



HAL
open science

Modélisation de la cinétique chimique dans les plasmas inductifs - Application aux procédés

David Pelletier

► **To cite this version:**

David Pelletier. Modélisation de la cinétique chimique dans les plasmas inductifs - Application aux procédés. Electromagnétisme. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2006. Français. NNT: . tel-01331569

HAL Id: tel-01331569

<https://hal.science/tel-01331569>

Submitted on 17 Jun 2016

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.

THESE EN COTUTELLE INTERNATIONALE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INP Grenoble

et

de l'Université de Sherbrooke

Spécialité : Mécanique des Fluides et Transferts

préparée au laboratoire *Élaborations par Procédés Magnétiques*
dans le cadre de l'École Doctorale *Mécanique et Énergétique*
et le **Centre de Recherche en Technologies des Plasmas**

présentée et soutenue publiquement

par

David Pelletier

le 08 septembre 2006

**Modélisation de la cinétique chimique dans les
plasmas inductifs – Application aux procédés**

Directeur et co-directeurs de thèse

C. TRASSY, P. PROULX et Y. DELANNOY

JURY

M. AUROUSSEAU	Professeur à l'INPG	Président
A. VARDELLE	Professeur à l'université de Limoges	Rapporteur
M.I. BOULOS	Professeur à l'université de Sherbrooke	Rapporteur
C. TRASSY	Directeur de recherche à EPM	Directeur de thèse
P. PROULX	Professeur à l'université de Sherbrooke	Co-directeur de thèse
Y. DELANNOY	Maître de conférences à l'INPG	Co-directeur de thèse

À mon père, Bernard
À ma mère, Marthe
À mon frère, François

”Le non équilibre est la voie la plus extraordinaire que la nature ait inventée pour coordonner les phénomènes, pour rendre les phénomènes complexes possibles.”

Jean Rostand

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre d'une cotutelle internationale entre le laboratoire d'**Élaboration par Procédés Magnétiques** (EPM) à Grenoble (France) et le Centre de Recherche en Technologies des Plasmas (CRTP) à Sherbrooke (Québec, Canada). Cela a été pour moi une aventure extrêmement enrichissante à tous points de vue.

Je tiens d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mes directeur et co-directeurs de thèse. D'abord, à **Christian Trassy**, que je remercie pour m'avoir donné l'occasion de réaliser ma thèse à EPM et surtout d'avoir accepté d'encadrer mes recherches expérimentales. Son soutien et ses conseils m'ont permis de mener à bien ce travail. J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à **Yves Delannoy** pour m'avoir confié ce sujet de recherche et m'avoir donné l'opportunité d'établir cette cotutelle. J'ai pu bénéficier de ses grandes compétences et de son expérience dans la modélisation numérique. J'espère ne pas avoir trop abusé de son temps précieux; sa patience, sa persévérance et surtout son humanité ne sont pas étranger au fait que ce travail ait pu être mené à terme. Enfin, je remercie **Pierre Proulx** de m'avoir accueilli au cœur d'Opus, au CRTP. J'ai pu profiter de son expérience dans le domaine du plasma et du génie chimique. Merci de m'avoir donné la possibilité de venir à Sherbrooke.

Mes remerciements s'adressent à tous les membres de mon jury, et plus particulièrement à **A. Vardelle** et à **M.I. Boulos** qui ont accepté de juger mon travail et d'être rapporteurs de ce mémoire. Ils me font l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier les autres membres de l'équipe plasma, **J. Degoulange**, **J.G. Lacombe** et **J. Kraiem**, pour la bonne ambiance de travail. Un merci tout particulier à **M. Elmorsli** avec qui j'ai traqué le bug et eût des discussions constructives, à **N. Mendoza** et **S. Xue** pour leur gentillesse. Merci à l'ensemble des chercheurs, des doctorants et des post-doctorants de chacun des laboratoires. Je rends hommage à cet environnement exceptionnel qu'est EPM ainsi qu'à tous ceux qui suivent pour la bonne ambiance, et les coups de mains occasionnels, toujours biens venus : **Pierre-Eric**, **Cyrille**, **Mickaël**, **Bachir**, **Kader**, **Alina**, **Laetitia**, **Benoît** et bien sûr **Monsieur Boom**, toujours près à donner sa vie pour que la science avance. Mon cher **Erwann**, merci de m'avoir supporté. Merci aussi à toute l'équipe d'**Opus** et à **Hanna et Matej**, **Manu**, **Delphine** et **Yann**, à **Heïdi**, et **Tom** pour la bonne ambiance dans le département, et vive les soupers internationaux.

Mes remerciements vont également aux autres membres des laboratoires : le personnel technique (**C. Garnier**, **D. Bon**, **G. Vian**, **P. Petitpas** à EPM), et les administratifs (**A. Tupin**, **P. Esteoule** à EPM, et **A. Paradis**, **F. Auclair**, **S. Lebrun**, **L. Chapdelaine** à Sherbrooke) que l'on oublie trop souvent et sans qui la vie serait beaucoup plus compliquée.

Ce travail a été soutenu financièrement par la **région Rhône-Alpes** et la **fondation Jacques Cartier**. Merci pour cette aide à la mobilité internationale. Je tiens également à remercier **A.B. Murphy** qui m'a très gentiment fourni une partie de ses bases de données numériques.

Je remercie de tout mon cœur **mes parents et mon frère** pour leur soutien durant ces années d'études. Enfin, j'adresse un merci tout spécial à **Christine**, qui a su m'écouter et me soutenir dans les moments les plus difficiles et qui a rendu ces trois années des plus agréables. C'est maintenant à mon tour de te soutenir.

Table des matières

Liste des symboles	xxi
1 Introduction	1
2 Énergie solaire et cellule photovoltaïque	5
2.1 Le rayonnement solaire	5
2.2 L'effet photovoltaïque	6
2.3 Les filières technologiques existantes	7
2.3.1 Le silicium cristallin (c-Si)	8
2.3.2 Le silicium amorphe (a-Si)	8
2.3.3 Les cellules en couches minces	9
2.3.4 Les cellules organiques et plastiques	9
2.4 Le procédé de fabrication d'un module photovoltaïque	10
2.4.1 Fabrication du silicium métallurgique (MG-Si)	10
2.4.2 Fabrication du silicium métallurgique amélioré (UMG-Si)	12
2.4.3 L'atelier wafers	13
2.4.4 L'atelier cellules	13
2.4.5 L'atelier modules	13
3 Problématique du matériau	17
3.1 Le problème des ressources	17
3.1.1 Le projet européen ReSiCLe	18
3.1.2 Le projet Photosil	20
3.2 Présentation du procédé de purification de silicium par plasma	20
3.2.1 Une bref histoire de la génération de plasma inductif	20

TABLE DES MATIÈRES

3.2.2	Inductively Coupled Plasma (ICP) : Principe de base	21
3.2.3	Le procédé de purification de silicium par plasma	22
3.2.3.1	Historique	23
3.2.3.2	Description du procédé EPM	23
3.3	Intégration de la thèse dans les projets de purification	26
3.3.1	État de l'art	27
3.3.2	Les objectifs de la thèse	28
3.3.3	Choix de l'outil numérique	29
4	Expérience de caractérisation de la torche d'analyse ICP	31
4.1	Spectrométrie d'émission atomique de plasma	31
4.1.1	Source d'excitation : les avantages du plasma	31
4.1.2	Théorie : les transitions atomiques	32
4.1.3	Différence entre spectres continus et spectres de raies	33
4.1.4	Ionisation	34
4.1.5	Équilibre Thermodynamique Complet (ETC)	35
4.1.6	Concept d'Équilibre Thermodynamique Local (ETL)	36
4.2	Spectroscopie instrumentale	37
4.2.1	Mesures de température	37
4.2.1.1	Gradient de température	37
4.2.1.2	Température d'excitation	38
4.2.2	Mesures des densités des espèces	40
4.2.2.1	Méthode de calcul des densités des états excités	40
4.2.2.2	Méthode de calcul des densités totales	41
4.2.3	Méthode de reconstruction du coefficient d'émission radial : inversion d'Abel	42
4.3	Le dispositif expérimental	43
4.3.1	Le générateur haute fréquence	43
4.3.2	La torche à plasma	45
4.3.3	Le nébuliseur	45
4.3.3.1	Étape 1 : nébulisation ultrasonique	46
4.3.3.2	Étape 2 : dessolvation et condensation	46

TABLE DES MATIÈRES

4.3.4	Le dispositif spectroscopique	48
4.3.4.1	La chaîne de mesure du rayonnement	48
4.3.4.2	Le dispositif de détection du rayonnement	49
4.4	Méthodologie et conditions opératoires	53
4.4.1	Paramètres géométriques et conditions opératoires	53
4.4.2	Méthodologies utilisées pour l'étude des paramètres physiques	56
4.4.2.1	Sélection des raies spectrales des espèces atomiques	56
4.4.2.2	Étalonnage des différents canaux optiques	59
4.4.3	Méthodologie expérimentale	61
4.4.4	Étude de la propagation des erreurs	61
4.4.4.1	Incertitude liée au bruit des données expérimentales	61
4.4.4.2	Incertitude liée à l'inversion d'Abel	63
4.5	Résultats expérimentaux et discussion	65
4.5.1	Acquisition des mesures et reconstruction des émissivités	65
4.5.2	Distributions radiales des populations atomiques des états excités	66
4.5.3	Température d'excitation du fer	69
4.5.4	Distributions radiales des densités atomiques	71
4.5.4.1	À propos de l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local	71
4.5.4.2	Distributions radiales de la fraction molaire atomique de l'oxygène	73
5	Modèle physique - Description et équations	77
5.1	Modèle hydrodynamique et thermique	77
5.1.1	Les équations hydrodynamiques	78
5.1.1.1	Les équations de conservation	78
5.1.1.2	Simplification de l'équation d'énergie	79
5.2	Modèle électromagnétique	80
5.2.1	Les équations de Maxwell	80
5.2.1.1	Loi d'Ohm	81
5.2.1.2	Le régime limite des basses fréquences	81
5.2.2	Le module Induc2D	82
5.3	Modèle de la turbulence	83

TABLE DES MATIÈRES

5.3.1	Turbulence et plasma ICP	83
5.3.2	Quelques mots sur la turbulence	84
5.3.3	Le modèle RNG k-epsilon	85
5.3.3.1	Le modèle pariétal à deux couches	86
5.4	Modèle de la cinétique chimique	86
5.4.1	L'état de non équilibre	87
5.4.2	Le modèle cinétique	87
5.4.2.1	Le mécanisme réactionnel	88
5.4.2.2	Taux net massique de production des espèces R_i	90
5.4.2.3	Réactions à trois corps	91
5.4.3	Méthode de résolution numérique	91
5.5	Le modèle radiatif	93
5.5.1	La difficulté de modéliser le rayonnement	93
5.5.2	Pertes radiatives – Cas optiquement fin	94
6	Propriétés thermodynamiques et propriétés de transport des gaz à haute température	95
6.1	Avant-propos	95
6.2	Les propriétés thermodynamiques des espèces et les lois de mélange	97
6.2.1	Degrés internes de liberté	97
6.2.2	Définition des lois de mélange	98
6.2.2.1	Densité	99
6.2.2.2	Chaleur spécifique	99
6.2.2.3	Enthalpie et entropie	99
6.2.3	Validation des propriétés thermodynamiques	100
6.2.3.1	Propriétés thermodynamiques du plasma d'argon	100
6.2.3.2	Propriétés thermodynamiques du plasma d'oxygène	103
6.3	Les propriétés de transport	103
6.3.1	Préliminaires	105
6.3.1.1	Méthode de Chapman-Enskog	105
6.3.1.2	Lois de mélange : approximation des formules de Hirschfelder	105
6.3.2	Résultats pour l'air et des mélanges argon-oxygène	106

TABLE DES MATIÈRES

6.3.2.1	Propriétés de transport des lourds	107
6.3.2.2	Propriétés de transport des électrons	109
6.3.2.3	Incertitudes sur les propriétés de transport du mélange argon-oxygène	111
6.4	Conclusion	113
7	Résultats numériques - Discussion et validation du modèle	115
7.1	Géométrie et maillage	115
7.1.1	La torche d'analyse ICP	115
7.1.2	Cas du procédé de purification	116
7.1.2.1	La cage froide et l'inducteur	117
7.1.2.2	La surface du silicium	118
7.1.2.3	Géométrie retenue et maillage	118
7.2	Conditions aux limites	118
7.2.1	Conditions aux limites du champ électromagnétique	118
7.2.2	Conditions aux limites hydrodynamiques et thermique	119
7.2.2.1	Axe de symétrie	119
7.2.2.2	Entrées de torche	119
7.2.2.3	Sortie de torche	120
7.2.2.4	Parois, tubes de quartz/alumine, interface plasma/silicium	120
7.3	Étude numérique de la torche d'analyse ICP	121
7.3.1	Description basique d'une torche ICP à pression atmosphérique	121
7.3.1.1	Mode de fonctionnement de type vortex	121
7.3.1.2	Mode de fonctionnement de type annulaire	123
7.3.2	Description cinétique d'une torche ICP d'argon à pression atmosphérique	123
7.3.2.1	Cas référence : cinétique gelée	123
7.3.2.2	Modèle cinétique complet	125
7.3.3	Comparaison à l'expérience de caractérisation : ICP argon-oxygène	129
7.3.3.1	Remarques préliminaires	129
7.3.3.2	Comparaison du modèle aux données expérimentales	131
7.3.4	Conclusion	133
7.4	Étude numérique de la torche plasma du procédé de purification	134

TABLE DES MATIÈRES

7.4.1	Descriptions préliminaires de la torche procédé	134
7.4.2	Du non équilibre chimique et de la réactivité du plasma	136
7.4.3	Étude de l'effet du choix du mécanisme réactionnel pour la description du plasma Ar-O ₂	138
7.4.4	Étude de l'effet de la géométrie d'injection de l'oxygène	141
7.4.5	Couches limites à l'interface plasma – silicium	145
7.4.5.1	Couches limites thermique et hydrodynamique	146
7.4.5.2	Couches limites de diffusion	148
7.5	Conclusion	148
8	Expériences de caractérisation de la torche procédé	151
8.1	Taux global de réaction et surface active du plasma	152
8.1.1	Objectifs expérimentaux	152
8.1.2	Thermique de la charge	152
8.1.2.1	Dispositif et protocole expérimentaux	152
8.1.2.2	Résultats et analyses	154
8.1.2.3	Aspect énergétique et rendement de puissance	155
8.1.3	Étude qualitative paramétrique plasma Ar-O ₂ /graphite	157
8.1.3.1	Dispositif expérimental	158
8.1.3.2	Le choix des différents paramètres opératoires	159
8.1.3.3	Définition du point central de fonctionnement et plan expéri- mental	160
8.1.3.4	Premiers résultats qualitatifs et analyses	161
8.1.3.5	Quelques mots sur la complexité de l'oxydation du graphite .	167
8.1.3.6	Conclusion sur l'étude paramétrique	170
8.1.4	Expérience de calibration	170
8.1.5	Géométrie d'injection de l'oxygène dans le plasma et surface active . .	174
8.1.5.1	Principes de l'étude de la surface réactive du plasma	174
8.1.5.2	Profils d'attaque et discussion	174
8.1.6	Conclusion et perspective	177
	Conclusions	179
A	Éléments fondamentaux de spectroscopie atomique	183

TABLE DES MATIÈRES

A.1	Formation d'une raie	183
A.2	Émission, absorption et fluorescence	184
A.2.1	Spectroscopie d'émission atomique	184
A.2.2	Spectroscopie d'absorption atomique	185
A.2.3	Spectroscopie de fluorescence atomique	186
B	Traitement des données	187
B.1	La transformée d'Abel	187
B.2	Les algorithmes de résolution de l'inversion d'Abel	188
B.3	Symétrisation et troncature des données	190
B.4	Méthode d'interpolation des données	191
B.5	Méthode de lissage des données	192
B.6	Estimations de l'incertitude	193
C	Méthode des volumes finis et schémas numériques	197
C.1	La méthode des volumes finis	197
C.2	Schémas numériques et couplage pression-vitesse	198
C.2.1	Discrétisation des termes de flux	198
C.2.1.1	Flux de diffusion et calcul du gradient	198
C.2.1.2	Flux de convection	200
C.2.2	Couplage pression-vitesse	201
C.2.3	Discrétisation de l'équation électromagnétique	202
C.2.4	Sous relaxation des variables	202
C.3	Algorithme de résolution	202
C.3.1	Avant-propos	202
C.3.2	Algorithme de résolution	203
D	Théorie des propriétés de transport des gaz dilués - Équations fondamentales	205
D.1	Quelques mots sur les propriétés de transport	205
D.2	Les intégrales de collision	205
D.3	Expressions des propriétés de transport	207
D.3.1	Calcul de la viscosité	207

TABLE DES MATIÈRES

D.3.2	Calcul de la conductivité thermique	208
D.3.2.1	Conductivité thermique de translation des lourds	209
D.3.2.2	Conductivité thermique de translation des électrons	210
D.3.2.3	Conductivité thermique interne	210
D.3.2.4	Conductivité thermique réactive	211
D.3.3	Calcul de la conductivité électrique	211
D.3.4	Calcul du coefficient de diffusion	212
E	Thermodynamique statistique des gaz à haute température - Équations fondamentales	215
E.1	Notions de thermodynamiques statistique	215
E.1.1	Fonctions de partition	216
E.1.1.1	Énergie translationnelle et fonction de partition de translation	216
E.1.1.2	Énergie rotationnelle et fonction de partition de rotation . .	217
E.1.1.3	Énergie vibrationnelle et fonction de partition de vibration .	218
E.1.1.4	Énergie électronique et fonction de partition électronique . .	218
E.2	Propriétés thermodynamiques des espèces seules	218
E.2.1	Énergie interne et enthalpie	219
E.2.2	Entropie	219
E.2.3	Énergie de Gibbs et de Helmholtz	220
E.2.4	Pression	220
E.2.5	Formules pratiques pour des modes énergétiques indépendants	220
E.2.5.1	Pression	220
E.2.5.2	Enthalpie	221
E.2.5.3	Chaleurs spécifiques à pression constante	221
F	Intégrales de collision - Base de données	223
F.1	Interractions de type neutre–neutre et neutre–chargé	223
F.2	Interractions de type chargé–chargé	224
	Bibliographie	246

Table des figures

1.1	Étapes limitantes du procédé de purification de silicium métallurgique	2
1.2	Étapes limitantes : apparition d'une couche de silice entre le plasma et le silicium	3
2.1	Part des différentes filières photovoltaïques en 2003	7
2.2	Four de production de silicium métallurgique	10
2.3	Production de silicium métallurgique amélioré	12
2.4	Silicium brut (a), four de fusion (b), lingot de silicium (c)	13
2.5	Vue schématique d'un four de croissance par la méthode de cristallisation Polix.	14
2.6	Blocs de silicium (a), scie à fils (b), wafer (c)	14
2.7	Wafer traité (a), cellule photovoltaïque (b), module photovoltaïque (c)	15
3.1	Pertes de la filière silicium cristallin lors de la fabrication des wafers	19
3.2	Schéma de principe d'une torche ICP	22
3.3	Dispositif expérimental de purification par plasma	24
3.4	Dôme de silicium fondu balayé par le plasma	25
3.5	Vue supérieure du creuset après solidification du silicium	26
3.6	Concentration des espèces réactives à la surface d'un bain de silicium soumis à un jet de plasma d'argon chargé en oxygène et hydrogène	27
4.1	Exemple typique d'un diagramme de Boltzmann du fer	40
4.2	Paramètres de la transformée d'Abel sur une tranche de plasma	42
4.3	Photographie du dispositif expérimental construit autour d'un spectrophotomètre Spectro Analytical Instrument.	44
4.4	Schéma de principe d'un générateur Colpitts	44
4.5	Injection des gaz dans la torche à plasma	46
4.6	Photos et schéma de principe du système de nébulisation	47

TABLE DES FIGURES

4.7	Schéma de principe d'un nébuliseur ultrasonique	48
4.8	Schéma du dispositif spectroscopique utilisé	49
4.9	Schéma du monochromateur Spectro Analytical Instrument	50
4.10	Schéma du dispositif optique existant	51
4.11	Schéma de principe du dispositif optique de détection du rayonnement du plasma	52
4.12	Ligne, cône et cylindre d'ouverture de la fibre optique	53
4.13	Les principaux paramètres géométriques de la torche	54
4.14	Irradiance spectrale à 0.50 m de la lampe Oriel	60
4.15	Courbe de calibration des intensités absolues obtenue pour notre système de mesure	61
4.16	Organigramme simplifié des différentes étapes nécessaires à l'obtention des profils de température et de densité des espèces	62
4.17	Évolution du rapport signal/bruit pour la raie d'argon Ar I 420.067 nm	63
4.18	Distribution radiale de l'erreur relative de l'émissivité	64
4.19	Profils longitudinaux bruts de mesure de quelques unes des raies d'argon, d'oxygène et de fer dans les cas 2 (a) et 4 (b)	65
4.20	Mise en évidence de l'asymétrie de certains profils longitudinaux pour la raie d'argon Ar420.067 nm	66
4.21	Distributions radiales des densités des états excités des raies d'argon et d'oxy- gène dans les cas 2 (a) et 4 (b)	67
4.22	Distributions radiales des densités des états excités des raies de fer dans les cas 2 (a) et 4 (b)	68
4.23	Exemple typique des graphes de Boltzmann tracés pour les cas 1, 2 et 3 au centre du plasma	69
4.24	Distributions radiales de température obtenues pour les quatre cas étudiés . .	70
4.25	Distributions radiales des incertitudes sur les températures des cas 2 et 4 . .	71
4.26	Diagramme d'énergie simplifié de l'atome d'argon	72
4.27	Distributions radiales des fractions molaires d'oxygène atomique pour les trois cas étudiés	74
4.28	Distributions radiales de l'incertitude sur les fractions molaires d'oxygène ato- mique pour les trois cas étudiés	75
6.1	Chaleur spécifique non dimensionnelle des espèces composant le plasma d'ar- gon à 1 atm	101
6.2	Densité du plasma d'argon à 3 espèces à 1 atm	101

TABLE DES FIGURES

6.3	Enthalpie non dimensionnelle du plasma d'argon à 3 espèces à 1 atm	102
6.4	Enthalpie non dimensionnelle d'un plasma d'argon à 3 espèces à 1 atm. en état de non équilibre chimique	102
6.5	Chaleur spécifique non dimensionnelle des 5 espèces composant le plasma d'oxygène à 1 atm	103
6.6	Densité du plasma d'oxygène à 5 espèces à 1 atm	104
6.7	Enthalpie non dimensionnelle du plasma d'oxygène à 5 espèces à 1 atm	104
6.8	Viscosité de l'air à l'ETL à 1 atm	107
6.9	Viscosité de l'argon, de l'oxygène et du mélange argon-oxygène à 50 % molaire à l'ETL à 1 atm	108
6.10	Composantes de la conductivité thermique de l'air à 1 atm	109
6.11	Composantes internes de la conductivité thermique de l'air à 1 atm	110
6.12	Conductivités thermiques des mélanges non réactifs d'argon-oxygène à différentes compositions molaires	110
6.13	Conductivité électrique de l'air à 1 atm. pour différents ordres de l'approximation	111
6.14	Conductivités électriques des mélanges d'argon-oxygène à différentes compositions molaires	112
6.15	Erreurs relatives de nos propriétés de transport avec celles de Murphy dans le cas du plasma d'oxygène à 1 atm	112
7.1	Géométrie et maillage typique utilisé pour la simulation de la torche d'analyse ICP	116
7.2	Schéma simplifié du poste plasma du procédé de purification de silicium	117
7.3	Géométrie et maillage utilisés pour la simulation du procédé de purification	119
7.4	Cartes typiques de température (a), des lignes de courant (b), du champ de vitesse (c), des lignes de champ magnétique à $t \equiv 0$ (d) et des lignes de champ magnétique à $t \equiv -T/4$ (e) calculées pour un plasma d'argon pur	122
7.5	Mode de fonctionnement annulaire. Isothermes du plasma d'argon	123
7.6	Calculs monofluide T&TWinner (gauche) et cinétique gelée (droite) d'un plasma d'argon pur. Comparaison des cartes de température (a) et des vitesses (b)	124
7.7	Calculs à l'équilibre (gauche) et cinétique (droite) d'un plasma d'argon pur. Comparaison des cartes de température (a), du degré d'ionisation (b), et des lignes de courant (c)	126
7.8	Profils radiaux de température au milieu de l'inducteur. Mise en évidence d'un plus fort gradient thermique dans le cas de l'équilibre chimique	128

TABLE DES FIGURES

7.9	Profil axial du degré d'ionisation tracé le long de l'axe de symétrie. Comparaison entre le cas à l'équilibre chimique et le cas hors équilibre chimique	128
7.10	Calculs cinétiques et comparaison des cas argon pur (droite) et mélange argon-oxygène (gauche). Débit d'oxygène dans l'injecteur 0.5 l.min^{-1} . Cartes de température (a), de conductivité électrique (b) et du degré d'ionisation α (c) . .	130
7.11	Distribution des densités électroniques dans l'ICP déterminée par la méthode de l'élargissement de Stark sur Ar I sans écoulement de gaz aérosol. Puissance RF : (i) 1.25 kW, (ii) 1.75 kW, densité électronique en 10^{15} cm^{-3}	131
7.12	Schéma de la torche ICP représentant les plans de coupe à 5, 10 et 15 mm au-delà de l'inducteur	131
7.13	Comparaison des profils radiaux expérimentaux et numériques de la température à 5, 10 et 15 mm au dessus de la bobine. Calculs cinétique plasma argon-oxygène	132
7.14	Comparaison des profils radiaux expérimentaux et numériques du ratio de la densité d'oxygène atomique avec la densité d'argon à 5, 10 et 15 mm au dessus de la bobine. Calculs cinétique plasma argon-oxygène	133
7.15	Calculs monofluide (gauche) et cinétique (droite) d'un plasma d'argon pur. Comparaison des cartes de température (a), du champ de vitesse (b), de conductivité électrique (c) et du degré d'ionisation (d)	135
7.16	Profils des concentrations molaires électroniques le long de l'axe de symétrie, de la sortie de l'injecteur à l'interface plasma-silicium. Comparaison des cas cinétique gelée et non équilibre cinétique pour la même température NEC . .	137
7.17	Profils radiaux de concentrations molaires des espèces majoritaires à l'interface plasma-silicium. Débit d'oxygène dans l'injecteur : 0.15 l.min^{-1}	137
7.18	Comparaisons des cartes de fraction molaire de l'oxygène atomique (a) et (b), de l'ion oxygène atomique (c) et (d) et de l'ion oxygène moléculaire (e) et (f), en fonction des différents mécanismes réactionnels MR1, MR2 et MR3 du plasma $Ar - O_2$	140
7.19	Comparaison des cartes de températures suivant la géométrie d'injection de l'oxygène qui est injecté dans injecteur + auxiliaire + plasmagène, dans auxiliaire seul, dans injecteur seul ou dans plasmagène seul	142
7.20	Profils radiaux de température calculés à $50 \mu\text{m}$ au dessus de l'interface plasma-silicium pour les différentes géométries d'injection de l'oxygène	143
7.21	Comparaison des cartes de fraction molaire d'oxygène atomique suivant la géométrie d'injection de l'oxygène qui est injecté dans injecteur + auxiliaire + plasmagène, dans auxiliaire seul, dans injecteur seul ou dans plasmagène seul	144

TABLE DES FIGURES

7.22	Comparaison des cartes de fraction molaire de l'ion oxygène atomique suivant la géométrie d'injection de l'oxygène qui est injecté dans injecteur + auxiliaire + plasmagène, dans auxiliaire seul, dans injecteur seul ou dans plasmagène seul	144
7.23	Profils radiaux de concentration d'oxygène atomique calculés à l'interface plasma-silicium pour différentes géométries d'injection de l'oxygène dans la torche	145
7.24	Couches limites thermique δ_{therm} (a) et hydrodynamique δ_{hydro} (b) pour différentes positions radiales	146
7.25	Positions radiales correspondant aux lieux des tracés des profils des couches limites	147
7.26	Évolution de la hauteur maximale de la couche limite thermique en fonction de la distance à l'axe	147
7.27	Couches limites de diffusion δ_{diff} de l'oxygène atomique (a) et de l'oxygène moléculaire (b) pour différentes positions radiales	148
8.1	Schéma de montage du graphite dans le creuset froid et points de visée pour la mesure de température	153
8.2	Profils de température de la charge en fonction de la puissance totale délivrée par le générateur	154
8.3	Schéma électrique et principaux paramètres caractérisant le générateur induction	155
8.4	Correspondance entre la puissance totale délivrée par le générateur P_{gen} et la puissance réelle reçue par la charge graphite P_{graph} en fonction de la température	157
8.5	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'attaque du graphite par un plasma argon-oxygène	158
8.6	Résultats bruts des mesures de carbone et d'oxygène en fonction des conditions opératoires	162
8.7	Résultats bruts des mesures de carbone et de température en fonction des conditions opératoires	163
8.8	Évolution du ratio C/O en fonction des différents cas test. Mise en évidence du fait que ce ratio n'est pas seulement fonction de la température	164
8.9	Évolution du ratio C/O et de l'intensité d'oxygène atomique mesurée en fonction du débit d'injection d'oxygène moléculaire	166
8.10	Mise en évidence de la plus grande réactivité de l'oxygène atomique par rapport à l'oxygène moléculaire	167
8.11	Schéma général de dégradation du graphite en présence d'un gaz corrosif . . .	169
8.12	Étalonnage par bilan massique. Intensités d'oxygène et de carbone au point central de fonctionnement	171

TABLE DES FIGURES

8.13	Taux de volatilisation de carbone et intensités moyennes de carbone en fonction du débit d'oxygène dans l'injecteur	172
8.14	Courbe d'étalonnage. Évolution des intensités de carbone et d'oxygène atomiques en fonction de la fraction massique de carbone dans le mélange. (1) $Q_{O_2} = 0.57$ l/min. (2) $Q_{O_2} = 1.00$ l/min	173
8.15	Profils d'attaque du graphite pour différentes conditions d'injection et de débit de l'oxygène	176
8.16	Taux de volatilisation de carbone en fonction de la géométrie d'injection et du débit d'oxygène	177
A.1	Représentation schématique des transitions atomiques entre les niveaux électroniques	185
B.1	Paramètres de la transformée d'Abel sur une tranche de plasma	188
B.2	Organigramme détaillé de l'étape <i>traitement des données</i>	189
B.3	Algorithme de recherche de la position de l'axe de symétrie du plasma dans les données	191
B.4	Effets de l'interpolation sur l'inversion d'Abel	192
B.5	Sensibilité de la déviation moyenne σ au niveau de bruit pour différentes valeurs du paramètre de lissage FWHM	194
B.6	Distribution radiale de l'erreur relative de l'émissivité pour divers niveaux de bruit	195
C.1	Exemple d'un volume de contrôle. c_0 et c_1 sont les centres des cellules et A le vecteur surface	199
C.2	Procédure de résolution appliquée par le solveur ségréatif de FLUENT	204

Liste des tableaux

3.1	Le projet européen ReSiCle	19
4.1	Les différents types d'ionisation dans les plasmas inductifs	35
4.2	Limites inférieure et supérieure des canaux optiques du monochromateur	51
4.3	Conditions opératoires de la mesure	55
4.4	Récapitulatif des données spectrales des raies atomiques utilisées	58
4.5	Données spectrales des raies utilisées	59
4.6	Nomenclatures et rappels des conditions opératoires	65
5.1	Mécanisme réactionnel du modèle argon-oxygène	89
7.1	Description des mécanismes réactionnels utilisés dans le modèle $Ar - O_2$	138
8.1	Caractéristiques électriques du circuit RLC équivalent de notre dispositif	156
8.2	Valeurs numériques des paramètres électriques du circuit RLC équivalent à différentes puissances de travail	156
8.3	Points de fonctionnement et conditions opératoires associées	160
8.4	Journal du plan d'expérience	161
8.5	Différences des caractéristiques physiques et géométriques des deux types de graphite utilisés	175
8.6	Résumé et désignation des différents cas tests	175
F.1	Intégrales de collision $\Omega^{*(1,1)}$ – neutre-neutre	225
F.2	Intégrales de collision $\Omega^{*(2,2)}$ – neutre-neutre	225
F.3	Intégrales de collision $\Omega^{*(1,2)}$ – neutre-neutre	226
F.4	Intégrales de collision $\Omega^{*(1,3)}$ – neutre-neutre	226
F.5	Intégrales de collision $\Omega^{*(1,1)}$ – neutre-ion	227

LISTE DES TABLEAUX

F.6	Intégrales de collision $\Omega^{*(2,2)}$ – neutre-ion	227
F.7	Intégrales de collision $\Omega^{*(1,2)}$ – neutre-ion	228
F.8	Intégrales de collision $\Omega^{*(1,3)}$ – neutre-ion	228
F.9	Intégrales de collision – chargé-chargé	229
F.10	Intégrales de collision – électron-neutre	230
F.11	Intégrales de collision – électron-neutre (suite)	231

Liste des symboles

Constantes physiques

c	vitesse de la lumière	$299792458 \text{ m.s}^{-1}$
ϵ_0	permittivité du vide	$8.854187817 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
h_p	constante de Plank	$6.6260693 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$
k_b	constante de Boltzman	$1.3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
m_e	masse de l'électron	$9.1093826e \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
N_a	nombre d'Avogadro	$6.0221415 \cdot 10^{23} \text{ part.mol}^{-1}$
π	constante trigonométrique	3.141592654
p_0	pression de référence	$1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
e	charge électrique élémentaire	$1.60217653 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
\mathcal{R}	constante des gaz parfaits	$8.314472 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
σ	constante de Stefan-Boltzman	$5.67051 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

Lettres romaines

\vec{A}	potentiel vecteur magnétique	T.m
a_i	dimensions caractéristiques du système (avec $i = 1, 2, 3$)	m
A	section	m^2
b	paramètre d'impact	m
B_{ij}	rapport d'intégrales de collision	$-$
B_e	constante de bande spectrale du niveau e	m^{-1}
\vec{B}	champ magnétique	T
C_i	concentration de l'espèce i	mol.m^{-3}
c_p	chaleur spécifique à pression constante par unité de masse	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
c_v	chaleur spécifique à volume constant par unité de masse	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
D_{ij}	coefficient de diffusion binaire de l'espèce i dans l'espèce j	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
ds	élément de longueur	m
D_{im}	coefficient de diffusion effectif de l'espèce i dans un mélange multicomposant	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_i^T	coefficient de diffusion thermique de l'espèce i	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
E	énergie interne	J
e	énergie interne par unité de masse	J.kg^{-1}

Liste des symboles

\vec{E}	champ électrique total	V.m ⁻¹
e	nombre quantique lélectronique	–
\hat{e}	énergie interne par unité de mole	J.mol ⁻¹
F	énergie libre de Helmholtz	J
f	fréquence	Hz
G	énergie libre de Gibbs	J
g	dégénérescence du niveau électronique	
g_{ij}	vitesse relative des particules i et j entrant en collision	m.s ⁻¹
H	enthalpie	J
h	enthalpie par unité de masse	J.kg ⁻¹
\hat{h}	enthalpie par unité de mole	J.mol ⁻¹
I	moment d'inertie	m ⁴
I_ν	intensité spectrale spécifique	W.m ² .sr ⁻¹ .Hz ⁻¹
\vec{J}_i	flux de diffusion de l'espèce i	kg.m ⁻² .s ⁻¹
\vec{J}	densité de courant électrique	A.m ⁻²
J	nombre quantique rotationnel	–
k	énergie cinétique turbulente	m ² .s ⁻²
K_c^r	constante d'équilibre de la réaction r	variant
k_r^f	constante de réaction directe de la réaction r	variant
k_r^b	constante de réaction inverse de la réaction r	variant
M_i	masse molaire de l'espèce i	kg.mol ⁻¹
m_i	masse de la particule i	kg
N	nombre de particules	–
n	densité de particules	part.m ⁻³
n_i	nombres quantiques translationnel (avec $i = 1, 2, 3$)	–
n_r	nombre des réactions chimiques définies dans le mélange	–
n_{sp}	nombre d'espèces dans le mélange	–
P	termes sources dans l'équation d'énergie	J.m ⁻³ .s ⁻¹
p	pression	Pa
Q	fonction de partition	–
q^{ij}	combinaisons d'intégrales de collision	m ⁻⁴
Q	débit volumique	m ³ .s ⁻¹
R	rayon	m
R	constante spécifique des gaz parfaits	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Re	nombre de Reynolds	–
R_ω	paramètre d'écran	–
R_m	nombre de Reynolds magnétique	–
R_i	taux net massique de production de l'espèce i	kg.m ⁻³ .s ⁻¹
S	entropie	J.K ⁻¹
s	entropie par unité de masse	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
\hat{s}	entropie par unité de mole	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
S_n	polynôme de Sonine d'ordre n	variant
T	température	K
t	temps	s
T^*	température non dimensionnelle	–

\vec{u}	vecteur vitesse	m.s^{-1}
\vec{v}	vecteur vitesse	m.s^{-1}
V	volume	m^3
v	nombre quantique vibrationnel	–
x_i	fraction molaire de l'espèce i	–
y_i	fraction massique de l'espèce i	–

Lettres grecques

α	degré d'ionisation	–
Δ_{ij}	paramètre collisionnel	m.s
ϵ	taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente	$\text{m}^2.\text{s}^{-3}$
E	énergie sensible d'un niveau électronique	J
ϵ_ν	coefficient d'émissivité par unité de volume	$\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}.\text{Hz}^{-1}$
η	efficacité	–
η	viscosité dynamique	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
κ_ν	coefficient d'absorption linéaire	m^{-1}
λ	conductivité thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ	longueur d'onde	m
λ_D	longueur de Debye	m
$\hat{\mu}_i$	potentiel chimique de l'espèce i par unité de mole	J.mol^{-1}
$\hat{\mu}_i^0$	partie dépendante de la température du potentiel chimique de l'espèce i par unité de mole	J.mol^{-1}
μ	masse réduite	kg
ν	fréquence	Hz
ν_i^r	coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction r	–
Ω_{ij}	intégrale de collision	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
Ω_{ij}^*	intégrale de collision réduite	m^2
ω_e	nombre d'onde vibrationnel du niveau e	m^{-1}
ρ	densité	kg.m^{-3}
σ	conductivité électrique	S.m^{-1}
σ	nombre de symétrie	–
θ	température caractéristique	K
χ	angle de déviation après collision	rad

Exposants

b	lié au sens inverse d'une réaction chimique
f	lié au sens direct d'une réaction chimique
r	lié à une réaction chimique
$^\circ$	référence

Indices inférieurs

<i>elec</i>	lié au mode d'énergie électronique
<i>rot</i>	lié au mode d'énergie rotationnel
<i>reac</i>	réactive
<i>trans</i>	lié au mode d'énergie translationnel
<i>vib</i>	lié au mode d'énergie vibrationnel
ν	exprimé par unité de fréquence

Acronymes

ARTIST	Advanced Refinement Techniques for the Securing of Silicon Feedstock
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CFD	Computational Fluid Dynamics
CRTP	Centre de Recherche en Technologies des Plasmas
EPM	Élaboration par Procédés Magnétiques
EC	Équilibre Chimique
ET	Équilibre Thermique
ETL	Équilibre Thermodynamique Local
HF	Haute Fréquence
ICP	Inductively Coupled Plasma
JANAF	Joint Army, Navy, Air Force
MHD	Magnéto-Hydro-Dynamique
MUSCL	Monotone Upstream-centered Schemes for Conservation Laws
MF	Moyenne Fréquence
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NEC	Non Équilibre Chimique
NEDO	New Energy and Industrial Technology Organisation
ReSiCle	Recycling of Silicon Rejects from PV Production Cycle
SIMPLER	Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equation Revised

Chapitre 1

Introduction

Dans les années 1960, la torche plasma à couplage inductif était au centre des tous premiers procédés plasma pour la fabrication de la silice optique et dans le domaine de l'analyse spectrochimique. De nos jours, que ce soit pour le traitement de matériaux, le traitement de déchets, le dépôt par jet plasma, ou encore la synthèse de poudres nanométriques, les plasmas inductifs sont de plus en plus présents dans le monde industriel. Les domaines du traitement et de la synthèse de poudres, dans lesquels un grand nombre d'études ont été menées afin d'étudier et d'optimiser les procédés, restent des exemples exceptionnels de l'élaboration d'outils de modélisation spécifiques, utilisés au développement du procédé lui-même. L'étude des procédés basés sur des réacteurs hétérogènes avec une phase plasma passe par la compréhension des processus physiques et chimiques qui interviennent à l'interface plasma/liquide ou plasma/solide.

Pour d'autres procédés tels que la purification de silicium, les outils actuels ne permettent pas de comprendre la spécificité du plasma et ne permettent également pas l'optimisation du procédé de purification. Dans cette application, qui est au centre de cette thèse (*cf.* § 3.2), les polluants initialement contenus dans le bain de silicium doivent traverser plusieurs milieux pour être évacués (fig. 1.1) :

- (i) le transport des impuretés à travers le bain de silicium vers la surface libre. Problématique liée au transfert de masse dans la sous-couche visqueuse,
- (ii) l'apport de gaz réactifs vers la surface libre par le flux gazeux du plasma. Problématique liée à la cinétique chimique au sein du plasma (dissociation, ionisation, recombinaison, ...) et au transport des radicaux libres dans la couche limite de diffusion,
- (iii) les réactions chimiques à la surface libre entre l'impureté et les espèces réactives du plasma pour produire un composé volatil. Problématique liée à la cinétique de surface,
- (iv) le transport des produits des réactions de purification depuis la surface libre par le flux gazeux du plasma. Problématique de nouveau liée au transport des produits de réactions dans la couche limite de diffusion.

La cinétique de surface et le taux de transfert de masse de l'impureté dans le bain liquide sont très probablement les meilleurs candidats à l'optimisation du procédé. Des études numériques ont déjà montré que le transfert de masse du bain de silicium vers la surface

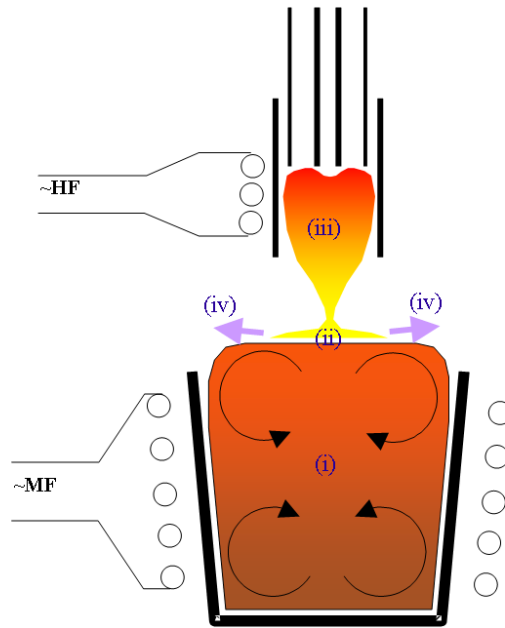


Fig. 1.1 – Étapes limitantes possibles du procédé de purification de silicium métallurgique.

libre (i) n'est pas le phénomène limitant [Alemany *et al.*, 2000; Delannoy *et al.*, 2002a] du procédé. Le brassage, assuré par les forces électromagnétiques, permet d'homogénéiser le bain liquide assez rapidement¹.

En ce qui concerne la cinétique de surface, les choses sont beaucoup plus complexes. Cette cinétique est en effet contrôlée par l'apport de gaz réactifs frais mais aussi par l'évacuation des produits de la réaction. En remarquant que le gaz plasmagène est animé de vitesses de l'ordre de 10 à 40 m.s^{-1} au sein du plasma, on pourrait supposer que les phénomènes de transport dans le plasma, (iii) et (iv), ne sont pas le phénomène limitant. Il n'en est rien puisque la cinétique de surface est très probablement contrôlée par la diffusion des réactants et des produits dans la couche limite gazeuse entre le silicium et le plasma. Par ailleurs, si la concentration locale d'oxygène est trop élevée, une couche de silice apparaît sur le silicium stoppant ainsi tout le processus de purification (fig. 1.2).

De nombreuses incertitudes subsistent donc et l'étude des étapes (ii), (iii) et (iv) doit être approfondie. Il est apparu indispensable de développer un outil numérique qui permette d'analyser les effets liés à la cinétique chimique. Notre travail s'inscrit dans cette perspective puisque nous proposons ici d'étudier l'apport de gaz réactifs vers la surface libre par le flux gazeux du plasma en considérant l'aspect cinétique. Ce travail ne traite pas de la cinétique de surface mais permet de préparer de telles études. Au cours de ce travail, la spécificité

¹ À titre indicatif, le temps caractéristique d'homogénéisation du bain est de l'ordre de la dizaine de minutes. À comparer au temps caractéristique de purification qui, lui, est plutôt de l'ordre de l'heure.

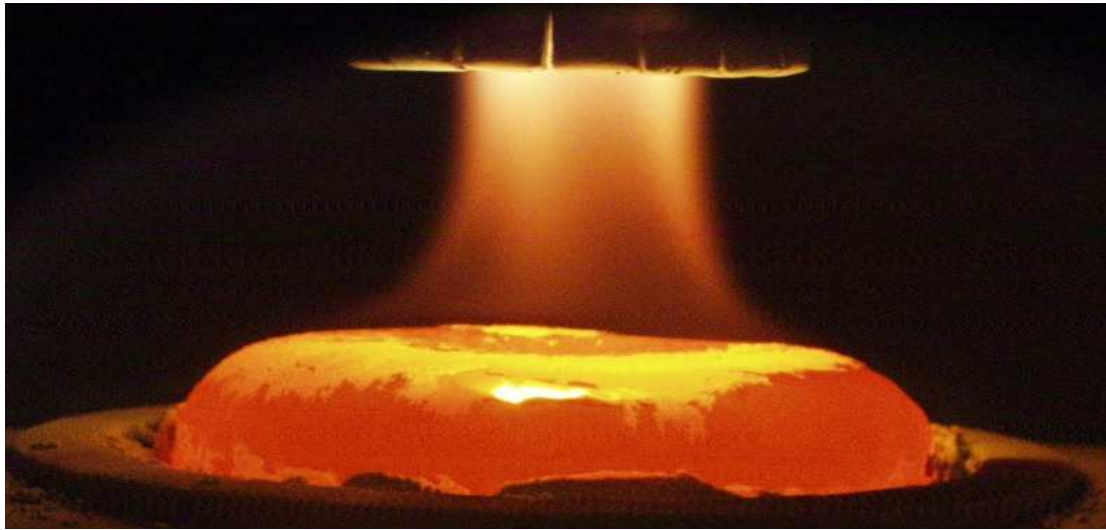


Fig. 1.2 – *Étapes limitantes : apparition d'une couche de silice entre le plasma et le silicium.*

qu'apporte le plasma dans le procédé de purification, a pu être mise en évidence. Pour ce faire, il a fallu combiner méthodes numériques et expérimentales. L'utilisation de cet outil numérique a déjà permis d'aborder la phase de compréhension et d'optimisation du procédé. Les méthodes expérimentales et numériques développées au cours de ce travail peuvent bien sûr être appliquées à d'autres procédés plasma : synthèse ou traitement de gaz ou de poudres, traitement de surface, ...

Ainsi, après avoir présenté dans le premier chapitre le contexte dans lequel s'inscrivent nos travaux de recherche, le deuxième chapitre pose la problématique du matériau qui est celle du silicium photovoltaïque. Le procédé de purification du silicium métallurgique par plasma sera présenté et les objectifs de la thèse, énoncés. Le troisième chapitre est entièrement dédié à l'expérience fine de spectroscopie qui a permis d'obtenir des profils radiaux de température et de concentrations relatives d'espèces atomiques dans une torche d'analyse ICP². L'objectif est ici, d'établir un jeu de données expérimental, permettant une première validation du modèle.

Dans le quatrième chapitre, le modèle numérique sera détaillé par la présentation des équations hydrodynamiques, thermiques, électromagnétiques et cinétiques. Le cinquième chapitre présente les résultats numériques. On s'arrêtera en premier lieu sur le module de calcul des propriétés thermodynamiques et des propriétés de transport qui a été développé au cours de ce travail. Ensuite, les résultats du modèle numérique, appliqué à la géométrie simple de la torche d'analyse ICP dans un premier temps, seront détaillés et confrontés aux profils expérimentaux obtenus précédemment.

Le sixième chapitre présentera les résultats numériques du modèle, appliqué cette fois au procédé de purification de silicium. Une étude sur l'importance du choix du mécanisme réactionnel est faite, ainsi qu'une étude paramétrique de la géométrie d'injection de l'oxygène

² ICP : Inductively Coupled Plasma

Chapitre 1 : Introduction

dans la torche procédé. Des premiers éléments permettant de valider la cinétique sont établis en étudiant les phénomènes de diffusion dans la couche limite plasma-silicium. Enfin, et avant de donner les conclusions et perspectives propres à ce travail, le septième chapitre présentera la seconde expérience, basée sur le procédé de purification lui-même. Cette fois, la cinétique est étudiée, un plan expérimental a été appliqué et une méthode permettant d'établir le taux global de réaction a été mise au point.

Précisons finalement, que ce travail de thèse a été effectué dans le cadre d'une cotutelle internationale entre le laboratoire d'Élaboration par Procédés Magnétiques (EPM) à Grenoble (France) et le Centre de Recherche en Technologies des Plasmas (CRTP) à Sherbrooke (Québec, Canada).

Chapitre 2

Énergie solaire et cellule photovoltaïque

Le soleil est à la source de la vie sur notre planète Terre et, directement ou indirectement, il est aussi la source d'énergie de la plupart des énergies renouvelables. L'énergie solaire est une source d'énergie inépuisable et disponible partout sur Terre. Son rayonnement peut être transformé en énergie électrique grâce à l'effet photovoltaïque. Cette propriété, propre à certains matériaux dont les semi-conducteurs, a été découverte par Becquerel en 1839. Mais elle n'est réellement exploitée qu'au début des années cinquante avec la fabrication des premières cellules [Quaschnig, 2004] pour une utilisation dans le domaine spatial. Depuis, d'immenses progrès ont été accomplis avec la découverte de nouveaux matériaux, l'amélioration des rendements et la mise en place de nouvelles techniques d'élaboration.

Ce chapitre donne les bases nécessaires à la compréhension du fonctionnement de la cellule solaire. Il situe le rôle du silicium cristallin dans l'industrie photovoltaïque à travers tous les autres matériaux utilisés et les problèmes rencontrés.

2.1 Le rayonnement solaire

La source d'énergie utilisée, le soleil, rayonne comme un corps noir à une température de 5800 K environ [Quaschnig, 2003]. Ce rayonnement est caractérisé par un pic d'émission à une longueur d'onde de $0.5 \mu\text{m}$ pour une densité de puissance de l'ordre de $63.1 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$ [Quaschnig, 2003]. En tenant compte de la surface apparente du soleil et de son éloignement par rapport à la terre, on arrive à un éclairage moyen annuel, valeur connue sous le nom de constante solaire¹, estimée à $1.36 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. À la surface de la terre, cette irradiance est pondérée par divers facteurs tels que : l'atmosphère, la latitude du lieu d'observation, la saison, . . . Ces modifications sont dues à de multiples phénomènes d'absorption et de diffusion. La terre présente ainsi de grandes disparités dans la répartition de la puissance solaire [Ricaud, 1997] : les ensoleillements moyens sur l'année peuvent atteindre

¹ Densité de flux d'énergie incidente reçue par unité de temps pour un front de terre plan.

7 kWh.m⁻² par jour dans le nord de l’Australie, 3 à 4 kWh.m⁻² par jour en Europe du sud et 1 à 2 kWh.m⁻² par jour en Europe du nord. La France est soumise à une moyenne annuelle comprise entre 1.5 et 3 kWh.m⁻² par jour et les variations saisonnières peuvent atteindre 20 %.

L’exploitation de cette énergie peut se faire essentiellement de trois manières différentes [Jourde, 2006] :

- La thermique. L’énergie solaire est récupérable sous forme de chaleur par des capteurs plans à eau, ou parfois à air. On chauffe ainsi l’eau sanitaire, les maisons, les piscines, *etc.* Les rendements sont de l’ordre de 30 à 60 % et les températures atteignent 60 à 80 °C,
- La thermodynamique. Avec des capteurs plans perfectionnés, à absorbant sélectifs ou sous vide, des températures de 80 à 120 °C permettent d’alimenter des machines à absorption pour la climatisation ou même pour alimenter des turbines à vapeur,
- Le photovoltaïque. Le module photovoltaïque, quant à lui, convertit sur place et très simplement entre 3 % et 30 % de cette énergie en courant électrique continu. La ressource est abondante (5 % de la surface des déserts suffiraient pour alimenter la planète), mais la source d’énergie (le soleil) n’est pas toujours disponible (nuit, nuages), ce qui implique un stockage, maillon faible du système. Une solution sans stockage est le toit photovoltaïque, raccordé au réseau électrique. Le bâtiment est alimenté par le toit ou le réseau selon l’ensoleillement et vend son surplus d’énergie au réseau. Mais avant d’arriver au produit fini qu’est le module photovoltaïque, nous devons passer par bien des étapes . . .

2.2 L’effet photovoltaïque

L’effet photovoltaïque a été découvert par Antoine Becquerel en 1839, 57 ans avant que son petit-fils Henri ne découvre la radioactivité. Il découvrit que certains matériaux délivraient de l’électricité quand ils étaient exposés à la lumière. Albert Einstein expliqua le phénomène photoélectrique en 1912, mais il fallu attendre près de 40 ans pour voir sa mise en application pratique dans la réalisation d’une cellule solaire en silicium d’un rendement de 4.5 % [Chapin *et al.*, 1954].

L’effet photovoltaïque est obtenu par absorption des photons dans un matériau possédant au moins une transition possible entre deux niveaux d’énergie, ce qui est le cas pour les matériaux semi-conducteurs. Un photon d’énergie suffisante² peut induire le saut d’un électron depuis un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction. La bande de valence regroupe les niveaux d’énergie des électrons de liaison et la bande de conduction regroupe ceux des électrons libres : les deux bandes sont séparées par une bande interdite (gap). L’interaction photon-électron au sein du semi-conducteur se traduit donc par la génération d’une paire électron-trou, l’électron étant dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence.

Il s’agit maintenant de séparer ces deux types de porteurs pour éviter qu’ils ne se

² À 300 K, 1.12 eV pour le silicium cristallin ; 1.70 eV pour le silicium amorphe ; 1.43 eV pour l’arséniure de gallium.

recombinent entre eux. Une structure de type $p - n$ ³ permet de créer un champ électrique dans une partie du semi-conducteur, ce qui facilite la séparation des charges. La zone de type n comporte un excès d'électrons alors que la zone de type p contient un excès de trous. Une différence de potentiel s'établit alors aux bornes de la cellule photovoltaïque. Il ne reste maintenant plus qu'à collecter les porteurs dans un circuit électrique extérieur.

2.3 Les filières technologiques existantes

L'industrie photovoltaïque est concentrée à plus de 90 % sur l'utilisation du silicium comme matériau de base. Ce semi-conducteur présente en effet différents avantages : il est avec l'oxygène un des éléments les plus abondants sur la surface de la terre (27.7 % et 46.6 % pour l'oxygène), il est facilement extrait à partir de son oxyde naturel (SiO_2) qui a de très bonnes propriétés électroniques, il n'est pas toxique et peut être dopé facilement avec le bore ou le phosphore. Sa conductivité électrique augmente avec la température, mais également lorsqu'on introduit des éléments électriquement actifs tels que B , Al , Ga , In , Ti , P , As et Sb . Le silicium est imperméable aux rayons visibles et perméable aux rayons infra-rouges.

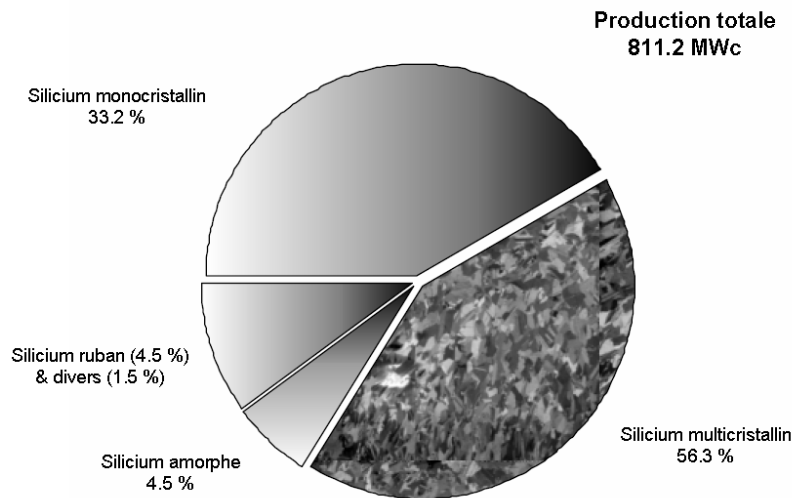


Fig. 2.1 – Part des différentes filières photovoltaïques basées sur le silicium dans la production industrielle en 2003, en terme de puissance électrique [Baromètre, Avril 2004].

Outres ces avantages, il bénéficie d'une implantation technologique importante et durable dans l'industrie de la microélectronique. Le silicium cristallin se partage à peu près à

³ Dans le cas du silicium, une zone p est obtenue par dopage au bore et une zone n par dopage au phosphore.

parts égales l'essentiel de la production photovoltaïque. La figure 2.1 représente la part des différentes filières du silicium dans le photovoltaïque en terme de Wc⁴ produits. Ces différentes filières dépendent non seulement du matériau utilisé mais également de la technologie cellule. Quatre technologies sont principalement utilisées ou font l'objet de recherches :

- le silicium cristallin,
- le silicium amorphe,
- les couches minces,
- les matériaux organiques.

2.3.1 Le silicium cristallin (c-Si)

Le silicium cristallin (c-Si) domine le marché à plus de 80 % et il n'est pas près d'être supplanté. Les performances des cellules dépendent de la taille et de la qualité cristallographique des grains. On distingue plusieurs types de matériaux de silicium :

- le silicium monocristallin (sc-Si),
- le silicium microcristallin (μ c-Si) dont la taille des grains est de l'ordre du micron,
- le silicium multicristallin (mc-Si) est obtenu par solidification directionnelle en creuset et sert à la fabrication de lingots, de plaquettes ou de cellules (taille de grain comprise entre 0,1 et 10 cm),
- le silicium polycristallin (pc-Si). La différence entre le silicium polycristallin et multicristallin réside dans la dimension des grains.

La taille des lingots et des cellules augmentent : les 10x10 cm initiaux passent à 15x15 cm, et bientôt à 20x20 cm. Les lingots de silicium, monocristallin ou multicristallin, sont sciés en tranche de 200 à 300 μ m, par des scies à fils coupant 2000 cellules à la fois en quelques heures. Les 1500 MWc produits en 2005 représentent approximativement 500000 systèmes d'une puissance moyenne de 3 kWc.

Le silicium cristallin en lingot est annoncé depuis 20 ans comme étant condamné à court terme, mais il se développe depuis bien plus vite que toute autre filière, malgré la pénurie de matière première, et dominera très certainement le marché encore pendant une à deux décennies.

2.3.2 Le silicium amorphe (a-Si)

Le silicium amorphe est un matériau qui possède une organisation atomique particulière. Chaque atome forme avec chacun de ses quatre voisins une liaison covalente, mais cet ordre n'existe qu'à courte distance. Au delà de 4 à 5 distances interatomiques les positions sont distribuées de façon aléatoires et une partie importante de liaisons covalentes sont coupées, ce qui donne naissance à des électrons appariés. Ce sont ces électrons qui conditionnent les propriétés du matériau. Pour améliorer les propriétés optiques et électroniques, on adjoint

⁴ Wc : Watt crête. Le watt crête est l'unité normalisée donnant la puissance nominale maximale d'une cellule ou d'un module, atteinte à la température de 25 °C sous un éclairement de 1 kW.m⁻², correspondant à l'ensoleillement reçu à midi sur une surface perpendiculaire au soleil.

des atomes d'hydrogène qui modifient alors la nature des liaisons et par conséquent la structure cristalline. Ce matériau occupe 12.9 % du marché des cellules et les modules solaires ont un rendement inférieur à 8 % [Protin et Astier, 2006]. Toutefois, les sociétés United Solar et IMT Neuchâtel ont réussi à obtenir des rendements stabilisés respectivement de 13 % et 10.7 % avec des cellules de type *a-Si/a-SiGe/a-SiGe*, et *a-Si/ μ c-Si* [Protin et Astier, 2006].

2.3.3 Les cellules en couches minces

Elles sont obtenues par des techniques de dépôt sur des substrats, et non par découpage de lingots. L'épaisseur de silicium est de quelques dizaines de microns au lieu de 200 à 300 μm pour les plaquettes (wafers) actuellement découpée dans les lingots. Cette réduction d'épaisseur améliore le rendement de la cellule. Divers substrats sont utilisés comme support de la couche. Il s'agit généralement de silicium de moins bonne qualité, de verres, de céramique ou de graphite. Des cellules solaires en couches minces ont déjà affichées un rendement de 21 % [Newman, 1996] dans des conditions idéales. Les couches minces ouvrent donc d'autres voies, sans que l'on sache laquelle dominera. Cette technologie est adaptée aux grosses productions, elle représente actuellement environ 0.3 % de la production photovoltaïque totale.

2.3.4 Les cellules organiques et plastiques

Les cellules organiques, encore au stade du laboratoire comprennent la voie des cellules *humides* dites de *Graetzel* et la voie des polymères organiques dites aussi cellules plastiques. Les progrès sur ces dernières sont rapides. Les cellules de Graetzel comportent des pigments chargés d'absorber l'énergie solaire en générant des charges (positives et négatives) et un matériau qui sert à les transporter jusqu'à des électrodes. Les rendements sont de l'ordre de 10 %, ce qui peut suffire à certains marchés. Leur avenir industriel n'est pas encore établi, mais ils ouvriraient la voie à des modules de très faible coût estimés à 0.6 €/W [Kuhn, 2006]. En revanche, la stabilité des performances du matériau constitue toujours un verrou technologique. Les cellules plastiques fonctionnent selon le même principe que les cellules de Graetzel mais le pigment utilisé est un dérivé du PPV⁵ et le matériau transporteur de charges est le plus souvent un fullerène modifié. La technologie actuelle pourrait notamment permettre d'envisager une production de cellules de grandes surfaces, en rouleau, par des méthodes de type jet d'encre ou sérigraphie.

Cette nouveauté, assez récente, montre la diversité des filières technologiques, et l'ouverture du débat scientifique. Une grande force du photovoltaïque est de reposer sur des technologies microélectroniques et couches minces, objets d'importants efforts pour d'autres applications. On est proche des limites technologiques pour certaines des énergies renouvelables comme les aérogénérateurs. Ce n'est pas du tout le cas pour le photovoltaïque.

⁵ Paraphénylène vinylène.

2.4 Le procédé de fabrication d'un module photovoltaïque

Avant de poursuivre, nous allons définir quelques termes et présenter succinctement le procédé de fabrication des modules photovoltaïques. Le produit fini, le module photovoltaïque, est obtenu après de nombreuses étapes réparties en trois ateliers : wafers, cellules et modules. Mais avant toute chose, la première étape reste celle de la fabrication du silicium métallurgique.

2.4.1 Fabrication du silicium métallurgique (MG-Si)

À partir de sa forme naturelle, le silicium doit être transformé afin d'avoir un taux d'impuretés qui se prête aux multiples applications. La première étape est la fabrication du silicium métallurgique qui s'obtient par carbothermie à partir de silice et de carbone. L'opération s'effectue dans des fours à arcs (fig. 2.2).

