénomène comme le font les ions positifs en pointe cathode, d'où un phénomène instable et de fréquence faible.

En conclusion, ces régimes d'impulsions de courant correspondent, dans les deux polarités, à une injection d'énergie indépendante de la pression. Cette injection d'énergie ne peut s'expliquer que par un phénomène de multiplication de la charge (ionisation par choc !), celui-ci n'étant pas un simple effet de champ puisqu'il y a un effet de polarité très marqué. Si les conditions de pression le permettent, il y a ensuite formation d'une bulle ou d'un streamer subsonique.

Bibliographie

- [1] SCHMIDT, W. F., *I.E.E.E. Trans.* **EI-19** (1984) 389.
- [2] HALPERN, B., GOMER, R., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 1031.
- [3] HALPERN, B., GOMER, R., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 1048.
- [4] DOTOKU, K., YAMADA, H., SAKAMOTO, S., NODA, S., YOSHIDA, H., *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 1121.
- [5] SCHMIDT, W. F., SCHNABEL, W., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **75** (1971) 654.
- [6] DERENZO, S. E., MAST, T. S., ZAKLAD, H., *Phys. Rev. A* **9** (1974) 2582.
- [7] VAN OOSTROM, A. G. J., *Philips Res. Rep. Suppl.* **1** (1966).
- [8] CHRISTOV, S. G., *Surf. Sci.* **70** (1978) 32.
- [9] COELHO, R., DEBEAU, J., *J. Phys.* **D 4** (1971) 1266.
- [10] SIBILLLOT, P., COELHO, R., *J. Physique* **35** (1974) 141.
- [11] GRELOT, D., Thèse de Doctorat de Spécialité N° 2079, Toulouse (1977).
- [12] LESAIN, O., TOBAZEON, R., Conf. Record 1986, I.E.E.E. Int. Symp. Electrical Ins. (Washington, D.C., June 1986), p. 94-98.
- [13] BÖTTCHER, E. H., SCHMIDT, W. F., *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 1353.
- [14] ARII, K., SCHMIDT, W. F., *I.E.E.E. Trans.* **EI-19** (1984) 16.
- [15] FELICI, N. J., *Inst. Phys. Conf. Ser.* **48** (1979) 181.
- [16] BEROUAL, A., TOBAZEON, R., *I.E.E.E. Trans.* **EI-21** (1986) 613.
- [17] LACROIX, J. C., ATTEN, P., HOPFINGER, E. J., *J. Fluid Mech.* **69** (1975) 539.
- [18] AMIN, M. R., *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 627.
- [19] SCHMIDT, W. F., *Can. J. Chem.* **55** (1977) 2197.
- [20] HALPERN, B. et GOMER, R., ont également établi une expression du courant à l'aide d'un modèle de bandes d'énergie mais il est évident qu'il ne peut pas s'appliquer au cas des hydrocarbures liquides.