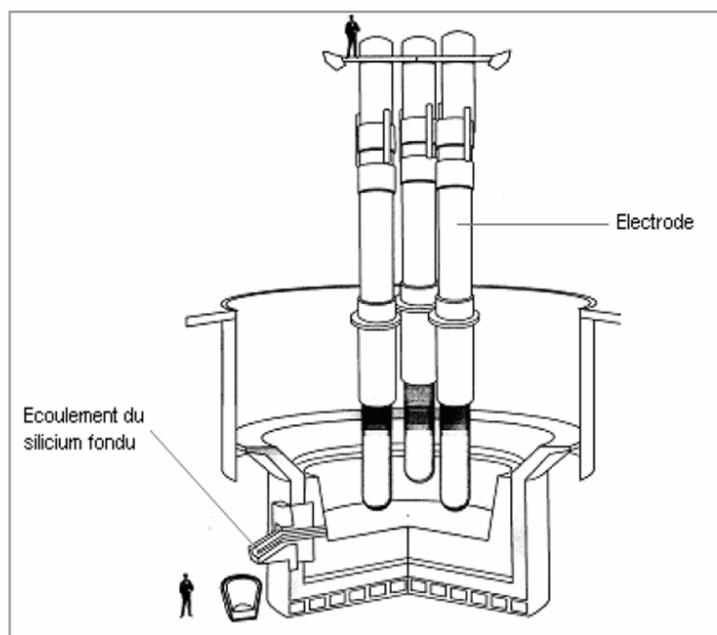
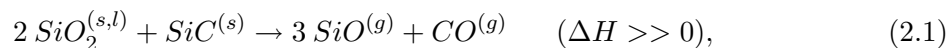
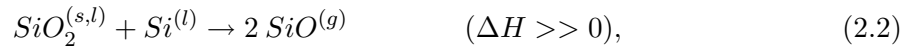


Fig. 2.2 – Four de production de silicium métallurgique [Anders et al., 1998].

L'intérieur du four peut être divisé en deux zones [Ceccaroli et Lohne, 2003]. Dans la partie basse (zone chaude), la température est voisine de 2000 °C. Principalement trois espèces chimiques coexistent : SiO_2 , SiC et C qui est instable. Le carbone est graduellement transformé en SiC en réagissant avec $SiO^{(g)}$ ou Si . La réaction entre SiO_2 et SiC a également lieu dans cette partie du four et le mécanisme réactionnel suivant résume les choses :

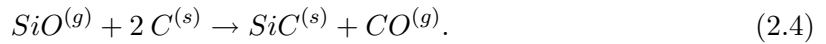


2.4 Le procédé de fabrication d'un module photovoltaïque



La fabrication de silicium, régie par la réaction chimique (éq. (2.3)), nécessite que la plus grande partie de $SiO^{(g)}$ qui se forme réagisse avec le $SiC^{(s)}$. Cette réaction est directement conditionnée par la quantité de $SiO^{(g)}$ qui se forme et par la façon dont il est canalisé à l'intérieur du four. La production de $SiO^{(g)}$ est endothermique.

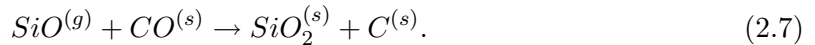
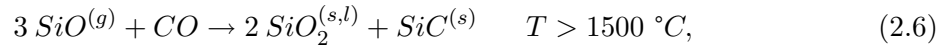
Tout les gaz formés remontent vers la partie haute de la charge (zone froide). Le carbone libre présent réagit également avec le $SiO^{(g)}$ suivant la réaction :



Cette réaction est lente et se produit aux alentours de 1500 °C. Lorsque le $SiO^{(g)}$ est en excès par rapport à la quantité de carbone libre, le gaz devient instable lors de la traversée de la partie froide du four et se condense aussitôt en donnant du SiO_2 et du $Si^{(l)}$:



Cette réaction est exothermique et l'énergie produite est transmise au reste de la charge. Des études thermodynamiques montrent également que les réactions suivantes se produisent :



Pour résumer, on retiendra que le SiO_2 et le $SiC^{(s)}$ réagissent dans la partie chaude du four et que la production de silicium n'a lieu que si la quantité de $SiO^{(g)}$ produite est suffisamment importante. Il est également nécessaire que la charge soit suffisamment poreuse pour que les gaz formés puissent circuler librement. La perméabilité de la charge est améliorée par ajout de copeaux de bois. Le volume de CO formé est très important, plus de 5000 m³/t de silicium, la formation de CO s'accompagne également de celle de SiO et donc par voie de conséquence d'une perte de silicium. La cuve du four est animée d'un lent mouvement de rotation qui permet de bien mélanger la charge. Le silicium liquide est recueilli à la base du four tandis que les autres éléments du mélange sont envoyés vers la surface.

Le silicium obtenu a une teneur de 98 à 99 % de silicium et coûte entre 0.8 et 1.5 €/kg. Il a donc une qualité métallurgique (MG-Si) et environ un million de tonnes par an sont mondialement produites. Ce silicium est principalement utilisé dans la fabrication d'alliages d'acier et de fer (ferro-silicium), dans la fabrication d'alliages d'autres métaux tels que l'aluminium, dans l'industrie chimique pour la fabrication des silicones et enfin comme matériau

de base dans l'industrie des semi-conducteurs. Pour cette dernière application, son degré de pureté n'est toutefois pas suffisant et le silicium métallurgique doit encore subir plusieurs transformations.

2.4.2 Fabrication du silicium métallurgique amélioré (UMG-Si)

Avant d'être utilisé dans le photovoltaïque, le silicium métallurgique (MG-Si) doit être transformé en silicium métallurgique amélioré (UMG-Si). La pureté du matériau obtenu est d'environ 99,8 % à comparé aux 98 % de l'état initial. Cette dernière transformation s'effectue par ségrégation chimique ou en utilisant un laitier (fig. 2.3). Elle a pour but de réduire certains éléments tels que le fer, l'aluminium ou le calcium présents en quantité importante dans le matériau métallurgique.

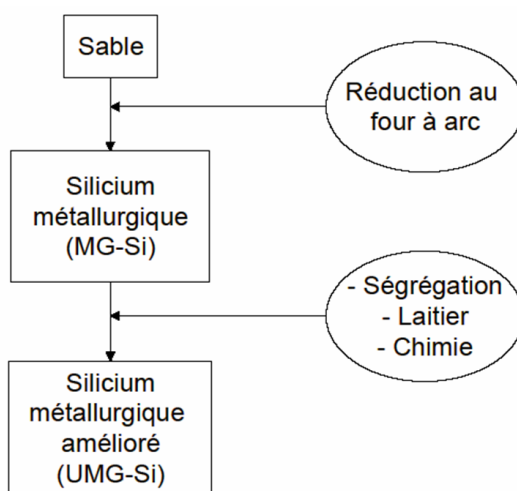


Fig. 2.3 – Production de silicium métallurgique amélioré.

Ces éléments peuvent former des alliages stables (ferro-silicium par exemple) qui sont plus difficiles à extraire par la suite et qui sont nuisibles aux propriétés photovoltaïques du matériau que l'on souhaite obtenir. La ségrégation n'élimine pas complètement ces polluants, leur concentration demeure supérieure à plusieurs dizaines de ppm. Elle est de plus inefficace sur certains éléments critiques tels que le bore et le phosphore.

Pour finaliser cette matière première, une autre étape de purification est alors nécessaire, c'est ici que le dispositif de purification développé à EPM entre en jeu (*cf.* § 3.2). Notre procédé de purification par plasma permet en effet de réduire le bore à un taux compatible à l'utilisation du matériau dans l'industrie photovoltaïque. On obtient alors un silicium de qualité solaire, que l'on nommera par SoG-Si dans la suite du document.

2.4.3 L'atelier wafers

Le silicium SoG-Si est maintenant placé dans un creuset puis porté à environ 1430 °C dans un four à fusion (fig. 2.4). Après cette phase, il est refroidi de manière contrôlée afin d'obtenir une structure colonnaire multicristalline à gros grains (~ 1 cm). Plusieurs procédés sont utilisés parmi lesquels les procédés Silso, Crystallox ou encore Polix (fig. 2.5). La durée des cycles d'élaboration limite énormément la productivité et compte tenu de l'importance des conditions de refroidissement, l'extrapolation à des tailles plus grandes est difficilement réalisable. Le rendement des cellules créées à base de ce matériau (de l'ordre de 15 %) est légèrement inférieur à celui des cellules à base de silicium monocristallin. Globalement ce matériau est de moins bonne qualité que le matériau monocristallin.

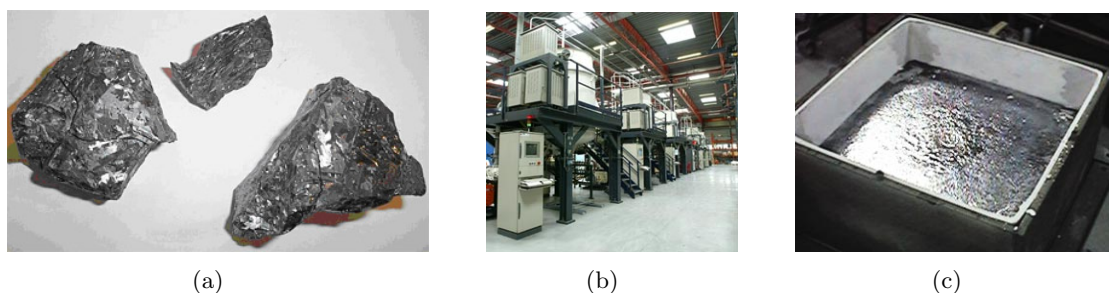


Fig. 2.4 – Silicium brut (a), four de fusion (b), lingot de silicium (c), [Photowatt, 2006].

Le lingot ainsi obtenu est découpé en briques puis en plaques (ou *wafers*) grâce à une scie à fils (fig. 2.6). Les fils servent de véhicule à un mélange abrasif déposé en continu, qui rode et découpe le silicium en plaques carrées d'une épaisseur d'environ 300 μm . Le wafer est alors prêt à être transformé en cellule.

2.4.4 L'atelier cellules

La jonction $p - n$ des plaques est réalisée en salle blanche dans un four de diffusion à 800 °C puis une couche antireflet est déposée. Les électrodes nécessaires à la collecte du courant sont déposées par sérigraphie sur les deux faces. Cuites et soudées, les cellules sont triées par classes de puissance.

2.4.5 L'atelier modules

Les cellules sont ensuite assemblées sous forme de guirlandes et connectées entre elles. Ces guirlandes sont déposées entre deux feuilles thermoformables, enserrées entre deux verres trempés, ou entre une plaque de verre et une feuille de Tedlar, le verre utilisé étant à haut coefficient de transmission. Les *laminés* ainsi formés sont encapsulés sous vide pour former le module photovoltaïque (fig. 2.7) qui est maintenant près à l'emploi.

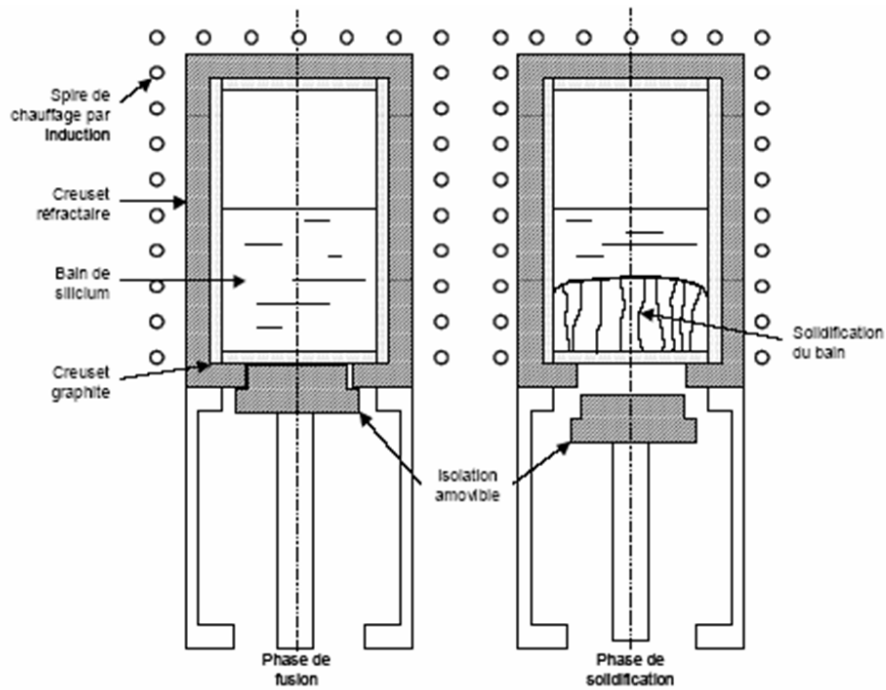


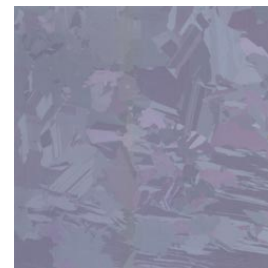
Fig. 2.5 – Vue schématique d'un four de croissance par la méthode de cristallisation Polix [Fourmond, 2002].



(a)



(b)



(c)

Fig. 2.6 – Blocs de silicium (a), scie à fils (b), wafer (c), [Photowatt, 2006].

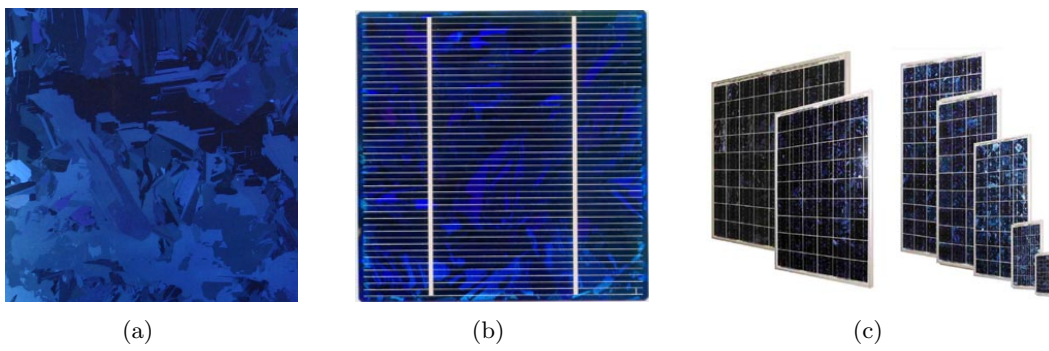


Fig. 2.7 – Wafer traité (a), cellule photovoltaïque (b), module photovoltaïque (c), [Photowatt, 2006].

Chapitre 3

Problématique du matériau

Le problème des sources d’approvisionnement en matériau pour l’industrie photovoltaïque est depuis quelques temps une véritable difficulté pour les différents acteurs de cette industrie. Ce problème est d’autant plus important que le marché des modules ne cesse de s’accroître et que l’offre n’arrive plus à satisfaire la demande. Cette situation est en grande partie due au fait qu’il n’existe pas de filière d’approvisionnement spécifique pour le silicium de qualité solaire.

3.1 Le problème des ressources

Le silicium de qualité solaire (SoG-Si) utilisé pour fabriquer les modules photovoltaïques provient essentiellement de l’industrie microélectronique. Il s’agit d’utiliser les rebuts issus des procédés de mise en forme du matériau utilisé en microélectronique et les divers rejets provenant de la fabrication de silicium polycristallin. Mais le très fort taux de croissance du marché photovoltaïque, estimé à 34 % par an pour la décennie 2000-2010, et la tendance à la minimisation des rejets font que les industries du photovoltaïque sont en pénurie de silicium SoG-Si.

La crise du marché microélectronique au début de la décennie a légèrement résolue cette problématique. En effet, dans les périodes de faible croissance, la plupart des fabricants ont utilisé leurs installations pour produire du silicium en restreignant les critères de qualité (concentration en impuretés) afin de le vendre à des coûts abordables à l’industrie photovoltaïque (25 à 30 €/kg). Actuellement, les photovoltaïciens achètent du silicium produit par la société Wacker, spécialement pour le photovoltaïque, en utilisant des procédés par voie gazeuse et donc coûteux. Mais aujourd’hui la demande est trop forte et le problème resurgit.

L’industrie photovoltaïque cherche déjà à développer des procédés qui utiliseront à terme deux à cinquante fois moins de matière mais ce ne sera pas suffisant. Actuellement, seuls quelques fabricants investissent dans la production de silicium solaire, citons par exemple la société ScanWafer en Norvège. L’un des défis de cette industrie est donc de mettre en place de nouvelles sources d’approvisionnements propres.

Plusieurs études sont réalisées à travers le monde pour atteindre cet objectif, c'est le cas par exemple du programme NEDO¹ au Japon ou du programme Joule III en Europe. C'est dans le cadre de ce dernier qu'a été mis en place le projet européen de recherche et développement ARTIST² [Einhaus *et al.*, 2000] sous la conduite de la société PhotoWatt International [Photowatt, 2006], en collaboration avec plusieurs industriels du photovoltaïque européen.

L'approche de base du projet ARTIST consistait en une étude de faisabilité sur une technique de raffinage de silicium métallurgique amélioré (UMG-Si) mais de mauvaise qualité d'un point de vue photovoltaïque (taux d'impuretés trop élevés). Le coût du matériau final ne devait pas excéder 20 €/kg, et ce matériau devait permettre de fabriquer des cellules solaires ayant un rendement compris entre 13 et 14 %. Le travail effectué au cours de ce projet a permis d'obtenir un matériau de silicium purifié avec un coût de traitement évalué à 21 €/kg, et de fabriquer des cellules solaires ayant un rendement de conversion photovoltaïque de 12.7 % dans des conditions optimales [Einhaus *et al.*, 2000; Delannoy *et al.*, 2002a].

Ce projet a été le premier projet de purification initié au laboratoire EPM. Il a permis de mettre en place les bases expérimentales, qui sont actuellement utilisées, moyennant quelques modifications, pour d'autres projets de purification de silicium comme le projet ReSiCLE.

3.1.1 Le projet européen ReSiCLE

Le projet ARTIST a également permis de chiffrer les pertes de silicium lors du processus de fabrication des wafers. Ces pertes sont importantes, elles sont résumées par la figure 3.1. On remarquera que 64 % des pertes proviennent des phases de sciage pour passer du lingot aux blocs puis des blocs aux wafers. L'opération de découpe s'effectue au moyen de scies à fils en utilisant des grains abrasifs de *SiC*. Le polyéthylène glycol (PEG) sert de liquide porteur pour l'abrasif et de liquide de refroidissement des scies. Les rejets issus de la coupe (*slurry*) comporte donc principalement des poudres de silicium, des particules de *SiC*, du fer provenant de l'usure des fils et du PEG. Ce fort pourcentage de perte s'explique simplement par le fait que les wafers sont des éléments de très faible épaisseur ($< 350 \mu\text{m}$) et que le rapport entre l'épaisseur des wafers et le diamètre des fils de la scie ne dépasse jamais deux.

Le recyclage des rejets de silicium s'inscrit dans le cadre d'un projet européen : le projet ReSiCLE. L'objectif est donc de mettre au point de nouveaux procédés d'extraction du silicium pour traiter les 34 % de sciures qui sortent de la chaîne de production des wafers. Le but est de récupérer plus de 70 % du silicium contenu dans ces rejets, le matériau obtenu doit répondre aux normes de l'industrie photovoltaïque et sera réinjecté dans la chaîne de fabrication des wafers. Ce projet est une contribution directe à la problématique de cette matière première qu'est le silicium cristallin. Le tableau 3.1 présente quelques caractéristiques principales du projet ReSiCLE dont les différents partenaires.

Durant le projet, des technologies innovatrices devront être développées pour séparer les poudres de silicium des boues de découpe (*slurry*) et des autres particules contenues dans

¹ NEDO : New Energy and Industrial Technology Organisation.

² ARTIST : Advanced Refinement Techniques for the Securing of Silicon Feedstock.

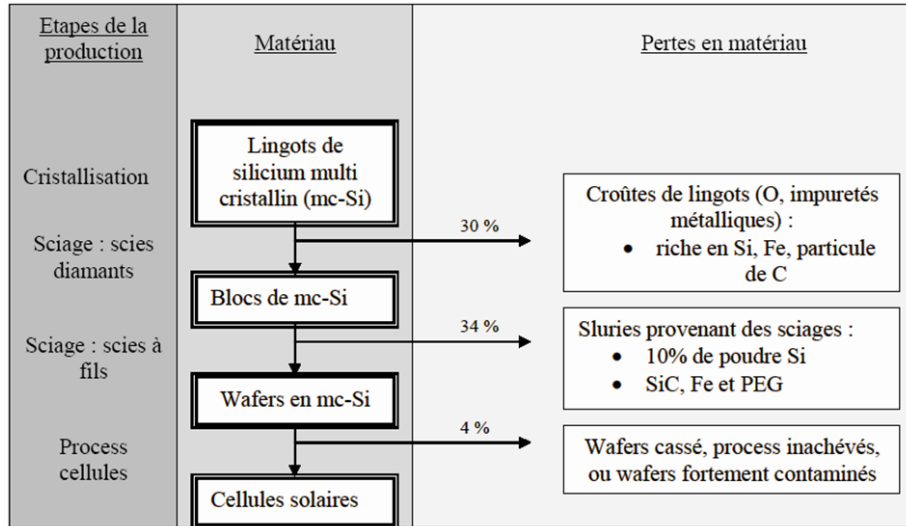


Fig. 3.1 – Pertes de la filière silicium cristallin lors de la fabrication des wafers. Batch initial de 15 tonnes, les 34 % correspondent à 5.1 tonnes [Ndzogha, 2005].

Tab. 3.1 – Le projet européen ReSiCle.

Titre : Recycling of Silicon Rejects from PV Production Cycle	
Référence européenne : NNE5-2001-00175	Acronyme : ReSiCle
Budget Total : 1.4 M \$US	Durée : 2002 - 2005
Coordinateur : Orgasynth (France)	
Contractants : Orgasynth (France), ScanWafer As (Norvège), CNRS - EPM (France), HCT Shaping System SA (Suisse), PhotoWatt International (France), Université de Chypre (Chypre), Fraunhofer ISE (Allemagne).	

les boues. Il faudra également conditionner par compactage les poudres de silicium récupérées et les purifier pour obtenir la matière première qui sera ensuite réinjectée dans le cycle de production du photovoltaïque. Les principaux objectifs de ReSiCle sont :

- La séparation du silicium de la boue en utilisant une combinaison de traitements mécaniques et chimiques, incluant la neutralisation des particules de fer, pour obtenir des poudres de silicium ne contenant que des impuretés non-métalliques comme l’oxygène ou le carbone dans des concentrations inférieures à 1 %,
- L’étude de la faisabilité des procédés de séparation amenant à la conception d’un prototype et à la démonstration préindustrielle d’un rendement de recyclage de 70 % pour un coût inférieur à 20 €/kg de silicium.

Un travail de thèse a été conduit au laboratoire EPM par Ndzogha [2005] dans laquelle il sera possible de trouver bien plus d’informations sur ce projet et sur les matériaux utilisés. Nous arrêterons là, notre description de la problématique du silicium cristallin.

3.1.2 Le projet Photosil

Une collaboration industrielle avec PEM-Invensil, fabricant de silicium basé à Chambéry, a aussi permis de 2002 à 2004 d’adapter le procédé de purification plasma au silicium métallurgique produit par PEM. Cette adaptation a soulevé quelques problèmes fondamentaux sur la chimie du silicium, pour lesquels une nouvelle thèse³ a démarré en 2004.

Le projet Photosil vise à démontrer l’intérêt économique d’une chaîne complète de production de silicium solaire, centrée sur le procédé de purification plasma, à l’aide d’un atelier pilote installé à l’INES (Chambéry, France) par un consortium CEA, PEM-Invensil, Apollon Solar.

3.2 Présentation du procédé de purification de silicium par plasma

Avant de présenter le procédé de purification proprement dit, nous aimerions faire une petite parenthèse historique concernant la torche à plasma inductif et donner quelques notions utiles sur la physique du plasma inductif.

3.2.1 Une bref histoire de la génération de plasma inductif

Une bonne vue d’ensemble concernant le développement de la torche à plasma inductif est donnée par Dresvin *et al.* [1977]. Des études plus ciblées ont été faites par Eckert [1974], Boulos [1985] et Reboux *et al.* [1987]. La découverte du plasma inductif à haute pression dans les années 1940 a été précédée par une longue période de recherche sur les décharges dans des conditions proche du vide. C’est en 1885 que Hittorf réussit à produire pour la première fois une décharge dans un gaz à faible pression lorsqu’un courant HF parcourt

³ Travail de thèse conduit à EPM par J. Degoullange.

3.2 Présentation du procédé de purification de silicium par plasma

l'inducteur entourant le tube de verre contenant le gaz. Ces études ont été poursuivies par Tesla, Thomson et bien d'autres grands spécialistes de l'électromagnétisme. C'est Thomson [1891], en 1891, qui a le premier décrit le mécanisme d'ignition et expliquer le rôle joué par le champ électrique longitudinal près de l'inducteur en produisant le premier électron libre.

Jusqu'à la seconde guerre mondiale, peu de progrès ont été fait dans le domaine. La puissance des générateurs haute fréquence (HF) existants était limitée à quelques dizaines de watts et ne pouvait donc donner naissance à aucune application utile. Une nouvelle ère de recherche s'est ouverte en 1941, à Léninegrad, lorsque Babat [1947] utilisa les puissants générateurs à tube pour créer une décharge inductive dans des tubes à quartz de diamètres 10-40 cm à des pressions allant jusqu'à 1 atm. Il montra qu'une décharge existant à faible pression pouvait être maintenue à de plus hautes pressions pouvant même aller vers des conditions atmosphériques.

La première *torche à plasma inductif* (ICP), dans laquelle la décharge est maintenue dans un tube ouvert où s'écoule un gaz, a été étudiée par Reed [1961] en 1961. Il a découvert que pour éviter que le plasma soit soufflé hors du tube de quartz, le gaz devait être injecté dans ce tube de manière hélicoïdale (swirl). De nos jours, le design original proposé par Reed des torches à plasma inductif est toujours utilisé. Seules quelques améliorations ont été faites dans les années 1970 afin de permettre le développement de procédés industriels qui demandent une plus grande puissance. Par exemple, l'introduction de torches à double flux a permis de repousser à de plus grandes puissances le problème de la résistance thermique du tube de quartz.

3.2.2 Inductively Coupled Plasma (ICP) : Principe de base

Le concept dissimulé derrière la génération de plasma par induction (fig. 3.2) est l'un des plus simples qui puisse exister : celui du transformateur. Une bobine entoure un tube de quartz dans lequel est injecté un gaz froid. Cette bobine, aussi appelée inducteur, est connectée à un générateur HF. Le passage d'une tension HF et d'un courant HF (quelques milliers de volts pour une fréquence allant de 400 kHz à quelques MHz) va induire un champ électromagnétique à l'intérieur même du tube en quartz. La nature alternative de l'induction crée des champs électriques circulaires, oscillants dans des plans perpendiculaires à l'axe du tube. Ces champs ont la capacité de déplacer les électrons libres présents dans le gaz créant ainsi des boucles de courant. Une fois que le gaz est assez chaud, il se dissocie et s'ionise pour former un plasma. Pour revenir au concept du transformateur, on peut dire que le bobinage primaire est représenté par l'inducteur et le bobinage secondaire par les boucles de courant induites dans le gaz.

Les premiers électrons libres sont généralement obtenus en réduisant la pression à quelques 0.1 mbar et en appliquant une tension à l'inducteur. Le champ électrique apparaissant entre les différentes spires du bobinage est assez fort pour ioniser localement le gaz dans le tube. Une fois les premiers électrons apparus, le gaz tout entier est rapidement chauffé par effet Joule. L'argon est souvent utilisé pour initier la décharge électrique car le temps de vie de ses électrons libres est bien supérieur à celui d'un plasma d'air par exemple. Le fonctionnement d'une telle torche peut être maintenu aussi longtemps que désiré si on fournit

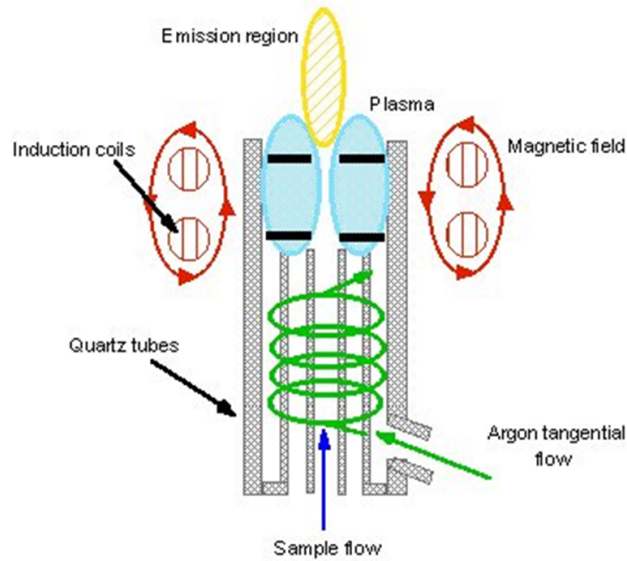


Fig. 3.2 – Schéma de principe d'une torche ICP.

une quantité suffisante d'énergie électrique, de gaz plasmagène et d'eau (pour refroidir les zones adéquates).

Le haut degré de pureté des torches à plasma inductif fait qu'elles sont la source de plasma préférée dans une large variété de domaines scientifiques et d'applications industrielles, telles que la déposition de couches métalliques, la synthèse de poudres nanométriques et la génération de matériaux à haut degré de pureté, pour les torches à pression atmosphériques (voir par exemple, Boulos *et al.* [1994]). Opérant à faible pression, les plasmas inductifs sont essentiellement utilisés pour la gravure de semi-conducteurs [Ventzek *et al.*, 1994; Jaeger *et al.*, 1995; Lymberopoulos et Economou, 1995].

3.2.3 Le procédé de purification de silicium par plasma

Une partie des impuretés présentes dans le silicium peut être retirée par des techniques métallurgiques classiques, comme la ségrégation. Cette méthode est particulièrement efficace avec les impuretés métalliques qui présentent un coefficient de ségrégation faible (par ex. $Fe : 6.10^{-6}$, $Cu : 8.10^{-4}$). En revanche les impuretés suivantes présentent des valeurs élevées et ne ségrègent pas ou très peu durant une solidification directionnelle : $C (5.10^{-2})$, $O (1,4)$, $P (0,35)$, $B (0,8)$, $Ca (5.10^{-2})$ [Morita et Miki, 2003]. Ces impuretés se trouvent dans le silicium de qualité métallurgique à des concentrations variant de la dizaine de $ppma^4$ à 0,1 %.

Le principe de la purification par plasma est de faire réagir des gaz (oxygène, hydrogène, ...) avec les impuretés contenues dans le silicium. L'utilisation du plasma permet de générer une grande quantité de radicaux libres et d'apporter un surplus d'énergie.

⁴ $ppma$: ppm atomique : pour le silicium, 1 $ppma$ correspondent à 5.10^{16} atomes. cm^{-3} .

3.2.3.1 Historique

La purification de silicium métallurgique à l'aide de plasma a été étudiée par plusieurs groupes de recherche. L'utilisation d'un plasma inductif d'argon auquel sont rajoutés des gaz réactifs tels que l'oxygène ou l'hydrogène, a été étudié à petite échelle⁵ par une équipe française de l'ENSCP [Slootman *et al.*, 1987; Erin *et al.*, 1995; Morvan *et al.*, 1998]. Plusieurs procédés ont été testés, le premier s'apparente à une méthode de fusion de zone. On vient fondre localement le silicium à traiter ce qui permet en outre d'extraire les impuretés volatiles par évaporation. Le second est, quant à lui, basé sur un procédé de purification en vol, les poudres à traiter tombant directement dans le jet de plasma. En l'état actuel des choses, ces procédés sont mal adaptés au milieu industriel.

Dans le cadre du projet NEDO, des groupes japonais (essentiellement Kawasaki) ont étudié l'élimination du bore dans le silicium et ont développé des techniques de purification combinant plasma, pour la volatilisation du bore, et canon d'électrons pour la volatilisation du phosphore [Ikeda et Maeda, 1992; Yuge *et al.*, 1994; Sakaguchi *et al.*, 1997; Yuge *et al.*, 2001]. Le procédé opère à pression atmosphérique, le gaz plasmagène utilisés est l'argon, et les gaz réactifs, l'hydrogène et la vapeur d'eau (mélange : 50 % H_2 et 4,3 % H_2O). Ces deux phases se déroulent successivement avec une étape de solidification directionnelle entre les deux pour extraire les impuretés métalliques. Le pilote est capable de traiter 100 à 300 kg de silicium en une seule fois, mais nulle indication de coût n'est mentionnée.

Un autre brevet japonais [Nakamura, 1998] utilise un plasma Ar/H_2O avec un (des) gaz réducteur(s) ajouté(s) parmi les suivants : H_2 , CO , C_nH_{2n+2} (avec $1 < n < 4$). Le gaz réactif est injecté dans le plasma mais aussi dans le silicium liquide, par une méthode de bullage direct. L'injection de H_2O est dans ce cas limitée à 10 % du total des gaz pour empêcher la formation d'une croûte de silice en surface du silicium. L'injection du gaz réducteur dans le fond du creuset ou directement en surface du matériau permet toutefois d'augmenter considérablement la quantité d' H_2O (jusqu'à 40 %) sans apparition de ce phénomène.

3.2.3.2 Description du procédé EPM

Pour tenir compte des limitations des études précédentes, un nouveau procédé a été développé à EPM avec l'idée nouvelle d'utiliser le brassage électromagnétique. Cette technologie devrait permettre de dépasser les problèmes liés à la diffusion des impuretés dans le bain de métal liquide qui limitent dramatiquement le transport des impuretés près de la surface libre. Présenté par la figure 3.3, le procédé mis en œuvre consiste donc à traiter le silicium liquide par un plasma d'argon dans lequel sont ajoutés différents gaz réactifs se combinant avec les impuretés pour créer des composés volatils.

Le plasma est de type inductif, généré dans une torche à cage froide par un champ haute fréquence (3 MHz, pour une puissance de l'ordre de 30 kW). La torche à plasma est constituée de trois tubes concentriques. Le tube axial, aussi appelé injecteur, est utilisé pour injecter les gaz réactifs dans le plasma. Les débits sont de 100 l.min^{-1} pour le gaz plasmagène, 6 l.min^{-1} dans le tube intermédiaire et 4 l.min^{-1} dans l'injecteur. La sortie de la torche à

⁵ Les batch sont inférieurs à 250 g.

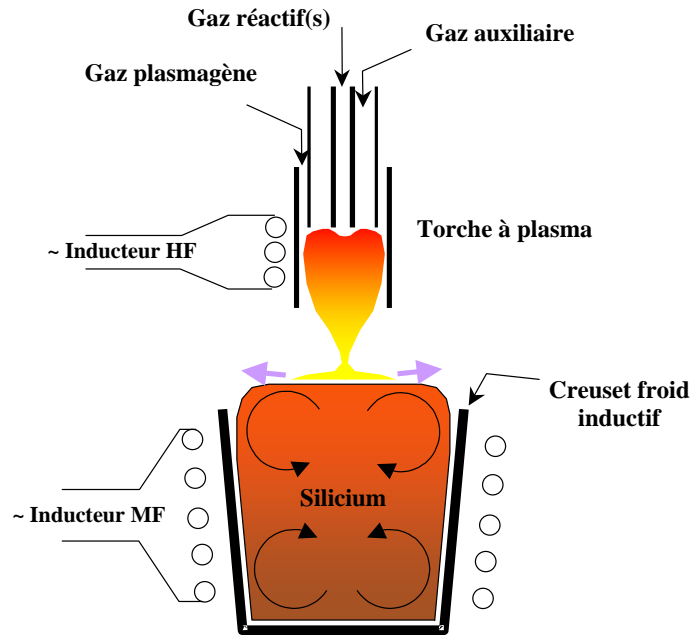


Fig. 3.3 – Dispositif expérimental de purification par plasma développé à EPM.

plasma est positionnée environ à 5 cm au-dessus de la surface du bain. La pression à l'intérieur de la chambre est stabilisée à une valeur proche de la pression atmosphérique ($1.1 \cdot 10^5$ Pa) au moyen d'une valve automatique. Le silicium est fondu par un champ électromagnétique dans un creuset refroidi par une circulation d'eau (creuset froid).

Lors de la phase de fonctionnement, le champ magnétique moyenne fréquence (environ 10 kHz) entretient la fusion du silicium par effet Joule, et maintient le matériau fondu quasiment sans contact avec les parois internes du creuset. Le bain de silicium liquide est seulement supporté par une sole de silice placée au fond du creuset. Le champ électromagnétique permet également un brassage du liquide, entraînant un renouvellement important de la surface en impuretés provenant du volume fondu (fig. 3.3). L'avantage du creuset froid est donc de limiter la pollution du silicium par les impuretés du creuset. En revanche, avec ce dispositif, environ 25 % de la puissance injectée dans le creuset est dissipée directement dans l'eau de refroidissement. Le plasma sert uniquement à la purification, il vient balayer la surface de la zone fondue (fig. 3.4). Les gaz réactifs (principalement hydrogène et oxygène) sont injectés dans le plasma, décomposés, et réagissent avec les impuretés du silicium, principalement *B*, *C*, *Al* et *Ca*, pour former des composés volatils. Le rapide renouvellement du gaz près de la couche limite à la surface du liquide assure une faible concentration d'impuretés dans le gaz et permettant ainsi d'accélérer les cinétiques de purification.

Notons que les dernières évolutions du dispositif de laboratoire ont conduit à l'emploi d'un chemisage interne du creuset avec de la silice. Il s'agit de silice provenant de creuset de solidification directionnelle (fig. 3.5). Ceci permet de limiter les pertes thermiques entre le silicium fondu et le creuset froid. La puissance nécessaire pour maintenir le silicium en fusion

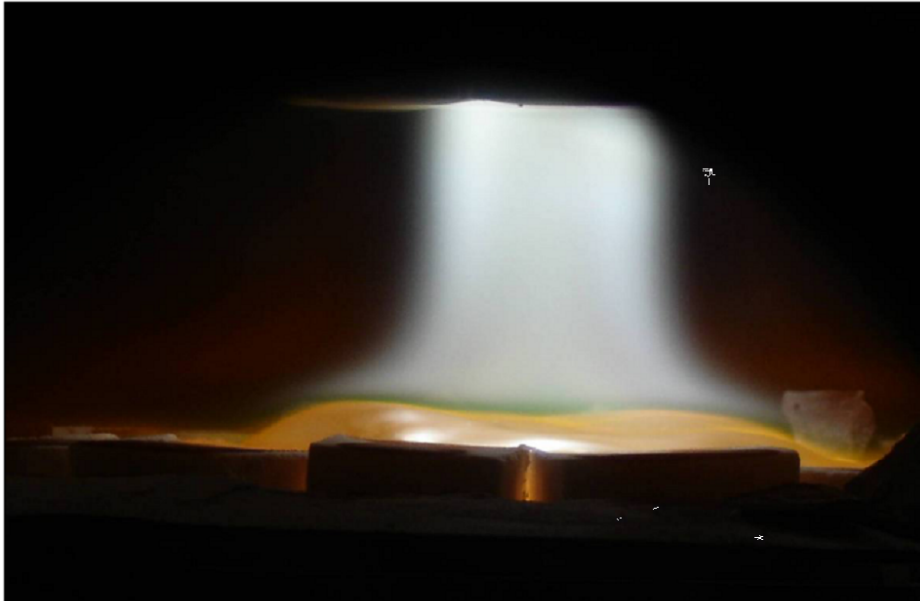


Fig. 3.4 – *Dôme de silicium fondu balayé par le plasma.*

chute de moitié, et il est alors possible d'augmenter de manière conséquente la surfusion du liquide.

L'expérimentation se déroule en quatre phases distinctes :

- La phase d'amorçage : le champ magnétique du creuset froid ne peut coupler en puissance directement sur le silicium solide, qui présente une résistivité trop élevée. Il faut donc amorcer la fusion en surface du creuset par le jet plasma,
- Une fois la zone liquide en surface suffisamment importante, le couplage inductif creuset/liquide commence, et la fusion se propage dans le volume du silicium. La fusion entraînant une perte de volume en raison de la faible compacité des morceaux remplissant le creuset, il est nécessaire de rajouter du silicium pendant cette phase. Ceci est réalisé en injectant du silicium sous forme de poudre au cœur du plasma,
- Quand tout le silicium est fondu, le traitement de purification proprement dit a lieu. Les gaz réactifs sont injectés dans le plasma. Pendant cette phase la décroissance du rapport bore/silicium est suivie en temps réel par analyse ICP-AES⁶ dans les gaz en sortie de l'enceinte,
- Après la phase de purification se tient une phase de refroidissement et de solidification dirigée. Il ne s'agit toutefois ici que d'obtenir un lingot cristallographiquement correct, permettant un démoulage aisé et sans casse. Le refroidissement doit se faire de manière contrôlée pour limiter les effets de la diminution de la densité du silicium entre la phase

⁶ Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy : spectroscopie d'émission atomique par plasma inductif.

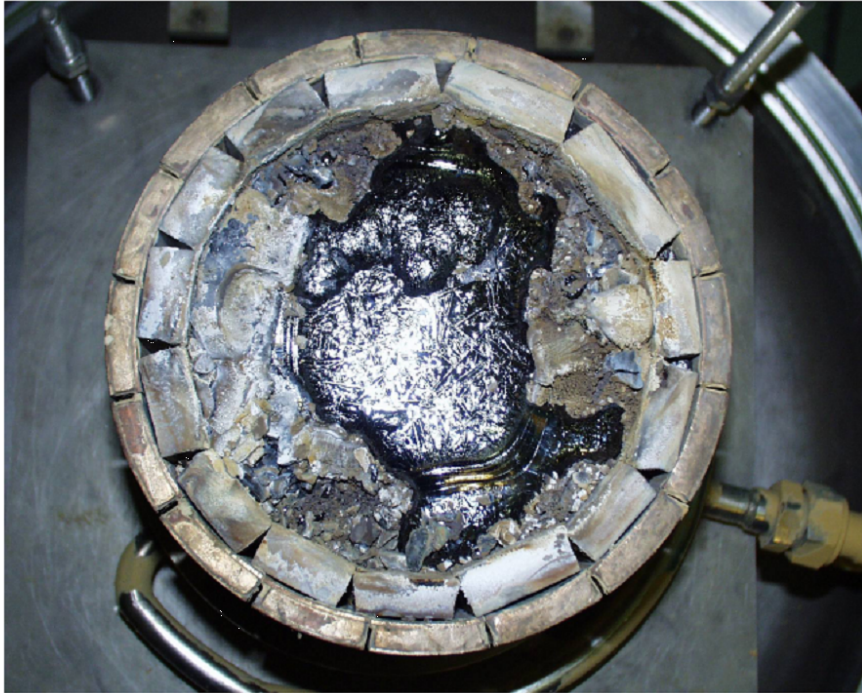


Fig. 3.5 – Vue supérieure du creuset après solidification du silicium. Le cercle extérieur correspond au creuset froid en cuivre, celui intérieur au chemisage de silice.

liquide ($\rho = 2.51 \text{ g.cm}^{-3}$) et la phase solide ($\rho = 2.30 \text{ g.cm}^{-3}$) qui s'accompagne donc d'une augmentation de 9,1 % du volume [Zulehner *et al.*, 1992].

Les gaz évacués de l'enceinte sont analysés en temps réel par spectrométrie (ICP-AES), et la décroissance du taux d'impuretés dans le silicium liquide est ainsi contrôlée tout au long du processus de purification. Après solidification, les lingots de silicium multicristallin (de 3 à 10 kg selon la taille du creuset utilisé) sont analysés : leur teneur en impureté est mesurée. Les phénomènes cruciaux à maîtriser dans ce processus sont le brassage de la phase liquide, la cinétique réactionnelle du plasma, le coefficient d'échange entre la surface liquide et le plasma réactif, et la vitesse d'extraction des impuretés du silicium.

3.3 Intégration de la thèse dans les projets de purification

Dans notre procédé de purification du silicium par plasma, le jet plasma est dirigé sur la surface du silicium liquide, laquelle est aux environs de 1700 K. Le gradient thermique dans la couche limite dépasse 10^7 K.m^{-1} . Il apparaît donc raisonnablement impossible de supposer que l'équilibre thermodynamique soit atteint dans cette zone. Une modélisation utile du procédé exige donc de prendre en compte les phénomènes cinétiques.

Des premières estimations (fig. 3.6) ont permis de chiffrer les concentrations d'espèces réactives à la surface du bain de silicium [Pelletier *et al.*, 2003], et de confirmer l'intérêt de

3.3 Intégration de la thèse dans les projets de purification

l'apport des gaz réactifs sous forme plasma. En effet, si le jet d'argon, chargé d'hydrogène et d'oxygène, était simplement un jet de gaz chauds en équilibre thermodynamique, à 1700 K il s'agirait alors d'un mélange H_2O/H_2 ou H_2O/O_2 . La figure montre que la présence de plasma à 4000 K ou 5000 K à l'extérieur de la couche limite, amène au contraire une prédominance de radicaux libres à la surface (en plus de l'argon, non représenté ici).

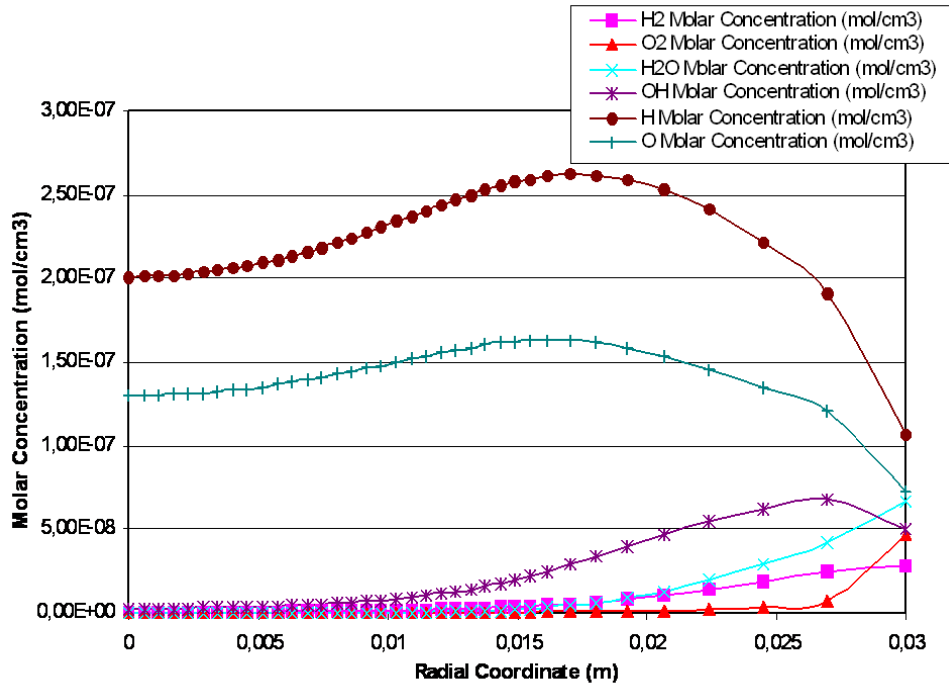


Fig. 3.6 – Concentration des espèces réactives à la surface d'un bain de silicium (1700 K) soumis à un jet de plasma d'argon chargé en oxygène et hydrogène.

3.3.1 État de l'art

De nos jours, les plasmas inductifs sont de plus en plus présents dans le monde industriel. Que ce soit pour le traitement de matériaux par procédé plasma, le traitement de déchets, le dépôt par jet plasma, ... [Guddeti, 2000; Chae *et al.*, 2001; Mohai, 2001; Son *et al.*, 2002; Tanaka et Sakuta, 2002; Bourg *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2003]. Pour utiliser ces technologies au maximum de leurs capacités, il est crucial de connaître, non seulement les champs de vitesse et de température, mais aussi la cinétique du réacteur ou encore la distribution des différentes espèces chimiques dans le plasma.

De nombreuses équipes de recherche ont développé des modèles numériques pour ce type de plasma. L'une des hypothèses sur laquelle se fondent généralement ces modélisations est celle de l'équilibre thermodynamique local (ETL). Cette hypothèse permet en effet de s'appuyer sur des calculs thermodynamiques classiques et sur des codes existants pour prévoir les réactions chimiques en fonction des paramètres opératoires. Sous l'ETL, il a été possible d'étudier assez précisément les phénomènes de transport de masse et d'énergie, d'obtenir

les champs de vitesse et de température dans l'ICP. Des travaux plus récents s'attachent à introduire la turbulence [Ye *et al.*, 1999] ou aboutissent à des modèles tridimensionnels mettant en valeur les effets de l'hélicité de l'inducteur [Xue *et al.*, 2001; Bernardi *et al.*, 2003].

Cependant cette hypothèse de l'ETL est discutable pour plusieurs raisons :

- le mode de production même du plasma à partir d'un champ électrique a pour conséquence que l'énergie cinétique moyenne, la “ température ”, des électrons est différente de celle des espèces lourdes (molécules, atomes, ions),
- le rayonnement est très difficile à prendre en compte de façon simple et efficace,
- les aspects cinétiques des réactions chimiques sont généralement négligés.

Les applications envisagées dans le domaine de la purification du silicium par plasma pour applications photovoltaïques demandent des simulations fiables pour pouvoir s'appuyer sur les modèles lors du passage du pilote de laboratoire au pilote industriel. La prise en compte des effets du champ électrique sur les écarts à l'ETL et l'introduction de la cinétique des réactions chimiques dans les modèles, sont considérés comme des verrous au développement des procédés plasma.

En réalité, toutes les réactions n'ont pas un taux de réaction infini, l'existence de gradient de densité a des effets sur la diffusion ou la convection, et les électrons n'ont pas la même température que les particules lourdes⁷. Des modèles dans des conditions de non équilibre thermodynamique local (non-ETL) ont vu le jour. Par exemple, Mostaghimi *et al.* ont développé un modèle de torche ICP à deux températures à pression atmosphérique [Mostaghimi *et al.*, 1987; Mostaghimi et Boulos, 1990]. Ils mirent ainsi en évidence l'effet de non équilibre thermique. On mentionnera également l'équipe de dynamique des fluides de l'institut Von Karman qui a développé de puissants outils de simulation de torche ICP [Bottin, 1999; Abeele, 2000] – modèle axisymétrique, écoulements permanents et laminaires, LTE/NLTE, formulation bidimensionnelle du champ électromagnétique.

D'un point de vue cinétique, la considération de l'équilibre thermodynamique local ne permet pas directement la prise en compte des effets de démixage du mélange gazeux au sein du plasma. Il est possible de trouver dans la littérature des travaux traitant du démixage, citons notamment les travaux de Murphy [1993a,b, 1997] dans lesquels l'auteur a développé un modèle original d'un plasma à l'équilibre chimique et où il a introduit la notion de coefficient effectif de diffusion pour traiter de cet effet de démixage. Récemment, des travaux traitant de l'état de non équilibre chimique apparaissent, citons ceux de Abeele [2000] pour le plasma d'air, ceux de Tanaka et Sakuta [2002] pour le plasma d'azote, ceux de Watanabe et Sugimoto [2003] pour le plasma d'oxygène ou encore ceux de Bartosiewicz *et al.* [2002] pour le plasma supersonique d'argon.

3.3.2 Les objectifs de la thèse

Après avoir présenté le procédé et quelques unes de ses caractéristiques, le lecteur averti entrevoit déjà les verrous scientifiques d'un tel domaine. Des calculs cinétiques dans

⁷ Les particules lourdes sont les molécules, les atomes et les ions.

3.3 Intégration de la thèse dans les projets de purification

les plasmas ont déjà été effectués par plusieurs groupes de recherche, mais la difficulté réside ici dans l'intégration d'une telle approche dans une modélisation 2D couplant mécanique des fluides, transferts thermiques et électromagnétisme, et ensuite dans l'application à une géométrie plus complexe que celle d'une simple torche, correspondant à la géométrie du réacteur plasma.

On se propose d'étudier dans ce travail de thèse, le transfert de masse et la cinétique chimique au cœur même du plasma. Une modélisation numérique du plasma inductif, développée conjointement par les deux équipes française et québécoise, déjà disponible dans les deux laboratoires, sera étendue par l'ajout d'un modèle de transport de gaz réactifs, couplée à une cinétique réactionnelle. Assurément, pour que ce modèle puisse être appliqué de manière quantitative au procédé, la prise en compte des recombinaisons réactives en surface, de leur effet sur la concentration en radicaux libres et sur la cinétique de purification, sont nécessaires. Toutefois, la cinétique de surface et le transport des produits en résultant n'ont pas été étudiés dans ce cadre. On s'est surtout attaché à modéliser la génération et le transport des espèces réactives du cœur du plasma à l'interface.

Ce type de modèle peut être utilisé et validé de manière globale dans le cadre des projets de purification de silicium, et aussi recalé à l'aide de mesures spécifiques sur de petites installations avec spectrométrie précise (appareil d'analyse ICP). Ce modèle apporte aussi des informations locales, qui permettront de recaler des modèles de cinétique d'interface à l'aide des résultats expérimentaux globaux. Il pourrait également être appliqué à des procédés tels que la synthèse de poudres nanométriques, ou la projection par plasma de poudres par torche supersonique.

3.3.3 Choix de l'outil numérique

Un des développements les plus récents concerne l'utilisation d'outils numériques pour la simulation des plasmas ou des procédés plasmas. Il est généralement reconnu que la simulation au moyen de méthodes numériques est une approche très puissante. Plusieurs avantages de la simulation numérique par rapport à une méthode expérimentale peuvent être trouvés :

- réduction du temps d'étude et des coûts,
- capacité d'étudier les phénomènes fondamentaux en détail et donc de bien comprendre la physique mise en jeu,
- possibilité d'optimiser un processus industriel en testant différentes configurations et conditions expérimentales,
- obtention d'informations locales détaillées, informations qui peuvent être difficiles à obtenir expérimentalement par la mesure.

L'existence de codes numériques commerciaux, tels que FLUENT, PHOENICS, STAR-CD ou encore CFX, ne règle cependant pas tous les problèmes de la modélisation, cela est particulièrement vrai dans le domaine des plasmas. En effet, ces outils ont été créés, à la base, pour la simulation d'écoulements plus ou moins complexes. Ainsi les caractéristiques des plasmas, comme le caractère multitempérature ou la présence d'espèces chargées, ne peuvent être modélisées correctement. Heureusement, certains de ces outils permettent l'utilisation

Chapitre 3 : Problématique du matériau

de routines externes qui vont permettre la résolution de la partie plasma (multitempérature, calcul des propriétés de transport et des propriétés thermodynamiques, ...). Moyennant une certaine interaction avec ces modules, le code commercial ne doit résoudre *que* la partie liée au fluide (hydrodynamique, transfert de chaleur, transfert de masse, ...).

Notre modèle a été développé sous le code commercial FLUENT, essentiellement parce que ce code possède des solveurs numériques assez avancés et très efficaces pour le traitement d'écoulements subsoniques stationnaires. Par ailleurs, il est assez facile d'incorporer des modèles physiques plus ou moins complexes en utilisant des fonctions utilisateur basées sur le langage C.

Chapitre 4

Expérience de caractérisation de la torche d'analyse ICP

Dans ce chapitre, le premier volet expérimental de cette thèse sera présenté. Il est construit autour d'une torche d'analyse ICP, disponible à EPM. Avant de présenter le dispositif expérimental qui a été utilisé, quelques rappels seront donnés en ce qui concerne la spectroscopie d'émission atomique et les méthodes de mesures des densités des espèces et de la température seront décrites. Le lecteur trouvera également les définitions fondamentales de spectroscopie dans l'annexe A. Ce chapitre abordera ensuite la méthodologie qui a été développée pour parvenir à notre but, avant de présenter et discuter des résultats obtenus.

4.1 Spectrométrie d'émission atomique de plasma

4.1.1 Source d'excitation : les avantages du plasma

La température T et l'énergie d'excitation E_u sont des paramètres qui influent très fortement sur le nombre d'atomes excités et donc sur l'intensité de la raie d'émission. Le nombre d'atomes excités à une température typique de flamme (2200 K – 3200 K) reste assez faible en comparaison aux nombres d'atomes encore à l'état fondamental, même pour des raies faciles à exciter. C'est une raison pour laquelle la flamme est une source pas très utilisée en spectrométrie d'émission atomique, mais elle est très bien adaptée à la spectrométrie d'absorption atomique (la plupart des espèces étant dissociées en atomes à l'état fondamental). La température typique des sources plasma est de l'ordre de 8000 K, température à laquelle le rapport atomes excités – atomes non excités est beaucoup plus grand, ce qui est favorable pour les intensités d'émission atomique.

Dans une flamme, si la concentration d'atomes augmente, la probabilité qu'un photon émis par un atome excité dans la région chaude, entre en collision et soit absorbé par un atome dans les régions externes plus froides, augmentent également. Cet effet d'autoabsorption fait que l'intensité d'émission devient non linéaire vis-à-vis de la concentration atomique. Dans le cas du plasma à couplage inductif (ICP) l'effet de peau fait que les régions externes sont

plus chaudes que la région centrale où est injecté l'échantillon, ce qui le rend optiquement mince. Une émission provenant du centre aura donc moins de chance d'être réabsorbée par un atome *froid* dans les régions extérieures, même pour de fortes concentrations atomiques. L'ICP offre donc une plus grande plage dynamique de linéarité qu'une flamme ne peut le faire ; il est très utilisé dans le domaine de l'analyse chimique et sa forte enthalpie spécifique permet d'analyser des échantillons gazeux, liquide et même solide.

4.1.2 Théorie : les transitions atomiques

Puisque l'émission d'une raie atomique correspond à un saut d'énergie d'un électron périphérique, il va être utile de connaître :

- la position de l'électron par rapport au noyau et aux autres électrons ou encore l'équivalence en terme d'énergie (notions de nombres quantiques),
- les différents sauts possibles entre ses niveaux (notions de règle de sélection),
- la contribution d'un niveau d'énergie parmi l'ensemble des niveaux possibles (notions de poids statistique et de fonction de partition).

Considérons un ensemble d'atomes de la même espèce et un niveau d'excitation u d'énergie E_u . À ce niveau correspond le troisième nombre quantique J_u , définissant le moment angulaire total. Il est alors possible de définir le poids statistique g_u du niveau défini par $g_u = 2J_u + 1$. Le poids statistique représente la contribution de ce niveau par rapport à l'ensemble des niveaux.

Lorsqu'un système est en équilibre thermodynamique, la population du niveau, c'est-à-dire le nombre d'atomes n_u dans l'état excité u , est donné par la loi de distribution de Boltzmann :

$$\frac{n_u}{n_0} = \frac{g_u e^{-E_u/k_B T}}{g_0 e^{-E_0/k_B T}} = \frac{g_u}{g_0} e^{-E_u/k_B T}, \quad (4.1)$$

où n_0 est le nombre d'atomes à l'état fondamental avec par définition une énergie E_0 nulle, g_u et g_0 sont les poids statistique de l'état excité u et du fondamental respectivement, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température.

Si nous définissons n , le nombre total d'atomes présents, comme la somme des populations de tous les niveaux, *i.e.* $n = \sum_j n_j$, alors

$$\frac{n_u}{n} = \frac{g_u e^{-E_u/k_B T}}{\sum_j g_j e^{-E_j/k_B T}} = \frac{g_u e^{-E_u/k_B T}}{Z(T)}, \quad (4.2)$$

où $Z(T)$ est connu sous le nom de fonction de partition. On voit donc qu'à poids statistiques équivalents, un niveau plus élevé sera toujours moins peuplé qu'un niveau inférieur. Cette loi dépend de la température du milieu, elle ne décrit que la répartition des populations à l'intérieur d'un même état d'ionisation (neutre ou ionisé) mais ne donne pas d'indications sur l'équilibre entre ces états d'ionisation.

4.1 Spectrométrie d'émission atomique de plasma

L'équation de transport radiatif s'écrit de manière générale

$$dI_{ul} = \epsilon_{ul} ds - I_{ul} \kappa_{ul} ds, \quad (4.3)$$

où I_{ul} est l'intensité spectrale, ϵ_{ul} et κ_{ul} sont respectivement l'émissivité et l'absorption spectrale et ds un élément de longueur. Sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique et si l'absorption est négligeable, alors :

$$\epsilon_{ul} = \frac{dI_{ul}}{ds} = A_{ul} h \nu_{ul} n \frac{g_u e^{-E_u/k_B T}}{Z(T)}. \quad (4.4)$$

Si l'on rajoute un terme en 4π rendant compte d'une isotropie de l'émission dans tout l'espace soit dans 4π stéradian, nous obtenons l'expression finale de l'émissivité d'une raie :

$$\epsilon_{ul} = \frac{hc}{4\pi} \frac{A_{ul}}{\lambda_{ul}} n \frac{g_u e^{-E_u/k_B T}}{Z(T)}. \quad (4.5)$$

Plusieurs informations peuvent être tirées de l'équation (4.5). Pour une raie donnée, λ , g , A , Z , E_u et T vont être constants. On aura donc $\epsilon_{ul} = C^{te} n$ et on retrouve bien le fait que l'intensité d'une raie est proportionnelle à la concentration d'atomes.

En comparant des raies d'un même élément, l'émissivité sera proportionnelle à

$$\epsilon_{ul} \propto \frac{g_u A_{ul}}{\lambda_{ul}} \exp\left(\frac{-E_u}{k_B T}\right), \quad (4.6)$$

car n et Z sont constants. Connaissant les valeurs de λ , g , A et E_u , il sera alors possible de déterminer l'émissivité relative des raies d'un élément.

4.1.3 Différence entre spectres continus et spectres de raies

La formation de raies correspond à une transition entre deux niveaux d'énergie discrets, qui va conduire à une longueur d'onde bien définie. Lorsque l'électron n'est plus lié, il va se placer au dessus de l'énergie d'ionisation, dans ce qui est appelé le continuum. Il pourra perdre son énergie de deux façons.

Soit entre deux niveaux dans le continuum, niveaux qui ne sont pas quantifiés, soit entre un niveau du continuum et un niveau d'énergie quantifié. Dans le premier cas, une transition libre – libre sera obtenue, dans le second cas il s'agira d'une transition libre – lié. À chaque fois que l'on aura un niveau non quantifié, l'énergie de l'électron pourra avoir n'importe quelle valeur et variera de façon continue dans le continuum.

Les transitions ne proviendront pas d'une série de niveaux discrets mais d'un ensemble de valeurs continues. Il n'est plus possible de parler d'un spectre de raies mais plutôt d'un rayonnement continu qui va venir se superposer à l'émission des raies. Le fond étant produit par la désexcitation des électrons libres, on conçoit que cette grandeur soit proportionnelle à la densité électronique n_e .

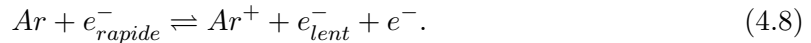
4.1.4 Ionisation

Si un électron absorbe suffisamment d'énergie, égale à son énergie de première ionisation, un ion est formé. Lorsqu'un système est en équilibre thermique, le degré d'ionisation d'un atome est donné par l'équation de Saha :

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = 2 \frac{Z_i}{Z_a} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-E_i/k_B T), \quad (4.7)$$

où n_i , n_e , n_a sont les densités des ions, des électrons libres et des atomes respectivement, Z_i et Z_a sont les fonctions de partition ionique et atomique respectivement, m est la masse de l'électron, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, h est la constante de Planck et E_i l'énergie de première ionisation. Dans ce cas, l'ionisation s'effectue par des collisions ion – atome et atome – atome où l'énergie nécessaire pour obtenir l'ionisation provient de l'agitation thermique. Le degré d'ionisation dépend donc de la densité électronique, de la température et de l'énergie d'ionisation de l'élément en question. Il est également possible de généraliser l'équation de Saha en considérant la population totale d'un état ionisé q fois pour obtenir la population de l'état ionisé $q + 1$ fois.

L'ionisation thermique, due aux collisions avec des électrons à haute énergie, est dans les plasmas thermiques, le mécanisme d'ionisation dominant. Une telle ionisation peut se produire lorsque l'énergie cinétique de l'électron libre incident est supérieure à l'énergie d'ionisation de l'atome de telle sorte que la collision résulte en une ionisation de l'atome et une libération d'un second électron libre :



En pratique cependant, un traitement par la mécanique quantique montre que la section efficace d'ionisation est très petite lorsque l'énergie cinétique des électrons égale l'énergie d'ionisation de l'atome.

Un transfert de charge peut se produire lorsque les interactions entre les atomes et les ions ne laissent pas suffisamment de temps aux électrons à s'ajuster aux nouvelles conditions. La charge est alors transférée de l'ion à l'atome neutre :



C'est un processus complexe qui nécessite que les énergies d'ionisation des deux espèces mises en jeu soient similaires. Quelques espèces atomiques peuvent être excitées à des niveaux possédant un temps de vie relativement long par rapport aux autres niveaux. Connus sous le nom d'états métastables, ces niveaux, qui ne disposent pas de possibilité de transition radiative vers le fondamental, permettent à l'atome excité de subir plusieurs collisions avant de se désexciter. Si l'atome métastable entre en collision avec une molécule neutre, il peut induire une ionisation de cette molécule en se désexcitant, ce processus est connu sous le nom d'ionisation de Penning. Cette ionisation est d'autant plus probable que les niveaux d'énergie du métastable et l'énergie d'ionisation de la molécule sont proches l'un de l'autre.

Finalement les différents processus d'ionisation qui se produisent dans un plasma ICP sont résumés dans le tableau 4.1.

Tab. 4.1 – Les différents types d'ionisation dans les plasmas inductifs.

$M + A^+ \rightleftharpoons M^+ + A + e^-$	Collision ion – atome
$M + A \rightleftharpoons A + e^-$	Collision atome – atome
$M + e^- \rightleftharpoons M^+ + 2e^-$	Impact d'électron
$Ar^+ + X \rightleftharpoons Ar + X^+$	Transfert de charge
$Ar^m + X \rightleftharpoons Ar + X^+ + e^-$	Ionisation de Penning

4.1.5 Équilibre Thermodynamique Complet (ETC)

Considérons dans un premier temps un plasma dans un état d'équilibre thermodynamique complet (ETC). Un tel plasma ne peut pas être obtenu dans des conditions laboratoires, il implique qu'il soit uniforme, homogène et que les équilibres thermique et chimique soient des fonctions de la seule température. La température doit elle-même être identique pour tous les constituants du plasma et pilote toutes les réactions possibles. Pour que l'ETC soit atteint, les conditions suivantes doivent être respectées :

- les fonctions de distribution de vitesse des particules de chacune des espèces r qui existent dans le plasma, y compris les électrons, doit suivre la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f(v_r) = 4\pi v_r^2 \left(\frac{m_r}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_r v_r^2}{k_B T}\right), \quad (4.10)$$

où v_r est la vitesse des particules de l'espèce r , m_r est leur masse, et T est leur température qui est la même pour chaque espèce r et est identique à la température du plasma. Assigner une température au plasma, et donc à un très grand nombre de particules, implique que les vitesses des particules ou que les énergies des particules suivent cette distribution particulière qui est en fait la distribution la plus probable de toutes,

- la densité de population des états excités de toutes les espèces r doivent suivre la distribution de Boltzmann :

$$\frac{n_{r,u}}{n_r} = \frac{g_{r,u}}{Z(T)} \exp^{-E_{r,u}/k_B T}, \quad (4.11)$$

où n_r est la densité totale de particules de l'espèce r , $Z_r(T)$ est leur fonction de partition, $E_{r,u}$ est l'énergie du $u^{ième}$ niveau quantique, et $g_{r,u}$ est le poids statistique de ce niveau. La température d'excitation T est encore ici la température du plasma,

- les densités des particules (neutres, ions et électrons) sont décrites par les équations de Saha qui peuvent être considérées comme une loi d'action de masse :

$$\frac{n_{r+1}n_e}{n_r} = 2 \frac{Z_{r+1}}{Z_r} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-E_{r+1}/k_B T), \quad (4.12)$$

où E_{r+1} est l'énergie nécessaire pour passer d'un atome ionisé r fois à un atome ionisé $r + 1$ fois. Dans cette équation, la température d'ionisation est identique à la température du plasma,

■ le champ de rayonnement électromagnétique est celui d'un corps noir qui rayonne avec une intensité B_ν^0 et qui est décrit par la loi de Planck :

$$B_\nu^0 = \frac{2h\nu^3}{c^2} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T_{rad}}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (4.13)$$

où ν représente la fréquence, c est la vitesse de la lumière. La température de rayonnement de ce corps noir est encore identique à la température du plasma.

La description d'un plasma à l'ETC est donc relativement simple. L'état macroscopique du plasma est complètement décrit par sa densité, sa température, sa composition chimique et les informations concernant les particules peuvent être obtenues à partir des lois de la mécanique statistique. La distribution de vitesse est donnée par la loi de Maxwell, celle des états excités par la distribution de Boltzmann, la relation entre les densités des différents états d'ionisation est obtenue à partir de la loi de Saha, tandis que la distribution du gaz de photon suit la loi de rayonnement de Planck. À l'ETC, toutes ces distributions sont caractérisées par la même température T :

$$T = T_{exc} = T_{ion} = T_{rad}, \quad (4.14)$$

où nous avons écrit T_{ion} pour la température d'ionisation, T_{exc} pour la température d'excitation, et T_{rad} pour la température radiative. Les températures mentionnées précédemment se réfèrent simplement à la méthode particulière utilisée pour les mesurer.

Le comportement observé à un niveau macroscopique ne peut certainement pas s'appliquer à un niveau microscopique. Mais dans le cas spécifique de l'ETC cela reste vrai car chaque processus microscopiques est en équilibre avec son processus inverse. Les équilibres élémentaires responsables de l'établissement des distributions de Maxwell, Boltzmann, Saha, et Planck peuvent être vus comme des équilibres propres parce qu'ils proviennent d'un processus et de son processus inverse correspondant. Si chacun des équilibres élémentaires est respecté alors le plasma est à l'ETC et les fonctions de distribution sont connues. Si quelques uns des équilibres élémentaires ne sont pas respectés, le départ de l'ETC peut engendrer une déviation de la statistique de Saha – Boltzmann.

4.1.6 Concept d'Équilibre Thermodynamique Local (ETL)

Dans le départ à l'ETC, quelques uns des équilibres propres font donc place à des équilibres impropres. On parle toujours d'équilibre dans le sens où ils permettent de conserver certaines densités à des valeurs constantes mais ils sont impropres car la production et la destruction des densités ne sont pas l'inverse l'une de l'autre. Par exemple, si le rayonnement

sort du plasma cela va affecter la loi de distribution de Planck. Mais cette *fuite* d'énergie peut également perturber d'autres équilibres. Toutefois, si la perte d'énergie radiative est faible comparée à l'énergie échangée par les particules matérielles, il est possible que les équilibres de Boltzmann, de Saha et de Maxwell ne soient pas perturbés et les atomes, les ions et les électrons ont la même température :

$$T = T_{exc} = T_{ion} \neq T_{rad}. \quad (4.15)$$

En fait, parler d'une température radiative devient ici un abus de langage car il est alors impossible de définir cette température. Par ailleurs, à la limitation de l'espace qui est la cause de la perte par rayonnement, il faut aussi ajouter la présence de gradients et les petites variations des conditions du plasma. Pour assurer l'équilibre, les différents processus doivent donc être réalisés plus rapidement que les variations du plasma. Si c'est le cas, les conditions régissant l'équilibre thermodynamique local (ETL) seront satisfaites.

Dans un plasma à l'ETL les propriétés thermodynamiques doivent être spécifiées localement et instantanément, de plus matière et rayonnement ne peuvent plus être décrits avec la même température, ils sont alors découplés l'un de l'autre. L'ETL ne nécessite donc pas que le champ radiatif corresponde à celui d'un corps noir. Cependant, il est nécessaire que la partition d'énergie et que les réactions dans le plasma restent gouvernées par les processus collisionnels, et non par les processus radiatifs. Il faut aussi que le libre parcours moyen des photons ne soit pas négligeable devant les échelles de variation des paramètres d'état de la matière. Si ces conditions ne sont pas respectées alors nous parlerons d'état de non équilibre thermodynamique local (non-ETL) comme il est possible de le trouver dans les plasmas induits par haute fréquence ou les plasmas micro-ondes.

4.2 Spectroscopie instrumentale

Après avoir rappelé quelques notions de spectroscopie et quelques détails sur la spectrométrie d'émission optique, nous allons maintenant discuter des différentes méthodologies qui existent pour évaluer une température et une densité.

4.2.1 Mesures de température

4.2.1.1 Gradient de température

De par leur technologie, les plasmas à couplage inductif ne présentent pas une distribution homogène de température. L'existence de gradients de température et l'impossibilité de faire une mesure de température en un point précis du plasma, impliquent qu'il faut utiliser une reconstitution mathématique à partir des mesures intégrées sur différentes lignes traversant le plasma. Cette méthode de déconvolution, pour un plasma axisymétrique, s'appelle inversion d'Abel, elle sera présentée un peu plus loin dans le paragraphe 4.2.3.

4.2.1.2 Température d'excitation

La température d'excitation est intéressante à mesurer car elle va permettre d'évaluer l'intensité des raies et les densités atomiques, du moins en valeur relative. En pratique, il existe plusieurs méthodes pour déterminer cette température [Caughlin et Blades, 1985; Hasegawa et Winefordner, 1987; Sesì *et al.*, 1994; Niu et Houk, 1994; Kortshagen *et al.*, 1994; Starn *et al.*, 1995; Jonkers *et al.*, 1996; Berghaus *et al.*, 1997; Slavik et Colonna, 1997; Engel *et al.*, 1998]. Ces méthodes peuvent être classées en diverses catégories suivant si l'on utilise, par exemple, les intensités absolues ou les intensités relatives des raies.

Méthode basée sur l'intensité absolue d'une raie. En théorie, la température pourrait être déduite de manière directe de l'équation donnant l'intensité d'une raie. Mais pour pouvoir le faire, il est nécessaire de connaître l'intensité absolue émise et un étalonnage du dispositif de mesure devient absolument nécessaire. Par ailleurs, l'application de cette méthode suppose la connaissance au préalable des densités des différentes espèces donc de la composition du plasma. Ce qui n'est pas du tout évident. Pour des raisons pratiques, on préfère classiquement travailler sur des valeurs relatives soit avec deux raies, soit avec un ensemble de raies.

Méthode basée sur l'intensité relative de deux raies. Soient deux raies d'émission 1 et 2 d'un même élément se trouvant dans le même état d'ionisation : les valeurs de la densité et de la fonction de partition étant identiques pour les deux raies, en faisant le rapport des émissivités, il vient

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T_{exc}}\right). \quad (4.16)$$

D'où il est possible de tirer T_{exc} :

$$T_{exc} = \frac{1}{k_B} \frac{E_1 - E_2}{\ln\left(\frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1}\right) - \ln\left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\right)}. \quad (4.17)$$

Il est important de remarquer que dans cette formulation, la connaissance de l'émissivité absolue n'est pas nécessaire et donc que l'étalonnage absolu du dispositif de mesure peut être évité. Il n'est également pas nécessaire de connaître la composition du plasma.

À partir de l'équation (4.17), un calcul de la propagation de l'erreur en supposant parfaitement connues les données sur les longueurs d'ondes donne l'incertitude sur la température

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{k_B T}{E_1 - E_2} \left(\frac{2\Delta A}{A} + \frac{2\Delta\epsilon}{\epsilon} \right). \quad (4.18)$$

L'incertitude la plus importante est généralement liée aux probabilités de transition A_{ul} .

Notre source est la base de données atomique du NIST¹ [NIST, 2006] où l'incertitude sur A_{ul} est de l'ordre de 7 à 10 %. L'équation (4.18) montre qu'il est possible d'augmenter la précision de la mesure en choisissant une différence d'énergie ($E_1 - E_2$) la plus grande possible. Peu d'éléments permettent d'effectuer une mesure de température avec une différence d'énergie de l'ordre de 4.3 eV (ce qui nous mènerait dans le meilleur des cas, avec $\Delta A/A = 0.1$ et $T_{exc} = 5000$ K, à une incertitude sur la température de l'ordre de 100 K). On voit donc qu'on ne peut espérer une très grande précision avec cette méthode. Toutefois, cette méthode peut être améliorée, en prenant non plus un couple de raies, mais tout un ensemble qui va permettre de construire le diagramme atomique de Boltzmann.

Diagramme de Boltzmann. Le diagramme de Boltzmann est donc une méthode de détermination de la température basée sur l'intensité relative de plusieurs raies d'une même espèce chimique. Comme précédemment, elle se dispense d'un étalonnage absolu et ne nécessite pas la connaissance de la composition du plasma pour être utilisée. Cette méthode est l'une des plus largement répandue et s'avère être très précise si les raies sélectionnées ont des niveaux d'énergie d'excitation assez différents les uns des autres. En revanche, l'utilisation de cette méthode suppose que la distribution de population des niveaux supérieurs suit la loi de distribution de Boltzmann, ce qui d'ailleurs, est également une hypothèse nécessaire pour la méthode de l'intensité absolue. Le plasma doit donc au moins être considéré en équilibre thermodynamique local partiel.

Cette procédure utilise donc la dépendance linéaire de $\ln(\lambda \cdot \varepsilon / A \cdot g)$, parmi les niveaux atomiques des atomes du plasma, avec l'énergie de transition du niveau supérieur. La température se déduit facilement de la pente de cette droite (a) qui correspond à $-1/k_B T$. Un exemple du diagramme de Boltzmann est donné pour le fer par la figure 4.1. La meilleure droite est obtenue par une méthode de type des moindres carrés et l'incertitude sur la pente de cette droite permet d'estimer une incertitude sur la température en utilisant la relation suivante

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta a}{a} = f \left(\frac{\Delta A}{A}, \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} \right). \quad (4.19)$$

En prenant un ensemble de raies, la précision est augmentée. Cette technique a été appliquée avec succès dans plusieurs études et est maintenant considérée comme standard au laboratoire EPM.

Finalement, on retiendra que la mesure de la température d'excitation nécessite l'utilisation d'un élément présentant des raies couvrant un domaine important d'énergie d'excitation, ayant des probabilités de transition assez bien connues et si possible des raies situées dans un domaine spectral resserré afin d'éviter les corrections de luminosité en fonction de la longueur d'onde du système dispersif et du détecteur. Deux éléments répondent bien à ce critère : le fer (spectre I) et le titane (spectre II).

¹ NIST : National Institute of Standards and Technology.

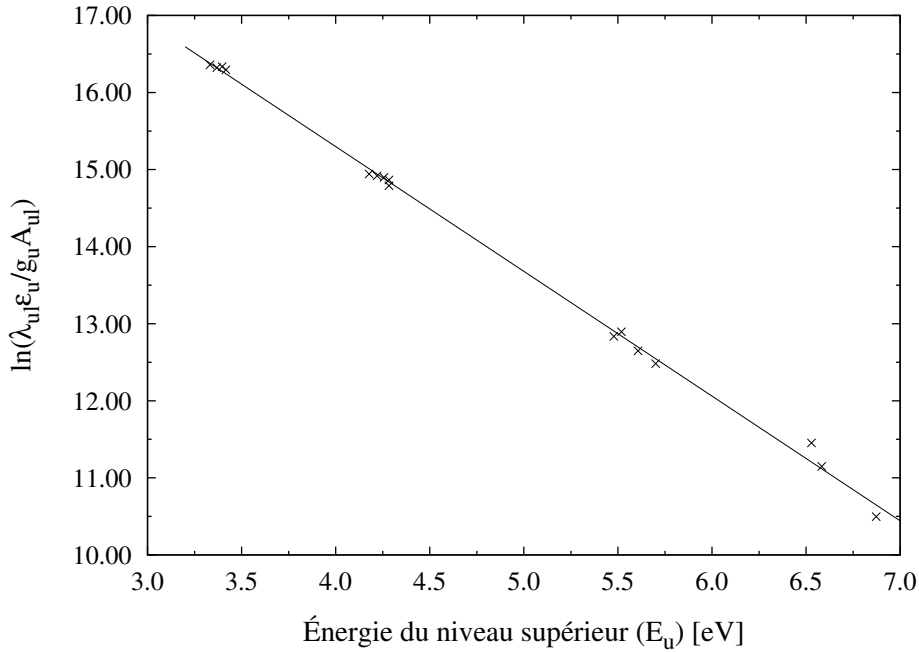


Fig. 4.1 – Exemple typique d'un diagramme de Boltzmann du fer.

4.2.2 Mesures des densités des espèces

Connaissant maintenant la température, déterminée par une des méthodes citées précédemment, il devient possible de calculer les densités des états excités et les densités totales pour chacune des espèces. Ceci peut se faire soit de manière absolue, soit de manière relative par rapport à une densité référence.

4.2.2.1 Méthode de calcul des densités des états excités

La détermination de la densité d'atomes excités du niveau u , n_u , est obtenue de manière directe à partir de la mesure absolue du coefficient d'émission de la raie et est donnée par l'équation (4.16) que l'on peut écrire de manière différente

$$\epsilon_u = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ul}} A_{ul} n_u. \quad (4.20)$$

À cette équation, nous pouvons associer son incertitude qui s'écrit

$$\frac{\Delta n_u}{n_u} = \frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}} + \frac{\Delta \epsilon_{ul}}{\epsilon_{ul}}. \quad (4.21)$$

L'avantage de cette méthode réside dans le fait que la détermination de n_u est totalement indépendante de toute hypothèse d'équilibre. En revanche, il faut connaître la valeur

absolue du coefficient d'émission ce qui nécessite donc une calibration. Cet étalonnage peut se faire par exemple avec une lampe à ruban de tungstène. Plusieurs groupes de recherche ont utilisé cette méthode [Mermet, 1989; Marawi *et al.*, 1992] qui demande de prendre plusieurs précautions pour arriver à des résultats exploitables.

4.2.2.2 Méthode de calcul des densités totales

Les densités totales des espèces atomiques peuvent être déterminées soit de manière directe et absolue, soit de manière relative.

Méthode basée sur l'intensité absolue d'une raie. Sous l'hypothèse de l'équilibre de Boltzmann, la densité totale est immédiatement obtenue à partir de l'équation (4.5)

$$n = \frac{4\pi}{hc} \frac{\lambda_{ul}}{A_{ul}} \epsilon_{ul} \frac{Z(T) e^{E_u/k_B T}}{g_u}. \quad (4.22)$$

Cette méthode nécessite en revanche la connaissance de l'intensité absolue de la raie, elle nécessite donc la calibration des intensités. L'incertitude sur cette densité est donnée par

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}} + \frac{\Delta \epsilon_{ul}}{\epsilon_{ul}} + \frac{E_u}{k_B T} \frac{\Delta T}{T}, \quad (4.23)$$

et elle sera de plus en plus importante au fur et à mesure que l'énergie d'excitation de l'élément considéré est grande. Cette méthode est très sensible à l'hypothèse de l'ETL étant donné que ce calcul revient à supposer que les niveaux excités sont peuplés à partir du fondamental.

Méthode basée sur l'intensité relative de deux raies. Ici encore, l'hypothèse de l'équilibre de Boltzmann est nécessaire et les densités totales restent connues de manière relative, elles sont obtenues à partir de l'équation suivante

$$\frac{n^2}{n^1} = \frac{\lambda_{ul}^2 g_u^1 A_{ul}^1 \epsilon_{ul}^2 Z^2(T)}{\lambda_{ul}^1 g_u^2 A_{ul}^2 \epsilon_{ul}^1 Z^1(T)} \exp\left(\frac{E_u^2 - E_u^1}{k_B T}\right), \quad (4.24)$$

où les exposants 1 et 2 sont associés aux raies 1 et 2. Dès lors, nous voyons que cette méthode ne nécessite plus d'étalonnage, le rapport de densités étant totalement indépendant de toute constante d'étalonnage. L'incertitude sur le rapport des densités est donnée par

$$\frac{\Delta y}{y} = 2 \left(\frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}} + \frac{\Delta \epsilon_{ul}}{\epsilon_{ul}} \right) + \frac{E_u^2 - E_u^1}{k_B T} \frac{\Delta T}{T} \quad \text{et} \quad y = \frac{n^2}{n^1}, \quad (4.25)$$

et elle est dans ce cas plus faible que celle obtenue par la méthode précédente puisqu'elle est fonction de la différence des énergies d'excitation des espèces considérées.

4.2.3 Méthode de reconstruction du coefficient d'émission radial : inversion d'Abel

Lorsqu'une source de rayonnement est observée de côté, la mesure de l'intensité rayonnée est en fait intégrée sur toute la largeur de la source et est non représentative de l'intensité locale (fig. 4.2). Si la source est supposée être à symétrie cylindrique et si l'hypothèse d'une source optiquement mince est valide alors ce signal latéral peut être transformé pour obtenir une distribution radiale et donc le coefficient d'émission recherché. Ce traitement mathématique est connu sous le nom de transformée d'Abel et dans le cas d'une symétrie cylindrique, la relation entre l'intensité latérale $I(x)$ et le coefficient d'émission radial $\epsilon(r)$ est donné par :

$$I(x) = \int_{-y_0}^{y_0} \epsilon(r) dy, \quad (4.26)$$

où y_0 est la coordonnée de la limite du plasma à la position x . Ainsi, la transformée d'Abel d'un système fournit $\epsilon(r)$ à partir des valeurs expérimentales $I(x)$:

$$\epsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{I'(x)}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx, \quad (4.27)$$

où $I'(x)$ est la première dérivée de $I(x)$ par rapport à x et R est le rayon du plasma.

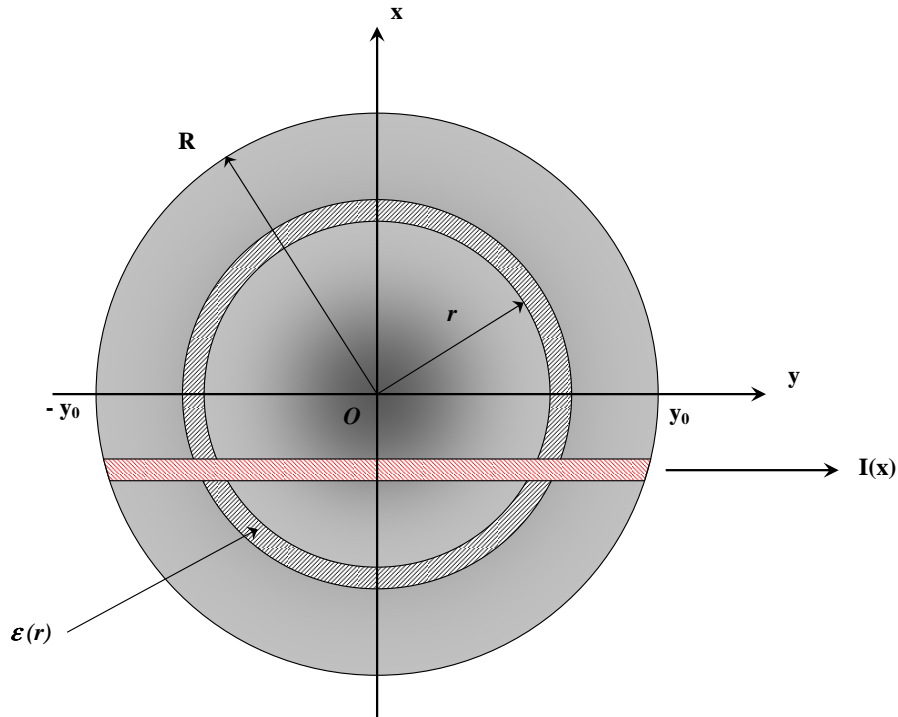


Fig. 4.2 – Paramètres de la transformée d'Abel sur une tranche de plasma.

Différents moyens existent pour calculer cette intégrale, nous avons choisi d'utiliser la méthode de Nestor et Olsen [1960]. Sa simplicité de calcul fait que cette méthode est largement utilisée par de nombreux auteurs, par exemple et parmi d'autres [Blades et Horlick, 1980; Engel *et al.*, 1998]. Le lecteur trouvera tous les détails concernant le traitement des données lié à l'application de cette méthode à notre jeu de données dans l'annexe B.

4.3 Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, mis en place autour d'un spectrophotomètre commercial² est présenté par la figure 4.3. Il permet de constituer un jeu de données qui sera utilisé pour valider le modèle numérique. La méthode utilisée est la spectroscopie d'émission optique (OES). L'OES est un outil de diagnostic standard en analyse chimique. La composition chimique d'un échantillon est mesurée, après mise en solution, en injectant celle-ci dans un plasma inductif et en détectant les raies d'émission spécifiques des éléments recherchés [Thompson et Walsh, 1989]. Cette méthode de détection optique ne peut pas être utilisée près d'une paroi, ou dans le cas de notre procédé, près de l'interface plasma/silicium, car les phénomènes physiques prennent place dans une fine couche limite. En revanche, elle est fonctionnelle au cœur d'un plasma, c'est ce qui nous intéresse ici pour caractériser la torche d'analyse elle-même.

L'utilisation de la torche ICP de l'appareil commercial, non pas comme moyen d'analyse mais comme source d'émission, est relativement facile : l'utilisateur ne rencontre pas par exemple de difficultés à aligner les optiques. Et bien que les torches ICP utilisées en analyse chimique diffèrent considérablement en taille, en puissance et en fréquence de celles utilisées dans un procédé comme celui de la purification plasma, l'OES peut toujours être utilisée pour accéder aux distributions de température et de densités des espèces présentes. On notera enfin que les torches en silice, utilisées à faible puissance, permettent des observations impossibles à l'intérieur d'une cage froide métallique. Pour valider notre modèle numérique dans la zone plasma elle-même, nous avons donc choisi de comparer les résultats calculés dans les conditions de la torche d'analyse aux mesures expérimentales réalisées dans cette torche d'analyse.

Nous présentons, dans un premier temps, les principaux éléments composant la chaîne expérimentale : le générateur, la torche plasma, le nébuliseur et enfin le dispositif de mesure spectroscopique.

4.3.1 Le générateur haute fréquence

Le générateur utilisé fait partie intégrante de l'appareil commercial. C'est un générateur à triode fonctionnant à une fréquence de 27.12 Mhz et pouvant délivrer une puissance maximale à la triode de 2.5 kW. Il est construit autour d'une technologie dite à oscillateurs libres (technologie *Colpitts*) représenté schématiquement sur la figure 4.4.

² Fournisseur : Spectro Analytical Instrument.

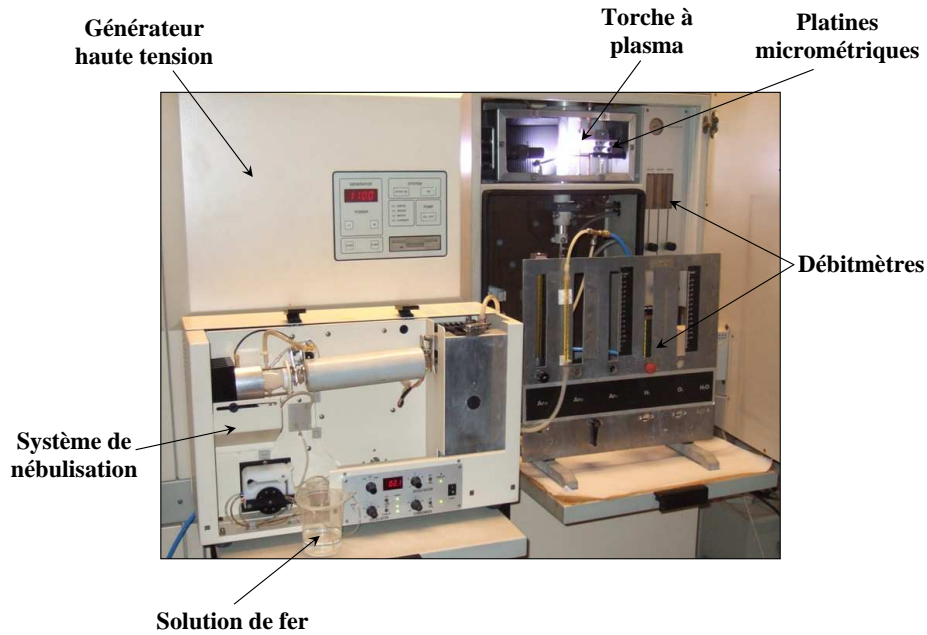


Fig. 4.3 – Photographie du dispositif expérimental construit autour d'un spectrophotomètre du fournisseur allemand Spectro Analytical Instrument.

L'inducteur fait partie intégrante du circuit oscillant et les variations d'impédance du plasma, sensibles à la composition, la pression et la température du gaz plasmagène, se traduisent par une variation de la fréquence de travail. De par son mode de fonctionnement, le dimensionnement électrique du système nécessite donc l'adaptation d'impédance de la charge à l'impédance caractéristique de sortie du générateur [Ernst, 1996].

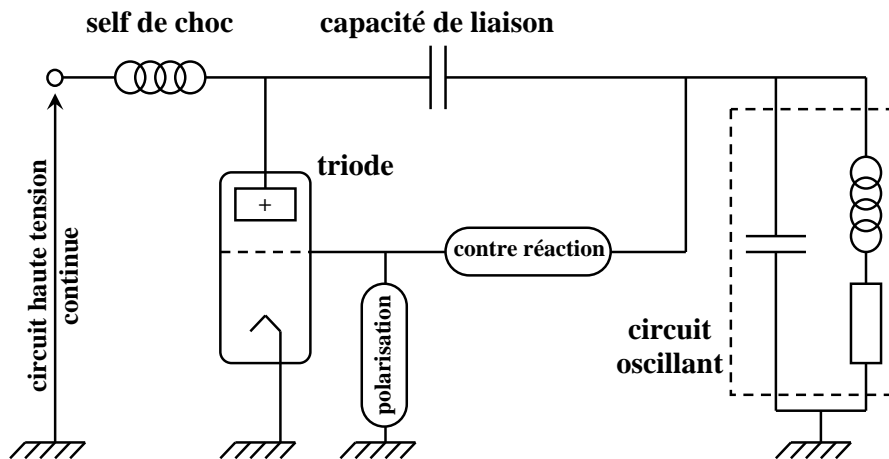


Fig. 4.4 – Schéma de principe d'un générateur Colpitts.

Le rendement du générateur, c'est-à-dire le rapport entre la puissance utile disponible

et la puissance fournie en entrée du générateur, est estimée à 60 %. Nous avons donc à notre disposition aux bornes de l'inducteur une puissance utile maximale de 1.5 kW. L'inducteur est formé par trois spires de cuivre refroidies par un circuit interne d'eau. La mise en œuvre de cette technologie reste assez simple.

4.3.2 La torche à plasma

La torche à plasma utilisée dans cette étude a été réalisée au laboratoire. Elle est démontable et constituée de trois tubes concentriques (fig. 4.5) :

- le tube extérieur sert à isoler les spires de l'inducteur du plasma, qui est un conducteur électrique. Ce tube est en verre de silice (" quartz ") et sa longueur est choisie en tenant compte du fait qu'à la sortie de l'air peut pénétrer dans le plasma. Le tube doit donc être assez long afin de préserver la zone de mesure de l'effet de l'air [Van de Sande *et al.*, 2003],
- le tube intermédiaire est utilisé pour confiner le gaz plasmagène. Ce tube est également en quartz,
- le tube central ou injecteur sert à introduire les gaz réactifs directement dans la zone centrale du plasma. Ce tube est en alumine, pour des raisons de tenue thermique.

Le gaz destiné à l'alimentation du plasma, le gaz plasmagène, est introduit entre le tube intermédiaire et le tube extérieur de manière radiale ou tangentielle. Ce dernier cas est souvent choisi afin de compenser les défauts de concentricité des tubes constituant la torche. Cela accroît en outre la vitesse du gaz le long de la paroi. En effet, la formation d'un vortex à un effet stabilisateur sur le plasma. Dans notre cas, la concentricité des tubes est réglable à l'aide de vis de précision. L'alimentation des gaz se fait tangentiellement et un faible flux d'argon est également introduit entre l'injecteur et le tube intermédiaire. Nommé gaz auxiliaire, ce flux a pour effet de plus ou moins décoller le plasma du tube auxiliaire et de l'injecteur.

4.3.3 Le nébuliseur

L'évaluation de la température du plasma est faite par spectroscopie d'émission et pour les raisons qui ont été développées ultérieurement au paragraphe 4.2.1, nous avons choisi de réaliser nos mesures de température à partir d'un élément traceur thermique : le fer. Dissous dans une solution à 2 % d'acide nitrique et d'eau, il est ensuite dilué dans de l'eau jusqu'à obtenir une solution de fer à une concentration de quelques centaines de ppm.

Cette solution ne peut être introduite telle quelle dans le plasma et on devra l'atomiser avant de l'injecter. Pour ce faire, nous utilisons un système de nébulisation ultrasonique associé à un système de dessolvation, destiné à éliminer le solvant (l'eau dans notre cas) et à fournir un aérosol sec. La figure 4.6 donne une photo et le schéma de principe de ce système de nébulisation.

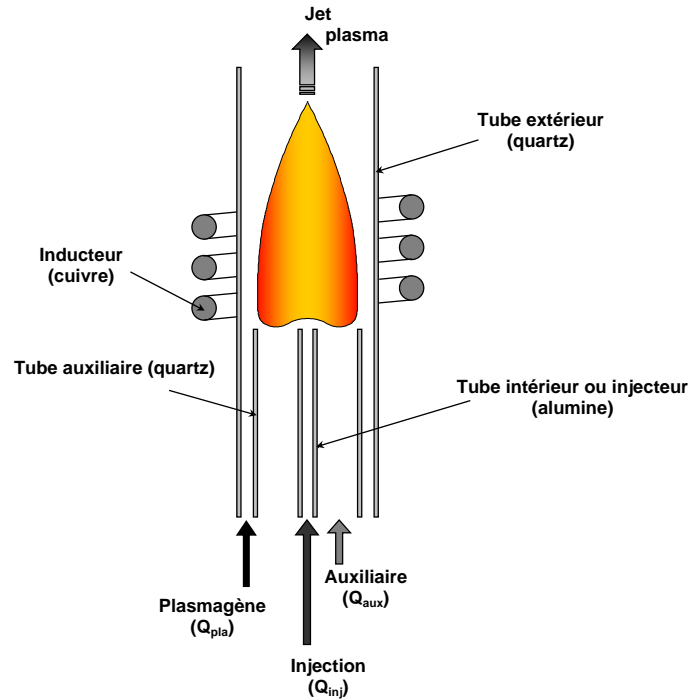


Fig. 4.5 – Injection des gaz dans la torche à plasma. (Q_{pla} (plasmagène), Q_{aux} (auxiliaire), Q_{inj} (injection)).

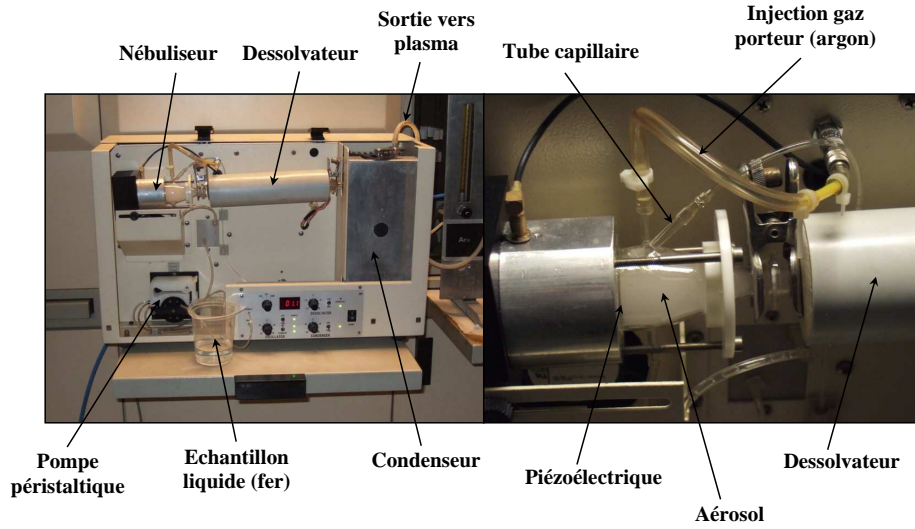
4.3.3.1 Étape 1 : nébulisation ultrasonique

Le nébuliseur (fig. 4.7) comporte un cristal piézo-électrique sur lequel est amené directement à sa surface, par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique et d'un tube capillaire, la solution à nébuliser. Les vibrations du cristal, excité à sa fréquence de résonance, vont produire l'aérosol qui est ensuite entraîné par le gaz porteur, de l'argon dans notre cas, vers le plasma.

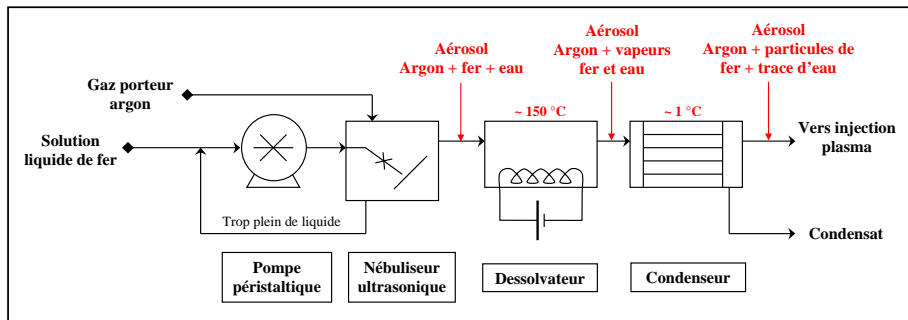
4.3.3.2 Étape 2 : dessolvatation et condensation

Le système de dessolvatation, intercalé entre le nébuliseur et le plasma, est destiné à éliminer le solvant de l'échantillon. Ceci est particulièrement vrai pour des solutions peu chargées où l'essentiel de l'échantillon introduit dans le plasma est constitué du solvant, de l'eau dans notre cas. Cette eau, dont la quantité peut être du même ordre de grandeur que le gaz qui la véhicule, est indésirable car elle refroidit sérieusement la zone centrale du plasma, là où l'échantillon est injecté.

Ce problème est en partie résolu par le dispositif de dessolvatation qui est constitué d'un four électrique à moyenne température ($\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$) et dans lequel les gouttelettes d'aérosol sont évaporées. À sa sortie, on obtient un aérosol sec de fines particules solides ($\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$) transportées par un mélange d'argon et de vapeur de solvant. À la suite de ce four, un



(a)



(b)

Fig. 4.6 – Photos et schéma de principe du système de nébulisation.

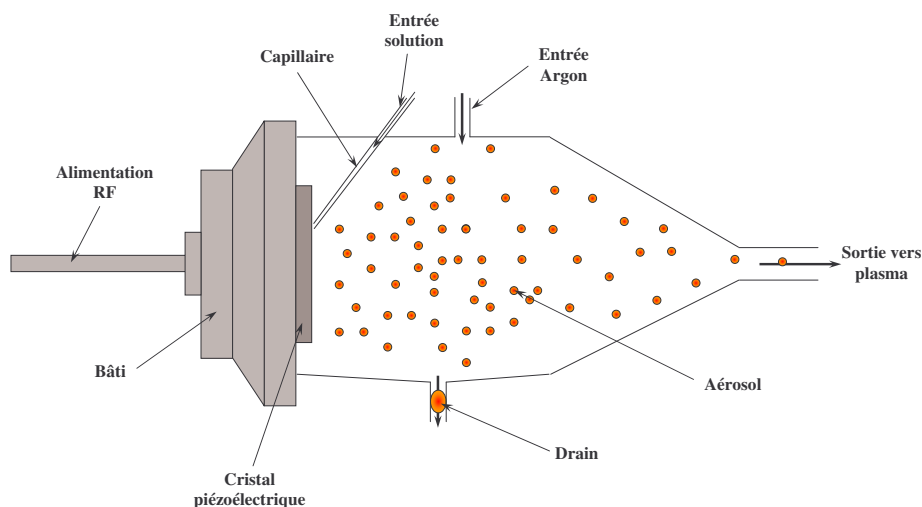


Fig. 4.7 – Schéma de principe d'un nébuliseur ultrasonique.

condenseur utilisant l'effet Peltier condense le solvant. Le gaz qui part vers le plasma ne comporte finalement plus qu'une fraction résiduelle de solvant voisine de la pression de vapeur saturante du solvant à la température du condenseur [Hell *et al.*, 1968; Veillon et Margoshes, 1968; Soulliart *et al.*, 1972; Olson *et al.*, 1977]. Ce dispositif permet d'éliminer environ 80 à 85 % de l'eau dans l'aérosol [Dickinson et Fassel, 1969; Soulliart, 1972]. Le condensat entraîne également une partie de l'échantillon de l'ordre de 15 à 20 % mais cette fraction reste constante pour une installation donnée et une solution donnée.

Nous terminerons cette partie en insistant sur le fait que le système de nébulisation choisi ici offre les avantages de précision, de stabilité et de reproductibilité concernant l'introduction d'une solution liquide dans le plasma.

4.3.4 Le dispositif spectroscopique

Le dispositif spectroscopique est représenté sur la figure 4.8. Il est constitué de plusieurs éléments optiques (fentes, lentilles, miroirs et filtres), d'un dispositif de détection du rayonnement émis, d'un monochromateur, de plusieurs photomultiplicateurs et d'un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données.

4.3.4.1 La chaîne de mesure du rayonnement

Au cours de la mesure, le rayonnement émis par le plasma est capté par un dispositif de détection, décrit au paragraphe 4.3.4.2 de ce chapitre, et focalisé sur l'entrée du monochromateur. Le monochromateur est équipé d'un réseau holographique comportant 2400 traits/mm et fixé sur l'armature d'un cercle de Rowland (fig. 4.9). La rotation du segment mobile, nécessaire pour assurer le défilement en longueur d'onde, est assurée par un moteur pas à pas. Le domaine d'utilisation du réseau s'étend de l'ultraviolet (~ 160 nm) au visible (~ 470 nm).

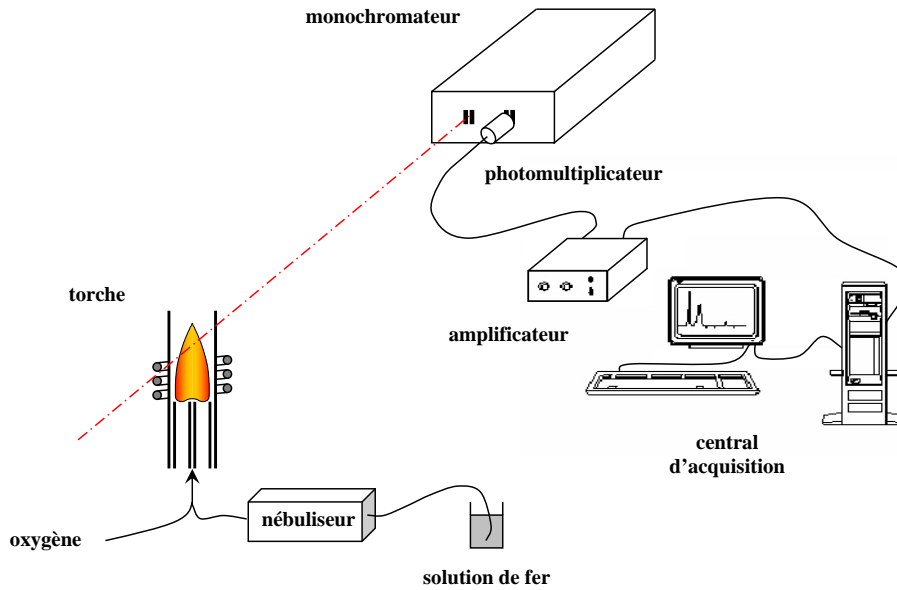


Fig. 4.8 – Schéma du dispositif spectroscopique utilisé.

Une fois ce filtrage optique réalisé, le signal est dirigé vers un photomultiplicateur qui va le convertir en signal électrique et l'amplifier avant d'être traité par un convertisseur analogique-numérique. Lors de la mesure, l'utilisateur va commander, par l'intermédiaire du réglage d'un temps d'intégration, un obturateur qui va permettre l'éclairage ou non du photomultiplicateur par le rayonnement émis par le plasma. Finalement, le signal numérique est traité par un logiciel et retranscrit à l'écran sous la forme d'une intensité lumineuse correspondant à un certain nombre de coups par seconde, en fait directement proportionnel au nombre de photons par seconde détecté.

4.3.4.2 Le dispositif de détection du rayonnement

Précisions sur le dispositif optique existant. La figure 4.10 schématise le système optique existant. Il est constitué d'un jeu de fibres optiques toutes concentriques au plasma afin que les intensités mesurées puissent être directement comparées entre elles. Le monochromateur utilisé lors des mesures (fig. 4.9) permet de balayer une large plage de longueur d'onde s'étalant de 159.943 nm à 465.978 nm. Utiliser un unique jeu de lentille est impossible pour couvrir toute cette plage de mesure. Pour lever la difficulté, le monochromateur est composé de quatre fentes d'entrée (chaque fente correspond en fait à une fibre optique) et six fentes de sortie. Chaque combinaison [fente d'entrée – fente de sortie] forme alors un canal optique qui donne l'accès à une portion précise de la plage totale de longueur d'onde. Le tableau 4.2 donne les limites inférieure et supérieure de chacun des canaux optiques disponibles à partir des fentes d'entrée 3 et 4.

Ce bloc optique est fixé sur un support permettant, par l'intermédiaire d'une vis sans fin, son déplacement axial vis-à-vis du plasma. Il est donc possible d'analyser la source d'émission

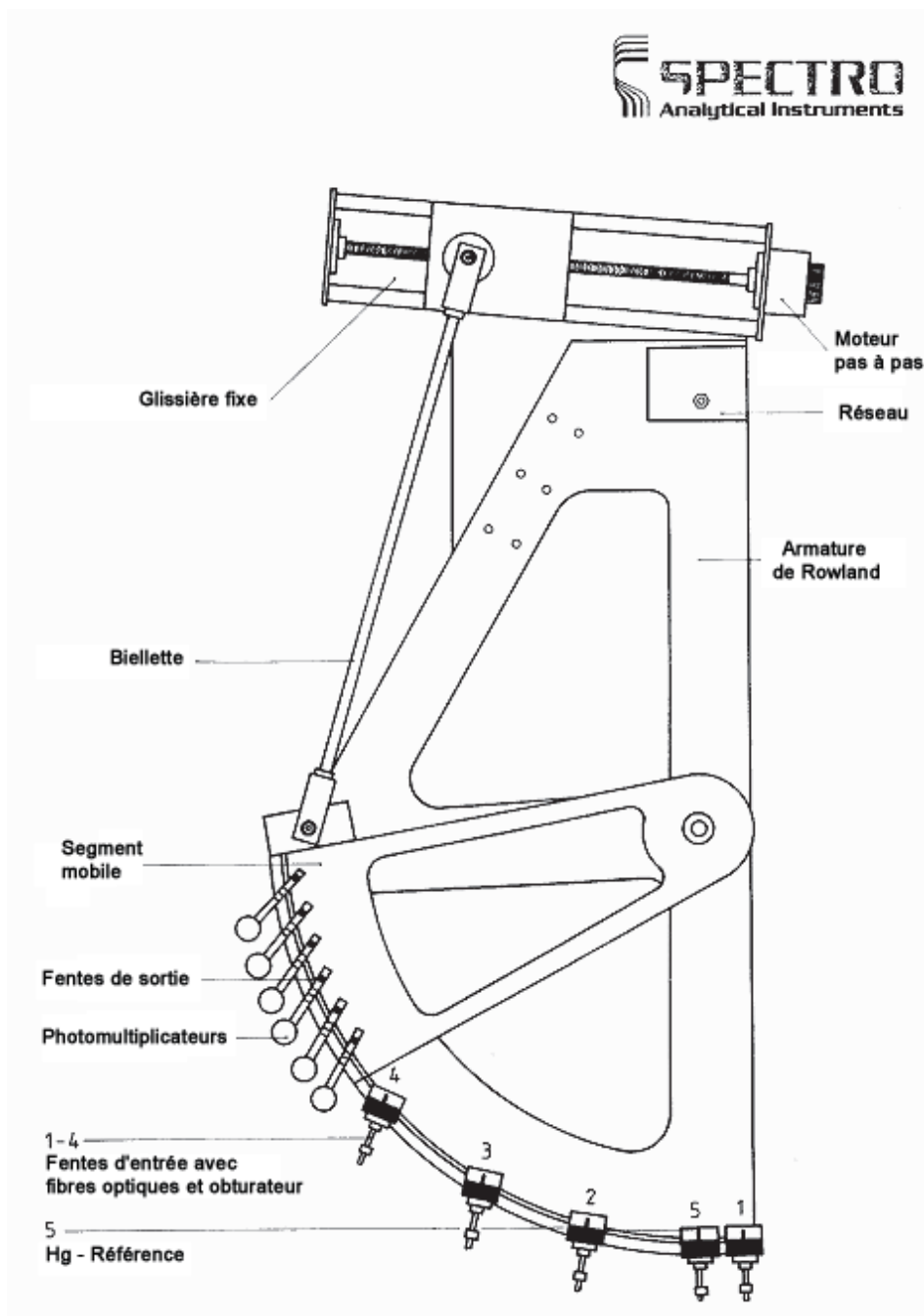


Fig. 4.9 – Schéma du monochromateur Spectro Analytical Instrument.

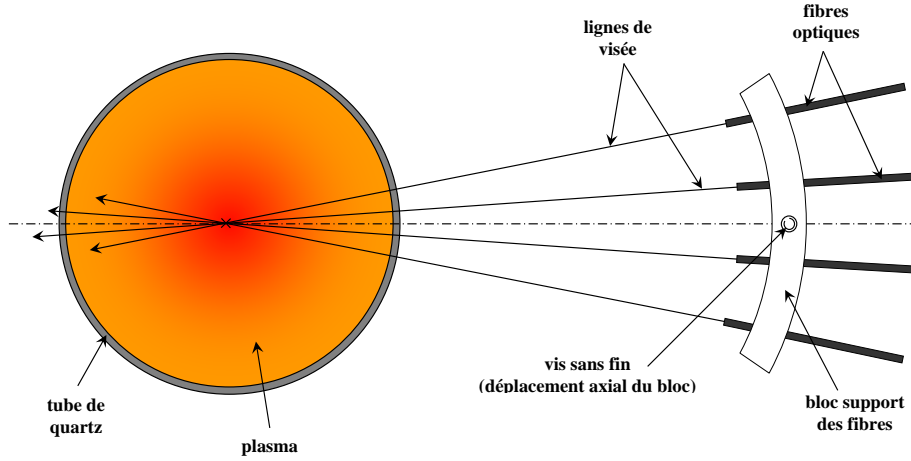


Fig. 4.10 – Schéma du dispositif optique existant.

Tab. 4.2 – Limites inférieure et supérieure des canaux optiques du monochromateur. [SPECTRO, 2006]

Fente d'entrée	Fente de sortie	Limite inférieure λ (nm)	Limite supérieure λ (nm)
3	1	307.283	320.657
3	2	320.557	333.662
3	3	333.562	346.077
3	4	345.977	359.332
3	5	359.232	371.213
3	6	371.113	384.718
4	1	384.618	397.993
4	2	397.893	410.992
4	3	410.892	423.414
4	4	423.314	436.670
4	5	436.570	448.542
4	6	448.442	465.978

sion plus ou moins en aval de la sortie de torche. En revanche, ce dispositif n'autorise aucun déplacement latéral qui permettrait d'obtenir un profil d'émission d'une section droite de plasma. Des modifications ont donc été apportées selon nos besoins et le support des fibres optiques a été remplacé par un bloc mobile construit à partir de platines micrométriques.

Nouveau dispositif optique. Finalement, le dispositif final de détection optique, représenté sur la figure 4.11, est constitué de deux fibres optiques ainsi que de deux platines micrométriques. Les deux fibres optiques choisies correspondent aux fentes d'entrée 3 et 4 et permettent de couvrir une plage spectrale allant de 307.283 nm à 465.978 nm (tab. 4.2). D'un millimètre de diamètre, ces fibres ont été fixées sur un support indéformable, lui-même fixé sur les platines micrométriques montées en série pour augmenter la course totale. Le balayage latéral d'une section droite de plasma est donc maintenant possible et nous avons à notre disposition un débattement total de 33 mm. Le déplacement axial du bloc optique est comme précédemment assuré par la vis sans fin et le débattement axial est d'environ 120 mm.

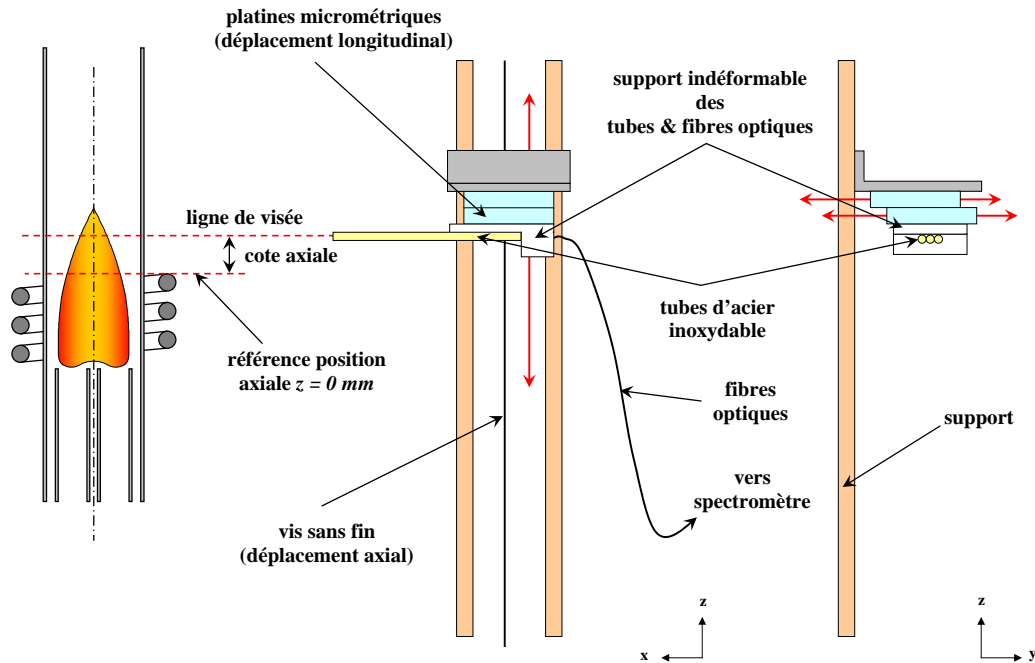


Fig. 4.11 – Schéma de principe du dispositif optique de détection du rayonnement du plasma.

Afin d'augmenter la résolution de ce dispositif optique, il est nécessaire de focaliser la lumière à l'entrée de la fibre optique de manière à diminuer sa surface efficace de mesure. Des lentilles ou des systèmes de lentilles convergentes pourraient être placés entre le plasma et les fibres optiques pour remplir ce rôle. Nous avons opté pour un système de collimation moins précis, mais plus simple à mettre en œuvre dans l'espace limité du compartiment torche, en plaçant les fibres optiques au fond de tubes d'acier inoxydable (fig. 4.11). En fermant ainsi l'angle d'ouverture des fibres optiques, nous augmentons la résolution spatiale de notre système.

4.4 Méthodologie et conditions opératoires

Un simple calcul géométrique permet d'estimer le volume de plasma que couvre le champ de vision de la fibre optique. L'idéal serait d'obtenir une ligne, la forme de ce volume est en fait un cône de révolution qui peut être approximé au premier ordre par un cylindre (fig. 4.12). La configuration géométrique utilisée permet d'estimer le diamètre de ce cylindre à 1.80 mm. Si cette valeur est vraie alors elle est sans doute pénalisante, il faut en effet se rappeler que dans ce cylindre, la sensibilité est maximale au centre et très faible sur les bords et la valeur donnée est donc surestimée.

Lumières parasites. Pour obtenir une mesure fiable des intensités, il est important de faire une mesure de la seule intensité émise du plasma en évitant de mesurer les lumières parasites. Ces lumières proviennent essentiellement des diverses réflexions du rayonnement plasma sur les faces de la chambre de mesure, le tube de quartz, les platines, . . . bref, tout élément présent dans la cellule de mesure. Afin de limiter le plus possible ces réflexions internes et donc les rayonnements parasites, la chambre de mesure et ses divers éléments ont été peints en noir mat. Le raisonnement a été poussé jusqu'aux tubes d'acier où un rayonnement incident peut aussi se réfléchir sur les faces internes des tubes, elles ont également été peintes en noir mat. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 4.4.3 où nous chiffrerons le gain apporté sur le signal en prenant cette simple précaution.

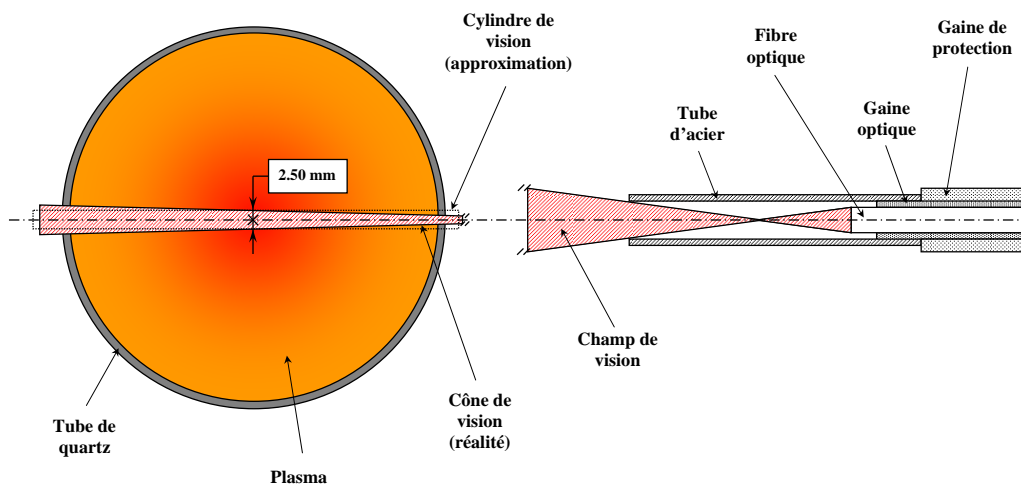


Fig. 4.12 – Ligne, cône et cylindre d'ouverture de la fibre optique.

4.4 Méthodologie et conditions opératoires

4.4.1 Paramètres géométriques et conditions opératoires

Le seul objectif étant d'obtenir un jeu de données expérimentales fiables, une première phase de mesure a été conduite pour trouver les réglages optimums. Ces tests consistaient à établir la géométrie et les conditions opératoires à utiliser durant les séries de mesures afin de capter le meilleur signal possible. Par exemple, des essais ont été effectués pour trouver la

position optimale de l'injecteur dans la torche, d'autres pour établir la puissance, les débits de gaz ou encore la concentration de l'élément traceur thermique à introduire dans le gaz porteur.

Une fois satisfait des réglages trouvés, toutes les mesures ont été réalisées en conservant ces paramètres constants. Sur la figure 4.13 sont représentés les principaux paramètres géométriques de notre torche d'analyse. Pour chacune des mesures, le dispositif de détection optique a été réglé à une certaine cote au dessus de l'inducteur, pris comme référence géométrique axiale.

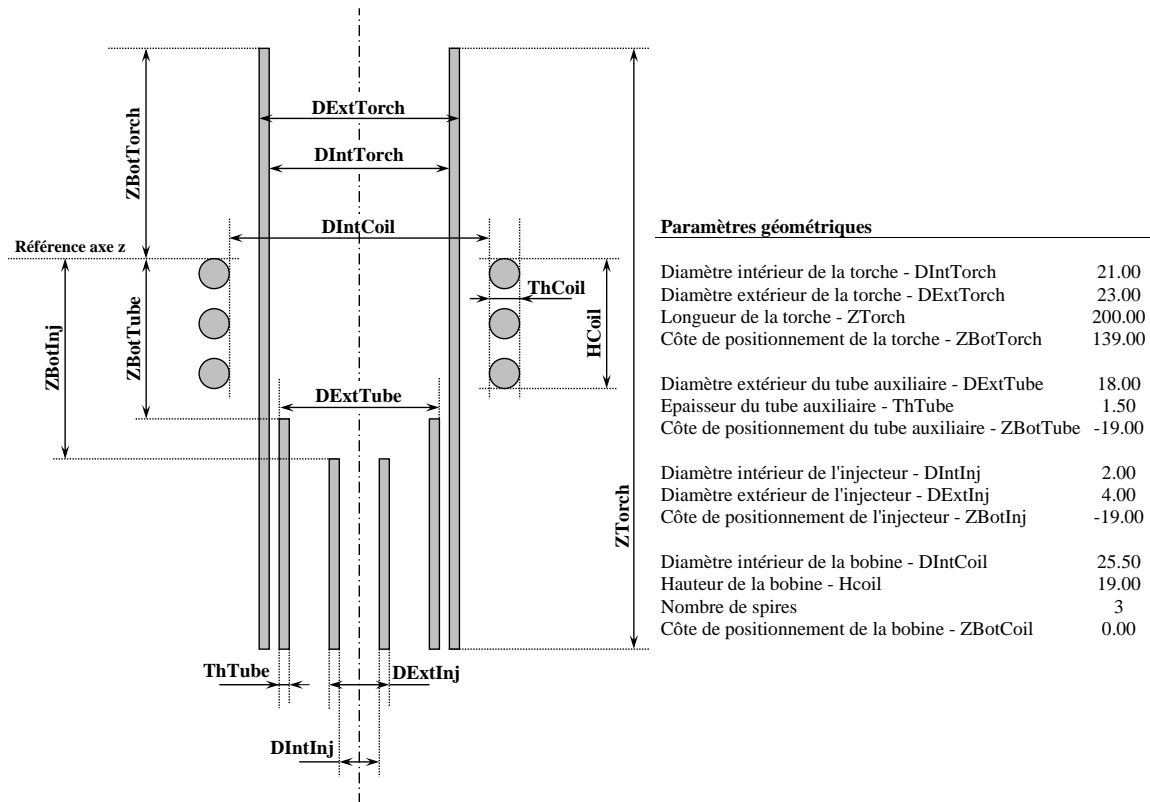


Fig. 4.13 – Les principaux paramètres géométriques de la torche.

Lors de la mesure, un premier balayage latéral est effectué grâce aux platines micro-métriques. Le pas de déplacement, fixé à 0.50 mm, permet d'obtenir un profil d'intensité composé d'environ soixante dix points de mesure. Un second balayage a également été réalisé. À l'origine, on voulait tenir compte de l'effet d'encrassement du tube de quartz externe essentiellement dû au dépôt d'oxyde de fer sur la paroi interne du tube au cours de la mesure. En fait, nous avons observé que le dépôt se faisait dans la partie haute du tube de quartz (zone la plus froide) et donc que ce dépôt ne perturbait pas la mesure. Ce deuxième balayage a donc permis d'évaluer la dispersion des mesures.

Le tableau 4.3 résume les conditions opératoires des différents cas de mesure. Seulement

Tab. 4.3 – *Conditions opératoires de la mesure.*

Conditions fixes	
Puissance générateur plasma	1400 W
Fréquence	27.12 MHz
Pression	101.3 kPa
Pression du nébuliseur	60 kPa
Concentration du traceur thermique (fer) (dans la solution liquide avant atomisation)	200 g.ml ⁻¹
Débit du gaz plasmagène - Q_{plas}	22.41 l.min ⁻¹
Débit du gaz auxiliaire - Q_{aux}	0.29 l.min ⁻¹
Débit d'argon injection - Q_{inj}	0.14 l.min ⁻¹
Débit du nébuliseur (argon) - Q_{neb}	0.75 l.min ⁻¹
Débit total dans l'injecteur	1.14 l.min ⁻¹
Conditions variables	
Débit d'oxygène injection - Q_{O_2}	0 - 0.25 l.min ⁻¹
Position verticale des fibres optiques (Référence prise à la sortie de l'inducteur)	5 - 10 - 15 mm

deux paramètres ont été explorés : la côte axiale z qui permet de faire une mesure plus ou moins en aval de la torche et le débit d'oxygène Q_{O_2} qui permet d'avoir un plasma argon – oxygène ou argon.

4.4.2 Méthodologies utilisées pour l'étude des paramètres physiques

Si nous avons introduit et discuté de la spectroscopie d'émission au début de ce chapitre, c'est bien parce que nous allons utiliser cette technique ici pour obtenir les paramètres physiques dans notre torche d'analyse et ceci pour plusieurs raisons.

La spectroscopie d'émission optique a déjà été appliquée, avec grand succès, aux plasmas inductifs, que ce soit pour obtenir les profils de température ou de densités des espèces excitées. Par rapport à la sonde enthalpique, par exemple, elle présente l'énorme avantage d'être une technique non intrusive, en revanche, elle est plus délicate à mettre en place surtout si on cherche à remonter à des valeurs absolues de concentrations. De nos jours, cette technique est très largement utilisée dans le domaine de l'analyse chimique mais elle a également été proposée comme méthode de traçabilité continue de particules métalliques dans des plasmas d'air ou de flux gazeux [Trassy et Mermet, 1984; Seltzer et Green, 1994; Gomes *et al.*, 1998; Hassaine *et al.*, 1999]. Elle est aussi utilisée dans le domaine de la synthèse de particules [Hughes et Wooding, 1967; Proulx *et al.*, 1985; Gravelle *et al.*, 1989; Cao *et al.*, 1995].

Par ailleurs, les méthodes spectroscopiques de mesure permettant de déterminer les différentes températures, comme celle de l'intensité absolue des raies spectrales, celle de l'intensité relative des raies ou encore celle du fond continu, ont été largement utilisées et discutées dans la littérature [Bacri et Vacquié, 1979; Cahen et Sassi, 1993; Hong, 1991; Griem, 1964] et sont aujourd'hui bien connues.

4.4.2.1 Sélection des raies spectrales des espèces atomiques

La première difficulté de la mesure de température par spectrométrie d'émission est le choix des raies spectrales. L'expérimentateur est face à une large gamme de température : typiquement de 2000 K à 12000 K pour les plasmas inductifs. Le plasma est composé d'atomes, d'ions, d'électrons et de molécules. Les gaz atomiques émettent des spectres de raies et les gaz moléculaires des spectres de bandes qui généralement ne sont pas résolues. Ces bandes ne sont pas forcément isolées et peuvent se chevaucher entre elles, ce qui pose un problème d'identification, de mesure et de traitement (méthode de déconvolution). Il est donc fréquent d'effectuer les mesures sur les raies atomiques qui doivent être facilement identifiables, le plus intenses possible et isolées les unes des autres.

Choix de l'élément traceur. Les émissions atomiques peuvent provenir du gaz plasma-gène lui-même ou d'un élément traceur injecté dans le plasma et qui reste à choisir. Une recherche bibliographique fait ressortir que les principaux éléments traceurs utilisés sont le cuivre [Cheminat, 1983; Sassi *et al.*, 1994; Gomes *et al.*, 1996; Vacher *et al.*, 2001] et le fer

[Chazot *et al.*, 1997]. Cela s'explique facilement par le fait que ces deux éléments présentent, dans un intervalle spectral étroit, un grand nombre de raies s'étalant sur une large plage d'énergie d'excitation. Par ailleurs, leurs études intensives dans le milieu de la sidérurgie font que leurs probabilités de transitions sont connues de manière relativement fiable, cela est surtout vrai pour le fer. Ces conditions sont nécessaires pour obtenir une estimation précise de la température à partir de la méthode du graphe de Boltzmann (*cf.* § 4.2.1).

Citons aussi le travail original de Chazot *et al.* [1997] qui ont utilisés l'yttrium comme traceur thermique. Ce terre rare a la propriété d'afficher deux zones d'émission très contrastées : il est rouge à basse température et bleu à haute température, la transition étant aux alentours de 4050 K. Le résultat est l'obtention, en temps réel, d'une véritable carte thermique qui permet de visualiser facilement la température dans le plasma et les effets des conditions opératoires telles que les débits d'injection ou le diamètre de l'injecteur.

Finalement, en considérant les limitations liées aux caractéristiques spectrales de notre appareil, nous avons choisi le fer comme élément traceur thermique. Une solution titrée à 200 ppm de fer sera notre base de départ. Cette solution sera atomisée, suivant le procédé décrit dans le paragraphe 4.3.3, avant d'être injectée dans le plasma où les particules micrométriques de fer sont assurées d'être rapidement en équilibre thermique (vaporisation). De nombreuses raies atomiques sont donc à notre disposition, il nous reste maintenant à en sélectionner quelques unes.

Choix des raies atomiques des éléments en présence. Le choix des raies a été fait en tenant compte de tout ce qui a déjà été dit : faible étalement spectral, précision sur les probabilités de transition notamment. Le tableau 4.4 résume les caractéristiques des raies sélectionnées pour les trois espèces atomiques étudiées : fer (traceur), argon et oxygène (plasma). La colonne précision du tableau chiffre les incertitudes concernant les probabilités de transition d'émission A_{ul} qui sont obtenues à partir d'évaluations faites par le NIST.

Les raies choisies sont les raies ayant le moins d'incertitude concernant leur probabilité de transition. Dans ce tableau, les raies de fer ont été regroupées suivant leur appartenance à la fente d'entrée considérée (*cf.* § 4.3.4.2). Nous avons en effet choisi d'utiliser deux fentes d'entrée différentes dans le but de recouper les résultats entre eux. Ainsi nous nous assurons de la consistance des mesures. À chacune des fentes est associée une raie de référence qui permettra de mesurer le niveau du fond continu du dispositif de mesure.

Dans le tableau 4.4, une des deux raies d'oxygène qui a été sélectionnée est marquée d'un astérisque. Cette raie est en fait fictive, elle est le résultat d'une pondération des différentes grandeurs par les dégénérescences d'un multiplet dont les caractéristiques sont données dans le tableau 4.5. Ce choix a été fait afin de tenir compte des caractéristiques de dispersion du réseau qui ne permettent pas de différencier les raies de ce multiplet.

Finalement, nous avons à notre disposition neuf raies de fer (fibre optique 1) pour calculer la température avec le moins d'incertitude possible. Les quatre autres raies de fer (fibre optique 2) seront utilisées pour vérifier la consistance des données et pouvoir utiliser les trois raies d'argon et les deux raies d'oxygène sans trop d'hésitation étant donné que celles-ci ont toutes été mesurées à partir de la même fente d'entrée.

Tab. 4.4 – Récapitulatif des données spectrales des raies atomiques utilisées. [NIST, 2006]

Élément	λ (nm)	E_u (eV)	gA ($10^8/s$)	Précision
Fe I	371.9935	3.3320	1.782	B+
(fibre optique 1)	373.7131	3.3683	1.278	B+
	374.5561	3.3965	0.805	B+
	374.8262	3.4170	0.458	B+
	373.4864	4.1777	9.922	B+
	374.9485	4.2204	6.876	B+
	375.8233	4.2562	4.438	B+
	372.7619	4.2833	1.125	B+
	376.3789	4.2833	2.720	B+
	373.2396	5.5188	1.400	C+
	376.5540	6.5284	15.00	C+
Fe I	393.0296	3.2410	0.110	C
(fibre optique 2)	438.3544	4.3125	5.500	B+
	427.1759	4.3865	2.510	B+
	430.7902	4.4346	3.100	C+
	432.5762	4.4733	3.500	C+
	404.5813	4.5485	7.770	B+
	406.3594	4.6076	4.800	C+
	407.1737	4.6520	3.830	B+
	428.2402	5.0703	0.550	C+
Ar I	420.0675	14.4991	0.0677	C
	415.8591	14.5289	0.0700	C
	425.9362	14.7381	0.0398	C
	356.7656	15.0226	0.0077	D
	355.4306	15.0356	0.0140	D
O I	394.7454 *	12.2860	0.02450	B
	436.8258	12.3589	0.02270	B
	369.2386*	12.8782	0.00276	C
U I	374.868	Référence fibre optique 1 (FO1)		
	430.147	Référence fibre optique 2 (FO2)		
B+ \leq 7%	B \leq 10%	C+ \leq 18%	C \leq 5%	D \leq 50%
* Raie fictive moyennée à partir de plusieurs multiplets (<i>cf.</i> corps du texte)				

Tab. 4.5 – Données spectrales des raies utilisées. [NIST, 2006]

Élément	λ (nm)	E_u (eV)	gA ($10^8/s$)	Précision
O I	369.2356	12.8783	0.00093	D
	369.2386	12.8782	0.00279	C
	369.2395	12.8782	0.00465	C
	394.7295	12.2862	0.0344	B
O I	394.7481	12.2860	0.0244	B
	394.7486	12.2860	0.0146	B

4.4.2.2 Étalonnage des différents canaux optiques

L'étalonnage du dispositif de mesure est une étape importante et souvent nécessaire qui permet, par exemple, de remonter à des valeurs absolues de population. Comme le donne l'équation (4.20), la densité d'un état excité est directement proportionnelle à l'émissivité et donc à l'intensité mesurée. Ne pas étalonner le système de mesure, c'est donner les émissivités à une constante près que l'on peut raisonnablement supposer être identique pour toutes les raies étudiées. Nos mesures sont donc relatives et cela n'est pas forcément grave si on utilise des rapports d'intensités et une densité totale qui permet de faire un calage. Dans notre cas, on peut par exemple dire que la fraction de fer introduite dans un plasma d'argon est négligeable et donc que la densité totale d'atome d'argon peut être calculée à partir de la loi des gaz parfaits. Ce calage permettra donc de reconstituer des valeurs totales à partir de valeurs relatives.

À cette correction d'intensité, il faut aussi ajouter les corrections des effets de la variation de la sensibilité spectrale des systèmes optiques dans le domaine de mesure, qui sont loin d'être négligeables. La réponse spectrale du monochromateur en est un bon exemple. On a vu précédemment que le monochromateur était constitué de plusieurs canaux optiques (*cf.* § 4.3.4.2), il est possible à la rigueur de supposer que la réponse est linéaire à l'intérieur d'un même canal mais il est impossible de faire cette hypothèse pour la réponse du monochromateur elle-même. Et dans ce cas l'étalonnage devient indispensable.

Cette phase d'étalonnage a donc été réalisée avec une lampe halogène à filament de tungstène de marque Oriol (N°. 63361) capable de transmettre de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge. L'irradiance spectrale de cette lampe est corrélée à la radiance spectrale d'un corps noir telle que définie par l'équation de Planck (éq. (4.13)) et a été déterminée par comparaison à un groupe de lampe halogène à irradiance standard du NIST. La courbe d'irradiance spectrale de cette lampe est représentée par la figure 4.14.

La mesure des intensités a donc été faite en plaçant la lampe à la place de la source plasma. Connaissant le profil théorique d'irradiance spectrale de cette lampe, la comparaison avec les mesures permet de déduire la fonction de transfert de la chaîne de mesure à une constante près. L'étalonnage absolu n'est pas possible à partir d'une telle lampe car le filament

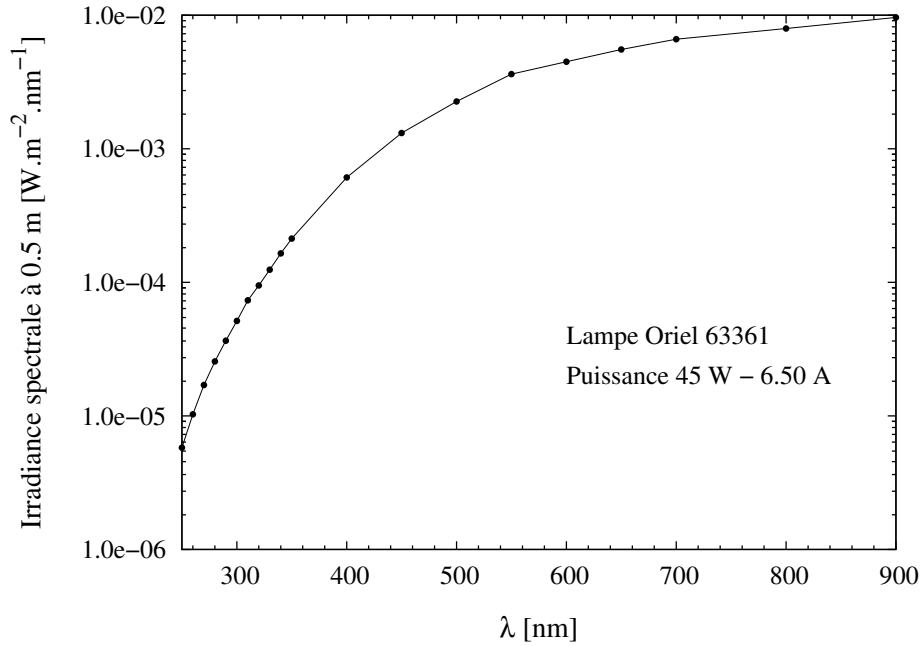


Fig. 4.14 – Irradiance spectrale à 0.50 m de la lampe Oriel 63361 – 45 W.

n'est pas un ruban métallique mais un fil à double bobinage. Une lampe à ruban aurait posé essentiellement des problèmes d'encombrement dans la chambre de mesure.

Finalement, seuls les effets de non linéarité de la réponse spectrale ont pu être corrigés et les résultats sont présentés par la figure 4.15 où l'on voit que cette correction est nécessaire. Notons que cette fonction de transfert a été calculée en positionnant les fibres optiques sur l'axe de symétrie du plasma, là où l'émission est la plus intense. Nous avons ensuite fait l'hypothèse que cette fonction de transfert est uniquement une fonction de la longueur d'onde, et non de la position latérale choisie.

La correction sur les profils latéraux des intensités des raies est donc la première chose à faire avant d'entreprendre quelque traitement numérique des données que ce soit. Ces intensités seront toujours connues à une constante près et la discussion qui a été faite au début de cette partie apporte quelques précisions sur la voie à suivre.

Remarquons aussi que l'étalonnage est nécessaire pour remonter à des valeurs absolues de densité mais ce n'est pas vrai en ce qui concerne la température. L'utilisation de la méthode de Boltzmann pour calculer la température, qui rappelons-le est une méthode basée sur l'intensité relative des raies, et le fait que les raies de fer choisies appartiennent toutes au même canal optique, permettent de s'affranchir de cet étalonnage.

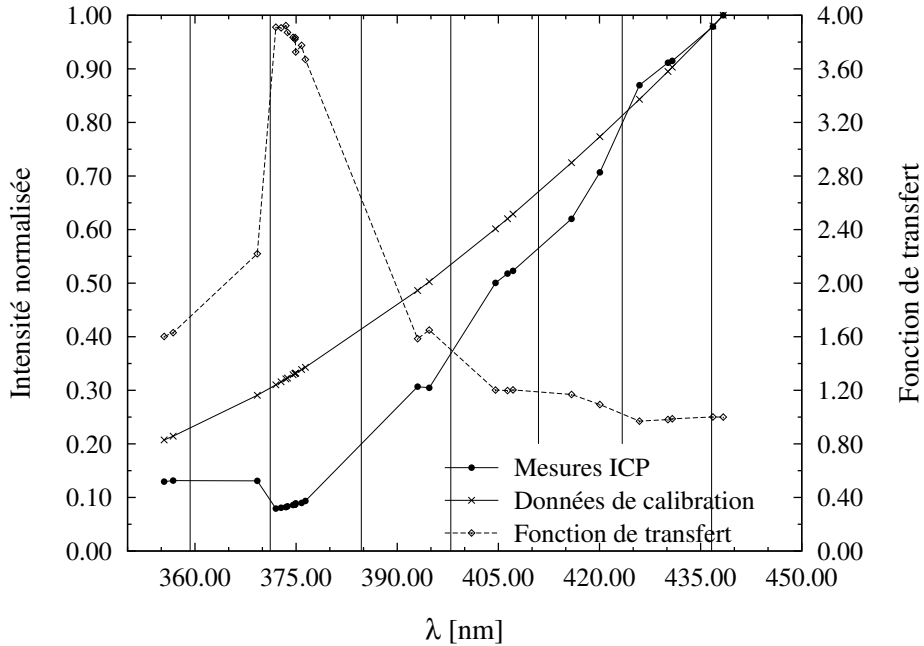


Fig. 4.15 – Courbe de calibration des intensités absolues obtenue pour notre système de mesure. Chacune des bandes représente un canal optique particulier.

4.4.3 Méthodologie expérimentale

Pour conclure cette partie concernant la description des méthodologies utilisées et les diverses conditions opératoires, les différentes étapes nécessaires à l'obtention des profils de température et de densité sont exposées de manière simplifiée sur la figure 4.16.

4.4.4 Étude de la propagation des erreurs

Principalement deux sources d'erreur peuvent affecter les résultats finaux : le bruitage des données (dispersions des mesures et lumières parasites) et l'erreur due au traitement numérique des données par l'inversion d'Abel. Cette partie est consacrée à discuter et à estimer ces sources d'erreur, qui après analyse nous donneront une estimation de l'incertitude globale sur nos mesures de température et de densités.

4.4.4.1 Incertitude liée au bruit des données expérimentales

Par bruit nous considérons en fait deux éléments : la dispersion des mesures et l'influence de la lumière parasite sur ces mêmes mesures.

Afin de réduire l'erreur liée à la dispersion des mesures, le temps d'intégration du signal à la sortie des photomultiplicateurs peut être augmenté. Ainsi les données obtenues sont la moyenne temporelle de ce qui a été mesuré. Tout revient en fait à faire plusieurs

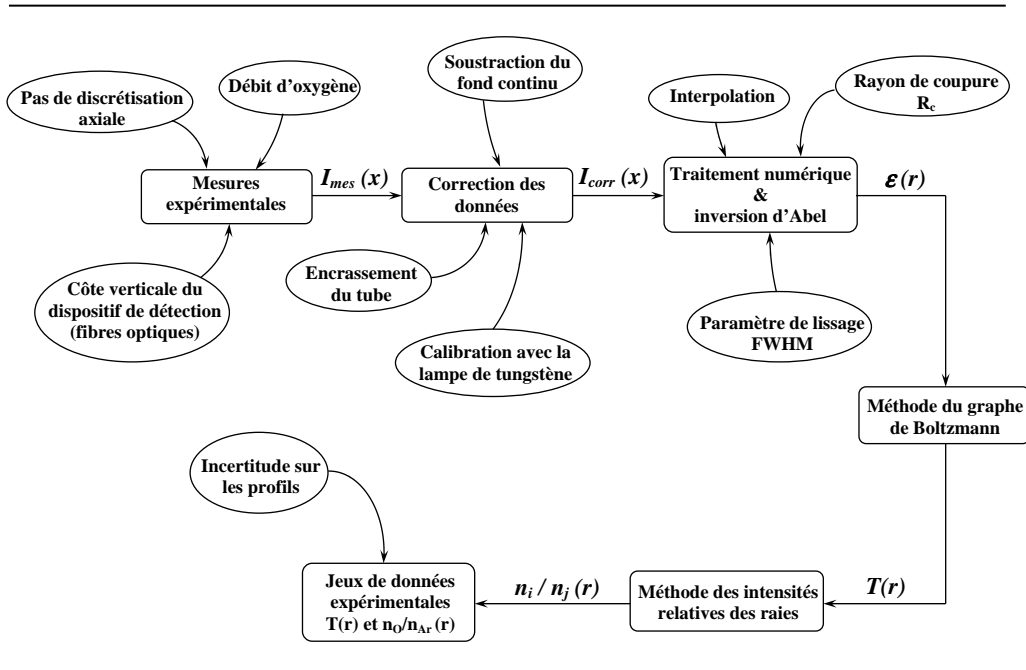


Fig. 4.16 – Organigramme simplifié des différentes étapes nécessaires à l'obtention des profils de température et de densité des espèces.

mesures successives et à les moyenner. La contrepartie de cette méthode est l'augmentation du temps total de la mesure pour chacune des raies sélectionnées, les conditions opératoires doivent donc être particulièrement stables tout au long de la mesure pour obtenir des résultats représentatifs. Par ailleurs, il faut garder à l'esprit qu'au delà d'une certaine valeur, l'augmentation de ce temps d'intégration ne réduit plus significativement l'erreur statistique des mesures. Finalement, l'incertitude liée à la dispersion des mesures a été estimée à partir du calcul de l'erreur relative obtenue pour les deux profils d'émission latéraux. Cette incertitude est donc estimée être de l'ordre de 5 %.

Une autre source de bruit est celle attachée aux lumières parasites. Nous avons commencé à parler de ce problème lorsque nous présentions le nouveau dispositif optique (*cf.* § 4.3.4.2). Nous avons expliqué comment la chambre de mesure et tout ses éléments ont été peints en noir mat pour diminuer le plus possible les rayonnements parasites. Nous allons ici chiffrer le gain sur le rapport signal/bruit lié à la prise de cette précaution.

Le bruit est en fait ici l'intensité du fond continu et nous avons construit le rapport entre la raie Ar I 420.067 et la raie de référence pour cette fente d'entrée, à savoir U I 430.147. L'évolution du rapport $I_{Ar420.067}/I_{Ref430.147}$ est représentée sur la figure 4.17 pour différentes conditions expérimentales. Dans un premier temps les mesures ont été effectuées avant de placer les fibres optiques au fond des tubes d'acier, avant et après l'application de la peinture. Les profils obtenus sont relativement plats et les mesures montrent un gain de deux points sur le rapport signal/bruit. La dernière courbe montre l'influence qu'ont les tubes sur la

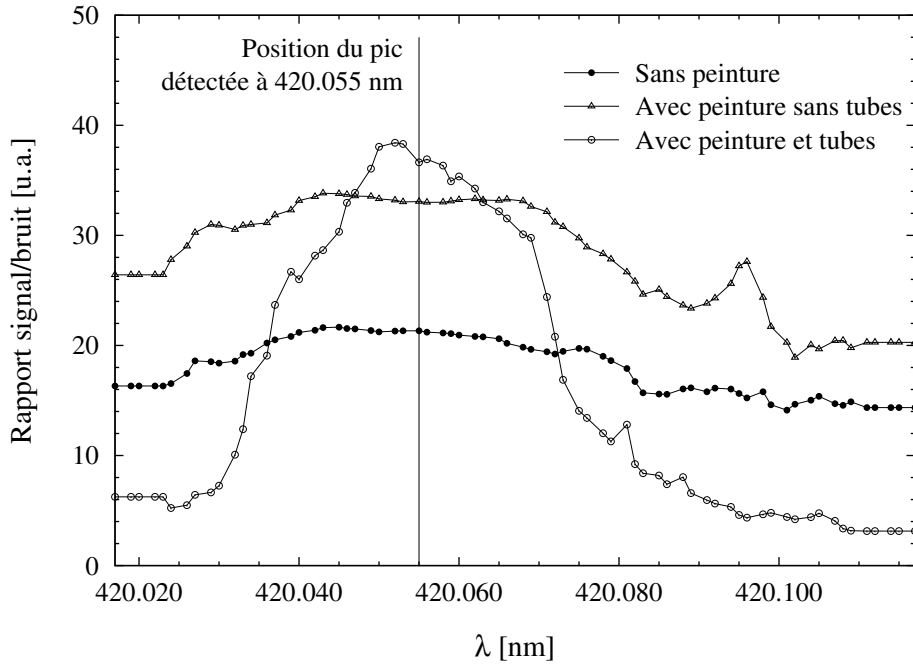


Fig. 4.17 – Évolution du rapport signal/bruit pour la raie d'argon Ar I 420.067 nm.

focalisation des fibres optiques. Cette fois le profil obtenu à la forme d'une cloche prouvant qu'on a bien réduit l'angle solide de vision de la fibre optique. Le signal à gauche et à droite du pic spectral diminue de manière significative, le dispositif détecte de moins en moins de " faux " signal et sa sensibilité a encore été améliorée.

4.4.4.2 Incertitude liée à l'inversion d'Abel

Ce type d'erreur provient du fait que le profil d'émission radiale obtenu par la transformée d'Abel est différent du profil réel. Une grosse hypothèse pour toutes ces techniques est l'hypothèse de symétrie de révolution de la source plasma. Cette dissimilitude peut être liée à la fois à la phase de prétraitement des données (lissage, symétrisation) ou à l'inversion d'Abel elle-même. De nombreuses équipes travaillent à la recherche de nouveaux algorithmes d'inversion d'Abel plus précis ainsi qu'à l'estimation de cette incertitude, citons par exemple le travail assez complet d'Alvarez *et al.* [2002].

Dans le cas qui nous intéresse ici, l'estimation de l'incertitude due à la méthode de traitement des données a été réalisée sur la base de fonctions tests bruitées. Il est en effet possible, pour une raie donnée, de remplacer le profil axial mesuré par un profil théorique auquel a été rajouté un bruit aléatoire. En injectant ces données initiales dans le code de traitement, nous pouvons donc estimer en comparant le résultat numérique obtenu au résultat théorique connu, l'incertitude liée au traitement numérique des données expérimentales. Pour des raisons de lisibilité, les détails de ce calcul ont été reportés dans l'annexe B et seul le

résultat est présenté ici.

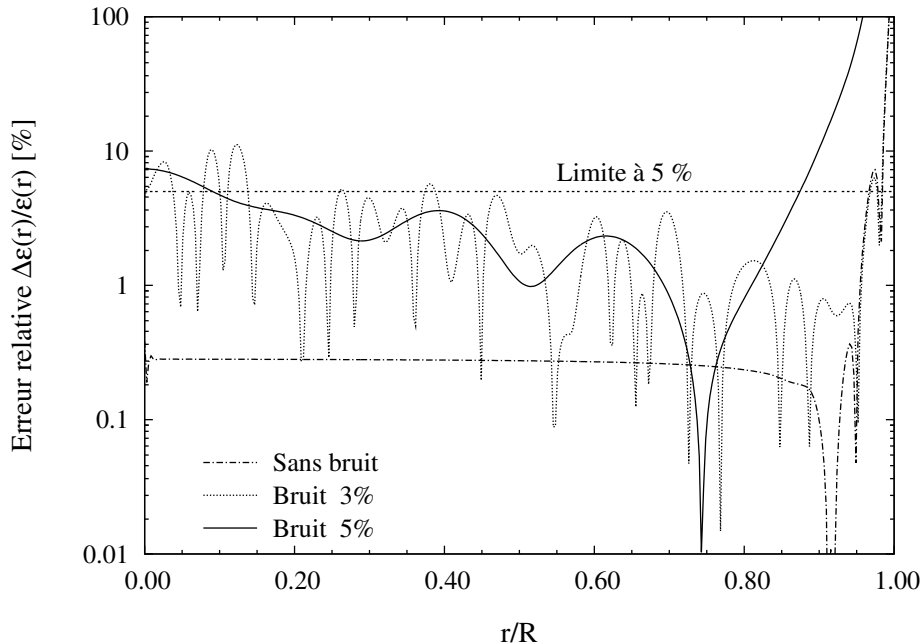


Fig. 4.18 – Distribution radiale de l'erreur relative de l'émissivité.

Le profil radial de l'incertitude, présenté sur la figure 4.18, montre que l'erreur relative est la plus importante en périphérie du plasma. D'un point de vue physique cela s'explique par le fait que dans cette zone, le signal mesuré est du même ordre de grandeur que le fond continu du dispositif expérimental. Dans ces conditions, les mesures sont fortement influencées par le bruit et la perte d'information est irrémédiable. Une telle zone dans le profil radial d'émissivité est totalement inexploitable et doit donc être écartée. Il est d'usage d'introduire un rayon de coupure au delà duquel les résultats n'ont plus de signification physique.

En ce qui nous concerne et pour nos conditions opératoires, le bruit attaché à nos mesures expérimentales est estimé varier dans la plage 3-5 %. Comme chacun des profils d'intensité latéraux ont été obtenus en utilisant un pas spatial de 0.5 mm, les profils sont composés d'environ 70 points. Ces profils sont dans un premier temps lissés et les remarques faites précédemment nous ont amenées à choisir un filtrage gaussien de largeur à mi-hauteur : 0.65 mm. Suivent ensuite les étapes d'interpolation, de symétrisation et de latéralisation qui nous amènent à un demi-profil composé d'environ 350 points. La transformée d'Abel est calculée en utilisant l'algorithme de Nestor – Olsen. L'erreur numérique due à l'algorithme de calcul est ainsi négligeable. Le profil de température est obtenu par la méthode du graphe de Boltzmann appliquée à chacune des positions radiales. Enfin, il est possible, connaissant la température, de remonter aux densités des espèces.

4.5 Résultats expérimentaux et discussion

Pour des raisons pratiques et avant de présenter les profils radiaux de température et de densités des différentes espèces, nous résumons dans le tableau 4.6 les quatre cas de mesures et leurs principales conditions opératoires.

Tab. 4.6 – Nomenclatures et rappels des conditions opératoires.

Cas	Désignation	Q_{O_2} injection ($l \cdot \text{min}^{-1}$)	Q_{tot} injection ($l \cdot \text{min}^{-1}$)	Côte axiale z (mm)
1	Ar - O ₂ , 5 mm	0.25	1.14	5.00
2	Ar - O ₂ , 10 mm	0.25	1.14	10.00
3	Ar - O ₂ , 15 mm	0.25	1.14	15.00
4	Ar, 5 mm	0.00	0.89	5.00

On rappelle que tous les tests ont été réalisés pour des débits d'argon (plasmagène, auxiliaire, injection, nébuliseur) identiques, avec la même solution de fer et la même puissance plasma.

4.5.1 Acquisition des mesures et reconstruction des émissivités

Pour chacun des quatre cas de mesures, un balayage latéral au travers le tube de quartz a été réalisé avec un pas spatial de 0.50 mm, permettant ainsi d'obtenir les profils latéraux d'intensité des raies. La figure 4.19 représente quelques uns de ces profils d'intensité mesurés pour les raies d'argon, d'oxygène et de fer pour les cas 2 et 4.

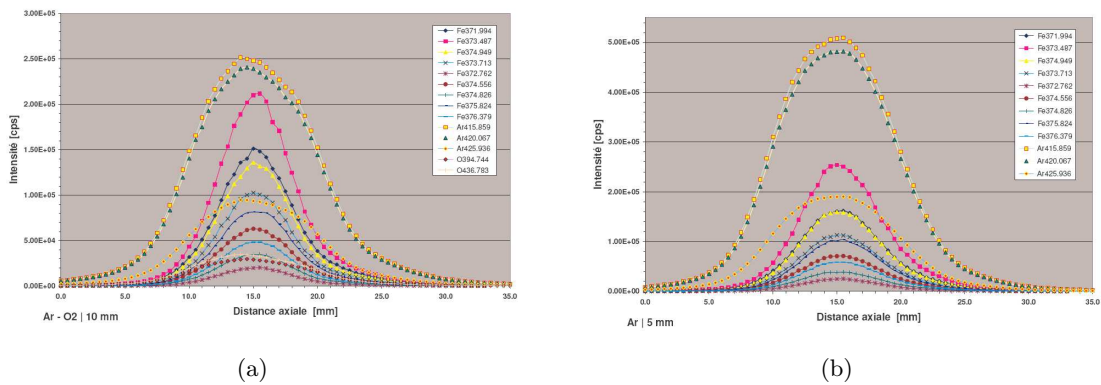


Fig. 4.19 – Profils longitudinaux bruts de mesure de quelques unes des raies d'argon, d'oxygène et de fer dans les cas 2 (a) et 4 (b).

Il est intéressant de noter que les profils obtenus pour l'oxygène et le fer sont quasiment symétriques ce qui est favorable à la reconstitution de profils d'émissivité réalistes étant

donné que la méthode d'inversion d'Abel est applicable que sous cette hypothèse de symétrie de la source. Cette observation n'est plus vraie pour l'argon où des profils plus ou moins asymétriques ont été observés, la figure 4.20 en donne un bon exemple. L'explication à ces observations reste simple puisque les profils symétriques ont été obtenus pour les espèces introduites au centre du plasma par l'injecteur (oxygène et le fer).

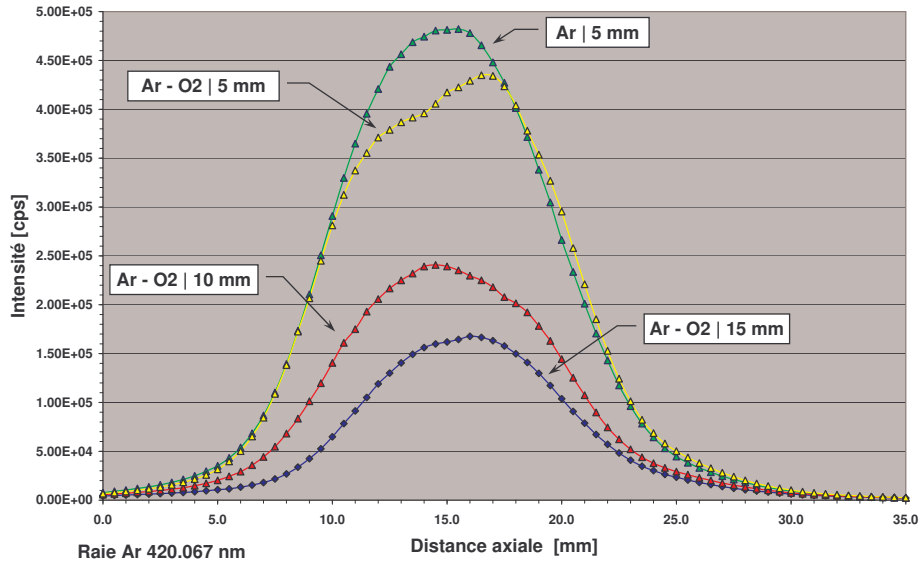


Fig. 4.20 – Mise en évidence de l'asymétrie de certains profils longitudinaux pour la raie d'argon Ar420.067 nm.

Après corrections à l'aide de la fonction de transfert obtenue par l'étalonnage et soustraction du fond continu de la chaîne de mesure, les profils d'intensités sont lissés, symétrisés, tronqués au rayon du plasma, latéralisés et enfin transformés par la méthode de l'inversion d'Abel pour obtenir les profils radiaux du coefficient d'émission $\varepsilon(r)$. Pour des raisons de lisibilité, le lecteur trouvera des explications sur l'application de la transformée d'Abel dans l'annexe B.

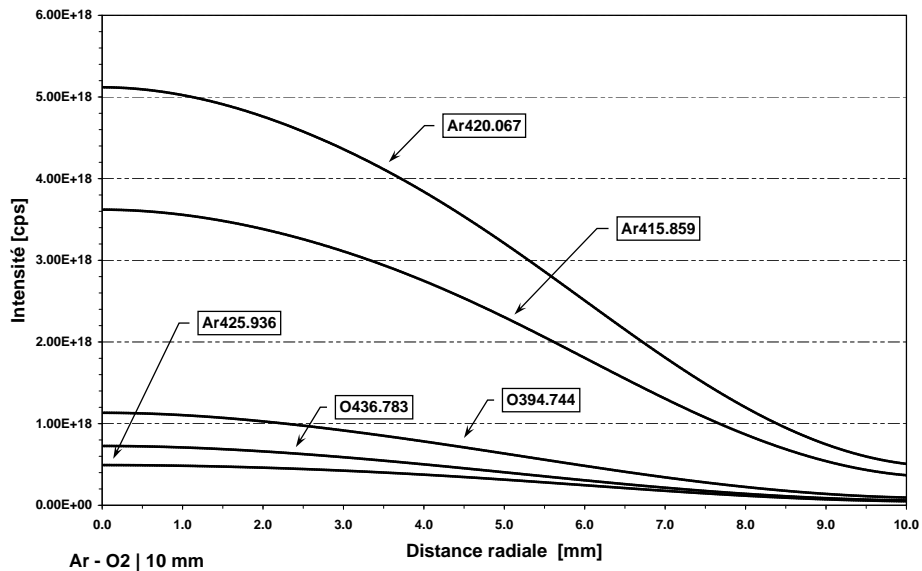
4.5.2 Distributions radiales des populations atomiques des états excités

Les densités atomiques des états excités sont proportionnelles au coefficient d'émission et elles sont directement obtenues en appliquant l'équation (4.20) à nos résultats. Les figures 4.21 et 4.22 présentent les distributions radiales des densités de l'argon, de l'oxygène et du fer pour quelques-unes des raies étudiées. Ces résultats sont forts dans le sens où ils sont représentatifs de la physique mise en jeu dans le plasma. Totalement indépendants de toute hypothèse d'équilibre que ce soit, ils peuvent permettre, par exemple en les comparant à la distribution de Boltzmann, de mettre en évidence les phénomènes d'écarts à l'équilibre.

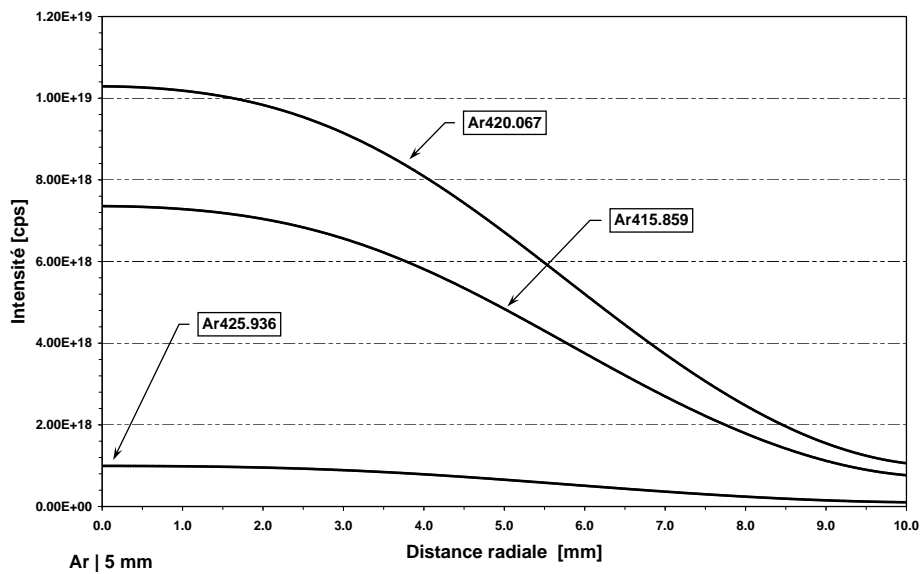
En ce qui nous concerne, la difficulté est plus grande car nous n'avons pas pu faire un étalonnage absolu des émissivités. Les populations représentées sur les figures 4.21 et 4.22 sont en fait données à une constante près que l'on nommera α_0 . On reviendra ultérieurement

4.5 Résultats expérimentaux et discussion

sur cette constante, liée à la chaîne de mesure, dans le paragraphe 4.5.4.2. Si ces distributions ne peuvent pas être comparées à la théorie, elles peuvent cependant l'être entre elles. Ainsi nous avons pu vérifier la consistance des données à savoir que plus un niveau est énergétique moins il est peuplé. Par ailleurs, la quantité d'espèces excitées est plus importante au centre qu'au bord du plasma là où la température est la plus élevée.

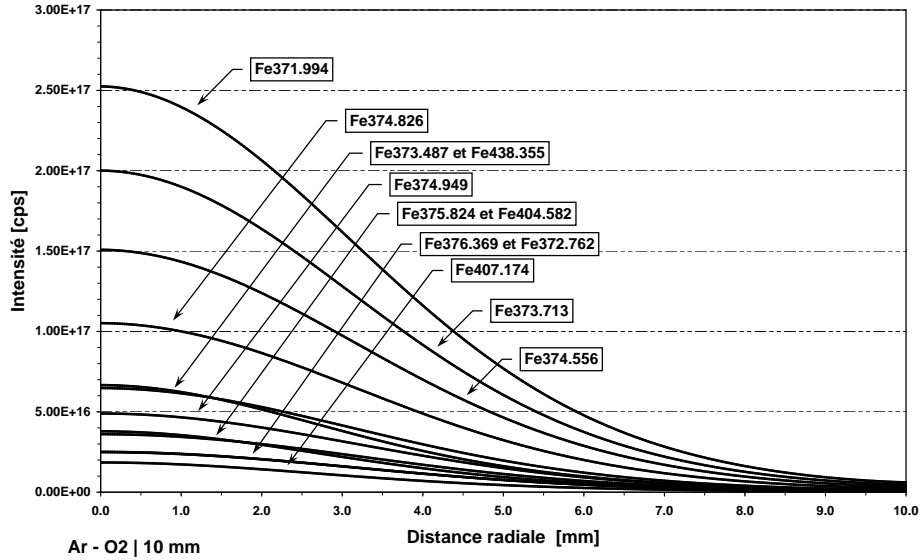


(a)

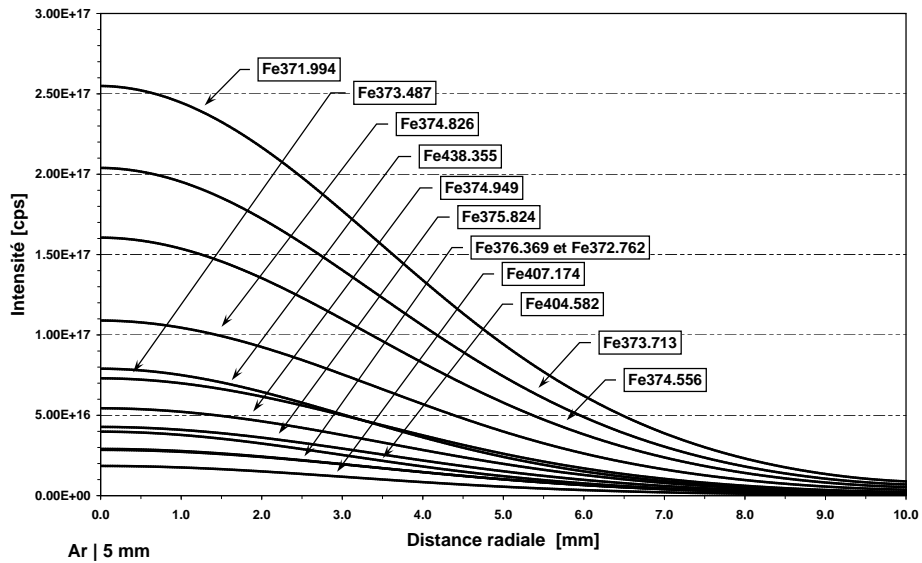


(b)

Fig. 4.21 – Distributions radiales des densités des états excités des raies d'argon et d'oxygène dans les cas 2 (a) et 4 (b).



(a)



(b)

Fig. 4.22 – Distributions radiales des densités des états excités des raies de fer dans les cas 2 (a) et 4 (b).

4.5.3 Température d'excitation du fer

Contrairement à des gaz rares comme l'hélium ou l'argon, le fer possède un grand nombre de niveaux d'énergie qui sont répartis de manière assez régulière. Le fait que les graphes de Boltzmann obtenus soient linéaires nous fortifie dans l'hypothèse de l'ETL pour ce qui concerne le traceur. La figure 4.23 en donne l'exemple où les graphes ont été tracés au centre du plasma pour les cas d'étude 1, 2 et 3.

Finalement cette méthode a été appliquée à chacune des positions radiales pour obtenir le profil de température recherché. La figure 4.24 présente donc les distributions radiales de la température d'excitation du fer pour les quatre cas étudiés. Les trois cas d'études où de l'oxygène est injecté montrent des profils relativement similaires avec une température centrale de l'ordre de 7100 K. En tenant compte du faible débit de gaz dans l'injecteur et de la relative haute puissance injectée dans la torche, cette valeur de température semble tout à fait raisonnable. Dans le cas du plasma d'argon seul, la température au centre est de l'ordre de 7650 K. Toutes les températures d'excitation montrent des profils quasiment plats du centre jusqu'à environ 6 mm de l'axe. Il est possible d'entrevoir l'effet de l'injection du gaz froid au centre du plasma suivant si on se place à 5, 10 ou 15 mm au delà de l'inducteur. Toutefois, compte tenu des incertitudes sur la température, ces variations ne sont que peu exploitables.

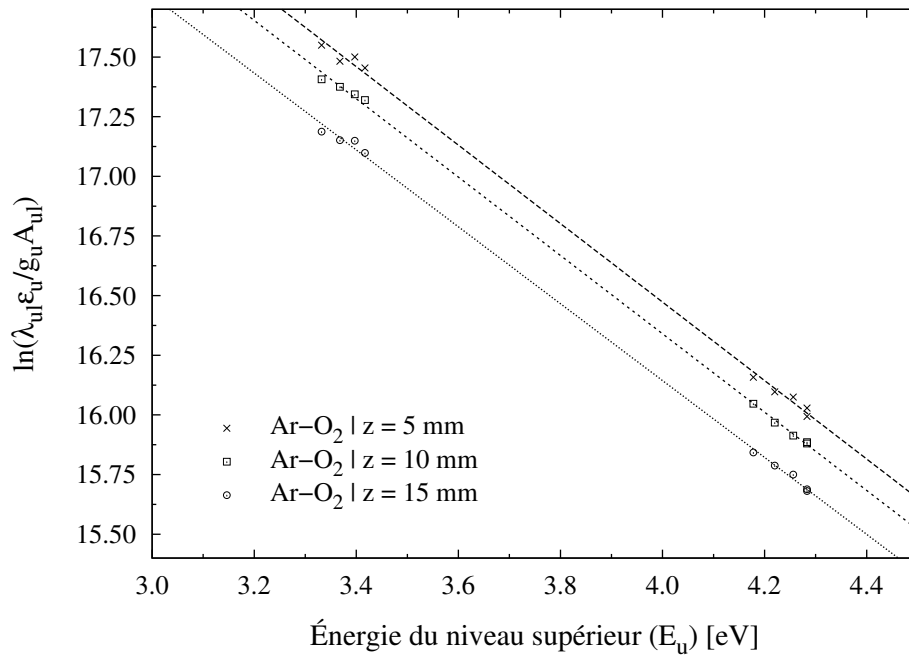


Fig. 4.23 – Exemple typique des graphes de Boltzmann tracés pour les cas 1, 2 et 3 au centre du plasma ($r = 0$ mm).

Sur la figure 4.25 est d'ailleurs présenté le profil d'incertitude rattaché à la température : l'incertitude est donc de l'ordre de 600 K si on se place entre 3 et 8 mm du centre du plasma et de l'ordre de 900 K au centre du plasma ($r < 3$ mm). Cette incertitude est directement liée

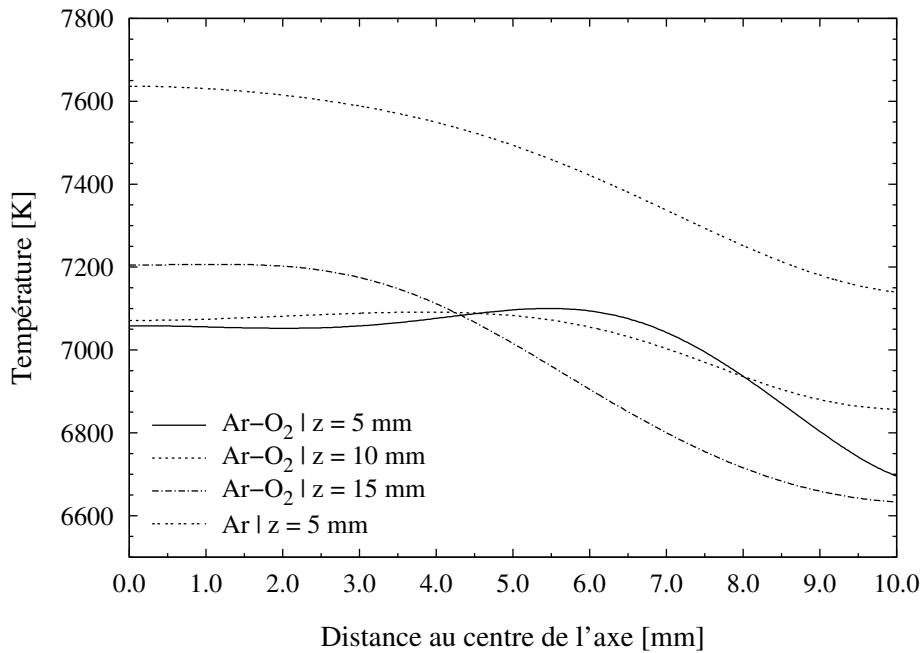


Fig. 4.24 – Distributions radiales de température obtenues pour les quatre cas étudiés.

aux probabilités de transition et à la transformée d'Abel qui rappelle que c'est une méthode de reconstruction du coefficient d'émission, calculé de l'extérieur du plasma vers l'intérieur. La plus forte incertitude au centre du plasma résulte donc de cette propagation de l'erreur. Au-delà d'un rayon de 8 mm les résultats obtenus sont totalement inexploitable et devront être abandonnés. La forte incertitude en périphérie du plasma résulte en fait de trois phénomènes différents :

- d'une part, il faut garder à l'esprit que la température est mesurée à partir des raies atomiques du fer. Pour avoir des résultats fiables, il faut déjà qu'il y ait du fer dans la zone étudiée. Or le fer est injecté au centre du plasma et même s'il diffuse légèrement, il ne diffuse pas assez pour qu'il y en ait en quantité suffisante à la périphérie du plasma. Les profils de densités du fer donnés à la figure 4.22 vont dans ce sens, la largeur du pic du fer est bien plus faible que celle de l'oxygène (qui lui diffuse beaucoup plus rapidement) et bien sûr que celle de l'argon, le gaz plasmagène,
- d'autre part, le dispositif optique utilisé ne permet pas d'obtenir de mesures suffisamment résolues spatialement pour décrire avec précision les zones à fort gradient thermique et donc à fort gradient d'émission. Ce dispositif a en effet tendance à moyenniser les intensités mesurées vers des valeurs supérieures à celle de la moyenne. Ce phénomène s'observe sur les profils de température (fig. 4.24) où les valeurs obtenues près du tube de quartz ($r > 8$ mm) ne sont pas physiques. Si elles l'étaient, le tube de quartz aurait complètement fondu,
- enfin, et même en supposant une distribution homogène du fer dans tout le plasma, les résultats ne seraient probablement pas meilleurs. En effet, à la périphérie du plasma nous sommes dans les zones les plus froides où il y a le moins d'espèces excités comme

le montrent d'ailleurs très bien les profils représentés sur la figure 4.22. Relativement au centre du plasma, l'émission des raies dans ces zones est donc très faible, le rapport signal – bruit diminue fortement et les mesures n'en deviennent que de plus en plus incertaines.

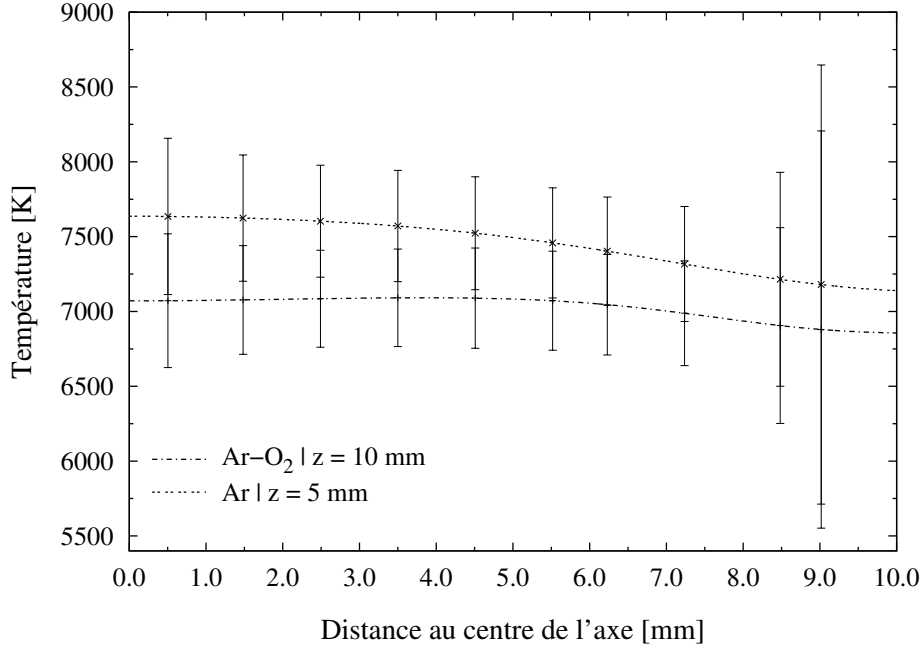


Fig. 4.25 – Distributions radiales des incertitudes sur les températures des cas 2 et 4.

4.5.4 Distributions radiales des densités atomiques

Connaissant les profils de densités des états excités et les profils de température, il devient possible, moyennant une hypothèse d'équilibre, de remonter aux profils de densités totales de chacune des espèces atomiques en utilisant la méthode de l'intensité absolue qui a déjà été présentée au paragraphe 4.2.2.2.

4.5.4.1 À propos de l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local

Les mécanismes d'excitation dans les plasmas inductifs d'argon pur ont été étudiés par des voies expérimentales et théoriques. L'une des caractéristiques d'un tel plasma, apparue au cours de ces études, est certainement l'observation d'un écart à l'équilibre thermodynamique. Les différentes températures comme la température d'ionisation, la température d'excitation et la température électronique sont différentes, il a notamment été montré que $T_{ion} > T_{exc}$. Cela signifie donc que les densités ioniques obtenues à partir de la mesure de la température d'excitation sous-estiment la réalité. Un critère d'ETL a été établi en fonction de la densité électronique : celle-ci doit être d'au moins $3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ [Griem, 1964; Bacri *et al.*, 1976]. Dans ces conditions les niveaux 4s, résonnants et métastables, sont surpeuplés par rapport à la

distribution de Boltzmann [Hart *et al.*, 1986].

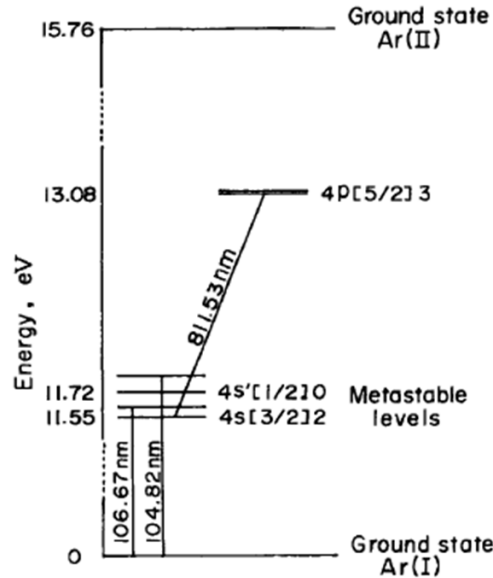


Fig. 4.26 – Diagramme d'énergie simplifié de l'atome d'argon [Uchida *et al.*, 1980].

La figure 4.26 présente un diagramme d'énergie simplifié de l'atome d'argon. L'argon possède deux niveaux métastables, $4s \ ^3P_2^0$ et $4s \ ^3P_0^0$ ainsi que deux autres niveaux $4s$, $^3P_1^0$ et $^1P_1^0$ qui sont radiativement couplés au niveau fondamental Ar I. Bien que la durée de vie de ces espèces métastables puisse dépasser la seconde dans le vide [Delcroix *et al.*, 1976], elle est beaucoup plus courte dans les ICP (d'au moins 7 ordres de grandeur) de par le fort taux de transition collisionnelle des électrons entre tous les niveaux $4s$. Toutefois en tenant compte du fait que les niveaux résonnants de l'argon sont presque entièrement autoabsorbés, les quatre niveaux $4s$ se comportent comme des niveaux "pseudo métastables" ayant une durée de vie assez courte mais suffisamment longue pour jouer un rôle important dans le processus d'excitation de l'élément à analyser.

Alder *et al.* [1980] ont également mis en évidence ces phénomènes de déséquilibre et ont montré que dans ces conditions, la température d'excitation obtenue à partir de raies d'émission du fer, utilisé comme traceur thermique dans un plasma d'argon, varie par palier et augmente avec la valeur de l'énergie d'excitation du niveau haut de la transition considérée. Les auteurs ont interprété leurs résultats de la manière suivante : pour une distribution non thermique des niveaux, la limite thermique, définie par le niveau au dessus duquel tous les niveaux supérieurs suivent la distribution de Boltzmann à la température électronique T_e , décroît avec l'augmentation de la densité électronique n_e . Le plasma devient de plus en plus dominé par les phénomènes collisionnels et à partir d'une certaine densité électronique, l'ETL est réalisé jusqu'au niveau fondamental.

Une autre source d'écart à l'équilibre est la présence d'un champ électrique. En effet, le mécanisme de couplage énergétique est différent suivant que l'on considère les particules

lourdes ou les électrons : l'énergie est transférée, par l'intermédiaire du champ électrique, aux électrons qui vont transférer à leur tour cette énergie au gaz par collisions. Pateyron *et al.* [2001] ont étudiés l'effet du champ électrique sur l'écart à l'équilibre. L'écart de température entre lourds et électrons est inversement proportionnel au carré de la densité électronique. Finalement, des deux remarques faites précédemment, on observe que plus la densité électronique est élevée plus les collisions vont favoriser l'équilibre thermodynamique local.

Alder *et al.* [1980] ont également étudié l'effet des traces d'eau introduites avec l'élément traceur (le fer) dans un plasma inductif d'argon pur. Dissous dans une solution aqueuse, le fer passe par le système de nébulisation avant d'être injecté dans le plasma, or le système n'est pas idéal et de l'eau est également injectée dans le plasma. Il est intéressant de savoir quel effet a cette eau sur l'équilibre thermodynamique de l'argon. Comme les énergies d'ionisation de l'hydrogène et de l'oxygène sont inférieures d'environ 2 eV à celle de l'argon, leur degré d'ionisation sera plus important que celui de l'argon. Ainsi la présence d'eau va permettre d'augmenter la densité électronique, ce qui peut partiellement expliquer pourquoi, dans un plasma d'argon pur, les densités électroniques mesurées en présence de vapeur d'eau sont supérieures aux valeurs données à l'ETL [Alder *et al.*, 1980].

Pour terminer cette discussion, revenons à nos cas expérimentaux. Dans le cas argon pur, cas le plus défavorable à l'ETL, nous avons des traces d'eau qui permettent d'augmenter le nombre de collisions électron – lourd. Le fait d'introduire en plus de l'oxygène va permettre de se rapprocher encore de l'ETL. Finalement, la présence de vapeur d'eau et l'introduction d'oxygène dans un plasma d'argon pur vont permettre une thermalisation de ce plasma et l'hypothèse de l'ETL devient alors tout à fait justifiable. Les densités totales d'argon, d'oxygène et de fer peuvent donc être déduites à partir de la loi de distribution de Boltzmann.

4.5.4.2 Distributions radiales de la fraction molaire atomique de l'oxygène

Sous l'hypothèse de l'ETL, la connaissance des densités des états excités d'un élément et la température permettent de calculer la densité totale de cet élément. Malheureusement, en ce qui nous concerne cette densité sera connue à une constante près, α_0 , puisque pour nous n'avons pas pu faire un étalonnage absolu de notre dispositif de mesure.

Pour ne pas être obligé de caler nos résultats expérimentaux, et donc être amené à faire des hypothèses plus ou moins discutables, et aussi pour préserver le "coté brut" de nos résultats expérimentaux, nous avons préféré présenter le rapport des densités totales entre l'oxygène et l'argon. Les résultats dévoilés sont donc totalement indépendants de cette constante d'étalonnage α_0 . D'autre part, un simple calcul à l'équilibre thermodynamique à partir de fractions molaires représentatives de nos conditions opératoires ($x_{Ar} = 0.93$, $x_{O_2} = 0.07$, $x_{Fe} = 0.001$) permet de vérifier que nous travaillons dans des conditions de dilution. En d'autres termes, il est possible d'approximer la densité totale des espèces présentes dans le plasma argon – oxygène par la densité totale d'argon en faisant une erreur inférieure à 3 %. En faisant ainsi, le rapport n_O/n_{Ar} est en fait la fraction molaire d'oxygène atomique.

La figure 4.27 présente donc les distributions radiales des fractions molaires d'oxygène atomique à 5, 10 et 15 mm au dessus de l'inducteur. Elles ont été obtenues en moyennant les

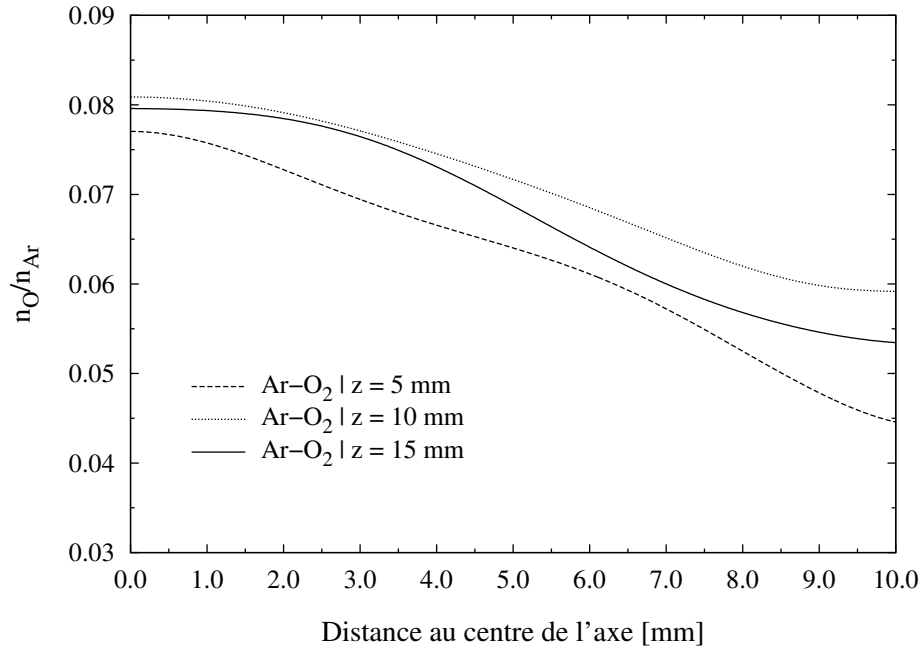


Fig. 4.27 – Distributions radiales des fractions molaires d'oxygène atomique pour les trois cas étudiés.

profils obtenus pour chacune des raies. Notons que donnés sous cette forme les résultats sont directement comparables aux résultats numériques, la fraction massique (et donc la fraction molaire) étant une inconnue propre du système d'équations à résoudre. Enfin, la figure 4.28 donne les incertitudes sur ce ratio.

Pour les mêmes raisons, précédemment évoquées pour la température, les profils sont inexploitable au-delà de 8 mm. Les profils sont cohérents, l'oxygène atomique existe en plus grande quantité au centre du plasma que près des bords. On observe aussi sur ces courbes, la diffusion de l'oxygène atomique vers l'extérieur du plasma, et on arrêtera ici la discussion de ces premiers résultats expérimentaux.

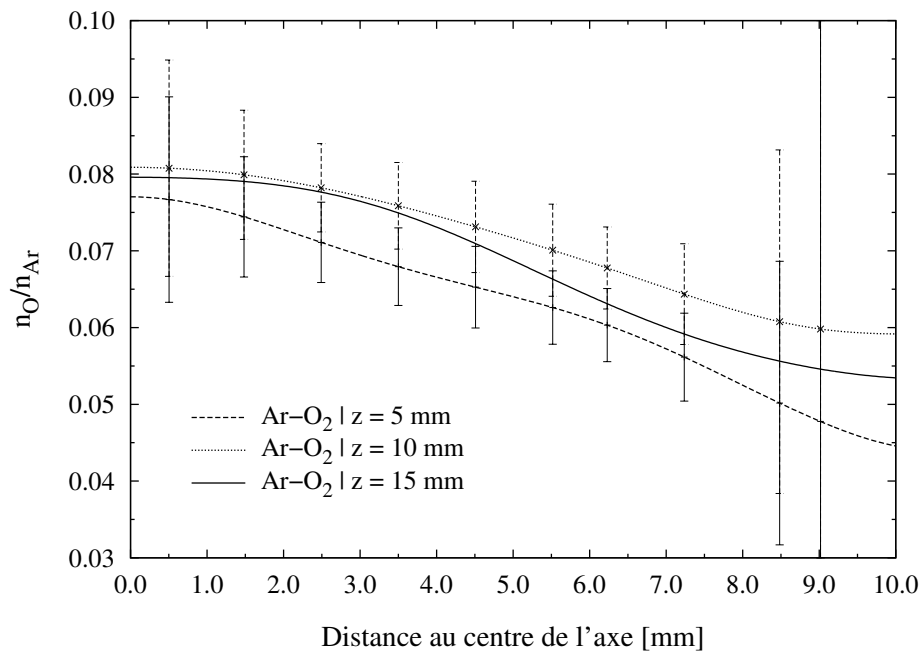


Fig. 4.28 – Distributions radiales de l'incertitude sur les fractions molaires d'oxygène atomique pour les trois cas étudiés.

Chapitre 5

Modèle physique – Description et équations

Après ce premier volet expérimental, nous allons maintenant décrire, dans ce chapitre, le modèle numérique qui a été élaboré. L'utilisation du code commercial FLUENT permet de se concentrer uniquement sur une partie du modèle. Hydrodynamique, thermique et turbulence sont donc traités par des modèles propres à ce code. Une attention particulière a été portée au traitement de la cinétique et de l'électromagnétisme où des modules externes à FLUENT ont été développés. Le lecteur trouvera dans l'annexe C quelques rappels concernant la méthode des volumes finis, employée ici, mais aussi des informations sur les schémas numériques qui ont été utilisés. Enfin, précisons que les équations présentées ci-dessous ont été résolues en stationnaire bien qu'elles soient données ici sous leur forme instationnaire.

5.1 Modèle hydrodynamique et thermique

Dans cette thèse, la description macroscopique des plasmas thermiques est basée sur les équations hydrodynamiques. La validité d'une telle approche a déjà été étudiée par Benoy [1993] et se justifie de la façon suivante. Pour pouvoir appliquer la théorie cinétique des gaz dilués à la description de la dynamique des plasmas, le concept statistique du potentiel de Debye doit pouvoir être applicable. Pour cela, il faut que $n_c \lambda_D^3 \gg 1$, où n_c est la densité de particules chargées et λ_D est la longueur de Debye¹. Si cette condition est vérifiée alors l'énergie d'interaction moyenne reste plus faible que l'énergie cinétique de telle sorte que le plasma se comporte comme un gaz idéal. Pour les plasmas créés par couplage inductif, Benoy a montré que $n_c \lambda_D^3 \approx 40$. La théorie cinétique des gaz donne donc une bonne description du plasma étudié et les équations de conservation, données par la mécanique des milieux continus, sont applicables à tout continuum, notamment au plasma ICP à pression atmosphérique. La

¹ La longueur de Debye est l'échelle de longueur sur laquelle les charges électriques (*e.g.* électrons) écrantent le champ électrostatique dans un plasma ou un autre conducteur. Autrement dit, la longueur de Debye est la distance au dessous de laquelle il peut y avoir une séparation significative de charge et au dessus de laquelle le plasma retrouve sa neutralité.

description de notre torche à plasma inductif est basée sur l'équation de Boltzmann, qui donne la distribution statistique des particules (*cf.* annexe E).

5.1.1 Les équations hydrodynamiques

5.1.1.1 Les équations de conservation

En prenant les moments de masse, de quantité de mouvement et d'énergie de l'équation de Boltzmann, nous obtenons les équations de conservation hydrodynamiques [Tirskii, 1993]. Dans ce modèle, les équations globales de conservation de quantité de mouvement et d'énergie sont utilisées. En revanche, l'équation globale de conservation de la masse est obtenue par sommation des n_{sp} équations de conservation de la masse écrite pour chacune des espèces considérées dans le mélange.

Équation de continuité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0. \quad (5.1)$$

Équation de quantité de mouvement

$$\frac{\partial \rho \vec{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u} + p \hat{I} - \hat{\tau}) = (\vec{E} + \vec{u} \times \vec{B}) q_c + \vec{J} \times \vec{B}, \quad (5.2)$$

$\hat{\tau}$ est le tenseur des contraintes visqueuses défini par

$$\hat{\tau} = \mu \left[(\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{u} \hat{I} \right], \quad (5.3)$$

où μ est la viscosité moléculaire, le second terme du membre de droite représentant l'effet de dilatation volumique, souvent négligeable.

Équation d'énergie

L'équation d'énergie que nous devons résoudre s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \nabla \cdot (\vec{u} (\rho E + p)) = \nabla \cdot \left(\lambda_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + \hat{\tau}_{eff} \cdot \vec{u} \right) + P_J + R_h + P_R, \quad (5.4)$$

où λ_{eff} est la conductivité thermique effective ($\lambda + \lambda_t$, où λ_t est la conductivité thermique turbulente directement définie par le modèle de turbulence) et \vec{J}_j le flux de diffusion de l'espèce j . Les trois premiers termes du membre de droite de l'équation (5.4) représentent le transfert d'énergie dû à la conduction thermique, à la diffusion d'espèces et à la dissipation visqueuse. P_J et R_h représentent respectivement la puissance Joule et le terme source lié aux réactions chimiques, et P_R est le terme puits lié au rayonnement (*cf.* § 5.5).

Dans l'équation (5.4),

$$E = h + \frac{u^2}{2}, \quad (5.5)$$

où l'enthalpie sensible² h est définie par

$$h = \sum_j y_j h_j. \quad (5.6)$$

Dans l'équation (5.6), y_j est la fraction massique de l'espèce j et

$$h_j = \int_{T_{ref}}^T C_{p,j} dT, \quad (5.7)$$

où T_{ref} est égal à 298.15 K.

Équations de transport des espèces

Pour chacune des n_{sp} espèces que nous introduisons dans notre modèle, une équation de transport, équation de convection – diffusion, doit être résolue. En termes de fraction massique, cette équation de conservation s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i, \quad (5.8)$$

avec y_i , \vec{J}_i , R_i , fraction massique, flux massique de diffusion et taux net de production dû aux réactions chimiques de l'espèce i , respectivement.

Afin de fermer le système et d'assurer la conservation de la masse, seule $(n_{sp}-1)$ équations seront résolues. La fraction massique et le flux de diffusion de la dernière espèce sont directement obtenus à partir des relations de conservation suivantes :

$$\sum_i y_i = 1 \text{ et } \sum_i \vec{J}_i = \vec{0}. \quad (5.9)$$

Pour minimiser l'erreur numérique, il est important que l'espèce dont l'équation de transport n'est pas explicitement résolue, soit l'espèce majoritaire du mélange.

5.1.1.2 Simplification de l'équation d'énergie

La considération de l'ordre de grandeur de quelques nombres adimensionnels caractéristiques de notre plasma permet de simplifier légèrement les équations données précédemment.

² Par enthalpie sensible, nous entendons enthalpie du mélange qui serait calculée sans aucunes considérations cinétique. On ne tient donc pas compte dans cette expression des enthalpies de formation des éléments.

Le nombre de Mach M , rapport entre la vitesse de l'écoulement et la vitesse du son, définit le type de l'écoulement (subsonique ou supersonique). Dans le cas de notre étude, le nombre de Mach est petit ($M \leq 0.3$) ce qui signifie que la contribution de l'énergie cinétique dans le calcul de l'énergie (éq. (5.5)) est négligeable devant l'énergie interne et :

$$E \approx h. \quad (5.10)$$

Pour la même raison, il est également possible de négliger le terme de travail de pression et celui de la dissipation visqueuse dans l'équation d'énergie (5.4). À des pressions plus faibles, ce terme de dissipation visqueuse prend de l'importance et la simplification n'est plus valide.

Par exemple, le nombre de Prandtl qui caractérise l'importance relative des effets visqueux par rapport aux effets thermiques, est proche de l'unité à la pression atmosphérique. Cela signifie que l'échange d'énergie entre effets visqueux et effets thermiques est très efficace et donc le terme de dissipation visqueuse présent dans l'équation d'énergie peut être négligé.

De même, la considération du nombre de Reynolds magnétique, $R_m \ll 1$, (cf. § 5.2.2) nous amène à négliger le terme $\vec{u} \times \vec{B}$ dans l'équation de l'induction mais simplifie aussi le terme P_J :

$$P_J = \vec{J} \cdot (\vec{E} + \vec{u} \times \vec{B}) \approx \vec{J} \cdot \vec{E}. \quad (5.11)$$

5.2 Modèle électromagnétique

La description électromagnétique de notre torche à plasma inductif est basée sur les équations de Maxwell, qui décrivent comment le champ électromagnétique interagit avec le plasma.

5.2.1 Les équations de Maxwell

Dans le plasma, pour une distribution donnée de la densité de charge électrique q_c et de la densité de courant électrique \vec{J} , les champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{B} sont régis par les équations de Maxwell [Feynman *et al.*, 1964] :

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{q_c}{\epsilon_0}, \quad (5.12a)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (5.12b)$$

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{B} - \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \vec{J}, \quad (5.12c)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (5.12d)$$

où ϵ_0 et μ_0 sont la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du vide.

5.2.1.1 Loi d'Ohm

L'introduction du potentiel vecteur $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ permet de formuler le problème différemment en remplaçant la loi de Faraday (5.12d) par la décomposition du champ électrique en une partie électrostatique irrotationnelle \vec{E}_e et une partie induite à divergence nulle \vec{E}_i :

$$\vec{E} = \vec{E}_e + \vec{E}_i \quad \text{où} \quad \vec{E}_e = -\nabla\phi \quad \text{et} \quad \vec{E}_i = -\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} + \vec{u} \times \vec{B}. \quad (5.13)$$

La loi d'Ohm s'écrit donc

$$\vec{J} = \sigma\vec{E} = \sigma \left(-\nabla\phi + \vec{u} \times \vec{B} - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \right), \quad (5.14)$$

avec σ , conductivité électrique du milieu considéré.

5.2.1.2 Le régime limite des basses fréquences

Lorsqu'une séparation de charge se produit dans un plasma, un champ électrostatique apparaît. Décrit par l'équation (5.12a), ce champ a pour effet de rassembler électrons et ions ensembles, de manière à restaurer la condition de quasi-neutralité. Ce mécanisme génère des oscillations électrostatiques continues au sein du plasma, à la fréquence plasma f_p [Mitchner et Kruger, 1973] :

$$f_p = \sqrt{\frac{n_e q_e^2}{4 \pi^2 \epsilon_0 m_e}}. \quad (5.15)$$

Une valeur typique à 1 atm. est donnée par $f_p \propto 10^{12}$ Hz. Ainsi, les ondes électrostatiques et électromagnétiques existent mais peuvent être ignorées dans notre modèle en remarquant que notre fréquence de travail f est de l'ordre du mégahertz :

$$\frac{f}{f_p} \propto 10^{-6} \ll 1. \quad (5.16)$$

Dans cette limite des basses fréquences, la loi de Maxwell (éq. (5.12c)) se réduit à la loi d'Ampère :

$$\vec{J} \approx \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{B}. \quad (5.17)$$

La force électromagnétique dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement (5.2) se réduit à la seule force de Lorentz :

$$\left(\vec{E} + \vec{u} \times \vec{B} \right) q_c + \vec{J} \times \vec{B} \approx \frac{1}{\mu_0} \left(\nabla \times \vec{B} \right) \times \vec{B}. \quad (5.18)$$

Finalement, de l'équation (5.17), il est possible de déduire une équation de conservation de la charge

$$\nabla \cdot \vec{J} \approx 0, \quad (5.19)$$

signifiant que les fluctuations de la densité de charge sont devenues infiniment petites.

5.2.2 Le module Induc2D

Le module *Induc2D* pour “ Induction 2D ”, développé au sein du laboratoire EPM par Y. Delannoy, aide la résolution dans FLUENT, d'un problème électromagnétique alternatif axisymétrique. Ce type de problème est rencontré par exemple dans le chauffage par induction, le brassage électromagnétique de poches ou creusets axisymétriques, avec un (des) inducteur(s) entourant toute la poche. Le but est donc de coupler les aspects électromagnétiques simples à un écoulement qui peut être complexe. L'électromagnétisme agit sur la thermohydraulique par le biais des forces de Laplace-Lorentz et par la dissipation joule au sein de la charge. Le problème thermohydraulique peut quant à lui influencer l'électromagnétisme par le biais des variations de propriétés électromagnétiques avec la température (elle même fonction de l'écoulement). La convection du champ magnétique par l'écoulement interviendrait également dans les cas où le nombre de Reynolds magnétique $R_m = \mu_0 \sigma U L$ est grand devant 1 (U étant la vitesse caractéristique du fluide et L la taille caractéristique de variation du champ \vec{B} au sein du fluide), ce qui n'est pas le cas ici.

Le module a été mis en œuvre dans des cas de brassage monophasé axisymétrique, et validé dans ce cas [Alemany *et al.*, 2000], par rapport à des mesures de vitesses au mercure [Fautrelle *et al.*, 1999]. Des calculs de transfert de masse, nécessaires aux projets de purification de silicium du laboratoire, ont également été réalisés et comparés à des mesures au mercure [Delannoy *et al.*, 2002b]. En ce qui concerne les torches ICP, la plupart des modèles utilisent la même approche numérique pour résoudre les équations du champ électromagnétique [Girshick et Yu, 1990; Mostaghimi et Boulos, 1989; McKelliget, 1986]. Le champ EM est résolu uniquement dans la zone fluide du maillage. Aux bords du domaine fluide, les conditions aux limites du champ EM sont obtenues à l'aide d'une méthode intégrale frontière [Gagnoud et Leclercq, 1988]. Bien qu'élégante, cette méthode est numériquement coûteuse puisqu'elle couple chaque nœud frontière à tous les nœuds intérieurs au domaine. À l'inverse, le module Induc2D est basé sur une méthode de discrétisation du champ EM sur un maillage lointain qui coïncide au maillage du domaine fluide à l'intérieur de la torche et qui s'étend dans l'espace environnant. Aux frontières du domaine électromagnétique, le champ EM est simplement nul. En collaboration avec le CRTP, le module a déjà été utilisé pour modéliser une torche à plasma [Xue *et al.*, 2001]. Nous donnons ici quelques aspects mathématiques sur ce modèle.

En supposant que l'inducteur est parfaitement axisymétrique, c'est-à-dire composé de spires parallèles entre elles, la vitesse \vec{u} et le champ magnétique \vec{B} sont toujours contenus dans le plan (r-z). Dans ce cas, le vecteur potentiel \vec{A} et la densité de courant \vec{J} ont seulement une composante non nulle : la composante tangentielle. En se plaçant dans un régime harmonique

qui est caractérisé par une alimentation sinusoïdale de l'inducteur, les amplitudes complexes des différentes quantités sont introduites :

$$\vec{A}(r, \theta, z) = \Re \left(\hat{A}_\theta(r, z) e^{i\omega t} \vec{e}_\theta \right), \quad (5.20a)$$

$$\vec{J}(r, \theta, z) = \Re \left(\hat{J}_\theta(r, z) e^{i\omega t} \vec{e}_\theta \right). \quad (5.20b)$$

En combinant la définition du potentiel vecteur à la loi d'Ampère (éq. (5.17)), nous obtenons l'équation d'induction en termes d'amplitudes complexes [Moreau, 1990]. Cette équation peut encore se simplifier si on se place dans l'hypothèse d'un bas nombre de Reynolds magnétique — ce qui est le cas pour un plasma inductif — en négligeant le terme de convection du champ magnétique devant celui de diffusion. Finalement, le potentiel vecteur \vec{A} est solution d'une équation d'induction complexe purement diffusive :

$$\frac{1}{\mu_0 \sigma} \left(\Delta \hat{A}_\theta - \frac{\hat{A}_\theta}{r^2} \right) + \hat{G}_\theta - i \omega \hat{A}_\theta = 0, \quad (5.21)$$

où \hat{G}_θ est l'amplitude complexe de la composante tangentielle du terme source représentant le gradient de potentiel. \hat{G}_θ est toujours nul, sauf dans l'inducteur où une densité uniforme de courant j_0 est imposée :

L'équation (5.21) peut être décomposée en une partie réelle et une partie imaginaire. La résolution de ces deux équations de transport supplémentaires, *a priori* découplées³ de la thermohydraulique, nous permet donc d'obtenir la densité de courant \vec{J} , le champ magnétique \vec{B} , les forces de Lorentz ainsi que la puissance volumique de chauffage par effet Joule. Dans FLUENT, ces deux équations supplémentaires sont introduites par l'intermédiaire des User-Defined Scalars (UDS) (*cf.* § C.3).

5.3 Modèle de la turbulence

5.3.1 Turbulence et plasma ICP

L'importance ou non des effets convectifs vis-à-vis des effets visqueux peut être estimée à l'aide du nombre de Reynolds Re . Il est commun, lors de la modélisation de torches ICP à pression atmosphérique, de supposer que l'écoulement est laminaire et de nombreuses études sont faites ainsi. Cette hypothèse est légitime au sein du plasma où le nombre de Reynolds atteint une valeur typique de quelques centaines mais devient critique si on se place près d'une paroi. El-Hage *et al.* [1989] ainsi que Chen et Boulos [1993] ont étudié de manière assez détaillée la turbulence dans les torches ICP. Il ressort de leurs travaux qu'un plasma ICP

³ *A priori* seulement car des couplages détournés peuvent apparaître quand la conductivité dépend fortement de la température (cas des plasmas) ou bien quand le domaine occupé par le liquide conducteur change de forme (surface libre, front de solidification dans un matériau dont le solide est isolant électrique comme dans le cas du silicium). Ces deux équations sont toujours couplées entre elles, par le terme source en iA .

à pression atmosphérique n'est pas absolument laminaire ou turbulent, il est les deux à la fois. El-Hage *et al.* ont montré que la turbulence joue un rôle important dans les régions les plus froides, *i.e.* près des parois et dans la zone d'injection des gaz. Dans les zones à haute température ($T > 5000$ K), la turbulence est très faible et le plasma peut être considéré comme étant laminaire.

En ce qui nous concerne, la présence d'une cible "froide" sous le jet de plasma qu'est notre bain de silicium et le fait que nous cherchons à connaître la composition du mélange gazeux près de l'interface plasma – silicium, zone où *a priori* l'écoulement est turbulent, nous incite à modéliser la turbulence. On notera par ailleurs que l'observation directe du plasma de notre procédé permet d'observer clairement le développement de structures turbulentes (tourbillons fluctuants) que ce soit en périphérie ou à l'aval du jet plasma. Nous avons donc choisi d'appliquer le modèle RNG $k - \varepsilon$ et un modèle pariétal de la turbulence, quelques détails sont donnés dans les paragraphes suivants.

5.3.2 Quelques mots sur la turbulence

La plupart des écoulements naturels sont turbulents. La turbulence peut être décrite comme étant un état continu d'instabilité dans l'écoulement, où il est possible de séparer les fluctuations de l'écoulement moyen. Elle est caractérisée par des irrégularités, par l'augmentation des diffusivités, en particulier de la diffusivité de quantité de mouvement (viscosité), et donc également par l'augmentation de la dissipation d'énergie cinétique en chaleur. Les écoulements turbulents sont toujours tridimensionnels et dépendent du temps même si les conditions aux limites imposées à l'écoulement sont stationnaires. Il existe plusieurs approches possibles pour simuler un écoulement turbulent. Avec la première, la simulation numérique directe (DNS), les équations qui régissent l'écoulement sont directement intégrées sur toutes les échelles de grandeur de la turbulence [Eswaran et Pope, 1988]. Il va sans dire que les ressources nécessaires à la résolution de ce problème peuvent vite s'avérer énormes, rendant cette approche inutilisable d'un point de vue application aux procédés.

La seconde approche, la simulation des larges échelles (LES), repose sur la volonté de séparer les différentes échelles de longueur présentes dans l'écoulement turbulent. Un filtre spatial est appliqué et les plus larges structures de la turbulence sont résolues numériquement. L'influence des petites échelles, qui sont plus homogènes et plus isotropes que les grandes échelles, est quant à elle modélisée. Plus le maillage est fin et plus la solution LES sera proche de la solution DNS. Bien que moins coûteuse en ressource, cette approche reste toujours difficilement applicable à des problèmes complexes.

Une dernière approche consiste à voir les choses d'un point de vue statistique. En écrivant qu'un écoulement turbulent est en fait composé d'un écoulement moyen auquel on superpose des fluctuations, et en séparant ces deux champs, il devient possible d'obtenir des équations régissant l'écoulement moyen lui-même. L'application d'une telle méthode amène au bien connu tenseur des contraintes de Reynolds et de nouvelles difficultés apparaissent pour fermer le système d'équations. On cherche en fait à exprimer ce tenseur en fonction de quantités déjà connues. Pour ce faire, il est usuel d'écrire une relation entre le tenseur des contraintes de Reynolds et les gradients du champ moyen de vitesse. Bien que certains modèles

non linéaires aient récemment été proposés [Speziale, 1987], l'approche la plus populaire est d'appliquer l'approximation de Boussinesq qui donne une relation linéaire de la forme :

$$\overline{U'U'} = \nu_t \left(\nabla U + (\nabla U)^T \right) + \frac{2}{3} k I. \quad (5.22)$$

La viscosité cinématique turbulente nouvellement introduite peut être évaluée de différentes manières. L'une consiste à l'exprimer en fonction de l'énergie cinétique turbulente k et de son taux de dissipation ε , amenant alors la résolution de deux équations de transport supplémentaires pour ces quantités. Le premier modèle de ce type a été proposé par Harlow et Nakayama [1968] et les équations de transport de k et ε sont données par Launder et Spalding [1974]. En fait, de nombreuses variantes du modèle $k - \varepsilon$ existent, les plus connues sont très probablement le modèle standard $k - \varepsilon$ [Launder et Spalding, 1974] et le modèle RNG $k - \varepsilon$ développé par Yakhot et Orszag [1986].

5.3.3 Le modèle RNG $k - \varepsilon$

Le modèle de turbulence RNG $k - \varepsilon$ est obtenu en utilisant une technique mathématique appelée méthode de " groupe de renormalisation " (RNG) appliquée aux équations instantanées de Navier Stokes. La différentiation analytique résulte alors en un modèle possédant des constantes différentes de celles d'un modèle $k - \varepsilon$ standard et en des termes additionnels dans les équations de transport pour k et ε . Une description plus détaillée de la théorie RNG et de ses applications à la turbulence peut être trouvée dans l'article de Yakhot et Orszag [1986].

L'énergie cinétique turbulente, k , et son taux de dissipation, ε , sont obtenus en résolvant les équations de transport suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_k \mu_{eff} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M, \quad (5.23)$$

et

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_\varepsilon \mu_{eff} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} - R_\varepsilon. \quad (5.24)$$

Dans ces équations, G_k représente la production d'énergie cinétique turbulente due aux gradients de la vitesse moyenne. G_b est le terme de production de l'énergie cinétique turbulente due cette fois à la flottabilité. Y_M décrit les effets liés à la compressibilité du fluide sur la turbulence, α_k et α_ε sont les nombres de Prandtl effectifs inverses des quantités k et ε , respectivement. $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$ et $C_{3\varepsilon}$ sont des constantes.

Le développement de l'expression de ces différentes fonctions ne sera pas donné ici, le lecteur pourra la trouver dans la description mathématique des modèles de FLUENT. On retiendra donc seulement que ce modèle est basé sur une technique statistique rigoureuse,

qu'il prend en compte les effets liés au swirl et qu'il utilise une équation différentielle pour le calcul de la viscosité turbulente μ_t permettant ainsi, moyennant un traitement approprié des zones pariétales, le calcul aux faibles nombres de Reynolds (on retrouve alors l'écoulement laminaire).

5.3.3.1 Le modèle pariétal à deux couches

La physique de la turbulence à proximité d'une paroi imperméable et rugueuse est considérablement différente de la physique que l'on peut trouver ailleurs au sein de l'écoulement. En effet, le champ de vitesse moyen doit satisfaire à la condition de non glissement au contact du mur. Il est alors nécessaire d'utiliser des modèles de turbulence appropriés dans les zones pariétales.

Pour modéliser cette région, il est possible d'utiliser un maillage très fin et d'appliquer un modèle à faible Reynolds. Mais il est également possible de ne pas résoudre la turbulence dans les zones pariétales et de compenser la solution en utilisant des lois pariétales [Launder et Spalding, 1974]. Ces lois pariétales sont en fait un modèle simplifié de la turbulence qui cherche à reproduire le comportement des champs de vitesse et de turbulence (k et ε) près d'une paroi. Elles s'appuient sur l'hypothèse que l'écoulement près d'une paroi solide se comporte comme celui d'une couche limite turbulente pleinement développée, dans laquelle on connaît une longueur caractéristique de la turbulence en fonction de la distance à la paroi. Dans cette région pariétale, on ne résout donc que l'équation de transport de l'énergie cinétique turbulente k selon le modèle unidimensionnel de Wolfstein [1969], et la dissipation ε est calculée algébriquement pour assurer une transition correcte avec la région externe, où on utilise le modèle $k - \varepsilon$ RNG. La limite entre ces deux régions est déterminée par un nombre de Reynolds turbulent défini comme

$$Re_y = \frac{\rho y \sqrt{k}}{\mu}, \quad (5.25)$$

où y est la distance normale du mur au point considéré. La zone pariétale s'étend jusqu'à $Re_y \sim 200$, ce qui correspond à un point situé dans la *zone logarithmique*, classique pour les couches limites à faible gradient de pression sur des parois faiblement courbées.

5.4 Modèle de la cinétique chimique

Un des points clés du procédé de purification du silicium est sans aucun doute la compréhension des réactions chimiques qui permettent l'extraction des impuretés hors du bain. La compréhension des phénomènes mis en jeu passe par deux phases bien différentes. La première, l'étude de la chimie du plasma, consiste à comprendre et quantifier la production d'espèces fortement réactives en phase gazeuses (radicaux, espèces atomiques, ions éventuellement), qui favorisent une purification rapide, lorsqu'elles arrivent à l'interface gaz/liquide. La seconde phase est l'étude de la chimie de surface, qui décrit macroscopiquement les phénomènes de création/destruction de liaisons chimiques à l'échelle atomique, et nécessite de

connaître le chemin réactionnel. Cette cinétique de surface ne sera pas abordée dans la présente thèse. Notons que les phénomènes de diffusion, qui tiennent place dans la fine couche limite entre le plasma et le silicium liquide, sont abordés dans cette étude en ce qui concerne la diffusion des réactifs, mais pas celle des produits des réactions. Ces phénomènes de diffusion constituent bien souvent l'étape limitante d'une réaction chimique hétérogène.

Nous cherchons à établir un modèle cinétique du plasma qui permet d'estimer comment les différentes espèces sont produites. Ce modèle met aussi en évidence les écarts à l'équilibre thermodynamique et les résultats (champs de vitesse, profils de concentrations, . . .) pourront servir de conditions aux limites à un modèle de la chimie de surface qui serait la continuité de ce travail.

5.4.1 L'état de non équilibre

Nous faisons une différence entre équilibre thermique, une situation dans laquelle toutes les espèces présentes dans le plasma ont la même température⁴, et équilibre chimique, une situation dans laquelle aucune production ou destruction nette d'espèce ne se produit, *i.e.* les densités de toutes les espèces présentes dans le plasma obéissent à la loi de Saha pour l'équilibre d'ionisation-recombinaison et à la loi de Guldberg-Waage pour l'équilibre de dissociation-recombinaison.

Équilibre thermique n'implique pas automatiquement équilibre chimique et vice-versa. L'équilibre thermodynamique local correspond à la situation où équilibres thermique et chimique ont lieu simultanément. Pour atteindre la condition de LTE, la pression doit être assez élevée, de manière à ce que le transfert d'énergie élastique entre électrons et particules lourdes soit efficace. Une autre condition à la présence du LTE est que la densité électronique soit suffisamment élevée pour que la recombinaison à trois corps prenne le pas sur le flux de particules chargées. Le calcul fait sous l'hypothèse de l'équilibre chimique signifie que les taux de réaction directs et inverses sont supposés infinis. Cette hypothèse fait que la composition calculée est celle de l'équilibre. En réalité, les taux de réaction ne sont pas infinis, la diffusion et la convection de cette énergie réactionnelle ne peuvent être négligées.

5.4.2 Le modèle cinétique

Les équations de conservation, qui ont été présentées dans la partie 5.1.1, sont couplées entre elles par plusieurs phénomènes physiques, notamment par la dynamique des fluides et par la cinétique chimique. Le taux net de production R_i , dans l'équation de transport d'une espèce (éq. (5.8)), est dû aux réactions chimiques et il correspond au taux de formation ou de destruction d'une espèce. Cette section décrit comment ce taux net de production est modélisé pour notre plasma.

⁴ Le terme " même température " est à comprendre par : agitation thermique qui suit la même distribution de Maxwell-Boltzmann pour toutes les espèces.

5.4.2.1 Le mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel choisi pour représenter les processus chimiques tenant place dans un plasma argon-oxygène, est constitué d'un ensemble de n_r réactions élémentaires. Chaque réaction élémentaire r est définie de la façon générique suivante :

$$\sum_i^{n_{sp}} \nu_i^{f,r} A_i = \sum_i^{n_{sp}} \nu_i^{b,r} A_i \quad r = 1, \dots, n_r, \quad (5.26)$$

où $\nu_i^{f,r}$ et $\nu_i^{b,r}$ sont les coefficients stœchiométriques des réactants et des produits, respectivement et A_i est le symbole chimique de l'espèce i . Puisqu'il s'agit de réactions élémentaires, la cinétique de ces réactions est contrôlée par une loi d'action de masse présentée à la partie suivante.

Le mécanisme réactionnel utilisé est listé dans le tableau 5.1, il fournit les informations nécessaires à la modélisation. Il est composé de 22 réactions dont les réactions inverses et de 7 espèces, atomiques ou moléculaires (Ar , Ar^+ , O_2 , O_2^+ , O , O^+ , e^-). Ce mécanisme réactionnel a été formé à partir de deux sous mécanismes qui sont ceux de l'argon pur (1 réaction et 3 espèces (Ar , Ar^+ , e^-)) et de l'oxygène pur (9 réactions et 5 espèces (O_2 , O_2^+ , O , O^+ , e^-)). Il permet de décrire à un niveau macroscopique, les différentes interactions entre les espèces par les réactions de dissociation–recombinaison, ionisation et de transfert de charge.

Pour le mélange argon à 3 espèces, nous avons utilisé le modèle de Hoffert et Lien [1967]. Pour le modèle oxygène à 5 espèces, le mécanisme réactionnel a été tiré de celui du mélange air à 11 espèces de Dunn et Kang, comme l'a publié Gnoffo *et al.* [1989]. Les données utilisées ont été mises à jour à partir des plus récentes publications de Park [1989]; Park *et al.* [2001] et complétée par une nouvelle réaction d'ionisation dissociative de l'oxygène tirée des travaux de Chung *et al.* [1994]. Enfin une dernière réaction permet de créer un couplage faible entre les deux mécanismes réactionnels pour former le mécanisme final tel que représenté dans le tableau 5.1.

Il est important de se poser des questions sur le mécanisme réactionnel que nous avons choisi. Déjà pour ce cas assez simple où argon et oxygène ne réagissent pas ensemble, il n'est pas improbable que le résultat de la simulation dépende du choix des réactions qui composent ce mécanisme. Nous avons pu étudier l'impact du choix du mécanisme réactionnel sur les résultats de la torche procédé (*cf.* § 7.4.3). Aussi, nous sommes assez confiants sur la validité des données pour calculer les taux de réaction, puisqu'il a été possible de trouver plusieurs sources dans la littérature. Par exemple, les résultats de Park *et al.* [2001] sont très proches de ceux obtenus par Bourdon *et al.* [1998]. Cette remarque n'est pas anodine, dans le cas de l'air par exemple, qui est certes un mélange gazeux bien plus complexe que celui que nous considérons ici, les taux de réactions peuvent différer de plusieurs ordres de grandeur suivant les sources considérées.

Tab. 5.1 – Mécanisme réactionnel du modèle argon-oxygène.

Réactions	k_f					Référence
	A ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	b	E (K)		
$\text{Ar} + e^- \rightleftharpoons \text{Ar}^+ + 2e^-$	5.07E-17	3.06E+13	0.50	135300	[Hoffert et Lien, 1967]	
$\text{O}_2 + \text{Ar} \rightleftharpoons 2\text{O} + \text{Ar}$	1.66E-08	1.00E+22	-1.50	59500	[Park, 1989]	
$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O} + \text{O}_2$	3.32E-09	2.00E+21	-1.50	59360	[Park et al., 2001]	
$\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons 2\text{O} + \text{O}$	1.66E-08	1.00E+22	-1.50	59360	[Park et al., 2001]	
$\text{O}_2 + \text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{O} + \text{O}^+$	3.32E-09	2.00E+21	-1.50	59360	[Park et al., 2001]	
$\text{O}_2 + e^- \rightleftharpoons 2\text{O} + e^-$	1.61E-07	9.68E+22	-2.00	59500	[Park, 1989]	
$\text{O}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{O}_2^+ + 2e^-$	9.00E-16	5.42E+14	2.00	146217	[Chung et al., 1994]	
$\text{O}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{O} + \text{O}^+ + 2e^-$	5.30E-16	3.19E+14	0.90	232090	[Chung et al., 1994]	
$\text{O} + \text{O}_2^+ \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}^+$	4.85E-12	2.92E+18	-1.11	28000	[Gnoffo et al., 1989]	
$\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2^+ + e^-$	2.66E-13	1.60E+17	-0.98	80800	[Gnoffo et al., 1989]	
$\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{O}^+ + 2e^-$	6.49E+03	3.91E+33	-3.78	158500	[Park et al., 2001]	

5.4.2.2 Taux net massique de production des espèces R_i

À partir de ces réactions élémentaires, le taux net massique de production de l'espèce i , tel que défini dans l'équation (5.8), est donné par la loi d'action de masse :

$$R_i = M_i \sum_{r=1}^{n_r} \left(\nu_i^{b,r} - \nu_i^{f,r} \right) \left(k_r^f \prod_{k=1}^n N_k^{\nu_k^{f,r}} - k_r^b \prod_{k=1}^n N_k^{\nu_k^{b,r}} \right), \quad (5.27)$$

où M_i et N_i sont la masse molaire (kg.mol^{-1}) et la concentration molaire (mol.m^{-3}) de l'espèce i . Des considérations théoriques et expérimentales montrent que la constante de réaction directe, k_r^f , peut être obtenue par une loi modifiée de type Arrhenius :

$$k_r^f = C_f T^{B_f} \exp(-\theta_f/T), \quad (5.28)$$

où C_f est le facteur pré-exponentiel, B_f , l'exposant de la température et θ_f , la température d'activation. La constante de réaction inverse k_r^b est calculée de manière à ce que la composition à l'équilibre soit retrouvée lorsque les réactions chimiques sont pleinement équilibrées :

$$k_r^b = \frac{k_r^f}{K_c^r}. \quad (5.29)$$

La constante d'équilibre K_c^r peut être calculée à partir de deux manières : soit à partir de la mécanique statistique en utilisant l'expression des potentiels chimiques μ_i^0 (éq. (5.30)), soit à partir de la thermodynamique classique en utilisant l'enthalpie de réaction ΔH^0 et l'entropie de formation ΔS^0 entre réactifs et produits (éq. (5.31)) :

$$K_c^r = \prod_{i=1}^{n_{sp}} p_i^{\nu_i^r} = \exp \left(- \sum_{i=1}^{n_{sp}} \frac{\nu_i^r \hat{\mu}_i^0}{kT} \right) (kT)^{-\sum_i \nu_i^r} \quad r = 1, \dots, n_r, \quad (5.30)$$

$$K_c^r = \exp \left(\frac{\Delta S_r^0}{R} - \frac{\Delta H_r^0}{RT} \right) \left(\frac{p_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{r=1}^{n_r} (\nu_{j,r}'' - \nu_{j,r}')}, \quad (5.31)$$

avec la forme compacte utilisée pour écrire les coefficients stoechiométriques : par convention, les coefficients stoechiométriques attachés aux réactants sont négatifs et ceux attachés aux produits sont positifs.

Les deux formulations sont équivalentes, nous avons choisi de laisser le solver de FLUENT calculer cette constante d'équilibre. Dans l'équation (5.31), p_{atm} est une pression de référence valant 1 atm. et les quantités $\Delta S_r^0/R$ et $\Delta H_r^0/RT$ sont calculées à l'aide des relations suivantes :

$$\frac{\Delta S_r^0}{R} = \sum_i^{n_{sp}} \frac{s_i^0}{R}, \quad (5.32)$$

$$\frac{\Delta H_r^0}{R} = \sum_i^{n_{sp}} \frac{h_i^0}{R}, \quad (5.33)$$

où l'entropie massique s_i^0 et l'enthalpie massique h_i^0 sont directement calculés de manière classique par la thermodynamique :

$$h_j^0(T) = h_j^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i} dT, \quad (5.34)$$

$$s_j^0(T) = s_j^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{p,i}}{T} dT. \quad (5.35)$$

5.4.2.3 Réactions à trois corps

Les réactions de dissociations de l'oxygène données dans le tableau 5.1 sont des réactions à trois corps et peuvent être réécrites de manière générique de la façon suivante :



Dans notre cas, le troisième corps, désigné par la lettre M , est présent dans ces réactions élémentaires pour apporter l'énergie nécessaire à la dissociation de la molécule ou pour absorber l'énergie libérée lors de la recombinaison des deux radicaux. Il est donc très important dans la description de la cinétique. La concentration du troisième corps peut être définie par [Kee *et al.*, 2003] :

$$[\Gamma_i] = \sum_i^{n_{sp}} \alpha_i^r [C_i], \quad (5.37)$$

où α_i^r est le facteur d'efficacité du troisième corps, de l'espèce i pour la réaction r . Lorsqu'un troisième corps est nécessaire, le taux net massique de production de l'espèce i donné précédemment par l'équation (5.27) est à remplacer par :

$$R_i = M_i \sum_{r=1}^{n_r} \left(\nu_i^{b,r} - \nu_i^{f,r} \right) [\Gamma_i] \left(k_r^f \prod_{k=1}^n N_k^{\nu_k^{f,r}} - k_r^b \prod_{k=1}^n N_k^{\nu_k^{b,r}} \right). \quad (5.38)$$

On voit donc que si les facteurs d'efficacité sont différents de l'unité alors la concentration du troisième corps va accélérer la réaction.

5.4.3 Méthode de résolution numérique

Plusieurs difficultés numériques sont à lever pour résoudre un écoulement réactif à haute température. Hormis les difficultés liées à la complexité du modèle physique (nombre

important d'espèces et de réactions chimique) et à la résolution de certaines échelles spatiales (présence de forts gradients), le problème le plus sérieux vient des termes sources réactionnels dans les équations de transport des espèces chimiques (éq. (5.27)) qui introduisent localement un très fort couplage entre les fractions massiques des différentes espèces et la température ; or les équations de transport sont traditionnellement résolues en considérant que les couplages forts se font par les termes de convection et de diffusion. Par ailleurs, un simple mécanisme réactionnel comporte plusieurs réactions élémentaires qui ont toutes des temps caractéristiques très différents les uns des autres. Lorsque le temps de relaxation chimique τ_{chem} , qui représente le temps caractéristique nécessaire à une réaction chimique à atteindre l'équilibre, est plus petit ou comparable au temps caractéristique de l'écoulement τ_{ecoul} , le modèle est dit "stiff", autrement dit, le système d'équations à résoudre est mal conditionné. D'importantes limitations apparaissent alors amenant le modèle à la divergence ou à des oscillations.

Afin de traiter ce problème de mauvais conditionnement énoncé précédemment, une méthode pseudo-temporelle d'intégration est introduite. La concentration locale $[C_i]$ est utilisée comme valeur initiale (t_0) du système d'équations différentielles ordinaires non linéaire (ODE) :

$$\frac{\partial [C_i]}{\partial t} = R_i(C_i, T), \quad r = 1, \dots, n_{sp}, \quad (5.39)$$

qui est intégré sur une petite période temporelle τ pour donner un taux net massique moyen de production de l'espèce i :

$$R_i^* = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau R_i dt. \quad (5.40)$$

Remarquons que lorsque τ tend vers zéro, on revient à une description sans méthode pseudo-temporelle d'intégration et les problèmes numériques se font de plus en plus sentir. La valeur de τ est doit être choisie de telle sorte qu'elle reste inférieure au minimum des temps caractéristiques de diffusion et convection dans la cellule. L'utilisation de cette méthode améliore énormément la stabilité numérique de la solution surtout au début du calcul, là où les résidus des équations de transport des espèces chimiques sont grands.

Pour terminer avec cette partie, remarquons que les termes sources chimiques doivent être calculés pour chacune des cellules du domaine, à chaque itération mais aussi à chaque pas du solveur ODE. Le coût CPU pour obtenir la convergence est donc impressionnant. Heureusement pour nous, le solveur de FLUENT intègre l'algorithme ISAT [Pope, 1997] qui permet de tabuler dynamiquement la carte chimique de la modélisation et ainsi de diminuer le temps nécessaire à l'obtention de la solution. ISAT (In-Situ Adaptive Tabulation) est une méthode pour tabuler la composition chimique des régions spatiales déjà résolues en contrôlant l'erreur introduite. ISAT permet donc de diminuer sensiblement le nombre d'appels au solveur ODE. Utilisé correctement, le facteur d'accélération peut atteindre plusieurs unités (deux à quatre typiquement).

La résolution de la cinétique chimique passe donc par toutes ces contraintes numériques. En premier lieu, une solution à l'équilibre thermodynamique est calculée. Elle sert par la suite

de pont de départ au calcul de l'écoulement réactionnel.

5.5 Le modèle radiatif

5.5.1 La difficulté de modéliser le rayonnement

L'intensité radiative I_ν , pour une fréquence ν et une direction donnée, obéit à l'équation de transport radiatif :

$$dI_\nu = \epsilon_\nu ds - I_\nu \kappa_\nu ds, \quad (5.41)$$

où I_ν est l'intensité spectrale (en $\text{W.m}^{-2}.\text{Hz}^{-1}.\text{sr}^{-1}$), ϵ_ν et κ_ν sont respectivement l'émissivité et l'absorption spectrale et ds un élément de longueur le long de la direction considérée. Sous l'hypothèse de l'ETL, émission et absorption sont reliés par la loi de Kirchhoff : $\epsilon_\nu = \kappa_\nu I_{b\nu}$, où $I_{b\nu}$ est l'intensité radiative du corps noir à la température du gaz (loi de Planck). Pour calculer le flux radiatif dans un plasma, il faut donc en toute rigueur connaître l'absorption spectrale κ_ν en fonction de la température pour chaque fréquence, et résoudre l'équation de transport radiatif dans le plasma pour toutes les fréquences et toutes les directions. En simplifiant à l'extrême, deux types de rayonnement dans les plasmas peuvent être distingués :

- Rayonnement qui n'est pas absorbé par le plasma, qu'on considère alors comme optiquement mince,
- Rayonnement qui est réabsorbé par le plasma après avoir été transporté dans le plasma sur une faible distance, le plasma est alors optiquement épais.

La difficulté est que l'émission radiative d'un plasma est fortement concentrée dans de nombreuses raies et, s'il y a des espèces moléculaires, dans des bandes spectrales qui sont en fait des groupes de raies rapprochées. Le caractère optiquement mince ou épais change selon les raies et même à l'intérieur d'une raie (dont le profil est élargi par des mécanismes Doppler ou collisionnels). Un modèle complet demanderait donc une résolution spectrale très fine, et de plus pour les fréquences où le plasma est optiquement épais, une discrétisation directionnelle et un couplage de toutes les cellules du modèle entre elles : le coût CPU pour résoudre ce problème est extrêmement important.

D'un point de vue procédé, la modélisation du rayonnement est très importante car le rayonnement va extraire de l'énergie du plasma ou la transporter d'un point à un autre du plasma. Le rayonnement va donc modifier la thermique et dans le cas d'un écoulement réactif, les concentrations locales des espèces. Il est possible de trouver dans la littérature des modèles plus ou moins complexes suivant la manière dont le plasma est considéré : milieu homogène, isotrope, à l'équilibre . . . On peut citer par exemple les modèles du coefficient d'émission nette [Lowke, 1974], du coefficient moyen d'absorption [Cressault, 2001], des caractéristiques partielles [Sevast'Yanenko, 1977] ou encore de l'équilibre radiatif collisionnel pour le calcul des coefficients. Et, les modèles à ordonnées discrètes (DO) et P-1 pour résoudre l'équation de transport radiatif. Modéliser ce transport d'énergie en prenant en compte l'auto-absorption du rayonnement par le plasma est un challenge que J.G. Lacombe a entrepris au laboratoire

EPM. Il développe, au cours de ses travaux de thèse, un modèle simplifié du calcul du rayonnement qui donne une bonne estimation du transport d'énergie. Un tel modèle pourrait donc être très adapté au monde industriel.

5.5.2 Pertes radiatives – Cas optiquement fin

Dans la plupart des modèles ICP existant, on fait l'hypothèse que les pertes radiatives sont dues à des raies pour lequel le plasma est optiquement mince [Abee, 2000]. Ces modèles permettent d'éviter le couplage entre les différentes cellules du maillage, et d'estimer les pertes par rayonnement mais pas de transporter ces pertes, le flux radiatif n'étant pas calculé. La méthode la plus utilisée pour calculer ces pertes est sans doute celle du coefficient d'émission nette. Il s'agit d'une méthode peu coûteuse en temps de calcul mais en contrepartie les hypothèses faites sont fortes : il est supposé que le plasma est à l'ETL et qu'il est homogène isotherme [Lowke, 1974]. Cette dernière hypothèse impose que l'intensité spectrale est constante en tout point du plasma et suivant toutes les directions.

Selon ces modèles, les pertes radiatives varient comme le carré de la densité électronique, et donc à pression atmosphérique cette quantité n'est pas négligeable. Les pertes par rayonnement, P_R , sont alors modélisées comme un terme puits dans l'équation d'énergie (éq. (5.4)). Il existe dans la littérature des interpolations faites à partir de données expérimentales. Pour l'argon nous pouvons citer par exemple les travaux de Owano *et al.* [1990] ou encore ceux de Wilbers *et al.* [1991] et Krey et Morris [1970] pour l'oxygène. Quand à nous, nous avons utilisé les données publiées par Boulos *et al.* [1994], et ce pour tous les cas d'études. Compte tenu des changements de dimension et de température entre nos différents cas, la modélisation du rayonnement est très certainement un point faible du modèle.

Chapitre 6

Propriétés thermodynamiques et propriétés de transport des gaz à haute température

Avant de présenter les premiers résultats du modèle, nous allons nous arrêter quelques instants sur le calcul des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport des gaz et mélanges gazeux à haute température. L'utilisation d'un code commercial comme FLUENT a ses avantages mais aussi ses limites : le problème réside surtout dans le calcul des propriétés thermodynamiques et de transport des mélanges gazeux d'espèces ionisées qui ne peut être traité correctement avec les seules fonctions par défaut disponible. Il devient alors nécessaire de court-circuiter dans FLUENT cette étape de calcul, qui sera dorénavant prise en charge par un module utilisateur externe. Ce chapitre présente donc les résultats du module de calcul des propriétés thermodynamiques et des propriétés de transport qui a été développé au cours de ce travail.

Le calcul des propriétés étant basés sur la théorie cinétique des gaz et sur la thermodynamique statistique, ces théories sont exposées dans les annexes D et E respectivement. Le lecteur obtiendra dans ces annexes uniquement les informations nécessaires au calcul de ces propriétés, aucun développement mathématique apportant une meilleure compréhension de la physique n'a été développé ici. Le lecteur intéressé pourra trouver les détails de ces calculs dans les références suivantes :

- thermodynamique statistique : Anderson [1989]; Vincenti et Kruger [1965]; Bottin [1997]; Münster [1969],
- théorie des propriétés de transport : Hirschfelder *et al.* [1964].

6.1 Avant-propos

Les coefficients de transport et les propriétés thermodynamiques des gaz ou des mélanges de gaz à haute température sont des données indispensables à la modélisation de

Chapitre 6 : Propriétés thermodynamiques et propriétés de transport des gaz à haute température

procédés plasma. Les propriétés thermodynamiques sont généralement très bien connues, d'une part, parce qu'elles peuvent être très facilement calculées et d'autre part, parce que les données fondamentales nécessaires à leurs calculs sont connues avec précision : toutes les propriétés thermodynamiques (enthalpie, chaleur spécifique, masse volumique) peuvent être exprimées en fonction de p et T à partir de la thermodynamique statistique si l'on connaît l'énergie interne des particules et leur énergie d'agitation translationnelle, qui définissent complètement un fluide. Ce n'est malheureusement pas le cas pour les coefficients de transport (viscosité, la conductivité thermique, la conductivité électrique et les coefficients de diffusion) qui restent entachés d'incertitudes. Les obtenir expérimentalement sur toute la plage de température de travail est très délicat, les contraintes thermiques liées au plasma étant difficilement surmontables. Malgré sa complexité, le calcul théorique de ces coefficients devient alors la méthode la plus simple à mettre en place pour obtenir les coefficients recherchés. Les coefficients obtenus sont ensuite validés en comparant les différents modèles entre eux mais aussi en les confrontant aux quelques rares données expérimentales existantes.

Les plasmas peuvent être considérés comme étant un mélange chimiquement réactif d'espèces individuelles que sont les atomes, les molécules, les ions et les électrons. L'énergie interne du plasma provient en partie de la translation des particules et en partie des degrés internes de liberté (rotationnel, vibrationnel et électronique). En supposant que les molécules suivent le modèle du rotor rigide et oscillent harmoniquement autour de leur centre de masse, il est possible de montrer que les modes internes d'énergie sont indépendants les uns des autres. Les contributions de chacun des modes aux propriétés thermodynamiques peuvent alors être sommées ensemble. Enfin, l'expression des différentes propriétés thermodynamiques se déduit de la puissante thermodynamique statistique à partir de la seule connaissance des fonctions de partition.

Les incertitudes sur les propriétés de transport sont essentiellement liées au fait que les potentiels d'interactions interparticulaires ne sont pas parfaitement connus. En effet, les connaissances du type de l'interaction qui a lieu entre deux particules et de son potentiel qui lui est associé, sont les deux conditions fondamentales pour obtenir les intégrales de collision. Ces dernières servent de données primaires au calcul théorique des coefficients de transport. Ainsi les propriétés de transport sont continuellement mises à jour au fur et à mesure de la parution de nouveaux jeux d'intégrales de collisions.

D'un point de vue pratique, il est possible de faire un calcul approché de ces propriétés en utilisant des courbes d'interpolation créées à partir d'un jeu de données tabulées. L'utilisation de telles interpolations, que l'on peut trouver plus ou moins facilement dans la littérature, permet en effet un gain de temps quant à l'obtention du coefficient recherché mais peut être lourde au regard du grand nombre de coefficients d'interpolation à introduire dans le code. Par ailleurs, cette approche ne permet pas nécessairement d'obtenir toutes les informations nécessaires à la description du gaz. Il est totalement illusoire de rechercher des interpolations des propriétés où la composition du mélange est un paramètre, cette quête est vouée à l'échec. L'utilisation d'interpolations est donc seulement possible dans des cas simples où la composition du mélange reste connue. En ce qui nous concerne, l'étude des phénomènes hors équilibre liés à la cinétique chimique dans le plasma nous interdit l'utilisation d'une telle approche. Nous utiliserons donc un calcul "exact" (résultat exact d'un modèle de cinétique

des gaz), plus coûteux en temps de calcul mais plus précis et surtout plus souple. En effet, la description d'un tel modèle thermodynamique est complètement indépendante du type de gaz considéré, elle peut être facilement étendue à tout type de mélange gazeux et l'utilisation de lois de mélange permet l'obtention des propriétés quelque soit la composition initiale.

6.2 Les propriétés thermodynamiques des espèces et les lois de mélange

Les récents développements de la physique quantique ont apporté un nouvel outil, la thermodynamique statistique, qui nous donne une description des différentes particules (atomes, molécules, ions) qui composent un mélange gazeux. Dans cette nouvelle théorie, l'énergie des particules ne peut prendre que des valeurs discrètes, reflétant les divers états quantiques. Par exemple, l'énergie interne d'une molécule est en fait la somme de plusieurs contributions que sont les énergies internes de translation, de rotation, de vibration et électronique. L'introduction de la distribution de Boltzmann dans le calcul de cette énergie amène également l'introduction de quantités appelées *fonctions de partition* (cf. annexe E). En fait, la seule connaissance de ces fonctions de partition permet de calculer toutes les propriétés thermodynamiques, que ce soit l'enthalpie, l'entropie ou les chaleurs spécifiques [Anderson, 1989; Vincenti et Kruger, 1965; Bottin, 1997].

6.2.1 Degrés internes de liberté

L'énergie interne peut donc être appréciée comme étant le résultat du stockage d'une énergie suivi du déstockage de cette même énergie en différents type de mouvements moléculaires représentant les différents modes internes d'énergie : le mode translationnel, le mode rotationnel, le mode vibrationnel, le mode électronique (description des énergies cinétique et potentielle des électrons autour du noyau). Ce raisonnement s'applique à toutes les particules, atomes et molécules, mais comme l'atome n'est constitué que d'un seul nucleus, il ne possède seulement que des énergies translationnelle et électronique. Cette analyse ne prend pas en compte les forces intermoléculaires entre particules, elle est donc applicable aux seuls mélanges parfaits de gaz parfaits, ce qui constitue une hypothèse tout à fait raisonnable pour décrire un plasma inductif à pression atmosphérique.

Une difficulté apparaît pour décrire correctement les énergies rotationnelles et vibrationnelle puisque ces modes sont couplés. Lorsqu'une molécule tourne sur elle-même, le mouvement imposé aux atomes fait qu'ils s'éloignent l'un de l'autre (influence la vibration) et lorsqu'elle vibre, la variation de l'arrangement spatial des atomes modifie le moment d'inertie de la molécule (influence de la rotation). Il est possible de faire l'hypothèse que ce couplage est inexistant et donc que les modes de rotation et de vibration sont indépendant les uns des autres. La description mathématique d'une telle molécule se fait par le modèle du *rotor rigide – oscillateur harmonique*. Si l'on veut tenir compte des effets du couplage mutuel, il est possible d'apporter une correction d'anharmonicité à ce premier modèle. Les modes de rotation et de vibration sont alors remplacés par un seul et unique mode rotavibrationnel. Cette éner-

Chapitre 6 : Propriétés thermodynamiques et propriétés de transport des gaz à haute température

gie rotavibrationnelle se décompose en plusieurs termes, représentant successivement le rotor rigide, l'étirement lié à la rotation, l'oscillateur harmonique, la correction du premier ordre de l'oscillateur anharmonique et le terme de couplage rotation-vibration [Münster, 1969].

En fait, la bonne estimation des propriétés thermodynamiques des espèces monoatomiques et diatomiques par la thermodynamique statistique repose sur la modélisation du couplage rotation/vibration mais aussi sur le choix du nombre de niveaux électroniques à considérer pour calculer la contribution du mode électronique. Ces deux points critiques ont été étudiés par Bottin [1999] et on résume ici les principaux résultats. Pour chacune des espèces constituant le modèle à 13 espèces de l'air, l'influence du nombre de niveaux électroniques pris en compte, a été analysée en comparant les résultats du calcul de l'enthalpie sur la plage de température de l'étude. L'auteur observe qu'au delà d'un certain nombre les courbes se superposent, il en déduit alors le nombre minimal de niveaux à considérer pour arriver à la précision souhaitée. Le même travail a été réalisé avec les molécules diatomiques en tenant compte ou non du couplage rotation/vibration. Pour la molécule O_2 , par exemple, il ressort que même avec des modèles de couplage plus élaborés que celui présenté précédemment, les résultats obtenus sont faux au-delà de 8000 K. Ce phénomène est dû au fait que la molécule d'oxygène possède un grand nombre de niveaux d'excitation à de faibles énergies. Ce n'est pas le cas pour la molécule d'azote et une correction du premier ordre donne de bons résultats jusqu'à 15000 K. Mais dans tous les cas, l'imprécision des corrections d'anharmonicités n'est pas dans la pratique importante car les molécules se dissocient à des températures où le modèle découplé est toujours précis. À hautes températures, les fractions massiques des molécules et des molécules ionisées sont si faibles qu'elles n'influent que peu sur les propriétés du mélange. Dans les conditions de l'ETL et pour l'air, Bottin trouve que l'erreur maximale faite sur les propriétés du mélange en négligeant le couplage est de l'ordre de 1 % seulement. Aussi, nous pouvons considérer sans faire trop d'erreur, les molécules comme des objets où rotation et vibration sont des modes totalement découplés et donc qu'elles sont parfaitement décrites par le modèle du *rotor rigide – oscillateur harmonique*.

Notre modèle repose donc sur cette hypothèse que les modes de rotation et de vibration sont découplés entre eux et nous utilisons le modèle du *rotor rigide – oscillateur harmonique* pour modéliser chacune de nos espèces. Toutes les données nécessaires ont été tirées de la thèse de Bottin [1999].

6.2.2 Définition des lois de mélange

Si le mélange de gaz peut être considéré comme étant un mélange de gaz parfaits, alors les propriétés thermodynamiques de chaque espèce présente peuvent être calculées à partir de la température statistique locale T . Ainsi, les propriétés du mélange gazeux sont déterminées à partir des propriétés des espèces prises individuellement. Les propriétés thermodynamiques du mélange sont calculées par le solver de FLUENT en utilisant les lois de mélange suivantes.

6.2 Les propriétés thermodynamiques des espèces et les lois de mélange

6.2.2.1 Densité

Si en plus du gaz parfait, on fait l'hypothèse que notre fluide est incompressible, le solveur calcule la densité du mélange par la relation suivante

$$\rho = \frac{p_{op}}{RT \sum_i \frac{y_i}{M_{w,i}}}, \quad (6.1)$$

où p_{op} est la pression de travail, $M_{w,i}$ est la masse molaire de l'espèce i et R la constante des gaz parfaits.

6.2.2.2 Chaleur spécifique

Le solveur calcule la chaleur spécifique du mélange comme étant une moyenne pondérée par les fractions massiques des chaleurs spécifiques des espèces pures :

$$c_{p_f} = \sum_i^{n_{sp}} y_i c_{p,i}. \quad (6.2)$$

Le coefficient c_{p_f} défini par l'équation (6.2) est la chaleur spécifique "gelée". Cette définition ne tient pas compte de la production ou de la transformation des espèces dues aux réactions chimiques. Les coefficients $c_{p,i}$ sont calculés par la thermodynamique statistique et rentrés dans le solveur sous la forme d'interpolations polynomiales par morceaux.

6.2.2.3 Enthalpie et entropie

L'enthalpie du mélange est à la base de l'équation de l'énergie qui devra être résolue et alliée à l'entropie du mélange, elle permet aussi d'estimer la constante d'équilibre d'une réaction lors du calcul réactif d'un mélange gazeux. Comme précédemment, elles s'expriment simplement à l'aide des fractions massiques et des variables des espèces pures. On a donc :

$$h = \sum_i^{n_{sp}} y_i h_i, \quad (6.3)$$

avec

$$h_i = \sum_j m_j \left[h_j^0 + \int_{T_{\text{ref},j}}^T c_{p,j} dT \right]. \quad (6.4)$$

L'entropie de l'espèce i s'écrit de manière identique, et

$$s_i = \sum_j m_j \left[s_j^0 + \int_{T_{\text{ref},j}}^T \frac{c_{p,j}}{T} dT \right]. \quad (6.5)$$

Chapitre 6 : Propriétés thermodynamiques et propriétés de transport des gaz à haute température

6.2.3 Validation des propriétés thermodynamiques

Afin de s'assurer que toutes les difficultés ont été levées lors de la programmation du modèle numérique, les propriétés thermodynamiques obtenues pour un plasma d'argon et un plasma d'oxygène ont été comparées aux résultats trouvés dans la littérature. Dans un premier temps, nous comparons les propriétés des espèces aux données publiées par le centre de recherche de la NASA¹ [Gordon et McBride, 1994; McBride et Gordon, 1996]. Ensuite, nous avons choisis comme référence, les propriétés thermodynamiques calculées à partir des propriétés des espèces données par Murphy [1995] pour valider nos propriétés pour le mélange réactif.

6.2.3.1 Propriétés thermodynamiques du plasma d'argon

La figure 6.1 présente les profils obtenus des chaleurs spécifiques à pression constante des espèces seules (Ar , Ar^+ , e^-) en fonction de la température. La correspondance avec les données de la NASA est très bonne sur toute la plage de température. La correspondance avec les données de la NASA est très bonne sur toute la plage de température. Ces données ont été ensuite mises sous forme polynomiale et introduites dans FLUENT. À partir de ces données primaires et en imposant les lois de mélange souhaitées, nous laissons FLUENT calculer les propriétés thermodynamiques du mélange réactif. Les calculs sont fait à l'ETL, la composition du mélange n'est alors que fonction de la température et de la pression, et T&TWinner² [T&TWinner, 2006] a été utilisé pour obtenir cette composition.

Les figures 6.2 et 6.3 donnent respectivement les comparaisons de la densité et de l'enthalpie du mélange réactif dans le cas d'un plasma d'argon à trois espèces et à pression atmosphérique. Le très bon accord des données avec celles de Murphy permet de valider d'une part la composition du mélange calculée par T&TWinner et d'autre part le solver de FLUENT en ce qui concerne la partie thermodynamique.

Sur la figure 6.3 a également été reportée l'enthalpie sensible du mélange, il s'agit en fait de l'enthalpie qu'aurait le mélange s'il était formé à partir de chacune des espèces, en considérant qu'elles ne réagissent pas entre elles lorsqu'elles se mélangent. On peut donc voir cette enthalpie comme une enthalpie d'un mélange non réactif, elle est directement calculée à partir de la loi de mélange. Nous avons introduit cette quantité pour vérifier qu'elle correspond bien à une limite inférieure de l'enthalpie de mélange d'un plasma d'argon hors équilibre chimique. Le résultat est observable sur la figure 6.4.

¹ Il est possible de trouver cette base de donnée sur le site du Graduate Aeronautical Laboratories à l'institut californien de technologie (GALCIT), Pasadena, CA. (<http://www.galcit.caltech.edu/EDL/public/thermo/thermo.inp>).

² T&TWinner est un logiciel de calcul thermo-chimique muni d'une base de données qui récapitule de 2000 à 6000 espèces chimiques en phases gazeuses, liquides ou solides. L'utilisateur constitue un système initial de son choix dont il peut suivre l'état d'équilibre chimique final en fonction de la température ou de la pression. Il peut également calculer les propriétés de transport (viscosité, conductivité thermique, etc.) ainsi que la célérité du son dans la phase gazeuse.

6.2 Les propriétés thermodynamiques des espèces et les lois de mélange

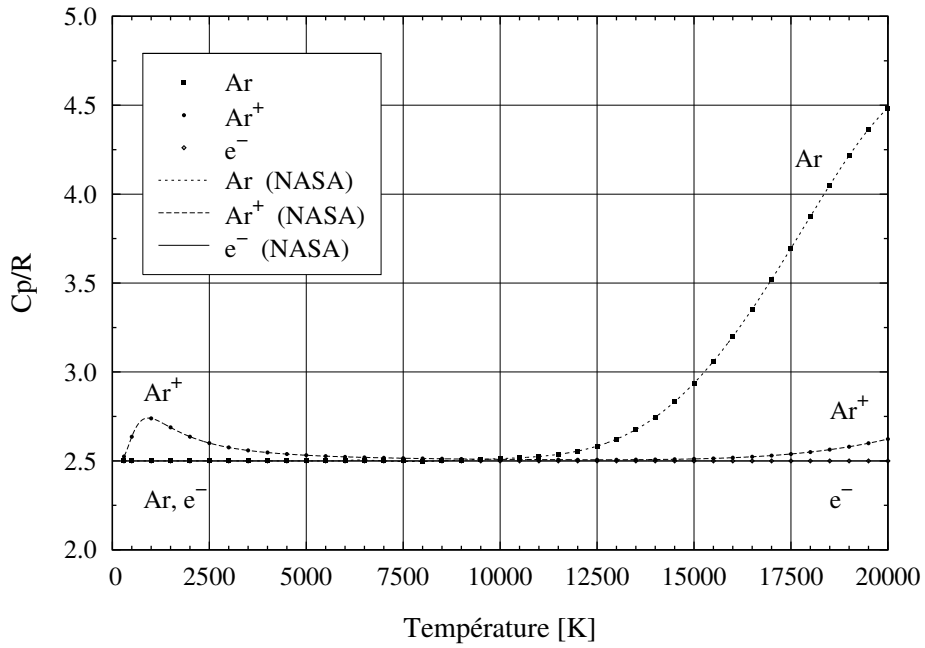


Fig. 6.1 – Chaleur spécifique non dimensionnelle des espèces composant le plasma d'argon à 1 atm.

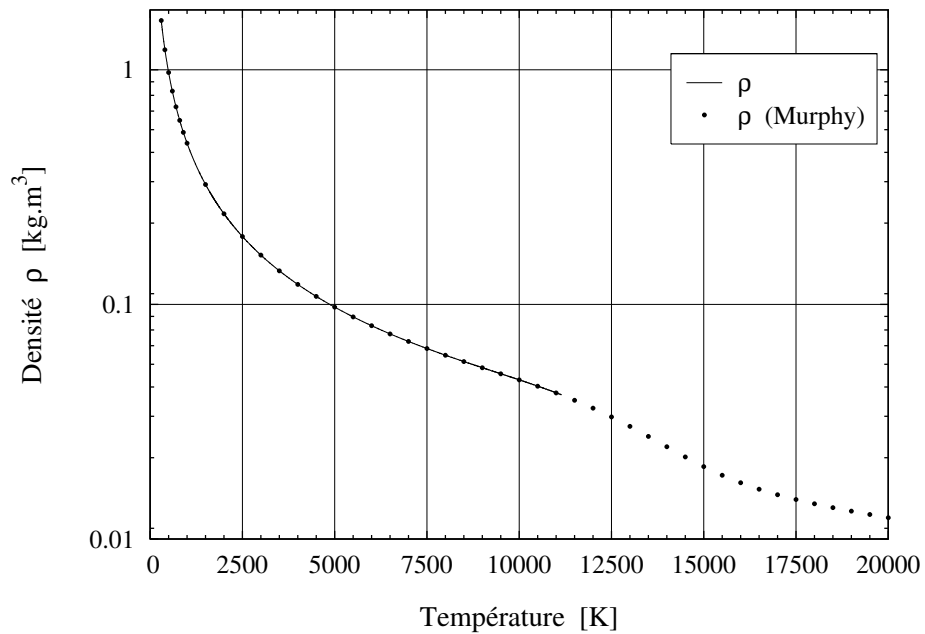


Fig. 6.2 – Densité du plasma d'argon à 3 espèces à 1 atm.

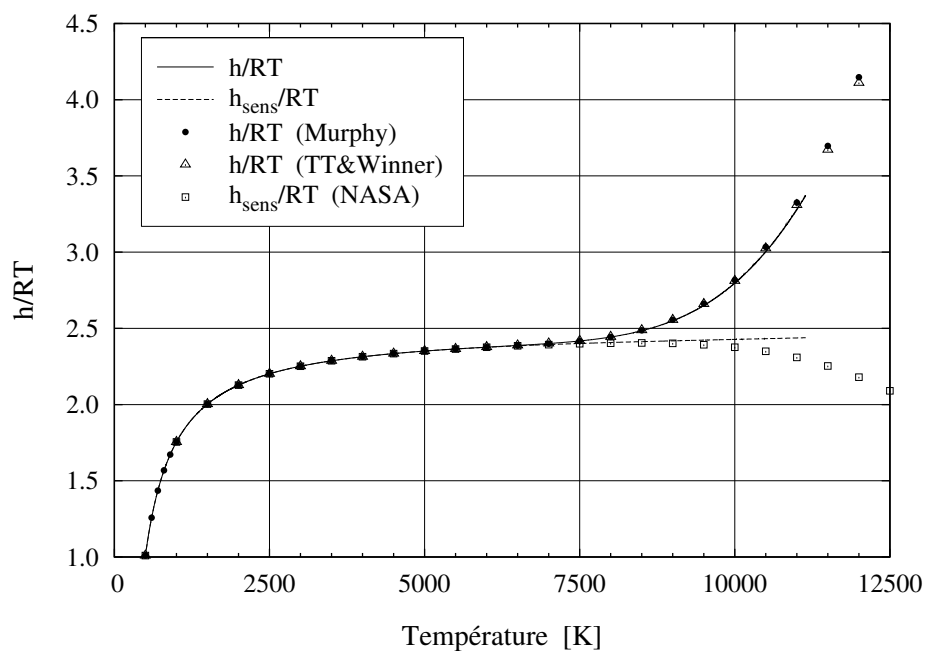


Fig. 6.3 – Enthalpie non dimensionnelle du plasma d'argon à 3 espèces à 1 atm.

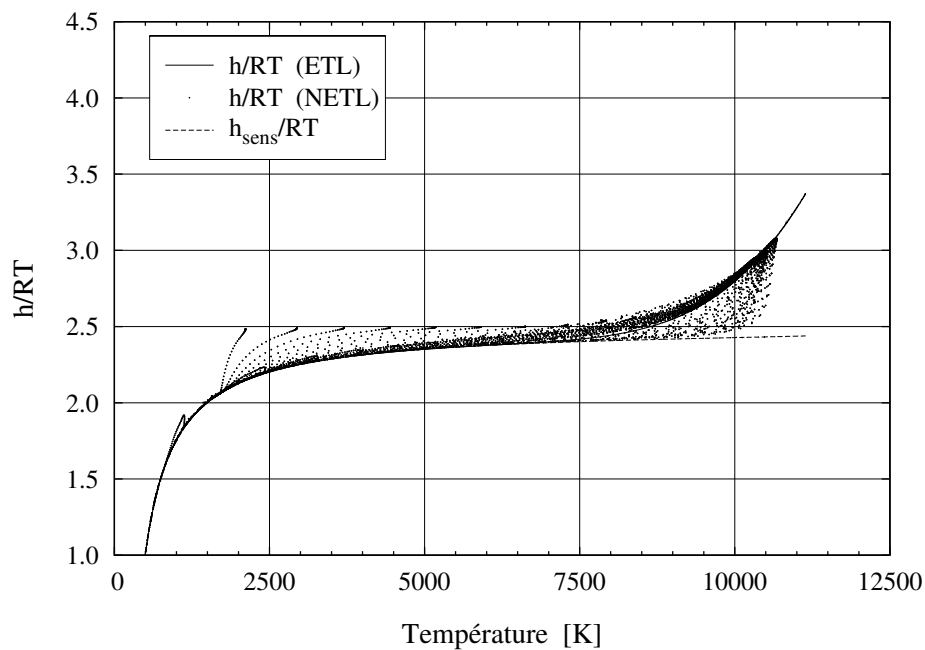


Fig. 6.4 – Enthalpie non dimensionnelle d'un plasma d'argon à 3 espèces à 1 atm. en état de non équilibre chimique.

6.2.3.2 Propriétés thermodynamiques du plasma d'oxygène

La même procédure a été appliquée pour valider les propriétés calculées à partir de l'élément oxygène et les figures 6.5, 6.6 et 6.7 présentent respectivement les chaleurs spécifiques à pression constante des espèces seules, la densité et l'enthalpie du plasma d'oxygène à cinq espèces (O_2 , O , O_2^+ , O^+ , e^-) à l'équilibre chimique.

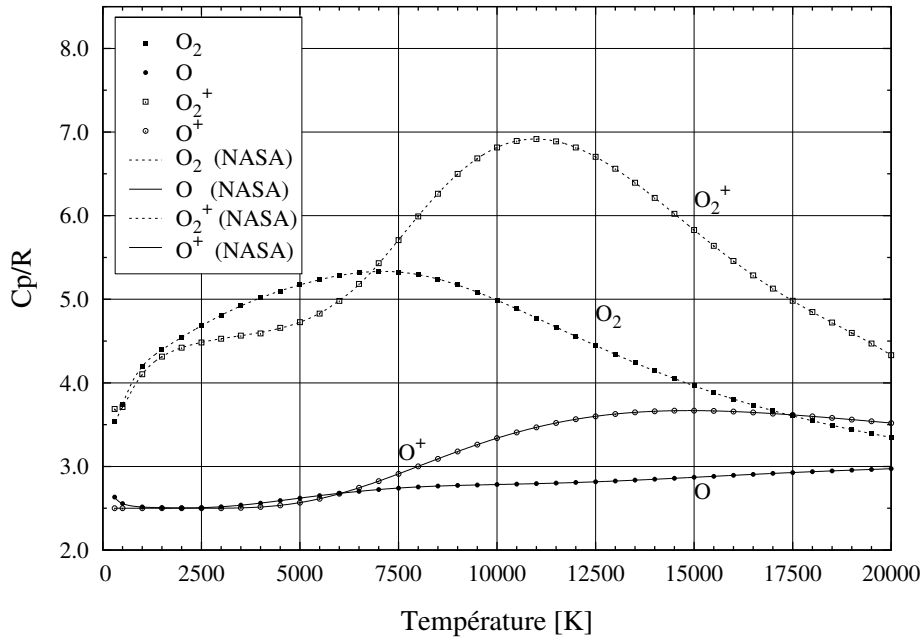


Fig. 6.5 – Chaleur spécifique non dimensionnelle des 5 espèces composant le plasma d'oxygène à 1 atm.

Là encore les résultats sont en très bon accord avec la littérature et l'erreur relative entre les résultats obtenus et ceux de Murphy reste inférieure à 1.3 % sur toute la plage de température considérée. On observe sur la figure 6.7 le pic enthalpique entre 2000 K et 4500 K dû à la dissociation de l'oxygène moléculaire.

6.3 Les propriétés de transport

Le calcul des propriétés de transport est un autre aspect important dans l'approche numérique des gaz à hautes températures. Bien estimer la viscosité, la conductivité thermique, la conductivité électrique et les coefficients de diffusion est important pour décrire au mieux la physique du plasma d'un point de vue macroscopique. Le calcul de ces coefficients nécessite la prise en compte des sections efficaces de collision entre deux particules, au travers des intégrales de collisions. Il est d'usage de déterminer les propriétés de transport à partir de courbes interpolées d'intégrales de collision trouvées dans la littérature. Il reste toutefois à comparer et à choisir les différentes interpolations.

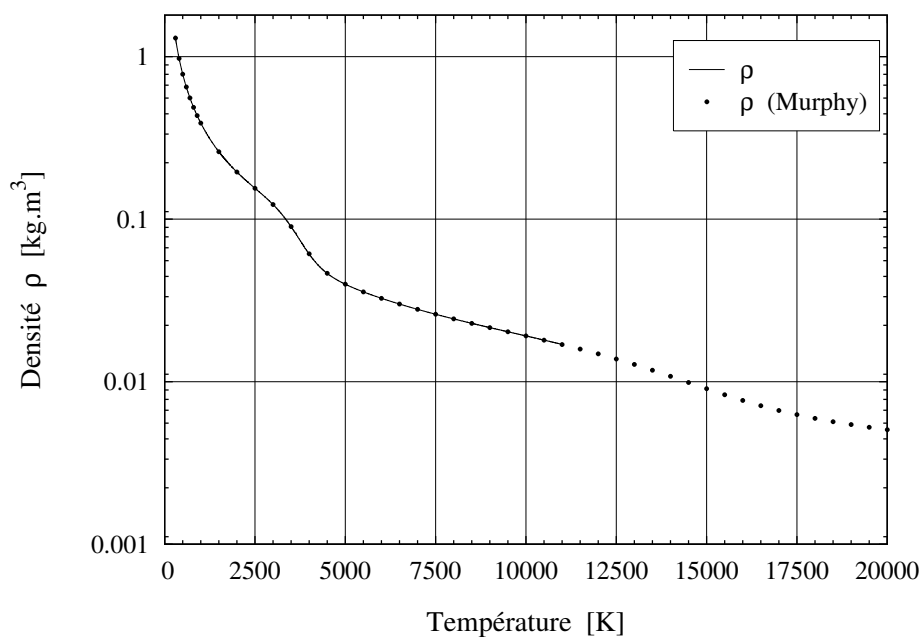


Fig. 6.6 – Densité du plasma d'oxygène à 5 espèces à 1 atm.

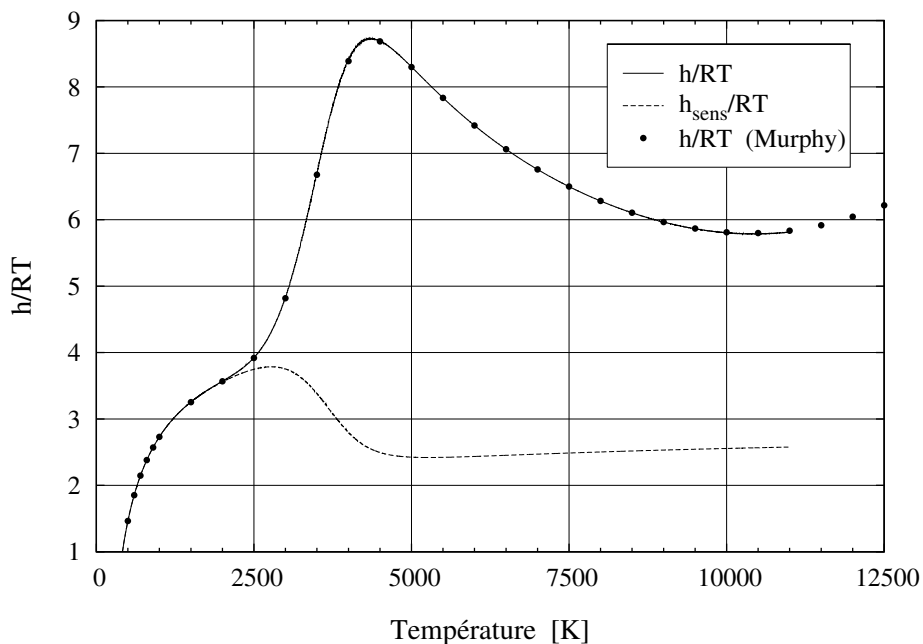


Fig. 6.7 – Enthalpie non dimensionnelle du plasma d'oxygène à 5 espèces à 1 atm.

Comme précédemment, nous avons cherché à rendre le texte clair et nous discuterons ici que des résultats obtenus en les comparant à d'autres. Les concepts liés à la théorie cinétique des gaz ont été reportés dans l'annexe E pour donner au lecteur, s'il n'est pas familier avec cette théorie, les éléments nécessaires à la compréhension des phénomènes. Les données primaires utilisées pour le calcul de ces propriétés (intégrales de collision entre particules) ont été regroupées dans l'annexe F. Elles ont été interpolées et on donne les coefficients des interpolations.

6.3.1 Préliminaires

6.3.1.1 Méthode de Chapman-Enskog

Les propriétés de transport sont donc calculées à partir de la théorie cinétique des gaz dilués en utilisant la méthode bien connue de *Chapman-Enskog*. En supposant connue la distribution de Boltzmann, il est alors possible d'obtenir une forme explicite des équations de conservation. En identifiant les termes de l'équation finale avec ceux correspondants tirés de l'équation de Navier-Stokes, et sous un point de vue statistique, les coefficients de transport du gaz peuvent être définis.

L'équation de Boltzmann est une équation intégro-différentielle facile à résoudre sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. La solution, dans ce cas, est connue sous le nom de distribution de Maxwell-Boltzmann. En revanche, dans le cas plus général où l'équilibre thermodynamique n'est plus admis, la résolution de l'équation de Boltzmann devient très difficile. C'est Chapman et Enskog qui les premiers proposèrent une méthode de résolution toujours en vigueur de nos jours. On retiendra seulement que les coefficients recherchés sont obtenus par décomposition en série de polynômes spécifiques, appelés polynôme de Sonine. Chaque coefficient est une combinaison linéaire des polynôme de Sonine, ils dépendent évidemment des collisions qui ont lieu dans le gaz par l'intermédiaire des intégrales de collision $\Omega^{(l,s)}$.

6.3.1.2 Lois de mélange : approximation des formules de Hirschfelder

Les expressions rigoureuses des propriétés de transport du mélange de gaz sont données par Hirschfelder, Curtiss et Bird [Hirschfelder *et al.*, 1964] et sont obtenues par des quotients de déterminants de taille proportionnelle au nombre d'espèces considérées. Le temps de calcul de ces déterminants est considérable et cette méthode ne peut être envisagée pour obtenir les propriétés de transport du mélange. Rappelons nous que les propriétés doivent être calculées dans chacune des mailles et à chaque itération. Des approximations des formules de Hirschfelder ont donc été proposées par plusieurs chercheurs. En fait, de simples lois de mélange sont obtenues en remarquant que dans les formules de Hirschfelder, les termes extra-diagonaux sont négligeables devant les termes diagonaux qui seuls seront pris en compte. Malheureusement, cette remarque est vraie uniquement si l'on considère un mélange de gaz neutres où les interactions tiennent place sur de faibles distances. Dans le cas des plasmas inductifs, les interactions à longue distance de type chargé-neutre et chargé-chargé jouent un rôle important. C'est Yos qui le premier a proposé des lois de mélange qui prennent en compte les termes

Chapitre 6 : Propriétés thermodynamiques et propriétés de transport des gaz à haute température

extra-diagonaux mais bien sûr toujours de manière approchée.

La précision des lois de mélange pour les différentes propriétés de transport a été étudiée en détails par Bottin [1997]. Il ressort que pour la viscosité, la loi de mélange de Yos [Gupta *et al.*, 1991] donne des résultats précis³. Pour la conductivité thermique, la contribution du mode translationnel des particules lourdes est encore bien évaluée par la loi de mélange de Yos. La contribution des degrés internes de liberté au transport de l'énergie se modélise bien par une approximation de type Eucken [Gupta *et al.*, 1990], approximation qui postule que les modes internes d'énergie sont indépendants les uns des autres (modèle du *rotor rigide-oscillateur harmonique* des molécules) et que les niveaux internes suivent la distribution de Boltzmann. Pour évaluer la contribution des électrons, et d'une manière générale les propriétés de transport des électrons (conductivité électrique), il est nécessaire de pousser l'expansion en polynômes de Sonine à des ordres plus élevés. Les formules données par Devoto [1973] sont suffisamment précises pour décrire ces contributions.

6.3.2 Résultats pour l'air et des mélanges argon-oxygène

Le code de calcul des propriétés de transport a été développé en utilisant l'air comme mélange gazeux. Formé à partir de 11 espèces (N_2 , O_2 , N , O , NO , N_2^+ , O_2^+ , N^+ , O^+ , NO^+ , e^-), ce mélange est très étudié dans la littérature spatiale (problème de réentrée atmosphérique) et il est facile de trouver les données permettant le calcul des intégrales de collisions et la comparaison des résultats. Un deuxième cas de validation est présenté à partir du mélange argon-oxygène à différentes compositions molaires, mélange qui nous intéresse tout particulièrement pour notre procédé de purification. Les données brutes des intégrales de collisions nous ont été fournies par Murphy [1995].

Les intégrales de collisions du mélange air à 11 espèces proviennent des récents travaux de Capitelli *et al.* [2000b] et Stallcop *et al.* [1996] auxquels nous avons substitué, à chaque fois qu'il était possible, les données fournies par Murphy [1995]. Dans le cas du mélange argon-oxygène à 7 espèces (Ar , O_2 , O , Ar^+ , O_2^+ , O^+ , e^-) les intégrales de collision proviennent des travaux de Murphy et on été complétée par celles de Capitelli pour les ordres élevés. Pour les deux mélanges, les intégrales de collisions des interactions de type chargé-chargé sont issues des travaux de Devoto [1966, 1973] et Mason *et al.* [1967] et sont basées sur le potentiel de Coulomb écranté où le paramètre d'écrantage a été choisi égale à la longueur de Debye.

Avant de présenter les résultats, on tient à préciser que les propriétés de transport du mélange nécessitent la connaissance de la composition chimique à l'équilibre et que le logiciel T&TWinner a été utilisé pour l'obtenir. Bien que non représentées ici, les compositions à l'équilibre des mélanges air et argon-oxygène ont été validées par l'intermédiaire du calcul de la densité du mélange à partir des données de Capitelli et Murphy, respectivement.

³ La comparaison est faite par rapport aux résultats que donne les formules rigoureuses de Hirschfelder.

6.3.2.1 Propriétés de transport des lourds

Viscosité Sur la figure 6.8 est représentée la viscosité de l'air à pression atmosphérique en fonction de la température. La valeur de la viscosité de l'air augmente avec la température jusqu'à 10000 K puis elle diminue au fur et à mesure que le degré d'ionisation du plasma augmente. Ceci s'explique par le fait que le libre parcours moyen des particules lourdes diminue car les grandes valeurs des sections efficaces de collisions des particules ionisées deviennent prépondérantes vis-à-vis des faibles sections efficaces de collision des particules neutres.

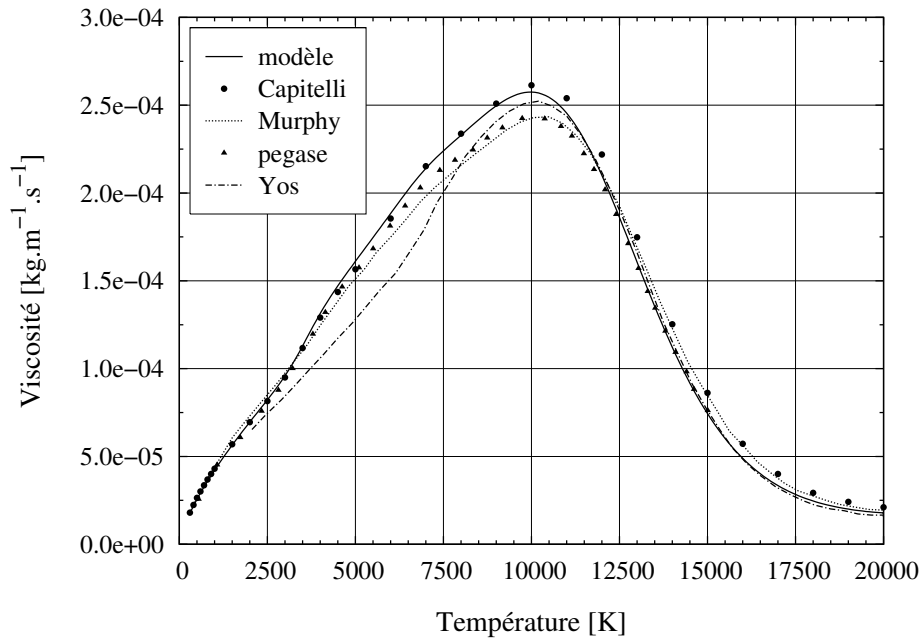


Fig. 6.8 – Viscosité de l'air à l'ETL à 1 atm.

Nos calculs sont comparés à d'autres résultats numériques tirés de la littérature. Ils sont en bon accord avec ceux des différents auteurs, tout particulièrement avec ceux de Capitelli *et al.* [2000a]. Nous avons également présenté les résultats de Murphy [1995], qui a rigoureusement utilisé la théorie de Hirschfelder. Cette comparaison permet donc de valider la loi de mélange de Yos que nous avons utilisé. Par ailleurs, les résultats de l'équipe de l'institut Von Karman [Abee, 2000], qui a développé "pegase", un code de calcul des propriétés de transport pour les plasmas, nous amène à penser que la différence entre nos résultats et ceux de Murphy est sensiblement liée au fait que nous n'avons pas utilisé exactement le même jeu de données. Enfin, les résultats obtenus par Yos [Gupta *et al.*, 1991] sont aussi représentés sur la figure 6.8 pour mettre de nouveau en évidence la sensibilité des données primaires sur le résultat final en observant que les valeurs obtenues de la viscosité sont trop faibles pour des températures inférieures à 10000 K. En effet, il est maintenant admis que les sections efficaces des interactions neutre-neutre utilisées par Yos [Yun et Mason, 1962] ne sont plus d'actualité et dépassées par de nouvelles données bien plus précises.

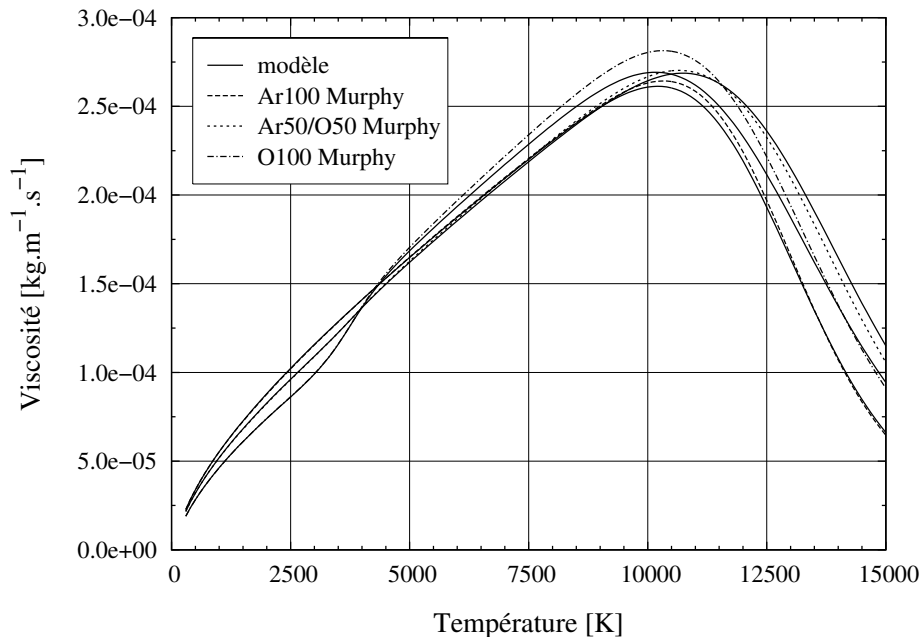


Fig. 6.9 – Viscosité de l'argon, de l'oxygène et du mélange argon-oxygène à 50 % molaire à l'ETL à 1 atm.

Les viscosités des plasmas de plusieurs mélanges argon-oxygène sont représentées sur la figure 6.9. Trois cas ont été étudiés : $Ar100 - O_20$ (argon pur), $Ar50 - O_250$ et $Ar0 - O_2100$ (oxygène pur). Les résultats sont comparés aux résultats de Murphy [1995], dans le cas de l'argon pur, l'accord entre les deux profils de viscosité est très bon. Il se détériore au fur et à mesure qu'on augmente la quantité d'oxygène pour passer de l'argon pur (mélange gazeux atomique) à l'oxygène pur (mélange gazeux moléculaire et atomique). Ces observations confortent les remarques faites précédemment sur l'utilisation d'un jeu différent d'intégrales de collisions pour les particules lourdes.

Conductivité thermique Les résultats de la conductivité thermique sont donnés sur les figures 6.10 et 6.12 pour l'air et pour les mélanges argon-oxygène respectivement. Plusieurs composantes de la conductivité thermique sont représentées sur la figure 6.10, la partie translationnelle de la conductivité thermique due aux lourds et aux électrons, et la partie interne de la conductivité thermique. Dans tous les cas, nous n'avons pas représenté la conductivité thermique due à la chimie qui sera directement calculée par le solveur de FLUENT. On remarque bien que la conductivité thermique des électrons devient la composante principale au delà de 10 000 K, température à partir de laquelle le degré d'ionisation devient significatif. Nos résultats sont comparés à ceux de Capitelli et pegase, l'accord est bon et nous retombons encore entre les deux, toujours pour la même raison : nos intégrales de collision sont un mélange de celles utilisées par Capitelli et Murphy.

Les composantes de la conductivité thermique dues aux modes internes d'énergie (rotation, vibration, électronique) sont présentées sur la figure 6.11. Les résultats sont comparés

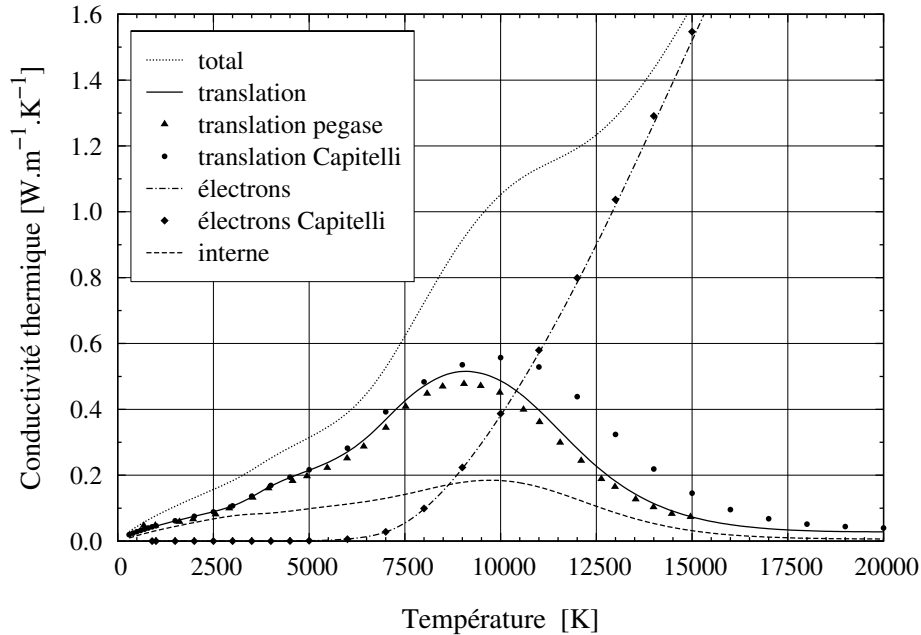


Fig. 6.10 – Composantes de la conductivité thermique de l'air à 1 atm.

à ceux de pegase, l'accord est de manière général satisfaisant : la faible différence observée est liée au fait que nous n'avons pas apporté de correction d'anharmonicité à notre modèle rotavibrationnel des molécules. On voit ici que le surcoût en temps de calcul dû à la description du couplage des modes rotationnel et vibrationnel ne se justifie pas, d'autant plus que globalement la composante interne de la conductivité thermique reste une des composantes les plus faibles de la conductivité thermique totale.

Les conductivités thermiques totales des mélanges non réactifs d'argon-oxygène à différentes compositions molaires (fig. 6.12) ont été comparées aux résultats de Murphy. La correspondance des résultats est très bonne à des températures inférieures à 10000 K et pour les mêmes raisons qui ont été données pour la viscosité, les résultats diffèrent légèrement dès que le degré d'ionisation du plasma devient significatif.

6.3.2.2 Propriétés de transport des électrons

Devoto [1966] a montré que pour obtenir une solution convergée des propriétés de transport des électrons, il était nécessaire d'utiliser une approximation d'ordre plus élevée⁴. Nous pouvons vérifier cette remarque sur la figure 6.13 où la conductivité électrique de l'air a été tracée en fonction de la température pour des approximations du premier et deuxième ordre. Les résultats sont comparés à ceux de pegase, Murphy et Capitelli et nous faisons encore la même observation que dans les cas précédents. Les résultats sont en bon accord

⁴ Nous définissons ici l'ordre de l'approximation comme étant le nombre de termes non nuls utilisés dans le développement en série de polynôme de Sonine dans la méthode de Chapman-Enskog.

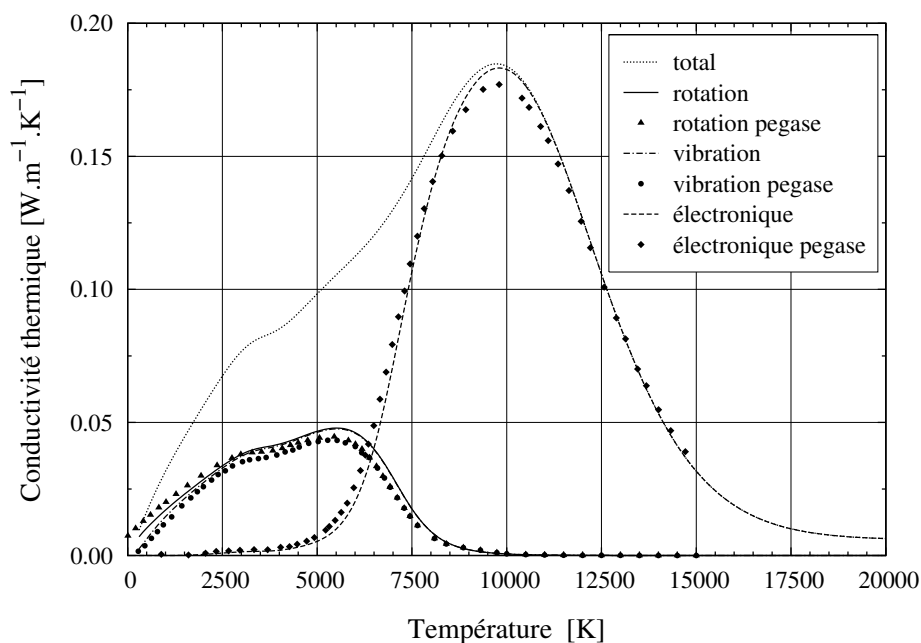


Fig. 6.11 – Composantes internes de la conductivité thermique de l'air à 1 atm.

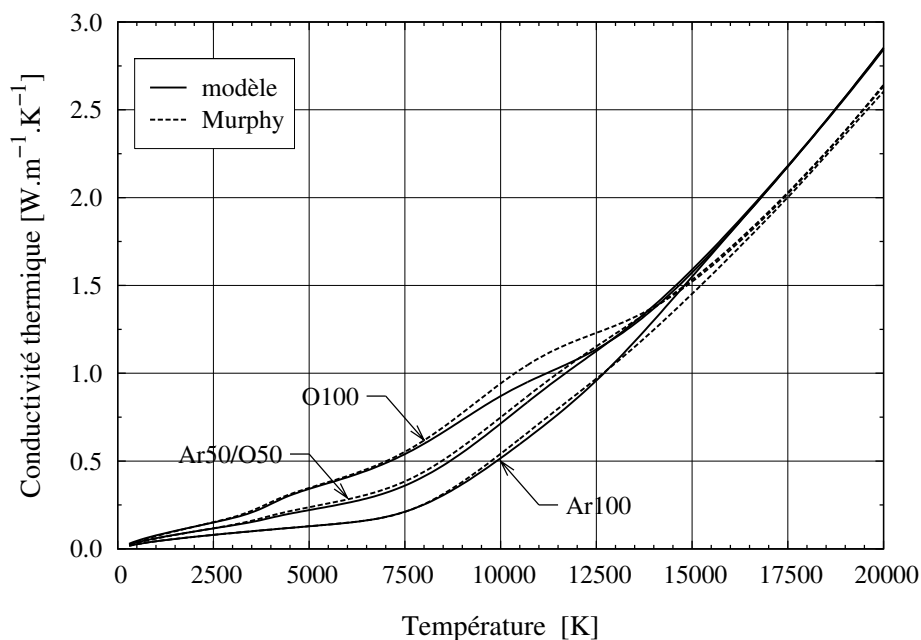


Fig. 6.12 – Conductivités thermiques des mélanges non réactifs d'argon-oxygène à différentes compositions molaires.

avec ceux de la littérature.

Pour finir, la figure 6.14 donne les conductivités électriques pour différents mélanges argon-oxygène, les résultats restent cohérents avec ce qui a déjà été dit et en bon accord avec ceux de Murphy.

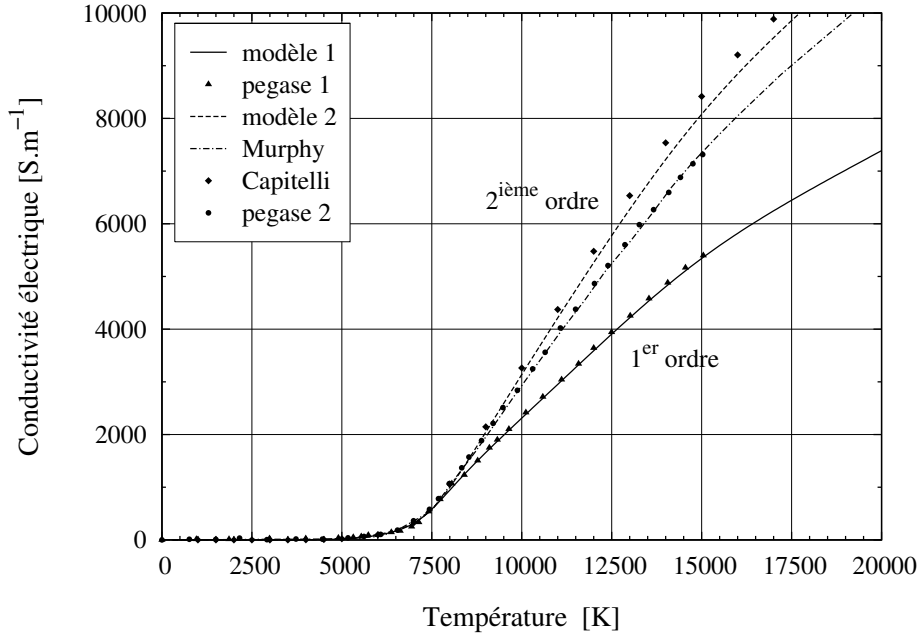


Fig. 6.13 – Conductivité électrique de l'air à 1 atm. pour différents ordres de l'approximation.

6.3.2.3 Incertitudes sur les propriétés de transport du mélange argon-oxygène

Comme ce mélange est celui que nous allons utiliser lors de la modélisation de notre procédé, il nous a semblé pertinent de chiffrer l'incertitude que nous pouvons avoir sur les différentes propriétés. Mais l'incertitude absolue sur les propriétés de transport est difficile à estimer compte tenu du fait qu'il n'existe pas de " vraie référence " à partir de laquelle les autres calculs pourraient être validés. Nous avons choisi de comparer quantitativement nos résultats à ceux de Murphy qui représentent actuellement l'état de l'art en matière de calcul et qui ont déjà été confrontés aux quelques résultats expérimentaux existants.

La figure 6.15 donne donc l'erreur relative des différentes propriétés de transport entre nos données et celles de Murphy dans le cas le plus défavorable du plasma d'oxygène. L'incertitude sur la viscosité est donc estimée à 5 % jusqu'à 14000 K puis à 10 % au-delà. L'incertitude sur la conductivité électrique reste inférieure à 8 % sur la plage de température et la plus grande incertitude est celle liée à la conductivité thermique qui atteint 10 % aux alentours de 11500 K. Ces résultats sont tout à fait acceptables surtout qu'ils sont des majorants.

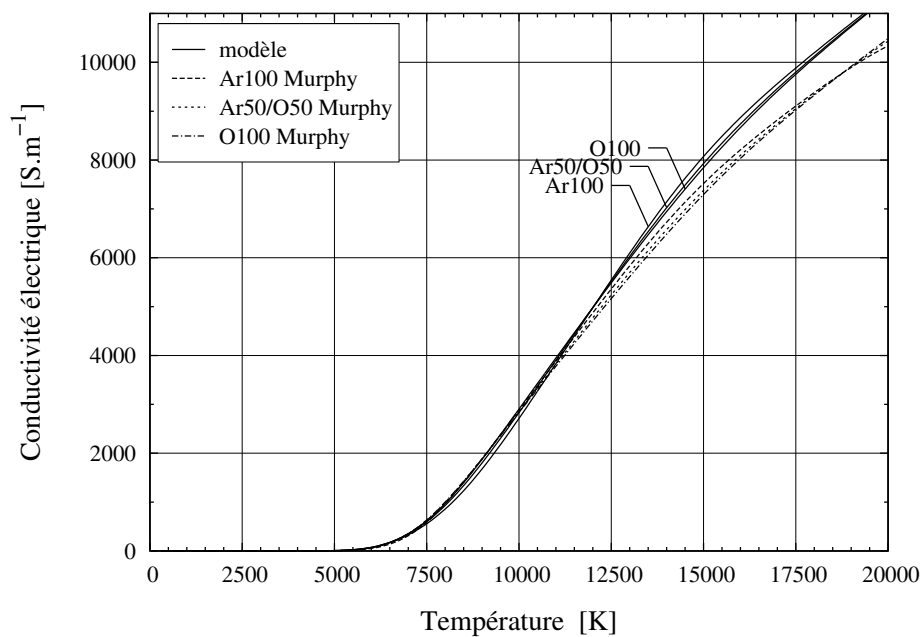


Fig. 6.14 – Conductivités électriques des mélanges d'argon-oxygène à différentes compositions molaires.

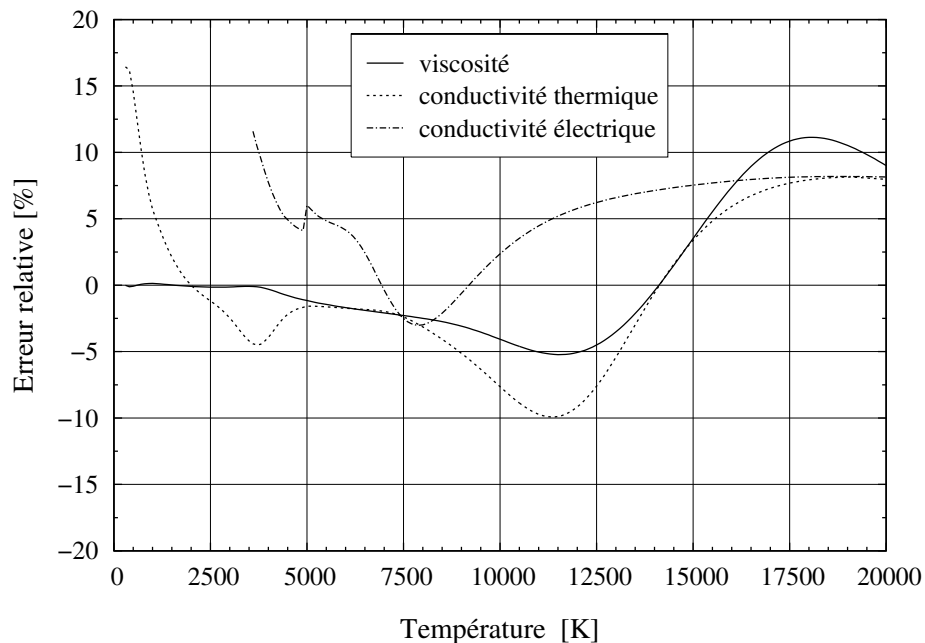


Fig. 6.15 – Erreurs relatives de nos propriétés de transport avec celles de Murphy dans le cas du plasma d'oxygène à 1 atm.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats numériques, issus du module de calcul des propriétés de transport et des propriétés thermodynamique des gaz à haute température, et que nous avons développé au cours de ce travail, ont été validés avec succès à partir de différentes sources trouvées dans la littérature. Cela signifie donc que les deux phases de développement et d'intégration du module dans FLUENT se sont bien déroulées. Possédant maintenant cette bonne base, il devient possible de présenter les résultats numériques du modèle développé.

Chapitre 7

Résultats numériques – Discussion et validation du modèle

Après avoir discuté des propriétés thermodynamiques et des propriétés de transport des plasmas, nous allons maintenant présenter les résultats numériques du modèle. Les résultats concernant la torche d'analyse seront donnés et confrontés aux résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre 4. Le chapitre se poursuivra ensuite par la présentation des résultats du modèle du procédé de purification. Dans chacun des cas, on comparera les calculs obtenus à l'équilibre chimique (EC) avec ceux obtenus hors équilibre chimique (NEC). Avec ce dernier modèle, une étude de la dépendance des cartes de concentration des espèces en fonction du mécanisme réactionnel utilisé a été réalisée. Elle est complétée par une seconde étude qui concerne la géométrie d'injection de l'oxygène dans la torche.

7.1 Géométrie et maillage

Au cours de nos travaux, deux géométries ont été étudiées, correspondant à deux torches ICP différentes. La première correspond à celle d'une torche d'analyse ICP qui a été utilisée pour valider notre modèle numérique. Cette torche ICP fonctionne à haute fréquence (27 Mhz) pour de faibles puissances (~ 1 kW). La seconde géométrie est celle du procédé de purification plasma qui est construit autour d'une torche de puissance moyenne (~ 12 kW) fonctionnant à plus faible fréquence (3.4 Mhz). Dans les deux cas, nous avons choisi de modéliser les torches en conservant leurs caractéristiques axisymétriques.

7.1.1 La torche d'analyse ICP

La première géométrie étudiée correspond à celle de la torche d'analyse ICP. Cette petite torche a été utilisée pour obtenir à l'aide de la spectroscopie d'émission optique (OES) des profils de température et de concentration d'oxygène atomique. Nous discutons en détails de cette partie expérimentale dans le troisième chapitre. Nous renvoyons donc le lecteur à ce chapitre, où la description complète de la torche a été faite et nous rappelons ici que les

éléments importants.

La torche d'analyse ICP qui a également été fabriquée au laboratoire, est une torche démontable composée de trois tubes (fig. 4.13). Les deux premiers sont en verre de silice, ils sont le tube externe et le tube intermédiaire de la torche. Le troisième est l'injecteur qui est en alumine. La puissance injectée dans cette torche reste suffisamment faible et l'utilisation d'une cage froide n'est pas nécessaire. L'inducteur est hélicoïdal, composé de trois spires refroidies par un circuit d'eau.

Ici encore, nous avons choisi de modéliser la torche en préservant le caractère axisymétrique et comme précédemment l'inducteur a été modélisé par une spire unique de section rectangulaire. La géométrie est très simple et le modèle nous semble bien plus proche de la réalité que celui du procédé, notamment parce que nous n'avons pas de cage froide.

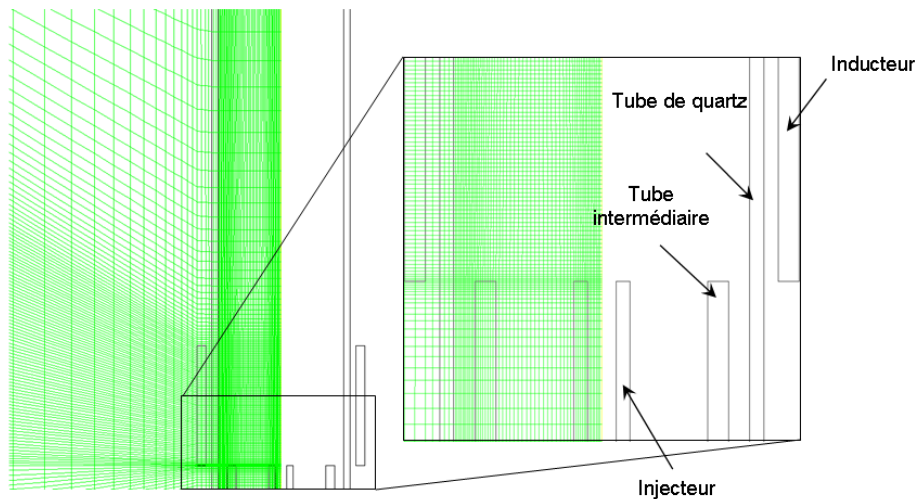


Fig. 7.1 – Géométrie et maillage typique utilisé pour la simulation de la torche d'analyse ICP.

Un maillage typique utilisé lors des simulations de cette torche est représenté sur la figure 7.1. Tout le domaine d'étude peut être couvert d'un maillage cartésien, composé ici d'environ 14500 nœuds. Le maillage a été resserré le long des parois et à la sortie de l'injecteur.

7.1.2 Cas du procédé de purification

Nous avons donné dans le paragraphe 3.3.2, quelques remarques concernant la complexité de la modélisation de notre procédé de purification. Avant d'arriver à la géométrie du modèle, qui est donnée de manière schématisée par la figure 7.1, nous avons été obligé de faire plusieurs hypothèses que nous détaillons ici.

La torche utilisée a été fabriquée au laboratoire EPM, elle est démontable et de type "triple" flux : flux principal (plasmagène), flux secondaire (auxiliaire) et injection. Cette torche est donc composée d'un injecteur, d'un tube de quartz intermédiaire, d'une cage froide et d'un tube de quartz externe. L'injecteur et la cage froide sont refroidis à l'eau.

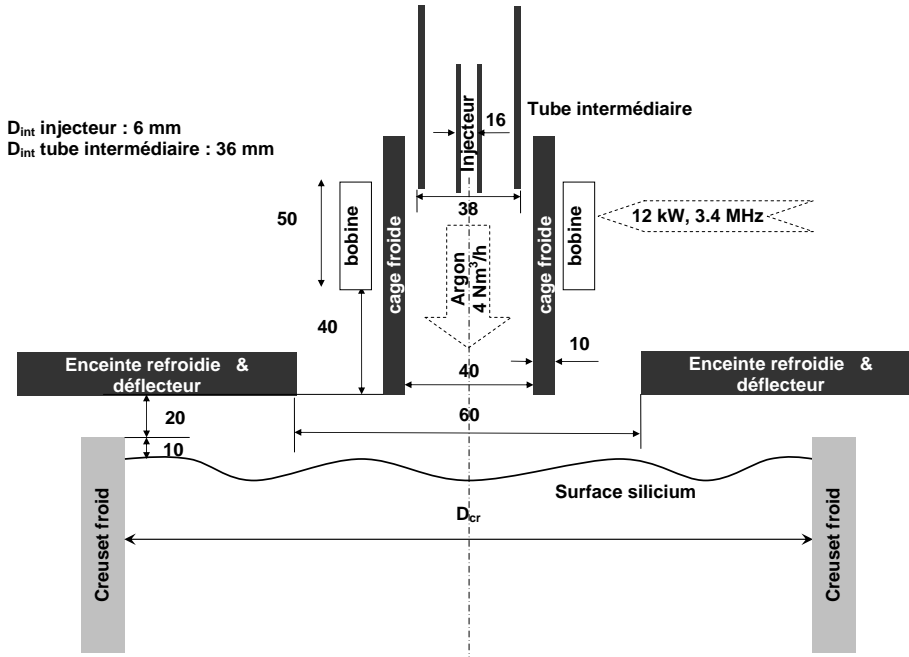


Fig. 7.2 – Schéma simplifié du poste plasma du procédé de purification de silicium.

7.1.2.1 La cage froide et l'inducteur

La cage froide est composée d'une série d'éléments de cuivre qui laisse passer le champ électromagnétique mais qui écrante le flux radiatif issu du plasma pour protéger le tube de quartz externe. Cette technologie permet d'éviter toute destruction du dispositif durant le fonctionnement à haute enthalpie de la torche. Malheureusement, la modélisation numérique de la cage froide est une tâche complexe qui nécessite par exemple de calculer comment les courants induits en paroi extérieure de la cage froide se referment à l'intérieur, pour induire à leur tour des courants dans le plasma. Ce phénomène est tridimensionnel et ne peut pas être représenté rigoureusement par un modèle axisymétrique.

De même, l'inducteur qui sert à générer le plasma dans la torche est hélicoïdal, formé de trois spires de cuivre refroidies à l'eau. Là encore, une représentation rigoureuse de l'inducteur nécessite le développement d'un modèle tridimensionnel, les travaux de l'équipe Colombo [Bernardi *et al.*, 2003] en sont un bon exemple.

Pour éviter d'introduire une représentation inadéquate de ces éléments, nous avons donc choisi de les remplacer par une simple paroi isotherme dans laquelle nous ferons circuler un courant uniforme sur la hauteur de la bobine. En fait, nous avons franchi plusieurs étapes, on pourrait en effet, dans un premier temps, approximer l'inducteur par une série de n_r spires parallèles de rayon R qui transporteraient le courant. Si en plus les effets capacitifs sont négligés alors un courant unique d'amplitude I_c et de fréquence f traverse les n_r spires sans aucun déphasage entre elles. Le fait, par ailleurs, de travailler à des fréquences radio implique que les boucles de courant se concentrent par effet de peau dans la partie interne

des spires, au plus proche des charges [Fouladgar et Chentouf, 1993]. Il devient alors possible de modéliser ces n_r spires par une seule et unique spire de section rectangulaire sur toute la hauteur de l'inducteur. Un raisonnement similaire pour la cage froide, considérée comme un transformateur dont le primaire est la face externe et le secondaire la face interne, permet de reporter cette nappe de courant sur la face interne de la cage froide.

7.1.2.2 La surface du silicium

La surface du silicium est une surface libre qui n'est pas du tout stable au cours du temps. Sa forme moyenne est celle d'un dôme et elle fluctue au cours du temps surtout en fonction du champ électromagnétique. Au sein du laboratoire, de récents travaux de *Y. Dellannoy* ont permis de développer et de confronter plusieurs approches numériques permettant de calculer la forme de cette surface libre, à des données expérimentales. Dans un souci de simplicité et comme nous nous intéressons surtout à la cinétique chimique près de cette interface plasma/silicium, nous avons choisi de modéliser cette surface par une paroi plane et indéformable, isotherme à la température de fusion du silicium.

7.1.2.3 Géométrie retenue et maillage

En tenant compte de toutes les remarques faites précédemment, nous arrivons à la géométrie de notre modèle. La figure 7.3 présente cette géométrie et donne en plus un aperçu du maillage utilisé. Le maillage utilisé se compose d'environ 16000 nœuds, il est structuré dans la zone fluide de la torche là où est le plasma et non structuré dans la zone d'extension nécessaire au calcul du champ électromagnétique. Le maillage au sein de la torche est assez fin et a été encore resserré dans les zones à forts gradients thermique ou de concentration, *i.e.* à la sortie de l'injecteur, près des parois latérales et près de l'interface plasma/silicium.

7.2 Conditions aux limites

7.2.1 Conditions aux limites du champ électromagnétique

Le choix de résoudre le champ électromagnétique en étendant le domaine de calcul simplifie les conditions aux limites à appliquer. En effet, sur toute la frontière externe du domaine de calcul, (loin de la torche et de l'inducteur), le champ électrique doit être nul, donc le potentiel vecteur aussi, puisqu'en axisymétrie hors de la bobine, $E = -\partial A/\partial t$ (ces deux vecteurs sont orthoradiaux) :

$$A(+\infty, z) = 0, \quad A(r, \pm\infty) = 0. \quad (7.1)$$

Le courant (orthoradial) ne peut que s'annuler sur l'axe de symétrie, donc le champ électrique aussi, alors que la composante radiale de $B = \text{rot}(A)$ doit être nulle sur l'axe de symétrie :

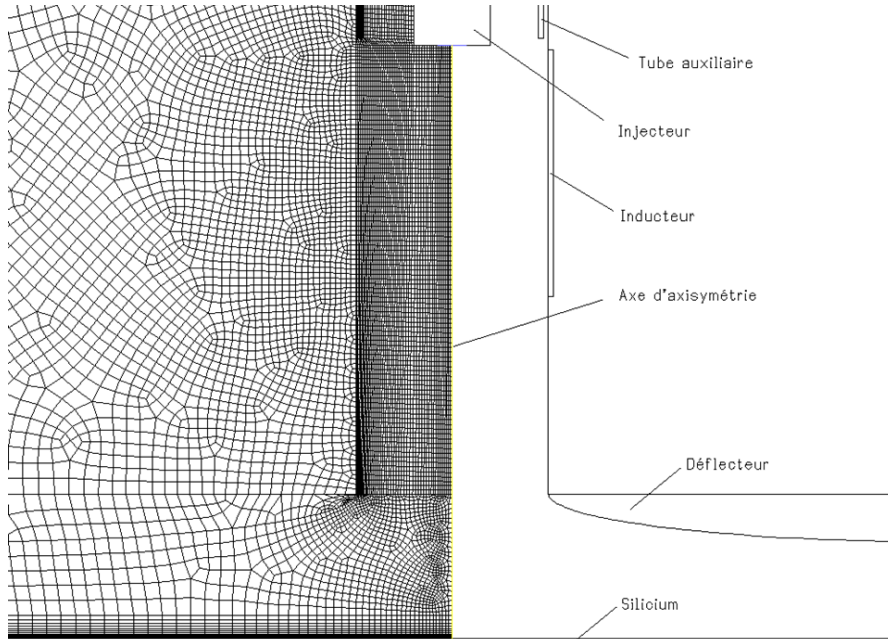


Fig. 7.3 – Géométrie et maillage utilisés pour la simulation du procédé de purification.

$$\frac{\partial A}{\partial r} = 0, \quad A(0, z) = 0. \quad (7.2)$$

7.2.2 Conditions aux limites hydrodynamiques et thermique

7.2.2.1 Axe de symétrie

Sur l'axe de symétrie, nous imposons la symétrie et donc :

$$\frac{\partial p}{\partial n} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial n} = 0; \quad \frac{\partial y_i}{\partial n} = 0; \quad \frac{\partial \rho u_r}{\partial n} = 0; \quad \frac{\partial \rho u_z}{\partial n} = 0; \quad u_r = 0. \quad (7.3)$$

7.2.2.2 Entrées de torche

Le gaz ou le mélange gazeux est introduit dans la torche par une ou plusieurs des entrées existantes (plasmagène, auxiliaire ou injecteur). La composante axiale de la quantité de mouvement, Q , est directement calculée à partir des différents débits de gaz imposés, pour chacune des entrées. Une composante tangentielle de la quantité de mouvement est introduite pour le gaz plasmagène, elle est définie par le produit entre la composante axiale de la quantité de mouvement et entre un nombre S de "swirl". Le mélange gazeux est

introduit à température ambiante T_{amb} et sa composition est imposée par l'intermédiaire des fractions massiques de chacune des espèces. Les conditions aux limites s'écrivent donc :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0 ; T = T_{amb} ; \rho u_z^k = Q^k ; \rho u_r^k = S.Q^k ; y_i^k = y_{i,0}^k, \quad (7.4)$$

où l'exposant k correspond à l'entrée considérée (plasmagène, auxiliaire, injection), et $y_{i,0}^k$ est la composition du mélange à l'entrée k .

7.2.2.3 Sortie de torche

La sortie de torche correspond à une condition aux limites de pression, comme si cette sortie communique avec le milieu ambiant qui est à pression p_{amb} . Il vient alors :

$$p = p_{amb} ; \frac{\partial u_r}{\partial n} = 0 ; \frac{\partial u_z}{\partial n} = 0 ; \frac{\partial T}{\partial n} = 0 ; \frac{\partial y_z}{\partial n} = 0. \quad (7.5)$$

7.2.2.4 Parois, tubes de quartz/alumine, interface plasma/silicium

Sur toutes les parois du domaine qui délimite la zone fluide (plasma), nous appliquons une condition aux limites de type glissement sans frottement :

$$\frac{\partial p}{\partial n} = 0 ; \rho \vec{u} = 0. \quad (7.6)$$

Dans le cas spécifique de la torche d'analyse ICP, la température du tube de quartz extérieur est obtenue en imposant un flux de chaleur continu à l'interface tube de quartz/plasma :

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = \lambda_{wall} \frac{T_{amb} - T}{e_{wall}}, \quad (7.7)$$

où λ_{wall} et e_{wall} correspondent à la conductivité thermique et à l'épaisseur du tube de quartz.

Dans les deux modèles, les éléments refroidis par un circuit d'eau sont maintenus à température fixe et une condition de type Neumann est imposée sur toutes les parois pour les concentrations des espèces :

$$T = 300K ; \frac{\partial y_i}{\partial n} = 0. \quad (7.8)$$

Dans le modèle de la torche procédé, l'interface plasma/silicium est modélisée comme une paroi, on retrouve donc une condition de glissement sans frottement et la température est maintenue à la température de fusion du silicium :

$$T = 1680K. \quad (7.9)$$

7.3 Étude numérique de la torche d'analyse ICP

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté le procédé de purification de silicium et le modèle numérique qui lui était associé. Nous avons également présenté la torche d'analyse ICP et le modèle numérique associé, développé à des fins de validation grâce à des expériences plus fines que les essais "procédé". Nous allons maintenant discuter des résultats du modèle de la torche d'analyse.

7.3.1 Description basique d'une torche ICP à pression atmosphérique

Dans un premier temps, et pour illustrer les caractéristiques thermiques, hydrauliques et électromagnétiques d'une torche ICP, nous avons calculé dans la torche d'analyse un plasma d'argon en se plaçant dans les conditions d'équilibre chimique. Le plasma est alors représenté dans FLUENT par une seule et unique espèce possédant les propriétés thermodynamiques et de transport du mélange (Ar , Ar^+ , e^-). Ces propriétés, obtenues à l'aide de T&TWinner, sont fonction de la seule variable température.

La géométrie de la torche utilisée pour la simulation a déjà été présentée par la figure 4.13, nous donnons ici seulement les conditions opératoires :

- Fréquence : 27 MHz,
- Pression de travail : 1 atm,
- Débits d'argon : plasmagène 22.4 l/min, auxiliaire 0.29 l/min, injection 0.89 l.min⁻¹,
- Puissance injectée : 850 W (sortie générateur RF : 1.40 kW, rendement estimé : ~60 %).

7.3.1.1 Mode de fonctionnement de type vortex

La figure 7.4 représente donc le champ de température, les lignes de courant de l'écoulement et les lignes de champ électromagnétique qui ont été obtenues par le modèle. Le mode de fonctionnement du plasma est celui du mode vortex, où le plasma flotte dans le tube de quartz au milieu de la bobine. Ce mode de fonctionnement est très stable et sans aucun danger pour le tube de quartz externe qui est écranté du plasma par une fine couche de gaz froid.

On rappelle que l'ICP fonctionne sur le principe du transformateur où le plasma joue le rôle de secondaire. Les courants induits, qui sont à l'origine de l'effet Joule, se concentrent dans une fine peau électromagnétique δ en périphérie du plasma. Cet effet est bien connu dans les torches ICP, il est aussi prédit par la théorie de l'induction dans les matériaux électriquement conducteurs. La puissance injectée est donc absorbée par le plasma dans cette fine peau électromagnétique près des parois de la torche, le pic de température (~ 10300 K) apparaît donc légèrement désaxé.

Ces mêmes courants induits sont aussi à l'origine des forces électromagnétiques de Lorentz qui vont créer une boucle de recirculation en aval de l'inducteur. Ce phénomène se devine sur les cartes de lignes de courant et de vitesse, qui restent outre mesure tout à fait

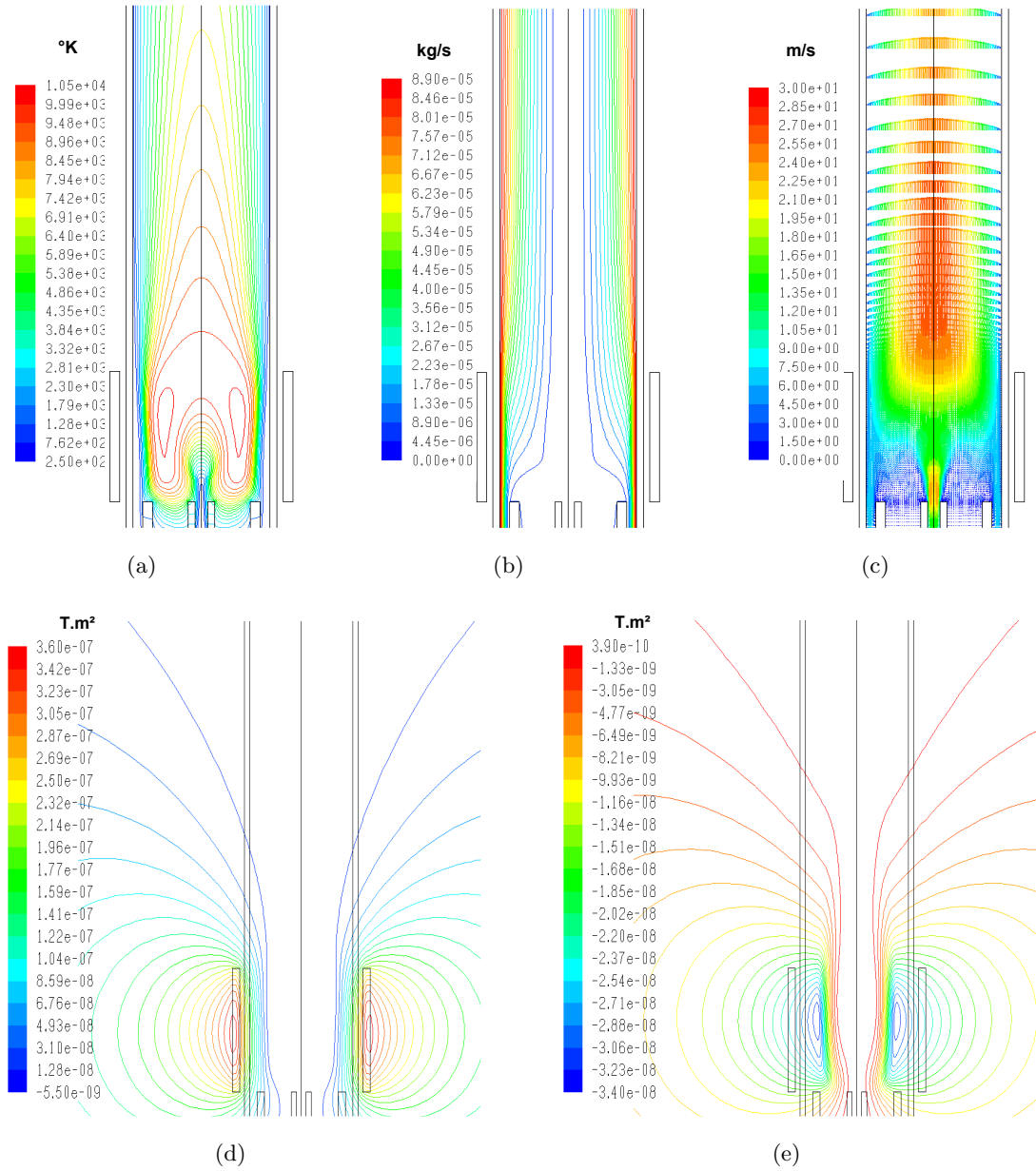


Fig. 7.4 – Cartes typiques de température (a), des lignes de courant (b), du champ de vitesse (c), des lignes de champ magnétique à $t \equiv 0$ [T] (d) et des lignes de champ magnétique à $t \equiv -T/4$ [T] (e) calculées pour un plasma d'argon pur.

7.3 Étude numérique de la torche d'analyse ICP

normales : les lignes s'écartent au fur et à mesure que le fluide se dilate en chauffant lors de son passage au travers de l'inducteur.

Sur la figure 7.4 sont aussi représentées les lignes de champ magnétique, construites par le produit entre la partie réelle du potentiel vecteur et la cote radiale du point considéré, $r*Re(A)$, ou par le produit entre la partie imaginaire du potentiel vecteur et la cote radiale du point considéré, $r*Im(A)$. Dans le premier cas, la carte montre l'effet du courant inducteur au maximum du courant dans la bobine donc à $t \equiv 0$ [T], T étant ici la période du régime harmonique. La carte (e) représente quant à elle, l'effet du courant induit à $t \equiv -T/4$ [T], donc en quadrature du courant inducteur, lorsque le courant inducteur est nul dans la bobine.

7.3.1.2 Mode de fonctionnement de type annulaire

La figure 7.5 donne l'allure typique de la carte de température lorsque le plasma fonctionne en mode annulaire. Ce mode de fonctionnement n'existe qu'un court instant puisqu'il aboutit à la destruction de la torche ...

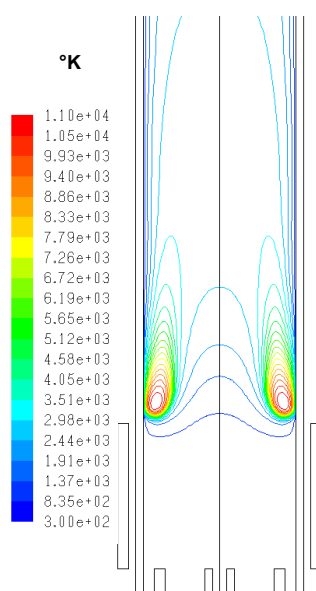


Fig. 7.5 – Mode de fonctionnement annulaire. Isothermes du plasma d'argon.

7.3.2 Description cinétique d'une torche ICP d'argon à pression atmosphérique

7.3.2.1 Cas référence : cinétique gelée

Après avoir donné les caractéristiques principales de la torche ICP, nous allons maintenant présenter les résultats de notre modèle cinétique. Mais dans un premier temps, il nous semble judicieux de dire quelques mots sur la simulation faite à l'équilibre chimique (EC).

Cette fois, le plasma d'argon est modélisé par le mélange à trois espèces (Ar , Ar^+ , e^-) et les propriétés thermodynamiques et de transport sont résolues. En revanche, la composition du mélange est réajustée en permanence au cours du processus itératif de manière à imposer la composition à l'équilibre. Cette composition est uniquement fonction de la température et elle a aussi été obtenue par le logiciel T&TWinner.

Dans ce modèle, nous ne résolvons pas les équations de transport des espèces et nous considérons que la cinétique est gelée. Dire que la cinétique est gelée revient à considérer que les espèces en présence ne peuvent réagir entre elles. La conductivité thermique réactionnelle, coefficient de transport de la chaleur réactionnelle, n'est donc pas prise en compte. Ce cas sera tout au long de notre étude le cas référence pour lequel aucun effet de la cinétique n'est modélisé, il permettra par la suite la mise en évidence des effets de la considération de la cinétique.

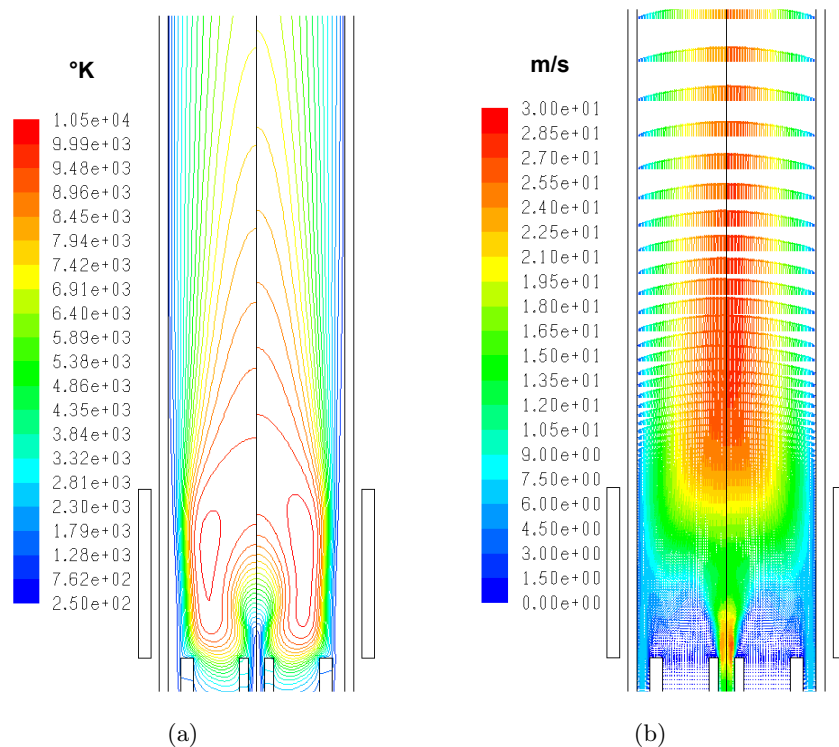


Fig. 7.6 – Calculs monofluide T&TWinner (gauche) et cinétique gelée (droite) d'un plasma d'argon pur. Comparaison des cartes de température (a) et des vitesses (b).

La figure 7.6 permet donc de comparer les résultats de ce modèle avec le précédent à une seule espèce argon plasma que l'on notera $Ar_{<p>}$. Les champs de température représentés ici permettent déjà de valider la bonne implantation du module de calcul des propriétés dans FLUENT, mais ils permettent aussi de mettre en évidence les effets de la conductivité thermique réactionnelle.

Les différences observées entre les deux modèles sont attribuables à la prise en compte

7.3 Étude numérique de la torche d'analyse ICP

ou non de cette conductivité réactionnelle mais également au fait que les propriétés que nous calculons ne sont pas identiques à celles que nous donne T&TWinner pour le mélange. La conductivité thermique est importante à des températures à partir desquelles la dissociation et l'ionisation se produisent. Toutefois, dans le cas du plasma inductif d'argon, et d'une manière plus générale avec un gaz monoatomique, l'effet du degré d'ionisation sur la conductivité thermique est insignifiant, à cause de la faible concentration électronique. Cette remarque sera très certainement mise en défaut pour des mélanges de gaz polyatomique, comme l'oxygène par exemple, où la molécule aura due être dissociée avant d'être ionisée, et l'effet de la conductivité réactionnelle sur le champ de température ne sera plus négligeable.

7.3.2.2 Modèle cinétique complet

La prise en compte de la cinétique dans le plasma d'argon à trois espèces reste relativement simple à faire puisque seule la réaction d'ionisation est a considérée. L'utilisation d'une composition chimique du mélange tabulée en fonction de la température est maintenant remplacée par la résolution d'une équation de transport pour chacune des espèces mises en jeu. L'ionisation de l'atome d'argon est modélisée par la réaction chimique suivante :



et le taux net de production d'ions ou d'électrons est calculé conformément à ce qui a été dit dans le paragraphe 5.4.2 et est injecté comme terme source dans les équations de transport des espèces.

Les contours calculés des isothermes, des lignes de courant, de la conductivité électrique et du degré d'ionisation sont donnés sur la figure 7.7. Les calculs ont donc été réalisés pour le plasma d'argon à pression atmosphérique pour comparer le cas équilibre où la cinétique est gelée (partie gauche des figures) au cas cinétique (partie droite des figures).

Sur ces différentes cartes, il est possible d'observer que :

- la prise en compte de la cinétique n'a que peu d'effets sur la forme des lignes de courant, elles sont légèrement modifiées dans la zone proche de l'injecteur. Les valeurs des vitesses sont plus faibles et la recirculation est moins forte. Ceci s'explique par le fait que dans cette zone le plasma est plus froid et donc moins visqueux,
- la région à haute température est, pour le calcul dans le cas du non équilibre cinétique (NEC), moins étendue que pour celui à l'équilibre cinétique (EC), la valeur maximale est également plus faible (9980 K pour le NEC contre 10250 K pour l'EC). D'une manière plus générale, cette remarque est aussi vraie pour les champs de conductivité électrique et du degré d'ionisation qui sont plus diffus. Les gradients radiaux et axiaux de la température et du degré d'ionisation sont plus faibles dans le calcul à l'EC que dans le calcul au NEC,
- la prise en compte de la cinétique modifie grandement la forme mais aussi l'amplitude du degré d'ionisation du plasma.

À ces différentes remarques, il est possible d'apporter une explication physique que nous allons donner maintenant. Tout d'abord, remarquons que les conditions de l'équilibre

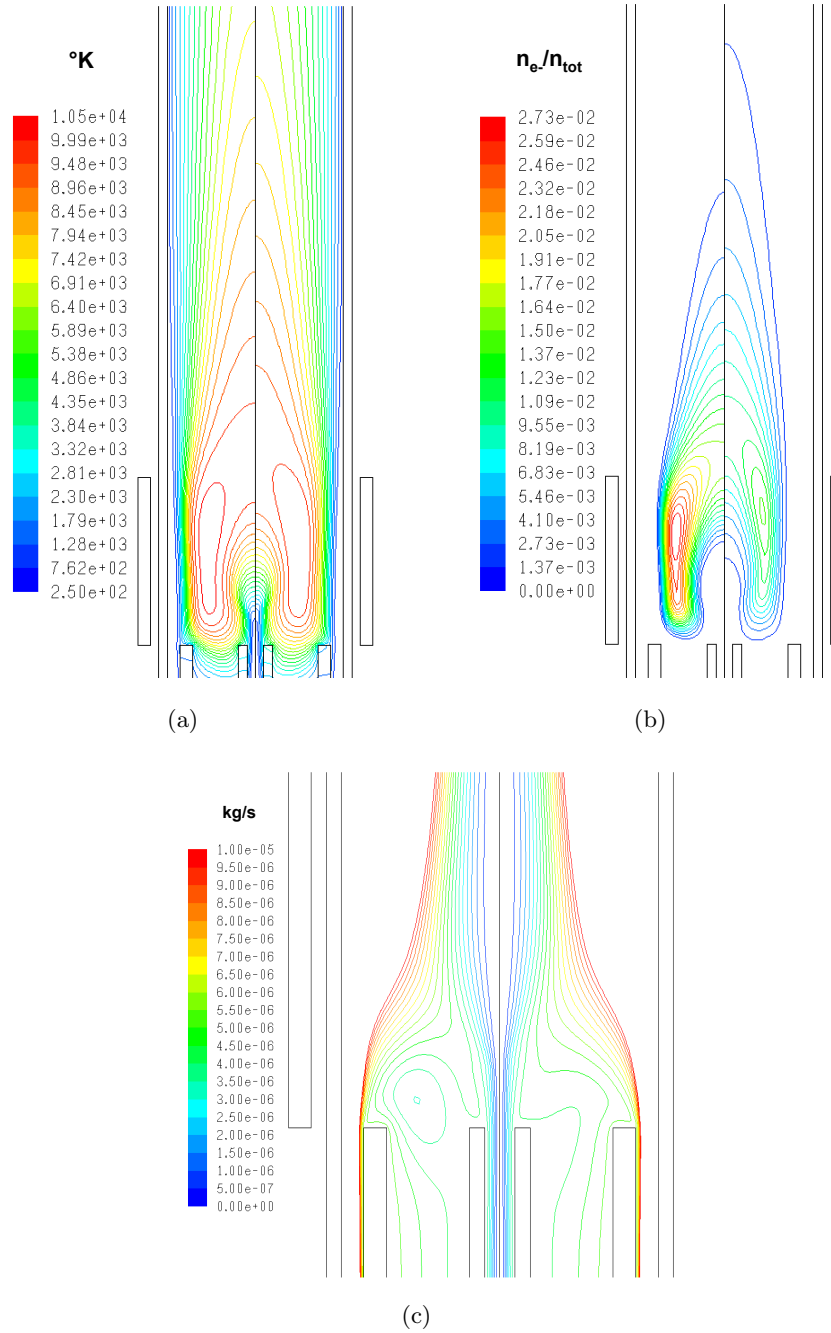


Fig. 7.7 – Calculs à l'équilibre (gauche) et cinétique (droite) d'un plasma d'argon pur. Comparaison des cartes de température (a), du degré d'ionisation (b), et des lignes de courant (c).

7.3 Étude numérique de la torche d'analyse ICP

chimique reposent sur deux hypothèses fortes : le taux de réaction de la réaction chimique considérée est supposé infini et aucun phénomène de démixage ne peut être pris en compte. La première hypothèse est très forte puisqu'on suppose qu'aucun phénomène ne peut limiter la cinétique. La connaissance de la thermodynamique permet alors de caractériser correctement le mélange gazeux. Mais en réalité, un élément prédit par la thermodynamique peut ne pas exister pour des raisons cinétiques (c'est d'ailleurs l'intérêt du modèle développé ici). Par exemple, citons la réaction d'oxydation du carbone à température ambiante, la seule considération de la thermodynamique mènerait à la formation instantanée de gaz carbonique et le graphite ne pourrait exister. Le deuxième point concerne le phénomène de démixage. Considérer un mélange gazeux composé de plusieurs espèces, c'est associer à chacune d'elles un coefficient de diffusion de cette espèce dans le mélange. Ce coefficient de diffusion dépend bien sûr de la masse de l'espèce mais aussi de son type (atome ou ion). Dans notre modèle d'équilibre chimique, nous avons supposé, à tort d'ailleurs, que les fractions des différentes espèces restent constamment égales à celles prédites par la thermodynamique. Murphy [1997] a réalisé une étude extensive sur les effets de démixage pour les plasmas d'arc à pression atmosphérique. Il a montré que même dans les conditions d'équilibre, le modèle devait inclure des équations de continuité additionnelles pour les différentes espèces du plasma.

Modéliser la cinétique revient donc à lever ces deux hypothèses. Le taux de réaction n'est maintenant plus infini, il devient limité. À l'EC le plasma est ionisé à 2.7 % et seulement à 1.4 % en considérant la cinétique. Cette valeur plus faible s'explique par la limitation de la réaction d'ionisation mais aussi par le phénomène de démixage qui l'amplifie encore. En diffusant dans toutes les directions, la concentration électronique diminue encore davantage et l'effet contribue au lissage des gradients. Les profils de température radiaux, tracés au milieu de l'inducteur, et représentés sur la figure 7.8, mettent bien en évidence cet effet. Les gradients de température sont plus forts dans le cas de l'EC que dans le cas du NEC.

Ce phénomène de diffusion et même de rétrodiffusion près de l'injecteur est complètement visible sur la carte de la conductivité électrique. La prise en compte de la cinétique introduit donc une inertie chimique dans le système. Un retard à l'ionisation est observable à la sortie de l'injecteur, ainsi qu'un retard à la recombinaison, en aval de la torche. Cet effet est mis en évidence sur la figure 7.9 où les profils du degré d'ionisation ont été tracés le long de l'axe de symétrie dans les deux cas EC et NEC.

Les deux calculs ayant été réalisés à puissance constante¹, remarquons que la prise en compte de la cinétique déplace la frontière entre énergie thermique (énergie thermique dans le sens énergie cinétique d'agitation) et énergie interne. Avec le modèle cinétique, la température obtenue le long de l'axe de symétrie, en aval de l'inducteur, est moins élevée que dans le cas de l'EC. En revanche, dans cette zone, le plasma reste plus ionisé : une plus grande quantité d'énergie interne est stockée sous forme chimique par l'intermédiaire des ions Ar^+ (énergie d'ionisation de l'ordre de 15 eV).

Enfin, pour terminer la discussion, revenons sur le champ de température. Nous avons vu précédemment que la concentration locale électronique était limitée par la cinétique mais aussi par les phénomènes de diffusion. Dépendant de cette concentration et de la température,

¹ La régulation de puissance se fait par l'intermédiaire du module d'induction et la puissance injectée dans le plasma reste constante tout au long du calcul.

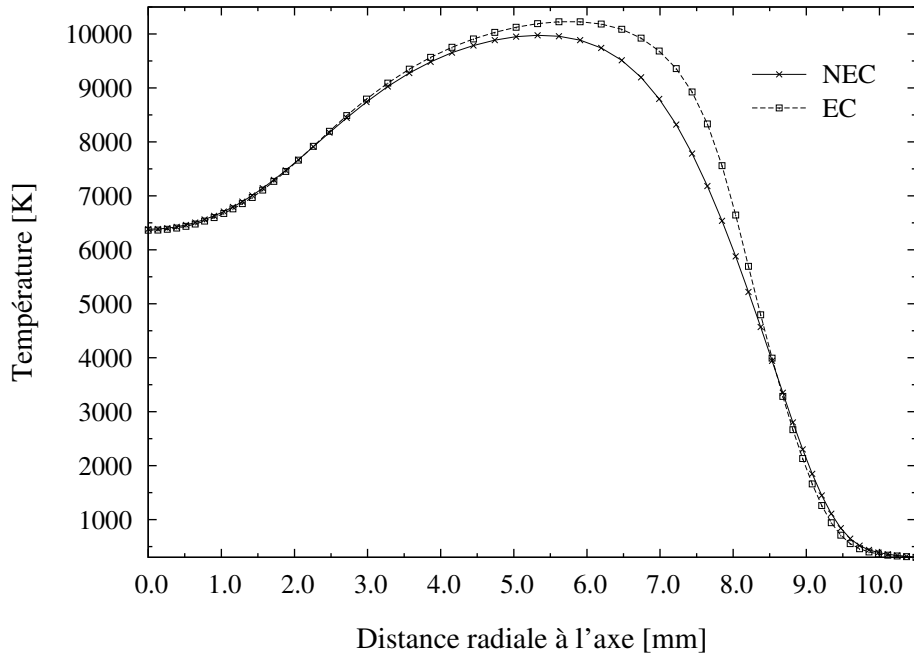


Fig. 7.8 – Profils radiaux de température au milieu de l'inducteur. Mise en évidence d'un plus fort gradient thermique dans le cas de l'équilibre chimique.

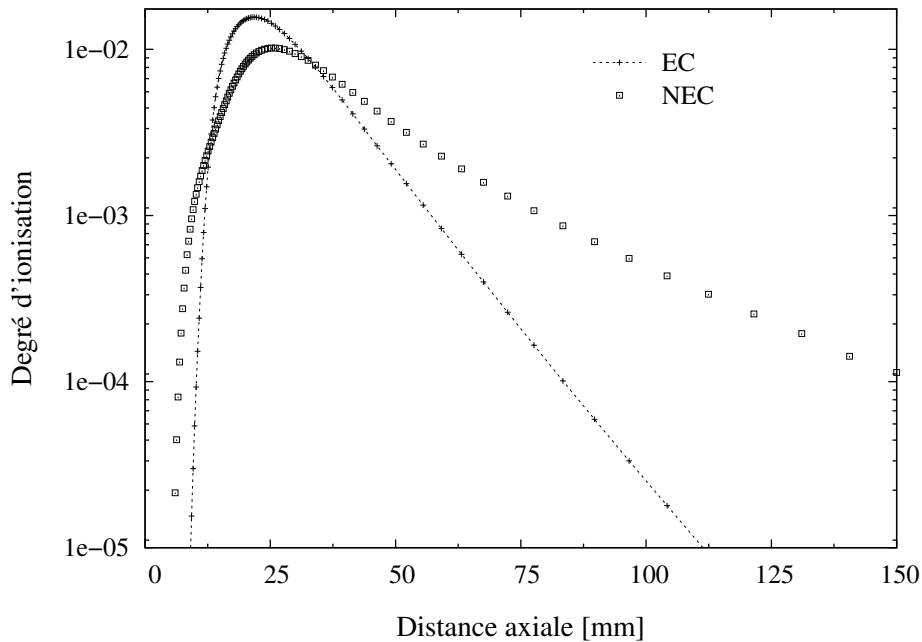


Fig. 7.9 – Profil axial du degré d'ionisation tracé le long de l'axe de symétrie. Comparaison entre le cas à l'équilibre chimique et le cas hors équilibre chimique.

7.3 Étude numérique de la torche d'analyse ICP

la conductivité électrique est aussi plus faible. Le paramètre d'écran $R_\omega = \mu\sigma\omega R^2$ est donc plus petit signifiant que l'épaisseur de peau est plus grande. La plus faible concentration électronique écrante moins le champ électromagnétique qui pénètre donc plus en profondeur dans la torche. Il devient alors possible d'expliquer pourquoi le pic de température observé dans le modèle hors équilibre cinétique est plus proche de l'axe de symétrie du plasma que dans le modèle à l'équilibre. Cet effet est également observable sur la figure 7.7(a).

7.3.3 Comparaison à l'expérience de caractérisation : ICP argon-oxygène

Avant de pouvoir appliquer notre modèle numérique au procédé de purification de silicium, nous avons déjà cherché à le confronter aux résultats expérimentaux obtenus lors de l'expérience de caractérisation décrite précédemment. Pour cela, nous avons introduit l'oxygène dans le mélange plasma. Ainsi nous modélisons un plasma argon-oxygène composé de 7 espèces (Ar , Ar^+ , O_2 , O_2^+ , O , O^+ et e^-). Le modèle est donc exactement le même que celui qui a été appliqué au calcul du plasma d'argon mais nous avons ajouté un débit supplémentaire d'oxygène dans l'injecteur de $0.25 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$.

7.3.3.1 Remarques préliminaires

Avant de confronter profils numériques et profils expérimentaux, arrêtons-nous quelques instants sur les caractéristiques générales du plasma d'argon-oxygène. Nous avons représenté sur la figure 7.10 les champs de température, de conductivité électrique ainsi que le degré d'ionisation. La comparaison du plasma argon-oxygène est faite avec le plasma d'argon pur. Les deux calculs présentés tiennent compte de la cinétique. Il est donc possible de discuter de l'effet de l'injection de l'oxygène dans le plasma d'argon. Toutes les conditions sont identiques entre les deux calculs, seuls le débit d'oxygène a été rajouté dans l'injecteur (ce qui modifie légèrement la vitesse d'injection du mélange argon-oxygène en sortie de l'injecteur) et la puissance injectée a été imposée à 2 kW. Rappelons que lors des expériences, la puissance disponible en sortie du générateur a été réglée à 1.40 kW. On estime que cette torche ICP à un rendement énergétique de l'ordre de 60 %, ce qui nous amène à une puissance effective, réellement injectée dans le plasma, de 850 W. Nous reviendrons ultérieurement sur la cause de l'augmentation de la valeur de la puissance dans le modèle numérique.

L'injection de l'oxygène dans le plasma d'argon modifie fortement le plasma. On remarque déjà que la zone en sortie d'injecteur est plus froide, d'une part le débit total en sortie d'injecteur est plus important et d'autre part l'oxygène absorbe une partie de l'énergie du plasma afin de dissocier ses molécules. Ces deux phénomènes combinés font que la zone de couplage avec le champ électromagnétique est très réduite comme le montre bien la carte de conductivité électrique. Les remarques faites précédemment en ce qui concerne l'effet de la cinétique sur le plasma d'argon sont encore valables ici. On observe que les gradients de température sont beaucoup plus faibles, cet effet est également renforcé par la thermique puisque la conductivité thermique du mélange argon-oxygène est plus grande que celle de l'argon pur.

Avant de poursuivre, revenons sur le choix de la valeur de la puissance dans le modèle.

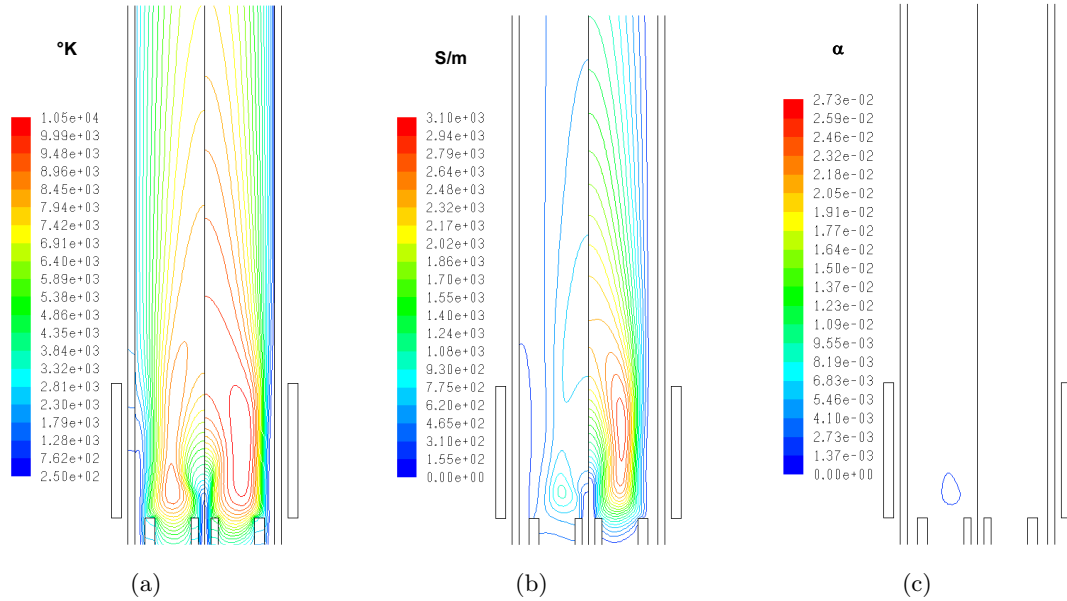


Fig. 7.10 – Calculs cinétiques et comparaison des cas argon pur (droite) et mélange argon-oxygène (gauche). Débit d'oxygène dans l'injecteur 0.5 l.min^{-1} . Cartes de température (a), de conductivité électrique (b) et du degré d'ionisation α (c).

Expérimentalement la puissance RF délivrée en sortie du générateur était de 1.4 kW qui correspondent à environ 850 W réellement injecté dans le plasma. Numériquement, nous avons observé que cette puissance est suffisante pour maintenir le plasma d'argon. En revanche, nous observons l'extinction du plasma d'argon-oxygène. Il est évident que ce plasma a besoin de plus d'énergie pour se maintenir, notamment parce que la réaction de dissociation de l'oxygène moléculaire est endothermique mais aussi parce que l'atome d'oxygène est électronégatif. Nous avons donc augmenté la puissance injectée dans le plasma jusqu'à ne plus observer ce phénomène d'extinction numérique, et il a fallu aller jusqu'à 2 kW.

Nous pensons que nous arrivons ici aux limites du modèle qui a été développé, notamment par le fait de ne pas avoir pris en compte les effets du champ électrique qui apparaissent de deux manières différentes : d'une part le champ électrique intervient dans le calcul des propriétés de transport, et ici nous mettons en cause la conductivité électrique, et d'autre part il intervient aussi dans le calcul des coefficients de diffusion des espèces dans le mélange. En ce qui concerne les propriétés, une étude a été menée à ce sujet par Pateyron *et al.* [2001] où ils ont montré que considérer le champ électrique dans le calcul de la conductivité électrique amène à des valeurs plus grandes, particulièrement près des parois de la torche. Ceci permet donc d'améliorer le couplage inducteur-plasma de la torche surtout à des fréquences de travail si élevées.

Nous avons trouvé dans la littérature plusieurs travaux où les auteurs s'attachent à mesurer la densité électronique dans une torche ICP. Nous pouvons citer Caughlin et Blades [1984, 1987] et Marshall et Hieftje [1988] qui ont réalisé des mesures dans des conditions

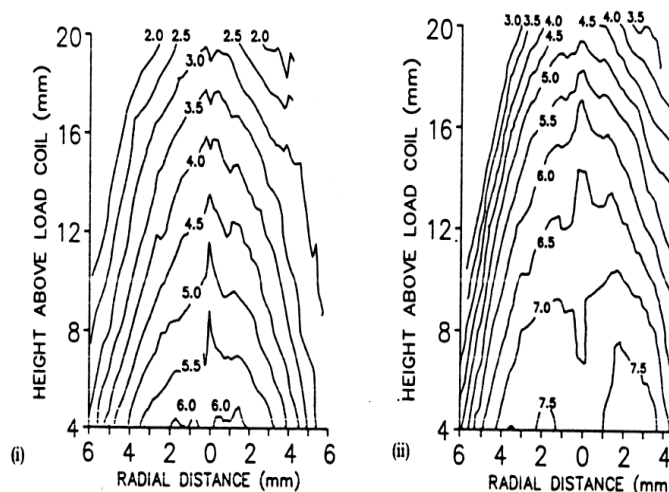


Fig. 7.11 – Distribution des densités électroniques dans l'ICP déterminée par la méthode de l'élargissement de Stark sur Ar I sans écoulement de gaz aérosol. Puissance RF : (i) 1.25 kW, (ii) 1.75 kW, densité électronique en 10^{15} cm^{-3} [Caughlin et Blades, 1987].

similaires aux nôtres en ajoutant à un plasma d'argon, un aérosol sec de vapeur d'eau. La figure 7.11 présente une carte de densité électronique obtenue avec l'aérosol pour une puissance RF de 1.75 kW. Il est remarquable de remarquer le fonctionnement du plasma malgré la faible valeur de la densité électronique. Aussi cela nous conforte dans l'hypothèse que nous avons atteint les limites de notre modèle.

7.3.3.2 Comparaison du modèle aux données expérimentales

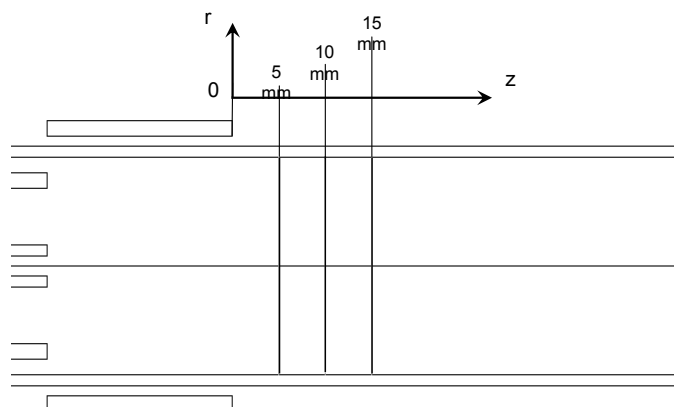


Fig. 7.12 – Schéma de la torche ICP représentant les plans de coupe à 5, 10 et 15 mm au-delà de l'inducteur.

Sur la figure 7.12 ont été représentés les plans de coupe respectivement éloignés de 5, 10 et 15 mm de la sortie de l'inducteur. Les profils radiaux de température et du ratio de la densité d'oxygène atomique avec la densité d'argon ont été relevés et sont présentés sur les figures 7.13 et 7.14 respectivement.

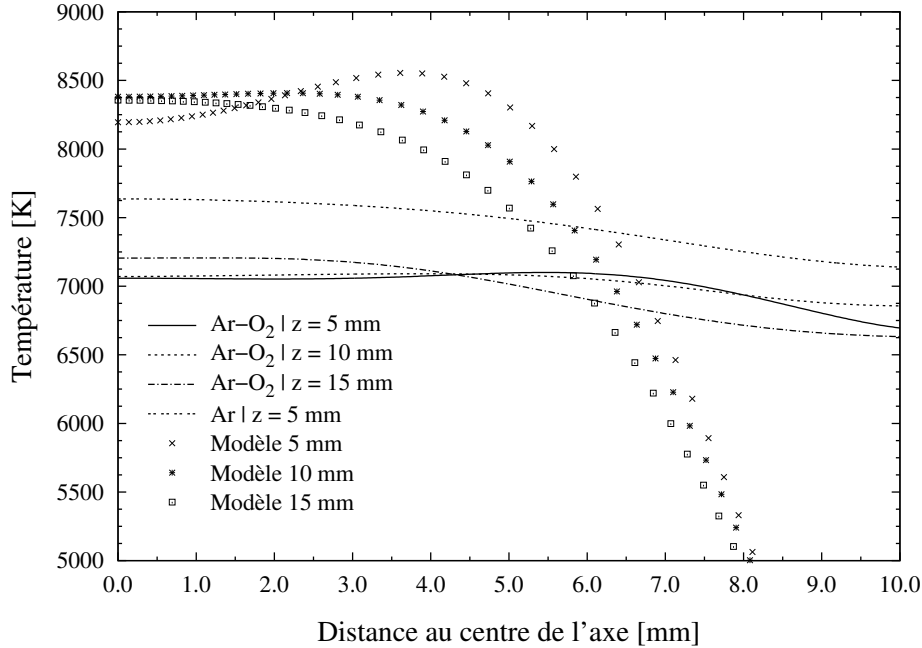


Fig. 7.13 – Comparaison des profils radiaux expérimentaux et numériques de la température à 5, 10 et 15 mm au dessus de la bobine. Calculs cinétique plasma argon-oxygène.

D'une manière générale, et lorsque nous nous rapprochons de la paroi, nous observons sur les résultats numériques un gradient bien plus important que celui que nous avons obtenu par voie expérimentale. Cette remarque est vraie à la fois pour les profils de température mais aussi pour les profils du ratio. Physiquement, l'allure des résultats numériques est plus cohérente et nous pouvons conclure que nos mesures expérimentales ne sont pas assez résolues spatialement. Nous avons déjà discuté de cette faiblesse de la méthode expérimentale lors de la présentation des profils expérimentaux (*cf.* § 4.5).

Par rapport à l'expérimental, le modèle surestime d'environ 1000 à 1500 K la valeur maximale de la température. En fait, ce résultat était attendu, principalement pour deux raisons. Premièrement, la puissance injectée dans le plasma numérique (2 kW) est bien supérieure au 1.4 kW délivré par le générateur. Après avoir résolu les problèmes de convergence, il nous semble possible de faire le calage du modèle sur les profils de température, par le biais de la variable puissance. N'oublions pas non plus que, dans le modèle actuel, le rayonnement est modélisé sous la forme d'un coefficient d'émission net et par un terme puits dans l'équation d'énergie, aucun transport de ces pertes n'est donc pris en compte. Une modélisation plus fine du rayonnement d'un plasma d'argon-oxygène devrait d'une part abaisser légèrement la température maximale et d'autre part aplanir le profil radial de température.

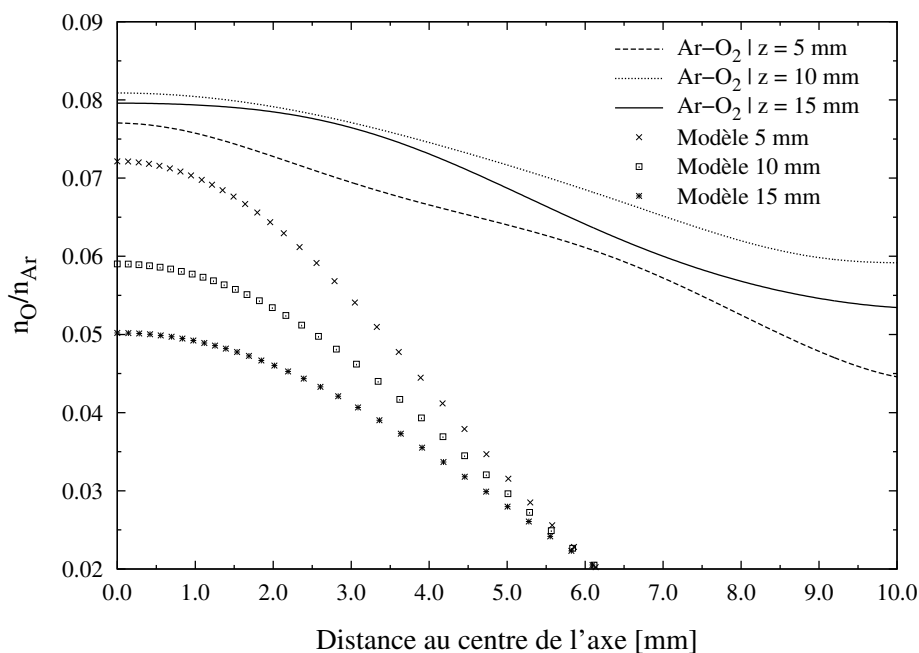


Fig. 7.14 – Comparaison des profils radiaux expérimentaux et numériques du ratio de la densité d'oxygène atomique avec la densité d'argon à 5, 10 et 15 mm au dessus de la bobine. Calculs cinétique plasma argon-oxygène.

Enfin pour terminer, soulignons que pour réaliser la mesure, nous avons introduit dans le plasma un aérosol composé de particules de fer et de trace d'eau. Bien que nous ayons pris le plus de précautions possibles pour minimiser l'effet de ces traces sur le plasma d'argon-oxygène, nous l'avons très certainement perturbé. Aussi, il est bien connu que la présence de quelques particules métalliques dans un plasma, a pour effet d'augmenter les pertes par rayonnement.

De même, la présence d'hydrogène peut favoriser l'entretien d'espèces excitées par l'intermédiaire de réactions non prises en compte dans le modèle cinétique et donc retarder la recombinaison de l'oxygène. Il est en effet possible d'observer sur la figure 7.14 qu'au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'inducteur, le ratio numérique diminue assez rapidement. Il est donc possible ce phénomène soit lié à la présence des traces d'eau et de fer dans le plasma. Il peut aussi s'agir d'une mauvaise définition du mécanisme réactionnel employé qui accélérerait la cinétique de recombinaison de l'oxygène.

7.3.4 Conclusion

Dans cette première partie dédiée à l'étude cinétique de la torche de caractérisation, nous avons pu montrer comment, à partir du modèle numérique, la prise en compte de la cinétique modifie profondément les caractéristiques du plasma. La limitation des taux de réaction et la prise en compte des phénomènes de diffusion des espèces sont donc des élé-

ments extrêmement importants pour décrire correctement un plasma. Des profils numériques de température et de concentration ont été comparés aux profils expérimentaux. Cette première confrontation a permis de dégager des points importants et d'amorcer un processus d'amélioration, à la fois du modèle numérique mais aussi de la méthodologie expérimentale à appliquer. Il a été mis en évidence le besoin d'augmenter la résolution spatiale de la mesure de manière à décrire plus correctement les gradients. Il a aussi été mis en évidence le besoin de prendre en compte l'effet de champ électrique dans le modèle numérique. C'est ainsi, en se servant des résultats expérimentaux que l'on arrivera, étapes après étapes, à une validation du modèle. Et réciproquement, l'utilisation des résultats numériques doit permettre la réalisation d'expériences adéquates.

7.4 Étude numérique de la torche plasma du procédé de purification

Dans cette partie, le modèle numérique est appliqué à la torche à plasma du procédé de purification de silicium. Bien que le modèle ne soit pour l'instant pas quantitativement exploitable, nous allons l'utiliser pour mettre en évidence les effets de la cinétique chimique et pour commencer l'optimisation du procédé.

7.4.1 Descriptions préliminaires de la torche procédé

Pour illustrer les caractéristiques thermiques, hydrauliques et électromagnétiques du procédé, nous avons calculé un plasma d'argon pur avec sa cinétique. Le modèle à trois espèces est le même que celui présenté précédemment. La géométrie de la torche utilisée pour la simulation a déjà été présentée par la figure 7.2 de ce chapitre, nous donnons ici seulement les conditions opératoires :

- Fréquence : 3 MHz,
- Pression de travail : 1 atm,
- Débits d'argon : plasmagène 67 l.min^{-1} , auxiliaire 3.3 l.min^{-1} , injection 3.0 l.min^{-1} ,
- Puissance injectée : 12 kW (sortie générateur RF : 28 kW, rendement estimé : 40 %).

La figure 7.15 donne les cartes de températures, de vitesse, de conductivité électrique et du degré d'ionisation où le cas avec cinétique gelée est présenté à gauche et le cas avec cinétique à droite. Les remarques faites précédemment restent toujours valables, à savoir que la prise en compte de la cinétique diminue légèrement les valeurs maximales de température et du degré d'ionisation. La limitation du taux de réaction de l'ionisation de l'argon et la modélisation de la diffusion des espèces font que les gradients de température, de conductivité électrique et de concentration des espèces sont plus faibles à l'intérieur du plasma. En revanche, et contrairement au cas de la torche d'analyse ICP où le plasma était totalement libre de se développer, le plasma de la torche procédé vient impacter une surface plane, qui représente l'interface plasma-silicium. Le développement du plasma n'est donc plus complet et le calcul cinétique permet de mettre en évidence de plus forts gradients de température, de conductivité électrique et de concentration d'espèce sur une direction normale à l'interface.

7.4 Étude numérique de la torche plasma du procédé de purification

D'un point de vue procédé, cette remarque est très importante car elle permet d'espérer une surpopulation des espèces excitées par rapport au calcul fait à l'équilibre avec la cinétique gelée.

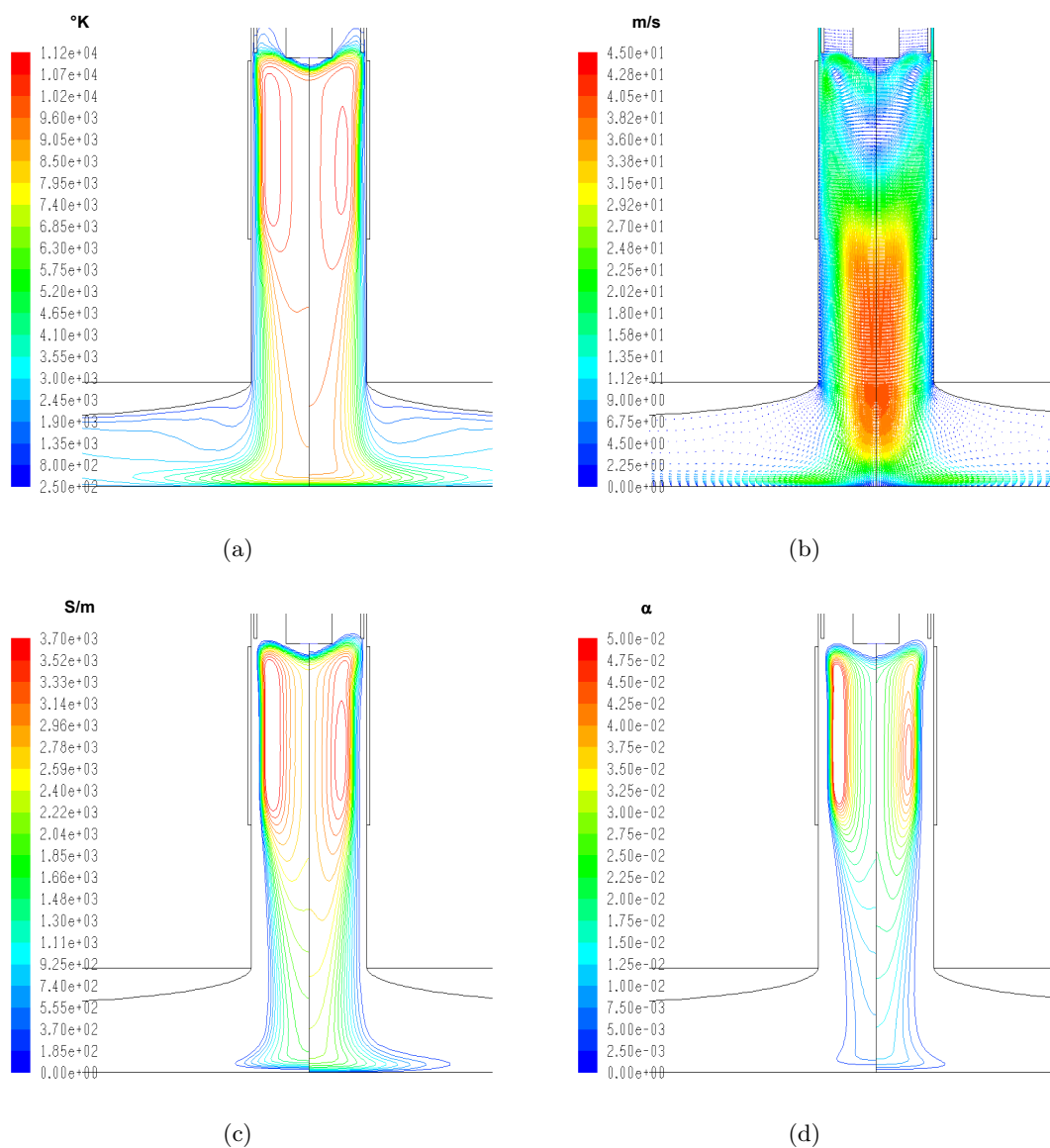


Fig. 7.15 – Calculs monofluide (gauche) et cinétique (droite) d'un plasma d'argon pur. Comparaison des cartes de température (a), du champ de vitesse (b), de conductivité électrique (c) et du degré d'ionisation (d).

Enfin, la carte de vitesses permet d'observer, à la sortie de l'injecteur, la recirculation due aux forces de Lorentz. Il est possible d'observer que les vitesses sont plus faibles dans le calcul cinétique. Cette recirculation perturbe l'écoulement des poudres de silicium qui sont injectées, par l'intermédiaire de l'injecteur, dans le système lors de l'étape de remplissage du

creuset. Entraînées par la recirculation, les poudres remontent dans la torche dès leur sortie de l'injecteur et viennent impacter l'extrémité de l'injecteur et le tube de quartz auxiliaire. Il est possible de voir que ce problème peut être atténué en enfonçant plus profondément l'injecteur de manière à sortir de la zone où la recirculation sévère.

7.4.2 Du non équilibre chimique et de la réactivité du plasma

Mettre en évidence le non équilibre chimique n'est pas si simple. Il est en effet difficile d'isoler le déséquilibre dû à la seule considération de la cinétique, du déséquilibre lié à la prise en compte de la diffusion des espèces. Par ailleurs, il est connu que la composition de l'équilibre est fonction de la température et de la pression. Or la cinétique, par le biais des chaleurs de réaction, va modifier le champ de température. Ainsi pour comparer les cas de l'EC et du NEC, vaut-il mieux reconstituer la composition à l'équilibre à partir de la température hors équilibre ou l'inverse, tâche assurément beaucoup plus délicate. Il n'en reste pas moins qu'un faible écart entre EC et NEC sur la température pourrait se révéler beaucoup plus important sur la concentration, essentiellement à cause du couplage fort entre chimie, électromagnétique et hydrodynamique.

Une solution pour estimer l'amplitude du déséquilibre serait de comparer, par exemple, les constantes d'équilibre entre elles, en utilisant le calcul thermodynamique pour l'EC et en reconstituant cette constante à partir des concentrations dans le cas hors équilibre. Mais cela signifie travailler avec des nombres variant de plusieurs dizaines d'ordre de grandeur, et d'ensuite, pouvoir relier ce paramètre à la physique ...

Malgré ce que nous venons de dire, la figure 7.16 présente les profils de concentration des électrons le long de l'axe de symétrie de la torche, de la sortie de l'injecteur à l'interface plasma-silicium, dans le cas du plasma d'argon pur. La concentration d'électrons est donnée à l'équilibre pour la température calculée hors équilibre. Dans ces conditions, on s'aperçoit que la concentration hors équilibre est plus importante que celle qu'on obtiendrait à l'équilibre. Cette figure permet également de mettre en évidence l'avance à l'ionisation à la sortie de l'injecteur et le retard à la recombinaison observé près de l'interface. Le premier phénomène est surtout lié à la rétrodiffusion des électrons, et le second, au gèle de la cinétique d'une part mais aussi à la diffusion des électrons.

Enfin, pour préparer la discussion sur la réactivité du plasma qui sera faite ultérieurement dans le chapitre 8, la figure 7.17 présente, à l'interface, les profils radiaux de concentration molaire des sept espèces considérées obtenus à partir du calcul où l'oxygène a été injecté par l'injecteur à un débit de 0.15 l.min^{-1} .

En observant cette figure, on s'aperçoit déjà que la condition de neutralité est respectée dans le plasma puisque la concentration des électrons est pratiquement égale à celle des ions Ar^+ . Sur cette figure, les espèces minoritaires n'ont pas été représentées, il s'agit des ions atomiques et moléculaires de l'oxygène. On observe bien que la plus forte concentration est celle de l'oxygène atomique, qui se répartit sur toute l'interface plasma-silicium. Aux alentours de $r = 100 \text{ mm}$, cette concentration chute d'un facteur deux, et celle de l'oxygène moléculaire augmente en flèche. Le ratio O/O_2 est plutôt grand à l'intérieur de ce disque de

7.4 Étude numérique de la torche plasma du procédé de purification

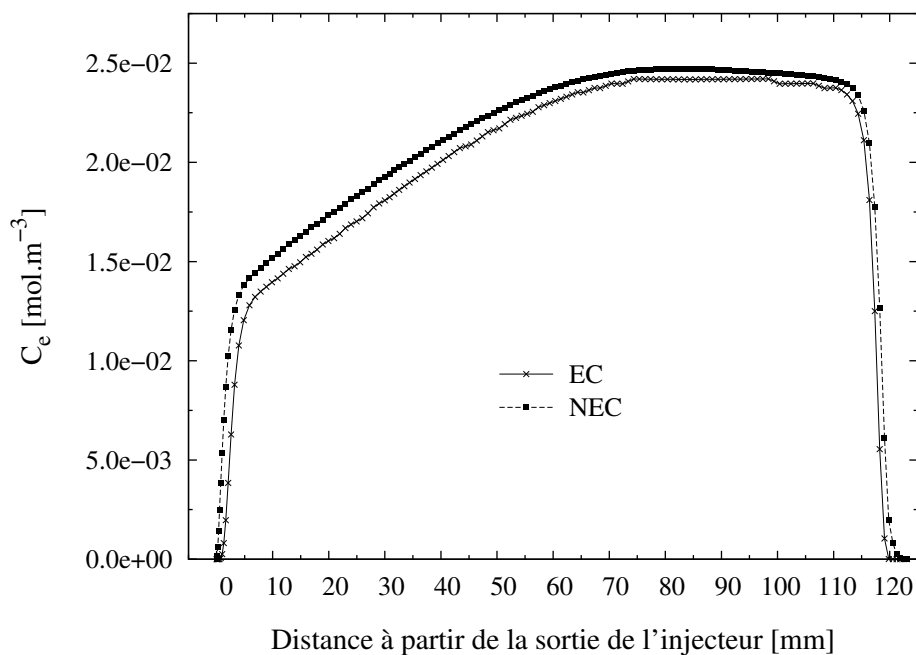


Fig. 7.16 – Profils des concentrations molaires électroniques le long de l'axe de symétrie, de la sortie de l'injecteur à l'interface plasma-silicium. Comparaison des cas cinétique gelée et non équilibre cinétique pour la même température NEC.

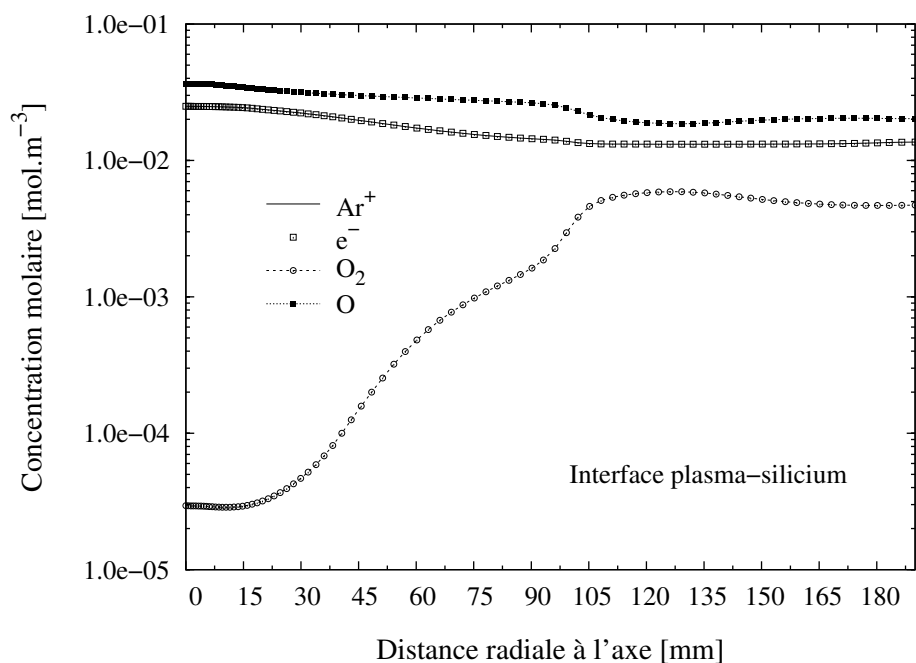


Fig. 7.17 – Profils radiaux de concentrations molaires des espèces majoritaires à l'interface plasma-silicium. Débit d'oxygène dans l'injecteur : 0.15 l.min^{-1} .

rayon $r = 100$ mm, il tend à diminuer ensuite. La notion de “ surface réactive du plasma ” apparaît alors, elle sera plus longuement débattue dans le chapitre suivant.

7.4.3 Étude de l'effet du choix du mécanisme réactionnel pour la description du plasma $Ar - O_2$

Cette partie est donc dédiée à l'étude de l'effet du choix du mécanisme réactionnel sur la concentration des espèces en différents endroits de la torche. En fait, deux sections seront considérées : la première est définie par la section droite passant au centre de l'inducteur et la seconde par l'interface plasma-silicium. Trois mécanismes réactionnels ont été étudiés, ils sont présentés dans le tableau 7.1.

Tab. 7.1 – Description des mécanismes réactionnels utilisés dans le modèle $Ar - O_2$.

$Ar + e^- \rightleftharpoons Ar^+ + e^- + e^-$ $O_2 + O \rightleftharpoons O + O + O$ $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^+ + e^- + e^-$ $O + e^- \rightleftharpoons O^+ + e^- + e^-$	MR1
$Ar + e^- \rightleftharpoons Ar^+ + e^- + e^-$ $O_2 + M \rightleftharpoons O + O + M \text{ et } M = Ar, O_2, O, O^+, e^-$ $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^+ + e^- + e^-$ $O + e^- \rightleftharpoons O^+ + e^- + e^-$	MR2
$Ar + e^- \rightleftharpoons Ar^+ + e^- + e^-$ $O_2 + M \rightleftharpoons O + O + M \text{ et } M = Ar, O_2, O, O^+, e^-$ $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^+ + e^- + e^-$ $O + e^- \rightleftharpoons O^+ + e^- + e^-$ $O_2 + e^- \rightleftharpoons O + O^+ + e^- + e^-$ $O + O_2^+ \rightleftharpoons O_2 + O^+$ $O + O \rightleftharpoons O_2^+ + e^-$	MR3

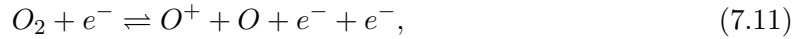
Le mécanisme MR1 est le plus simple possible, il est constitué des quatre réactions qu'il faut au minimum prendre en compte pour obtenir toutes les espèces du mélange. Ces réactions correspondent à l'ionisation de l'argon, à la dissociation de l'oxygène, à l'ionisation de la molécule d'oxygène et enfin à l'ionisation de l'atome oxygène. Nous avons considéré que la dissociation de l'oxygène se faisait par l'intermédiaire de la molécule d'oxygène qui est le troisième corps nécessaire à la réaction.

Le mécanisme MR2 est le même mécanisme que précédemment auquel a été rajouté quatre réactions supplémentaires permettant de mieux décrire la dissociation de l'oxygène. Le troisième corps peut maintenant être soit l'atome d'argon, la molécule d'oxygène, l'atome d'oxygène, l'ion atomique d'oxygène ou encore l'électron. Le but recherché ici est de savoir

7.4 Étude numérique de la torche plasma du procédé de purification

si la prise en compte de réactions supplémentaires pour la dissociation de l'oxygène permet d'obtenir le même résultat final déjà obtenu avec le mécanisme MR1 et d'en connaître l'impact sur le calcul numérique (aide à la convergence, temps de calcul, ...).

Enfin, le dernier mécanisme réactionnel utilisé, MR3, est le plus complexe de tous. Trois réactions supplémentaires ont été rajoutées pour prendre en compte en plus de l'ionisation et de la dissociation déjà décrites, une réaction de dissociation ionisante de la molécule d'oxygène :



une réaction de transfert de charge entre la molécule et l'atome d'oxygène :



et enfin une réaction de recombinaison ionisante de l'atome d'oxygène :



Avant de poursuivre, soulignons bien le fait que par réaction, nous entendons réaction directe et réaction inverse, elles sont reliées entre elles par l'intermédiaire de leur constante d'équilibre. Ainsi le mécanisme réactionnel MR3 est composé au total de 22 réactions élémentaires, 11 réactions directes et 11 réactions inverses, qui permettent donc de décrire la cinétique du plasma argon-oxygène à 7 espèces.

Les trois mécanismes réactionnels ont donc été comparés par l'intermédiaire d'un cas de calcul unique où l'oxygène est injecté sous forme moléculaire dans l'injecteur avec un débit Q_{O_2} environ égal à 3 l.min^{-1} , ce qui correspond à une fraction massique d'oxygène y_{O_2} de 28 %. Les calculs ont été faits dans les mêmes conditions de débits d'argon et de puissance que précédemment. La figure 7.18 présente les cartes des fractions molaires d'oxygène où le mécanisme MR1 (à gauche) est comparé au mécanisme MR2 ou MR3 (à droite).

Il est déjà remarquable de noter que le choix du mécanisme réactionnel influe peu sur le résultat final. On observe bien une plus grande dissociation de l'oxygène en sortie de l'injecteur si le mécanisme réactionnel MR2 est utilisé en lieu et place du mécanisme MR1, mais la valeur maximale ne varie que de 1.2 %. Au cœur du plasma, l'écart entre les deux calculs n'est pas représentatif et on observe un léger effet près de l'interface plasma-silicium.

Dans le mécanisme MR2, la dissociation de l'oxygène peut se faire par l'intermédiaire d'un plus grand nombre de corps (cinq au total), la probabilité de collision entre ces corps est plus importante et au final plus de molécules d'oxygène ont été dissociées. En revanche, l'ionisation de la molécule d'oxygène est seulement réalisée dans ce mécanisme par la collision d'une molécule d'oxygène et d'un électron. Le fait qu'il y ait plus d'atome, et donc moins de molécules d'oxygène, implique également que la probabilité qu'un électron entre en collision avec une molécule d'oxygène soit plus faible. Et la fraction molaire d'ion moléculaire d'oxygène est plus faible en considérant le mécanisme MR2 en comparaison au mécanisme MR1.

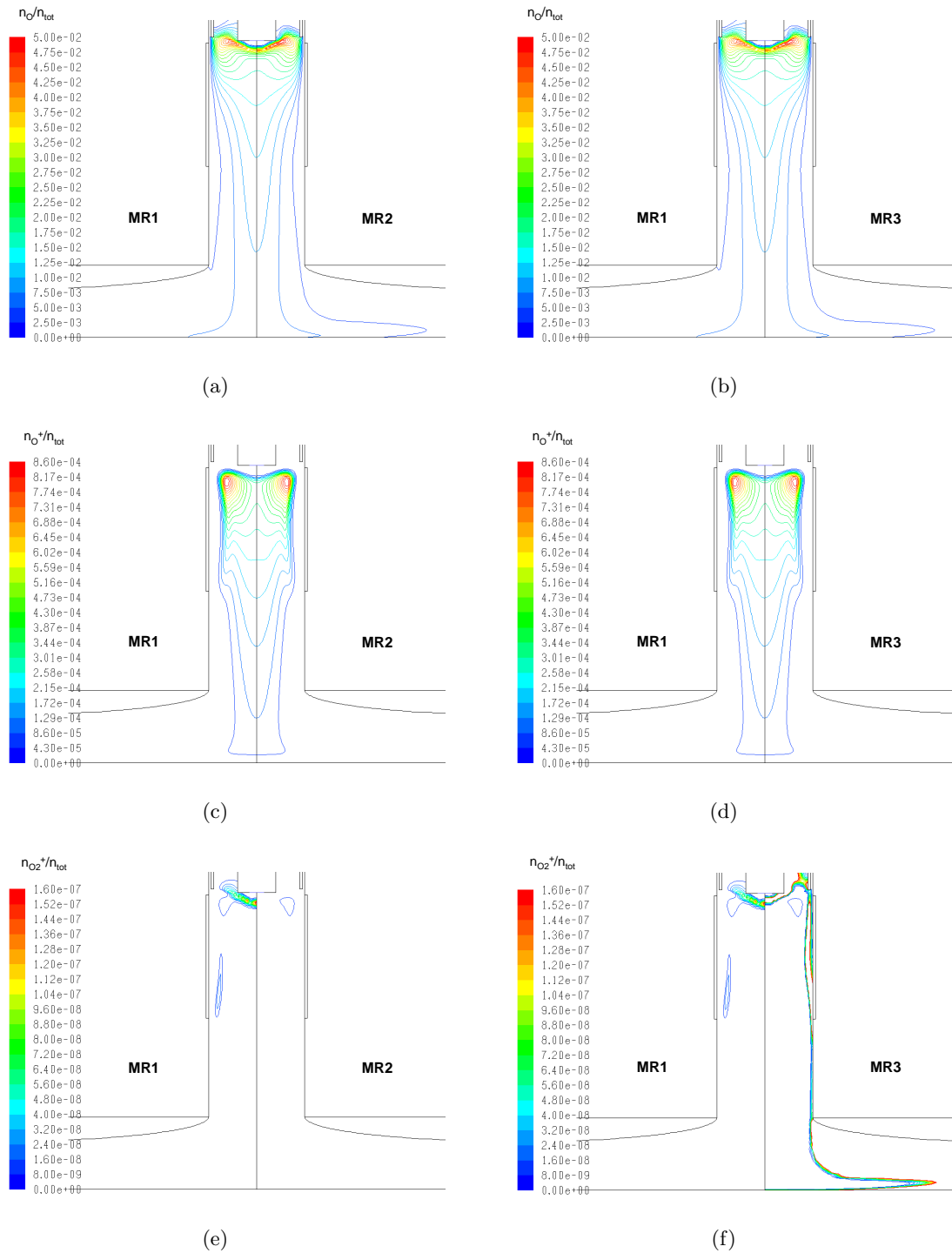


Fig. 7.18 – Comparaisons des cartes de fraction molaire de l'oxygène atomique (a) et (b), de l'ion oxygène atomique (c) et (d) et de l'ion oxygène moléculaire (e) et (f), en fonction des différents mécanismes réactionnels MR1, MR2 et MR3 du plasma Ar–O₂.

7.4 Étude numérique de la torche plasma du procédé de purification

En revanche, l'ajout des trois réactions supplémentaires dans le mécanisme MR3, vient décrire plus précisément la cinétique de l'ion O_2^+ . Le résultat est totalement différent mais gardons à l'esprit que cette espèce reste fortement minoritaire et donc qu'elle n'influe que très peu sur le résultat final. En fait, nous savions déjà que cette espèce était minoritaire car un simple calcul de composition, réalisé à l'équilibre thermodynamique, nous donne ce résultat. Mais peut-on exclure une espèce d'un mélange sur ce critère ? D'un point de vue cinétique cette réponse n'est pas du tout évidente, une espèce minoritaire peut se révéler primordiale dans une description cinétique. Ainsi, contrairement aux études faites par Tanaka et Sakuta [2002] et Watanabe et Sugimoto [2003, 2004], cette espèce a été considérée pour étudier son effet vis-à-vis du transfert de charge. Cette étude semble indiquer ici que l'effet est faible mais il faudrait par exemple établir un quatrième mécanisme où cette espèce ne serait pas présente. Faute de temps, ce calcul n'a pu être réalisé et il serait intéressant de le faire avant de conclure sur la prise en compte ou non de cette espèce bien que nous pensons, ici, qu'elle puisse être négligée.

D'un point de vue numérique, la convergence du modèle est plus rapide avec le mécanisme MR2 qu'avec le mécanisme MR1, probablement parce que la dissociation de l'oxygène se fait plus "rapidement". Aussi, la prise en compte des réactions supplémentaires du mécanisme MR2 par rapport au mécanisme MR1, ne rallonge le temps de calcul que faiblement. Cela est essentiellement dû à la manière employée pour résoudre la cinétique, alliant la méthode pseudo-temporelle pour la robustesse et la technique ISAT pour l'accélération du temps de calcul. Nous n'avons pas observé de différence significative non plus avec la résolution du mécanisme MR3. À titre indicatif, environ 5000 itérations sont nécessaires à partir d'un calcul déjà convergé pour obtenir une nouvelle solution après avoir modifié des conditions aux limites (géométrie d'injection de l'oxygène, débits, mécanismes réactionnels, ...) correspondant à environ 65 heures CPU sur notre station de travail².

Enfin, pour conclure cette partie, remarquons qu'il est aussi nécessaire d'étudier la dépendance des résultats aux valeurs des constantes de réactions. Pour un mécanisme réactionnel donné, il n'est pas évident que les différents modèles cinétiques soient en accord entre eux : les données permettant d'obtenir les coefficients des lois d'Arrhenius étant souvent ici issues de voies expérimentales. Cette remarque est parfaitement illustrée par les commentaires de Abeele [2000] qui a étudié cet effet sur l'air. Toutefois, le modèle cinétique argon-oxygène reste moins complexe que celui de l'air et mieux connu, de telle sorte que cet effet ne doit pas être très fort. Il reste toutefois à le vérifier.

7.4.4 Étude de l'effet de la géométrie d'injection de l'oxygène

Il est intéressant de chercher à optimiser le procédé de purification de silicium pour diminuer les coûts de production et augmenter la productivité. Le modèle développé est un modèle paramétrique où il est possible de modifier, de manière assez simple, la géométrie de la torche, les débits gazeux, la puissance injectée dans le plasma, le mécanisme réactionnel utilisé, ... Comme ce travail s'intéresse surtout à l'aspect cinétique du procédé, une étude a été réalisée pour observer l'effet de la géométrie d'injection de l'oxygène dans la torche

² Système Linux, 3.8 Ghz, 1 Go de RAM (3.9 % utilisé).

sur la valeur et le profil de concentration d'oxygène atomique calculés à l'interface plasma-silicium. D'un point de vue industriel, cette étude est une première pierre dans le processus d'optimisation du procédé de purification.

Cette partie est donc dédiée à la comparaison de différents cas de calcul où de l'oxygène moléculaire a été injecté tour à tour dans l'injecteur, dans le tube auxiliaire, avec le gaz plasmagène ou dans les trois à la fois. Seul le lieu d'injection de l'oxygène est considéré, et la géométrie et les conditions opératoires de la torche sont identiques à tous les cas de calcul. La quantité d'oxygène injectée dans chacun des canaux est partout la même, elle a été établie en imposant une fraction constante sur les débits : $Q_{O_2} = 5 \% Q_{Ar}$, ce qui correspond à une fraction molaire d'oxygène moléculaire $x_{O_2} = 3.8 \%$. Le mécanisme réactionnel MR2 a été choisi et conservé tout au long des calculs pour permettre la comparaison des différents cas.

Pour des raisons de simplicité d'écriture et de lecture, la convention suivante est choisie dans le reste du document : si l'oxygène est injecté dans le plasma à la fois par l'injecteur, le tube auxiliaire et dans le gaz plasmagène, le cas sera nommé IAP (pour injecteur, auxiliaire, ou plasmagène). Et les cas seront nommés I, A ou P suivant si l'oxygène est injecté par l'injecteur ou par le tube auxiliaire, ou avec le gaz plasmagène, respectivement.

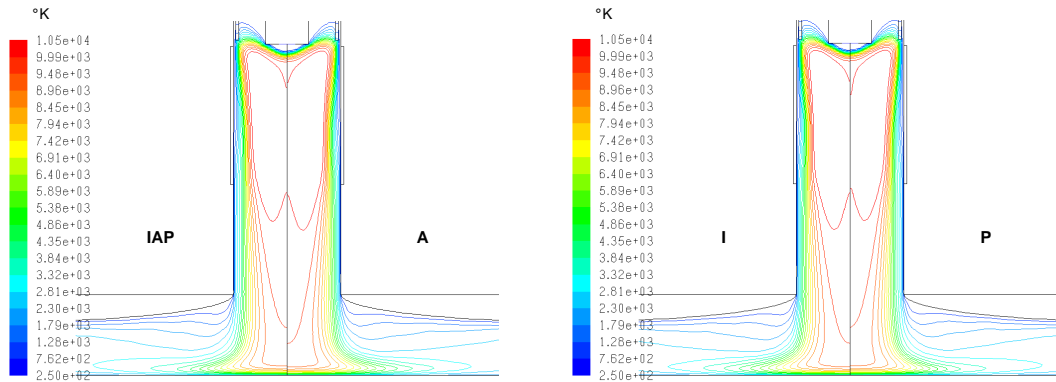


Fig. 7.19 – Comparaison des cartes de températures suivant la géométrie d'injection de l'oxygène qui est injecté dans injecteur + auxiliaire + plasmagène [IAP], dans auxiliaire seul [A], dans injecteur seul [I] ou dans plasmagène seul [P].

La figure 7.19 présente donc les cartes de température obtenues dans les différents cas de calcul. Il est déjà possible de remarquer que la variation du lieu d'injection de l'oxygène modifie légèrement la forme du plasma. Lorsque de l'oxygène est injecté dans le plasmagène, la zone chaude de plasma est plus restreinte, probablement parce que plus d'oxygène moléculaire est dissocié. Le couplage est donc moins bon, et le champ de vitesse est légèrement modifié. Mise à part ce point, les profils de température en sortie de torche ou près de l'interface plasma-silicium sont très similaires entre eux, la figure 7.20 présente d'ailleurs les profils de température relevés à $50 \mu\text{m}$ au dessus de l'interface plasma-silicium³.

On observe que encore ici une valeur maximale de température plus faible lorsque de

³ On ne peut pas se placer précisément sur l'interface car on retomberait sur la condition limite imposée $T = 1680 \text{ K}$. Cette remarque est vraie uniquement pour le profil de température.

7.4 Étude numérique de la torche plasma du procédé de purification

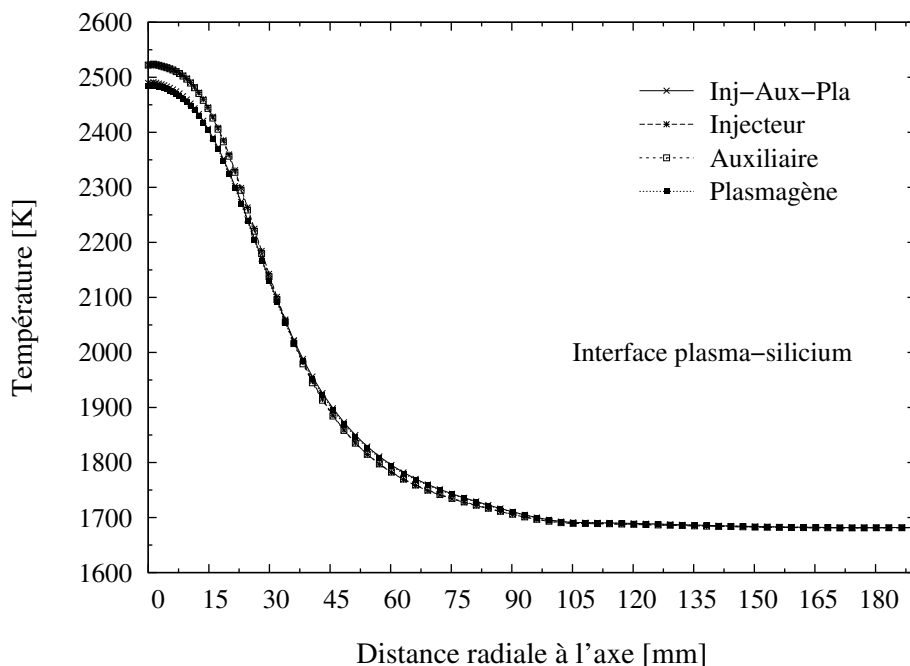


Fig. 7.20 – Profils radiaux de température calculés à 50 μm au-dessus de l'interface plasma-silicium pour les différentes géométries d'injection de l'oxygène.

l'oxygène est injecté dans le plasmagène. Cette figure permet également de chiffrer l'apport thermique dû au plasma qui hausse la température de 800 K. On voit aussi que l'effet du plasma se fait ressentir sur un disque d'environ 200 mm de diamètre. Cette remarque est importante car elle est à la base de la notion de surface réactive qui sera abordée plus en détails dans le chapitre 8. Mais on ressent bien que pour augmenter le rendement du procédé, il est intéressant d'augmenter au maximum la surface de cette zone où le plasma apporte ses effets.

Sur les figures 7.21 et 7.22 sont respectivement représentées, les cartes de fraction molaire de l'oxygène atomique et de l'ion oxygène atomique. Ces cartes sont cohérentes avec celles du champ de température et on observe le plus fort degré d'ionisation de l'oxygène lorsqu'il est injecté dans le plasmagène. Le cas expérimental le plus défavorable au procédé de purification est celui où l'oxygène est seulement injecté par le tube auxiliaire. Vient ensuite le cas où l'oxygène est injecté seulement dans l'injecteur, puis celui où il est injecté dans le plasmagène.

Le classement de ces cas a été fait en considérant la quantité d'oxygène atomique qui arrive à l'interface plasma-silicium. Plus cette quantité est importante plus la quantité de bore extraite du silicium sera importante. Cette remarque est cependant faite, sans tenir compte du problème d'apparition d'une couche de silice à la surface du silicium, qui stoppe totalement la réaction de purification.

Enfin, pour terminer notre discussion sur l'influence de la géométrie d'injection de

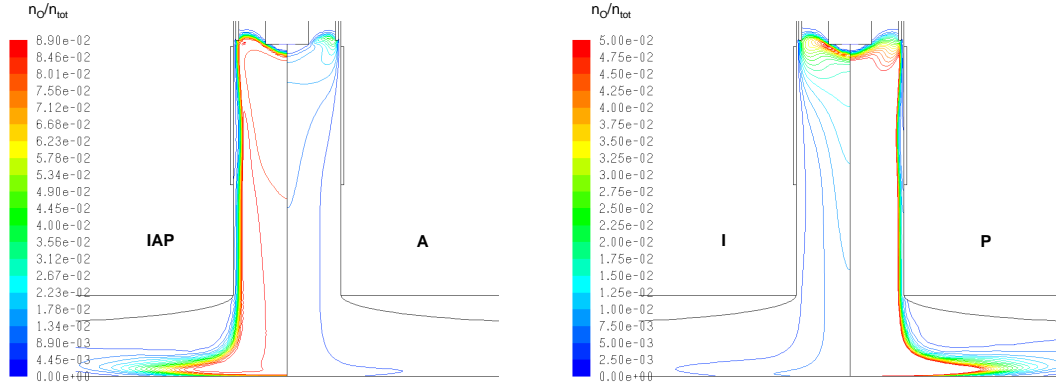


Fig. 7.21 – Comparaison des cartes de fraction molaire d’oxygène atomique suivant la géométrie d’injection de l’oxygène qui est injecté dans injecteur + auxiliaire + plasmagène [IAP], dans auxiliaire seul [A], dans injecteur seul [I] ou dans plasmagène seul [P].

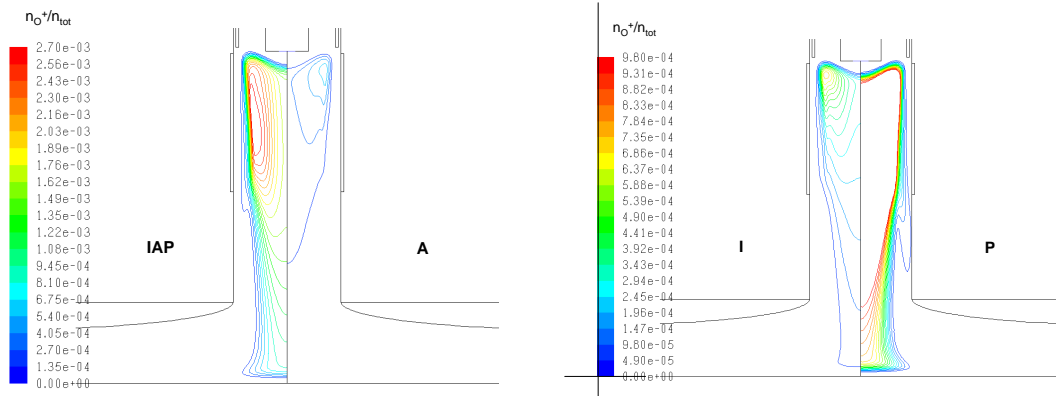


Fig. 7.22 – Comparaison des cartes de fraction molaire de l’ion oxygène atomique suivant la géométrie d’injection de l’oxygène qui est injecté dans injecteur + auxiliaire + plasmagène [IAP], dans auxiliaire seul [A], dans injecteur seul [I] ou dans plasmagène seul [P].

7.4 Étude numérique de la torche plasma du procédé de purification

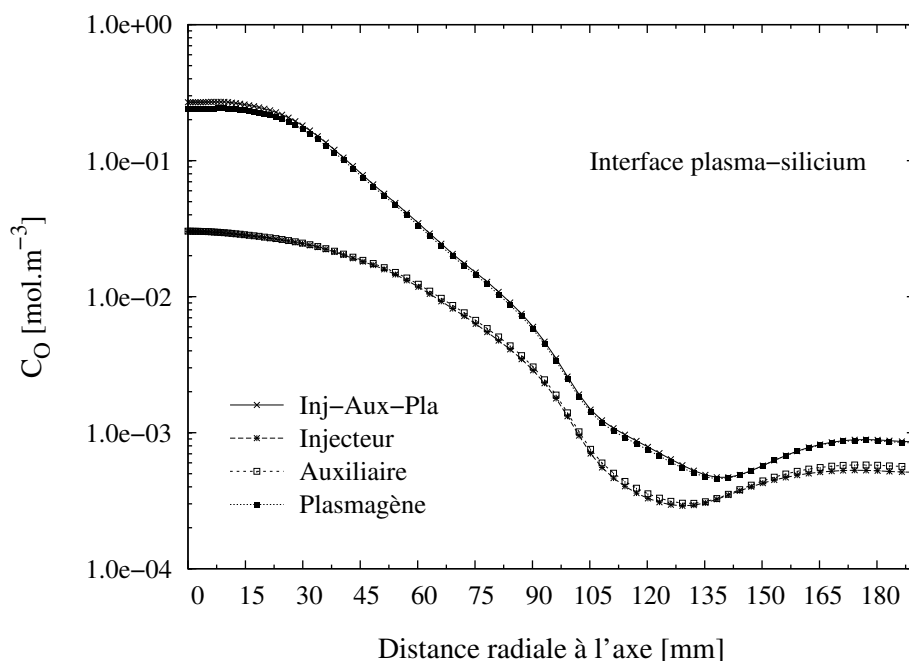


Fig. 7.23 – Profils radiaux de concentration d'oxygène atomique calculés à l'interface plasma-silicium pour différentes géométries d'injection de l'oxygène dans la torche.

l'oxygène dans notre torche, la figure 7.23 donne les profils radiaux de concentration d'oxygène atomique, à l'interface plasma-silicium, pour les différents cas étudiés. Il ressort bien que le cas le plus favorable au procédé est celui où l'oxygène est injecté dans le plasmagène (cas IAP et cas P). Aussi sans tenir compte de la limite imposée par la formation de la couche de silice, l'introduction de l'oxygène dans le plasmagène est fortement conseillée pour les objectifs de purification à atteindre (éliminer le plus de bore, le plus rapidement possible).

7.4.5 Couches limites à l'interface plasma – silicium

Toujours dans l'optique de l'optimisation du procédé, et avant de conclure ce chapitre, arrêtons-nous quelques instants sur les caractéristiques des couches limites qui existent à l'interface plasma - silicium. Des études précédentes, il est possible d'affirmer que l'apport, par le plasma, en espèces réactives jusqu'à la couche limite n'est pas l'étape limitante du procédé. La prise en compte de la cinétique nous conforte encore plus dans cette conclusion. Alors, l'étape limitante de l'étape de purification est très certainement liée à la diffusion des espèces réactives dans la couche limite entre le plasma et le silicium.

Le modèle qui a été développé lors de ce travail de recherche, permet déjà d'étudier les caractéristiques de ces couches limites. Mais puisqu'aucune réaction de surface n'a été modélisée à l'interface, cette étude reste toutefois limitée par plusieurs points :

- il n'y a pas de réelle consommation des espèces réactives à l'interface (espèces consi-

dérées ici comme les réactants), comme c'est le cas dans l'étape de purification. Il est tout de même possible d'aborder l'étude de la diffusion des espèces dans la couche limite en modifiant les conditions limites pariétales imposées aux espèces,

- il n'y a pas non plus d'apparition des produits de réactions. Le bore, après avoir réagi avec l'oxygène et l'hydrogène, forme un composé volatil qui doit traverser la couche limite de diffusion avant d'être évacué loin de l'interface par le flux gazeux du plasma. Cette étape peut aussi être l'étape limitante du procédé, elle ne peut pas être étudiée à l'aide de ce modèle tant que la cinétique de surface n'aura pas été prise en compte.

Notre modèle permet d'étudier les deux cas limites du régime de diffusion des réactants : aucune consommation à l'interface (condition limite imposée : flux d'espèces nuls) et consommation totale à l'interface (condition limite imposée : concentrations d'espèces nulles). Faute de temps, seul le premier calcul a pu être mené.

7.4.5.1 Couches limites thermique et hydrodynamique

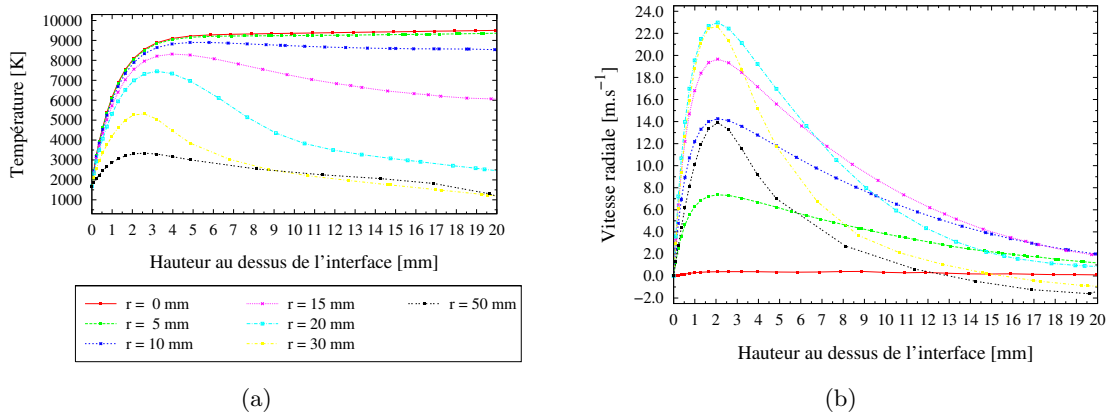


Fig. 7.24 – Couches limites thermique δ_{therm} (a) et hydrodynamique δ_{hydro} (b) pour différentes positions radiales.

La figure 7.24 présente les profils de température et de la composante radiale de la vitesse pour différentes positions radiales (cf. fig. 7.25) en fonction de la hauteur au dessus de l'interface. Il est possible d'observer les couches limites thermique (δ_{therm}) et hydrodynamique (δ_{hydro}) présentes près de l'interface. L'épaisseur de la couche limite hydrodynamique est estimée à 2 mm et elle est constante quelque soit la position considérée. On observe également sur les profils $r = 30$ mm et $r = 50$ mm, l'effet de la recirculation sur la vitesse radiale.

La couche limite thermique est plus complexe puisque son épaisseur semble varier suivant la position considérée. Son évolution est donnée par la figure 7.26 où la hauteur du maximum de température a été tracée en fonction de la distance radiale. La hauteur maximale ($\delta_{therm} = 5$ mm) est obtenue près de l'axe, elle décroît ensuite pour atteindre 2 mm à 50 mm de l'axe au fur et à mesure que l'écoulement s'installe. La variation de hauteur de cette couche pourrait s'expliquer par la présence de sources thermiques dues à la chimie (recombinaison, dissociation). Il devient possible de chiffrer plus précisément le gradient ther-

7.4 Étude numérique de la torche plasma du procédé de purification

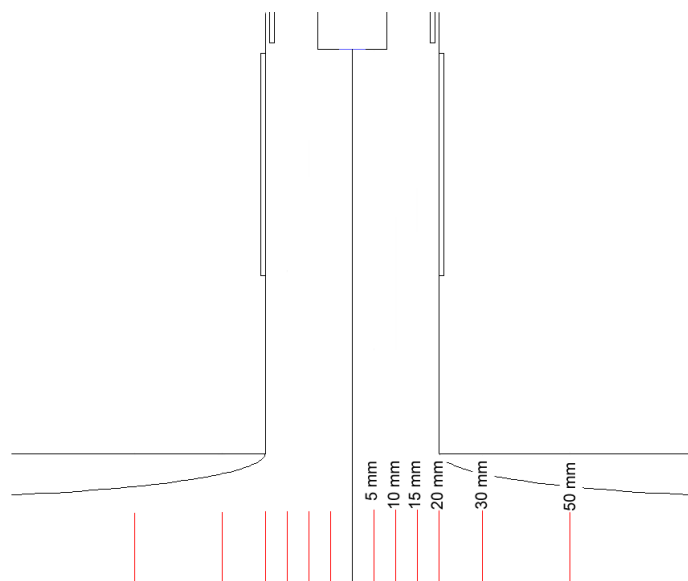


Fig. 7.25 – Positions radiales correspondant aux lieux des tracés des profils des couches limites.

mique présent dans la couche limite : il est égal à $1.5 \cdot 10^6 \text{ K.m}^{-1}$ sur l'axe et à $8 \cdot 10^5 \text{ K.m}^{-1}$ à 50 mm de l'axe ! De tels gradients justifient à eux seuls la prise en compte des effets hors équilibre (thermique et chimique).

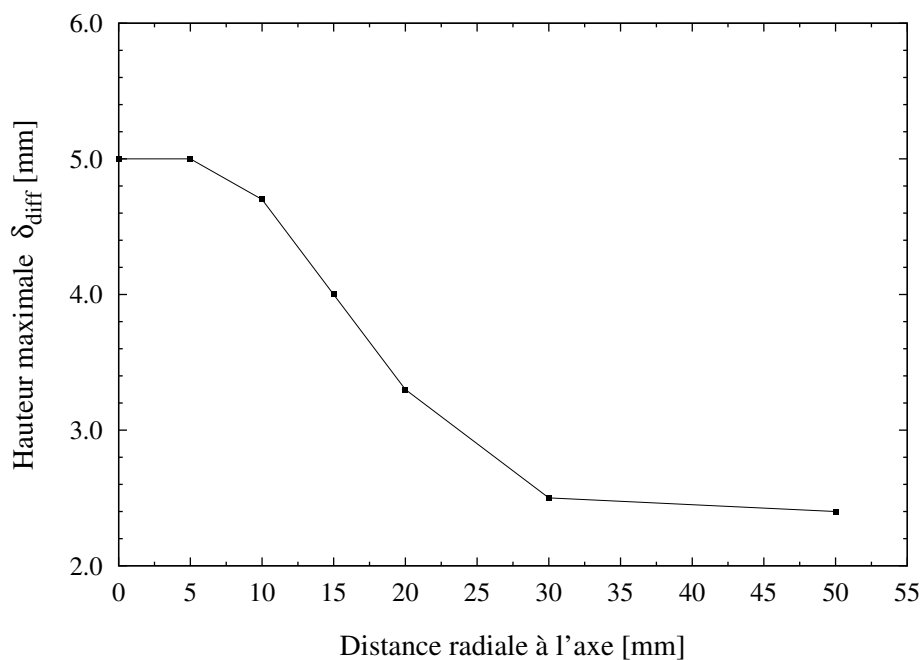


Fig. 7.26 – Évolution de la hauteur maximale de la couche limite thermique en fonction de la distance à l'axe.

7.4.5.2 Couches limites de diffusion

La figure 7.27 présente les profils des fractions molaires d'oxygène atomique et moléculaire pour différentes positions radiales. La couche limite de diffusion (δ_{diff}) est estimée à 1 mm.

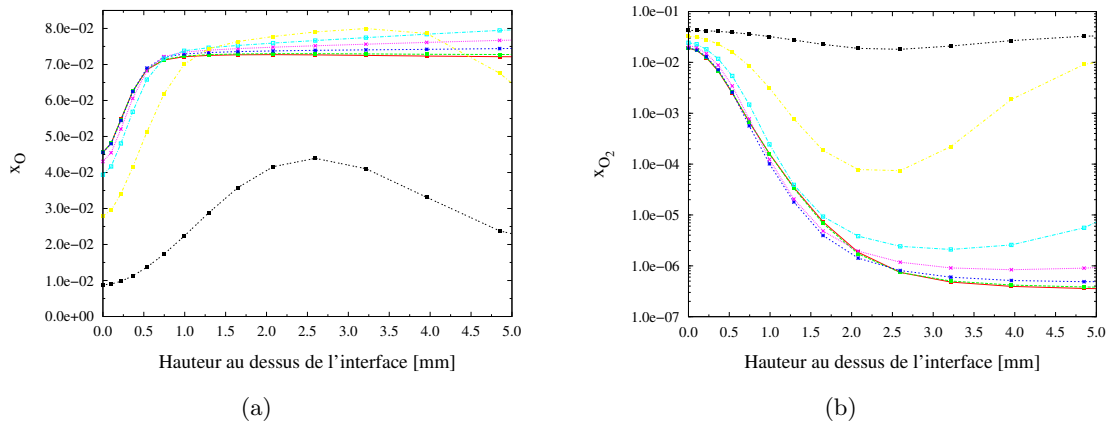


Fig. 7.27 – Couches limites de diffusion δ_{diff} de l'oxygène atomique (a) et de l'oxygène moléculaire (b) pour différentes positions radiales (Légende identique à la figure 7.24).

Sous le plasma, à 2 mm au dessus de l'interface, la température est encore de l'ordre de 3500 K et la dissociation de l'oxygène est toujours possible : la quantité d'oxygène atomique qui arrive près de l'interface est importante. C'est seulement dans la couche limite que l'oxygène atomique se recombine, son titre décroît et celui de l'oxygène moléculaire augmente. Le plasma joue donc bien son rôle de réservoir d'espèces atomiques dans le cœur de l'écoulement. Ceci est clairement visible sur la figure 7.27(a) où la recombinaison de l'oxygène atomique ne se produit pas avant $r = 30$ mm. C'est ce réservoir d'énergie interne qui pourrait être la cause de la modification de la hauteur de la couche limite thermique.

Nous arrêterons là notre étude sur les couches limites mais il est nécessaire de poursuivre cette étude. Les phénomènes de diffusion dans la couche limite sont certainement les phénomènes limitants du procédé. Aussi il est nécessaire de prendre en compte la cinétique de surface pour avoir une consommation des réactants et un dégagement de produits. Les résultats de ce modèle pourraient être utilisés comme données primaires, dans un autre modèle, qui traiterait uniquement la partie cinétique de surface et couches limites.

7.5 Conclusion

Dans ce chapitre, entièrement dédié à la présentation des résultats numériques, le lecteur aura pu apprécier la bonne qualité des résultats obtenus en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques et les propriétés de transport du plasma d'argon-oxygène. À des fins de validation, un premier modèle a été construit autour d'une torche d'analyse ICP pour per-

mettre une confrontation des résultats numériques aux résultats expérimentaux. Avec ce premier modèle, les effets de la cinétique chimique ont pu être observés : la considération de la diffusion des espèces et la limitation des taux de réactions modifient profondément les cartes de composition du mélange que pourrait prédire la thermodynamique classique. Le modèle de la torche ICP a aussi permis de mettre en évidence certaine limitation du modèle, on retiendra notamment le problème de l'extinction numérique du plasma pour de faible densité volumique de puissance. Une solution a été proposée pour améliorer le modèle sur ce point.

Enfin, le modèle a été appliqué à la torche du procédé de purification plasma, une première étude qualitative concernant le choix du mécanisme réactionnel a été réalisée. Elle fut suivie d'une étude paramétrique sur la géométrie d'injection de l'oxygène dans la torche et l'étude des couches limites de diffusion a été abordée.

Chapitre 8

Expériences de caractérisation de la torche procédé

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, les capacités du modèle à représenter les caractéristiques du plasma, dans le plasma lui-même et près de l'interface plasma – silicium. Les évolutions des champs de températures, de vitesses, et les profils de concentrations des espèces chimiques en fonction des différentes conditions opératoires semblent être qualitativement acceptables. Cependant, certaines hypothèses ou certaines conditions aux limites (modèle cinétique ou modèle $k - \varepsilon$ par exemple) restent relativement empiriques. Il est donc nécessaire de confronter les prédictions du modèle numérique à des résultats expérimentaux afin de valider l'aspect qualitatif et d'apporter un jugement plus quantitatif sur les possibilités de ce code.

En ce qui concerne le rôle spécifique du plasma dans le domaine chimique, le principal résultat du modèle tient dans la mise en évidence de concentrations d'espèces réactives, de radicaux, beaucoup plus importantes à l'interface qu'elles ne le seraient dans un système à l'équilibre thermodynamique. Il s'agissait donc de trouver un moyen de confirmer expérimentalement cette surpopulation, et sa localisation. Les réactions avec du silicium liquide, renouvelé en permanence par le brassage électromagnétique, ne permettent pas une localisation spatiale. Nous avons donc choisi de substituer une cible graphite à la surface de silicium pour évaluer l'importance d'avoir des espèces réactives près de l'interface plasma – silicium. L'attaque du graphite par l'oxygène nous a alors donné une trace de l'intensité de l'attaque par un plasma argon – oxygène en fonction des conditions opératoires. Par l'intermédiaire de mesure ICP-OES, un taux global de réaction carbone – oxygène à l'interface a été reconstitué. Le relevé des profils d'attaque a également permis d'étudier la zone de réactivité du plasma sur la surface de graphite, que nous comparerons à la répartition d'espèces réactives calculées sur la cible.

8.1 Taux global de réaction et surface active du plasma

8.1.1 Objectifs expérimentaux

Cette première série d'expériences est construite autour du dispositif expérimental du procédé de purification de silicium. L'étude des phénomènes mis en jeu à l'interface plasma – silicium est importante pour comprendre et optimiser le procédé. Une telle étude pourrait également permettre de justifier les avantages liés à l'utilisation d'un plasma réactif en comparant la réactivité d'un échantillon, selon qu'on utilise l'oxygène directement ou à travers un plasma.

Afin de faciliter la mise en œuvre technique, le batch de silicium est remplacé par un bloc de graphite. L'expérience consiste donc à souffler un gaz réactif (O_2) sur le graphite par l'intermédiaire de la torche plasma et à analyser les produits gazeux en sortie. Cette expérience a permis de reconstruire un taux de réaction de carbone en fonction du débit d'oxygène imposé, de la température de l'interface plasma – graphite et du degré d'excitation du gaz réactif. Le fait que la cible soit solide nous permet également de relever les profils d'attaque et donc de caractériser, suivant les conditions expérimentales choisies, la zone de la surface du graphite où le plasma est actif.

8.1.2 Thermique de la charge

Dans un premier temps nous avons cherché à mettre en évidence la relation liant la température de la surface supérieure de la charge (T_s) à la puissance induite par le creuset froid (P_{ind}). On cherche aussi à optimiser et à vérifier l'homogénéité de la température de cette surface. Ainsi, toute inhomogénéité obtenue dans le profil d'attaque sera nécessairement liée au plasma. Moyennant quelques adaptations que nous allons préciser, le dispositif expérimental utilisé est celui qui a déjà été présenté dans le paragraphe 3.2.3.

8.1.2.1 Dispositif et protocole expérimentaux

La figure 8.1 présente un schéma du montage réalisé. Le bloc de graphite fait donc office de charge et est placé au centre du creuset froid, il sera chauffé par induction. Il repose, au fond, sur un empilement de feutres de graphite. Ce matériau a été choisi pour plusieurs raisons, de manière évidente pour des aspects d'ordre chimique afin d'éviter toute pollution des gaz de sortie mais aussi pour ses propriétés thermique (très bon isolant) et électrique (pas de couplage avec le champ électromagnétique). La position de la surface du graphite par rapport à la torche et au creuset froid est alors similaire à celle de la surface de silicium en semi-lévitation (avec présence d'un dôme notable).

Il est donc intéressant que la température de la surface du graphite soit la plus homogène possible entre le centre et sa périphérie. Obtenir ce résultat n'est pas illusoire à condition de prendre quelques précautions. Par exemple, l'utilisation d'un bloc massif permet d'avoir une grande inertie thermique et est donc favorable à l'homogénéisation de la température, en revanche il faut plus de temps qu'avec le silicium pour arriver au régime stationnaire.

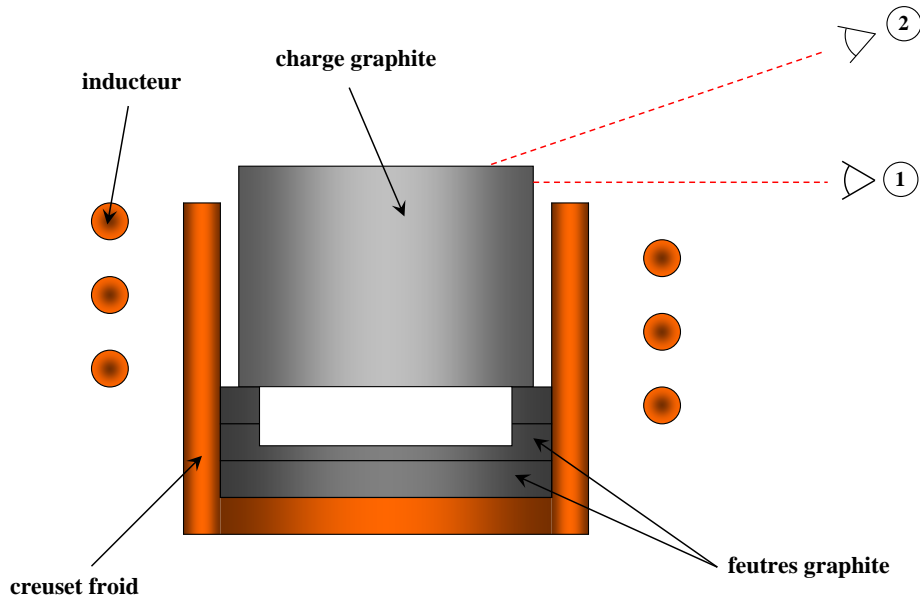


Fig. 8.1 – Schéma de montage du graphite dans le creuset froid et points de visée pour la mesure de température.

Aussi, un simple calcul, dans nos conditions géométriques et thermiques, montre que le flux de chaleur radiatif est beaucoup plus faible que le flux de chaleur convectif. Le rayonnement est ainsi favorable à une homogénéisation de la température.

Les mesures de température ont été réalisées avec un pyromètre optique bicolore en faisant l'hypothèse que le bloc de graphite rayonne comme un corps gris. De façon générale, la température de couleur mesurée par un système bicolore diffère de la température réelle du corps. Elles peuvent être reliées par l'approximation de Wien qui montre que leur écart est décroissant en fonction du coefficient d'émissivité moyen $\varepsilon_m = (\varepsilon_{couleur1} + \varepsilon_{couleur2})/2$ et croissant en fonction de $\Delta\varepsilon = |\varepsilon_{couleur1} - \varepsilon_{couleur2}|$. Dans le cas d'un comportement gris pour les deux longueurs d'onde de travail, la température de couleur est alors égale à la température réelle. Moyennant cette hypothèse et en utilisant la fonction *e-slope*¹ du pyromètre, il est possible d'obtenir une estimation du coefficient d'émissivité ε que l'on a trouvé égal à 0.77. Cette valeur, plus faible que celle connue pour le graphite ($\varepsilon = [0.85 - 0.95]$) est très certainement liée au fait que notre mesure est faite à travers un hublot de quartz de l'enceinte.

Le protocole expérimental est très simple. Il consiste à chauffer le bloc de graphite en modifiant la puissance induite et en relevant les températures de la surface supérieure et de la surface latérale sans qu'aucun gaz ne soit injecté. Les résultats présentés ci-dessous ont donc été obtenus à partir de mesures faites sans plasma. Il serait intéressant de pouvoir estimer la hausse de température due au plasma. Mais comme le plasma perturbe la mesure par son rayonnement, il est nécessaire d'utiliser des filtres optiques calculés précisément pour obtenir

¹ Cette fonction permet d'estimer le coefficient d'émission d'un corps à partir du rapport des coefficients d'émissivité calculés pour les deux couleurs. Dans le cas d'un corps gris, cette pente est égale à l'unité.

une estimation correcte de la température. Une étude complémentaire est actuellement menée dans le laboratoire par pour estimer cette hausse de température.

8.1.2.2 Résultats et analyses

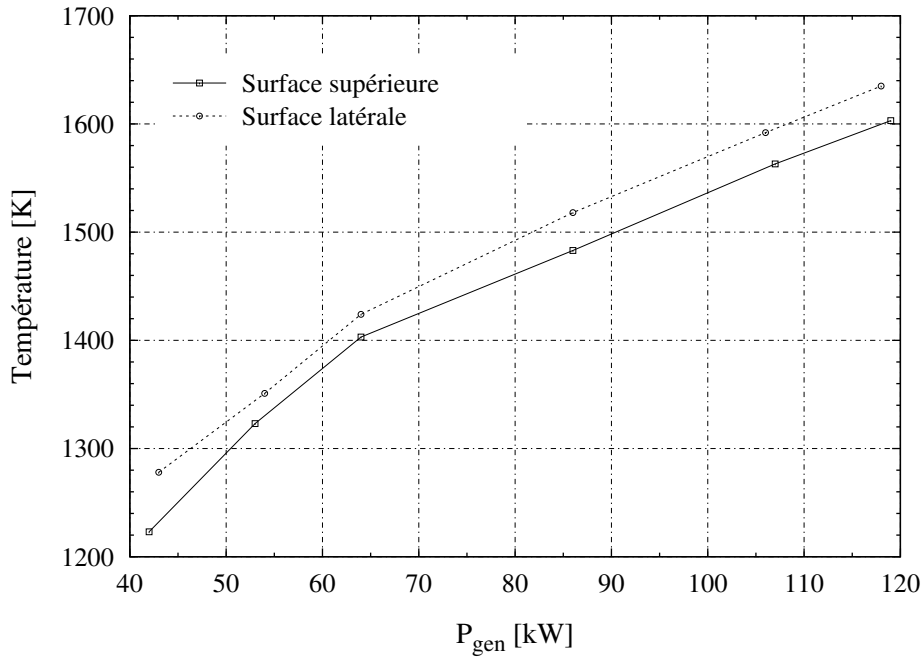


Fig. 8.2 – Profils de température de la charge en fonction de la puissance totale délivrée par le générateur.

Sur la figure 8.2 sont représentés les profils de température en fonction de la puissance fournie par le générateur. Ces profils ont été obtenus en moyennant plusieurs mesures qui ont été effectuées en deux endroits sur le bloc de graphite, points de visée 1 et 2 sur la figure 8.1, c'est-à-dire sur le dessus et sur le haut du flanc du bloc. Sans surprise, la température augmente avec la puissance injectée. Le graphe nous donne aussi une estimation de la différence de température entre la surface supérieure et le flanc de la charge : 30 K en moyenne. Compte tenu de la valeur incertaine du coefficient d'émissivité, l'incertitude sur la mesure de température est estimée à $\Delta T = 70$ K [Hernandez *et al.*, 1991] et cette différence de température entre les deux points de mesure n'est pas significative. Dès lors, il devient raisonnable de supposer que la température du bloc de graphite est à peu près homogène. Malheureusement, pour des raisons techniques (angle de visée vis-à-vis des hublots de l'enceinte), il nous a été impossible de faire des mesures de températures au centre de la surface. Toutefois, après que le régime stationnaire soit établi, l'observation visuelle, par plusieurs expérimentateurs, permet de conclure à l'homogénéité de la température de la surface supérieure du graphite.

8.1.2.3 Aspect énergétique et rendement de puissance

D'un point de vue énergétique, il est intéressant de faire le lien entre la puissance totale injectée dans notre système, constitué essentiellement par l'inducteur, le creuset et le graphite, et la puissance réelle reçue par la charge, le bloc de graphite.

Cette estimation peut se faire à l'aide d'une simple mesure d'impédance de notre système inducteur – charge, réalisée en utilisant la méthode du décrément logarithmique. En effet, la puissance injectée dans la charge peut être calculée de deux manières différentes, soit à partir de la résistance du circuit RLC équivalent, soit à partir de son impédance. La première méthode nécessite la connaissance du courant efficace i_{ind} qui circule dans l'inducteur et la seconde, du courant efficace i_{gen} qui circule dans le circuit oscillant. La puissance injectée dans le graphite P_{graph} s'écrit donc :

$$P_{graph} = R (i_{ind}^{eff})^2 = Z_{co} (i_{co}^{eff})^2, \tag{8.1}$$

où R et Z_{co} sont respectivement la résistance et l'impédance du circuit oscillant. Sur la figure (fig. 8.3), les principales variables électriques ont été représentées sur le schéma de principe du générateur qui a été utilisé.

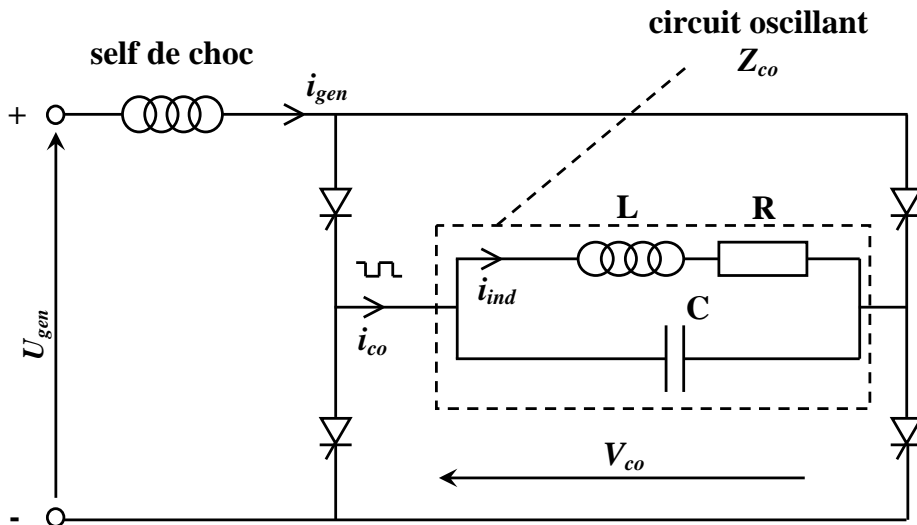


Fig. 8.3 – Schéma électrique et principaux paramètres caractérisant le générateur “ induction ”.

La haute tension et le courant continu (U_{gen}, i_{gen}) sont délivrés par l'étage de puissance du générateur avant d'être injectés dans un pont oscillant où est placé le système inducteur, creuset, charge. Le courant circulant dans le circuit oscillant (i_{co}) est alors carré d'amplitude $\pm i_{gen}$ et la tension efficace aux bornes de ce circuit (V_{co}) peut être considérée égale à U_{gen} . L'intensité circulant dans l'inducteur (i_{ind}) peut être déterminée par l'intermédiaire des caractéristiques du circuit RLC au travers le facteur de qualité Q . Les équations (8.2) résument donc le problème :

$$V_{co} \approx U_{gen}, i_{co} = \pm i_{gen}, P_{co} = V_{co} i_{co}^{eff}, \frac{i_{ind}}{i_{co}} = Q. \quad (8.2)$$

Tab. 8.1 – Caractéristiques électriques du circuit RLC équivalent de notre dispositif.

Cas	Fréquence de résonance f (Hz)	Inductance L (mH)	Résistance R (m Ω)	Facteur de qualité Q	Impédance Z_{co} (Ω)
à vide	6682	0.0057	20	11.776	2.818
en charge	6726	0.0056	22	10.661	2.535

Le tableau 8.1 résume les caractéristiques électriques du circuit RLC équivalent et le tableau 8.2 donne les valeurs numériques obtenues pour différentes puissances totales injectées (P_{co}). Les deux cas étudiés sont détaillés ci-dessous :

- cas 1 : à vide. La mesure au décrémenteur a été faite avec le creuset froid ($\Phi = 200$ mm) et les feutres graphites,
- cas 2 : en charge. La mesure est faite avec le creuset, les feutres graphites et le bloc de graphite ($\Phi = 140$ mm, $h = 70$ mm, dépassement du creuset = 10 mm) qui a été chauffé préalablement aux alentours de 1000 K afin de tenir compte de la variation de la résistivité du graphite avec la température. On se rapproche ainsi des conditions expérimentales réelles.

Tab. 8.2 – Valeurs numériques des paramètres électriques du circuit RLC équivalent à différentes puissances de travail.

U_{gen} (V)	i_{gen} (A)	P_{gen} (kW)	i_{co}^{eff} (A)	P_{co} (kW)	i_{ind} (A)	P_{graph} (kW)	η
302	141	42.6	127	38.3	1353	4.6	11.9
335	160	53.6	144	48.3	1536	5.9	12.2
363	176	63.9	158	57.5	1689	7.1	12.4
423	204	86.3	184	77.7	1958	9.5	12.3
472	224	105.7	202	95.2	2150	11.5	12.1
500	236	118.0	212	106.2	2265	12.8	12.0

Les valeurs de la résistance R et de l'impédance Z_{co} utilisées dans le calcul de P_{graph} (éq. (8.1)) sont obtenues par la différence des résistances, respectivement des impédances, entre le cas en charge et le cas à vide.

Finalement la puissance injectée dans le graphite (P_{graph}) a été calculée à partir de l'impédance du circuit (méthode la plus précise des deux citées) et la correspondance avec la puissance totale délivrée par le générateur est observable sur la figure 8.4. Le rendement de puissance est donc estimé à 12 %. Ce faible rendement, en plus de l'effet lié au creuset

8.1 Taux global de réaction et surface active du plasma

froid, signifie simplement que le couplage de notre bloc de graphite est mauvais, ce qui peut s'expliquer notamment par la différence de diamètre entre le graphite et le creuset. Bien évidemment, ce rendement ne correspond pas à celui que l'on aurait avec le batch de silicium, fort heureusement d'ailleurs.

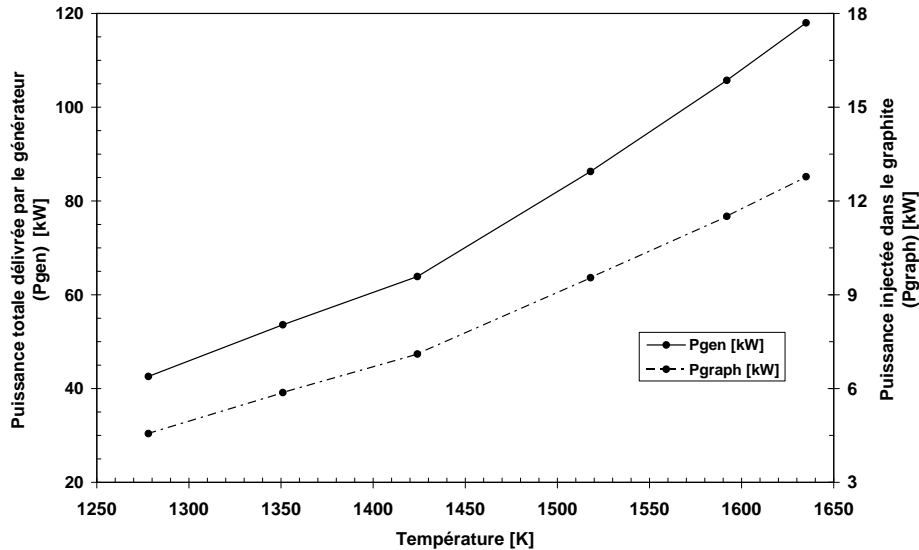


Fig. 8.4 – Correspondance entre la puissance totale délivrée par le générateur P_{gen} et la puissance réelle reçue par la charge graphite P_{graph} en fonction de la température.

8.1.3 Étude qualitative paramétrique plasma Ar-O₂/graphite

Connaissant maintenant mieux la thermique de la charge, nous pouvons entrer dans la deuxième phase de l'étude en soumettant le graphite au jet de plasma argon – oxygène. Dans un premier temps, une première expérience a été réalisée pour étudier qualitativement l'influence de trois paramètres sur le taux global de volatilisation du carbone dans diverses conditions. Les paramètres qui ont été choisis, pour des raisons qui seront explicitées dans le paragraphe 8.1.3.2, sont le débit d'oxygène, la puissance du plasma et la puissance injectée dans la charge.

L'analyse des gaz de sortie par ICP-OES permet de connaître en temps réel la composition en oxygène et en carbone. À ce stade, les données brutes obtenues, c'est-à-dire les intensités absolues d'une raie d'oxygène et d'une raie de carbone ainsi que la température, ne peuvent décrire qu'un aspect qualitatif de l'influence ou non des différents paramètres. Une deuxième expérience a donc été réalisée afin de permettre l'étalonnage des intensités de carbone et d'oxygène. Il devient alors possible d'établir un lien entre la variation des paramètres opératoires et le taux global de volatilisation de carbone.

8.1.3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental final qui a été utilisé est présenté sur par la figure 8.5. Toujours construit autour du procédé de purification, on a rajouté la pompe péristaltique entre l'enceinte et le spectromètre.

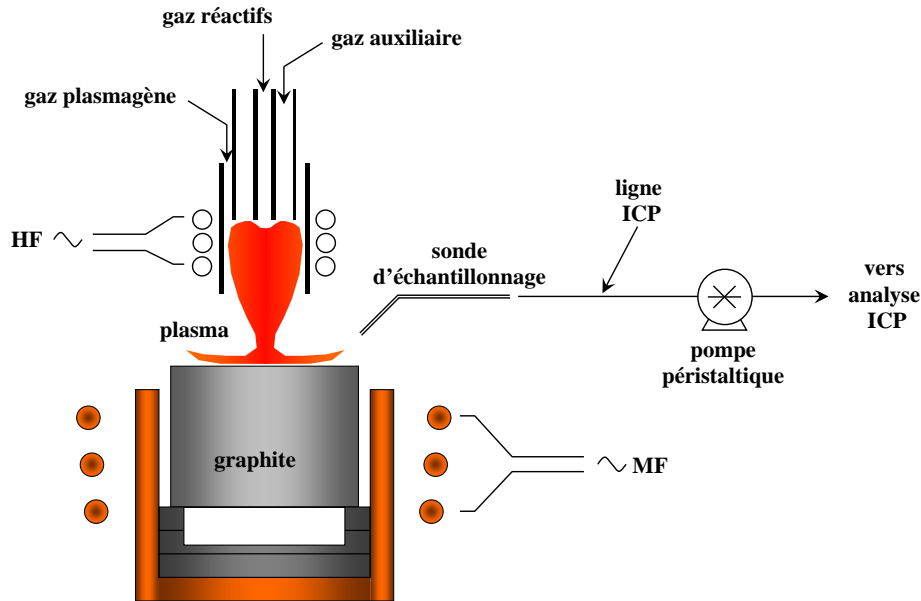


Fig. 8.5 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'attaque du graphite par un plasma argon-oxygène.

L'utilisation d'une pompe péristaltique est nécessaire. En effet, pour une raison ou une autre, il se peut que la pression à l'intérieur de l'enceinte varie légèrement. Mais pour que les résultats soient comparables, il faut qu'ils soient tous réalisés dans les mêmes conditions opératoires. Or une variation de pression dans la ligne ICP provoquera aussi une variation de débit. Une nouvelle façon d'alimenter la ligne ICP a donc été proposée : utiliser une pompe péristaltique en lieu et place de la ligne existante pour limiter au plus les effets de variation de pression. La pompe laisse aussi l'avantage de pouvoir réguler le débit à volonté et donne un levier supplémentaire quant à l'optimisation du signal ICP.

Comme nous cherchons à mesurer des raies d'oxygène, nous avons également pris soin de faire attention à ce que l'oxygène de l'air ambiant entourant la torche ICP ne perturbe pas la mesure : le tube de quartz de la torche ICP a été rallongé pour limiter la rétrodiffusion de l'air ambiant dans le plasma. Nous ne discuterons pas ici de la torche ICP et du spectromètre qui ont déjà été présentés de manière assez détaillée dans le chapitre 4. Finalement, après avoir choisi différents paramètres opératoires qui nous semblent être les plus pertinents, un plan d'expérience a été bâti autour d'un point central de fonctionnement.

8.1.3.2 Le choix des différents paramètres opératoires

De nombreuses variables auraient pu être choisies comme paramètres opératoires, compliquant plus ou moins l'expérience. Déjà, dans un esprit de simplification, tous les paramètres géométriques ont été conservés durant les expériences. Comme nous nous attachons à observer les effets de la réactivité de l'oxygène et de la température sur le taux global de volatilisation du carbone, nous avons finalement choisi de retenir que trois paramètres physiques qui nous semblent être les plus pertinents pour atteindre l'objectif de cette étude. Les trois paramètres sont le débit d'oxygène, la puissance du générateur plasma et la puissance totale injectée par induction dans la charge. Nous expliquons ici ce qui a poussé au choix de ces paramètres.

Le débit d'oxygène. La variation du débit d'oxygène dans le plasma devrait permettre, du fait d'un apport plus ou moins important d'oxygène près de la surface, la variation directe du taux de volatilisation du carbone. Il serait également possible de faire varier le lieu de l'injection de l'oxygène dans la torche. Suivant qu'il est injecté dans l'injecteur ou le tube plasmagène, le taux de volatilisation devrait être plus ou moins important et plus ou moins localisé (au centre pour une injection dans l'injecteur, partout pour une injection dans le gaz plasmagène). Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 8.1.5 lorsque nous discuterons du diamètre de la zone réactive du plasma. Finalement, pour rester conforme à la volonté de conserver une pression de travail constante dans l'enceinte plasma, le débit d'argon dans l'injecteur est ajusté en fonction du débit d'oxygène de telle sorte qu'on ait constamment $\sum(Q_{Ar} + Q_{O_2})_{inj} = Q_{inj}$, où Q_{inj} , débit total passant par l'injecteur, est gardé constant.

La puissance du générateur plasma. Ce paramètre est choisi car il est connu assez précisément contrairement à la véritable puissance injectée dans le plasma qui est une fraction de la puissance fournie par le générateur. On rappelle que notre torche est construite autour d'une cage froide et que son rendement énergétique reste mal connu.

Comme l'augmentation de la puissance injectée dans le plasma va entraîner une augmentation de son volume, ce paramètre permet d'augmenter le temps de vie des espèces réactives, il permettra donc d'obtenir plus ou moins d'espèces réactives (ions, radicaux libres, ...) près de la surface du graphite. Notons aussi que dans notre cas, la variation de la puissance injectée dans le plasma n'est pas significative pour observer un effet sur le degré d'excitation et d'ionisation du plasma. Il s'agit donc bien d'augmenter la durée de vie des espèces réactives et non leur quantité.

Ce paramètre doit par ailleurs être ajusté de manière à permettre une variation symétrique sans extinction du plasma. Remarquons également qu'une partie de la puissance injectée dans le plasma sera transportée par convection jusqu'à l'interface plasma – graphite, entraînant dès lors une surchauffe plus ou moins homogène de la surface supérieure du graphite. Ce paramètre, comme le suivant, va donc également jouer un rôle sur la cinétique de la réaction.

La puissance totale injectée par induction dans la charge. Comme nous avons pu le voir dans la partie 8.1.2, la variation de la puissance injectée dans la cible permet de chauffer le bloc de graphite par induction et lui donne une température moyenne relativement homogène. On s'attend à ce que ce paramètre influence, par le biais de la température de surface, la cinétique de réaction du carbone avec l'oxygène.

8.1.3.3 Définition du point central de fonctionnement et plan expérimental

Un point central de fonctionnement doit être choisi de manière à laisser une marge de manœuvre raisonnable pour chacun des paramètres afin d'éviter, par exemple, l'extinction du plasma. Le tableau 8.3 résume le point central de fonctionnement (point zéro) qui a été choisi, on peut trouver également les valeurs des conditions opératoires.

Tab. 8.3 – Points de fonctionnement et conditions opératoires associées.

Paramètres choisis	Puissance plasma (kW)	Débit oxygène (Nl.min ⁻¹)	Puissance induction (kW)
Point zéro : 0	7.0	0.6	90
Point haut : +1	7.5	1.0	110
Point bas : -1	6.5	0.2	70
Espacement entre niveaux	0.5	0.4	20
Débits argon torche	Q_{plasma} (Nm ³ .h ⁻¹)	Q_{aux} (Nl.min ⁻¹)	Q_{inj} (Nl.min ⁻¹)
	4.0	3.4	2.7

Le tableau 8.4 résume quant à lui le plan d'expérience qui a été appliqué. Ce plan d'expérience est basé sur une étude statistique où les variations des différents paramètres sont croisées afin d'optimiser le nombre de tests à faire pour obtenir les informations recherchées [Chaozong *et al.*, 2004]. Comme on peut le voir, un cas test supplémentaire a été rajouté (cas 10), il consiste à se placer au point central de fonctionnement et, plasma éteint, à injecter de l'oxygène. Ce point servira de référence à la comparaison de la réactivité de l'oxygène avec ou sans plasma.

Lors des expériences, les maxima des raies atomiques 436.830 O I d'oxygène et 247.857 C I de carbone ont été mesurés pour les différentes conditions choisies. La température de la surface latérale du bloc de graphite, zone où il est convenable de penser que le plasma ne perturbe pas trop la mesure, a également été relevée à l'aide du pyromètre. Cette température est bien sûr une borne inférieure de la température réelle de la surface mais elle permet tout de même de donner un ordre de grandeur de la hausse de température lié au jet de plasma.

8.1 Taux global de réaction et surface active du plasma

Tab. 8.4 – Journal du plan d'expérience.

Cas	Voltage plasma (kV)	Débit d'oxygène ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$)	Puissance induction (kW)
1	6.5	0.60	70
2	6.5	1.00	90
3	6.5	0.20	110
4	7.0	1.00	110
5	7.0	0.60	90
6	7.0	0.20	70
7	7.5	1.00	70
8	7.5	0.20	90
9	7.5	0.60	110
10	-	0.60	90

8.1.3.4 Premiers résultats qualitatifs et analyses

La figure 8.6 présente les résultats bruts des distributions des intensités de l'oxygène et du carbone en fonction du temps écoulé. On a indiqué les paliers successifs, images des différentes conditions opératoires. Sur chacun de ces paliers, les paramètres ne sont pas modifiés et les variations des profils rendent compte de l'installation de l'état stationnaire. La figure 8.7 présente par ailleurs, avec les intensités du carbone, les variations de température obtenues. Lors de l'expérience, le critère choisi pour passer d'un palier à un autre a été la température. Nous avons en effet supposé que la constante de temps liée à l'inertie thermique du bloc de graphite est plus grande que celle liée à la cinétique de la réaction carbone – oxygène. À la vue des résultats, il semble que cette constante de temps soit plus faible que celle liée à l'homogénéisation des gaz après chaque changement d'état des paramètres. Il faut dire que le volume de l'enceinte est assez important (de l'ordre de 0.3 m^3). Les résultats sont cependant exploitables mais si cette expérience devait être refaite, le critère à choisir pour le basculement entre les différents cas serait à redéfinir en fonction du temps de stabilisation de la composition des gaz dans l'enceinte.

En observant les intensités d'oxygène représentées sur la figure 8.6, on peut voir que le taux d'oxygène dans les gaz de sortie ne varie que de 5 à 12 % entre les cas où la même quantité d'oxygène est injectée.

On s'attend en fait à ce que la quantité d'oxygène mesurée par l'ICP corresponde à la quantité d'oxygène injectée, indépendamment de sa forme chimique (O_2 , CO ou CO_2). Cette remarque est vraie tant que l'oxygène et le carbone restent assez dilués dans le plasma d'argon de l'ICP de manière à ce que le mélange ne modifie pas trop les propriétés du plasma.

Cette variation peut aussi provenir de trois éléments indépendants les uns des autres : de la qualité du réglage des débits d'argon et d'oxygène, de la variation de température du

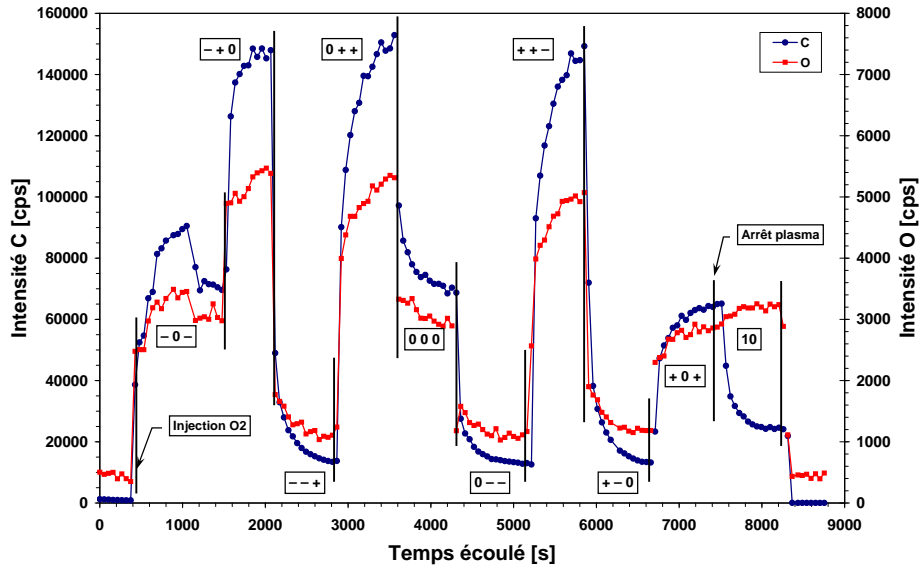


Fig. 8.6 – Résultats bruts des mesures de carbone et d’oxygène en fonction des conditions opératoires.

mélange gazeux injecté dans la torche d’analyse ou de son débit, ou d’un prélèvement de débit gazeux qui ne serait pas représentatif des produits gazeux de la réaction. Nous ne nous étendrons pas sur le premier élément : soit l’opérateur est en cause soit le débitmètre doit être étalonné de nouveau. Le deuxième élément pose des questions sur le fonctionnement de la pompe péristaltique : bien que le gaz arrive à la pompe à température ambiante (la ligne ICP qui relie l’enceinte à la torche d’analyse fait plusieurs mètres de long) le débit peut varier à cause de l’élasticité des tubes qui change au cours du fonctionnement, même si le régime de rotation de la pompe est parfaitement constant. Mebarki [1999] a, dans ses travaux, étudié ce phénomène que l’on a aussi observé au cours de l’expérience de calibration qui sera décrite dans le paragraphe 8.1.4. Le troisième élément intervient aussi sans doute, car notre enceinte fait 0.3 m³ et n’est pas balayée de manière homogène par le flux gazeux, il peut donc y avoir une accumulation des espèces gazeuses pendant quelques minutes. Nous n’avons apporté ici aucune correction des données de quel type que ce soit.

À partir de ces deux figures, et malgré les perturbations de 5 à 12 % mentionnées ci-dessus, on peut tirer plusieurs éléments de grande importance qui permettent de mieux comprendre les effets des paramètres sur la cinétique. Dans un premier temps, il est possible d’observer que la température de la cible est une fonction strictement croissante de la puissance totale injectée dans le plasma et dans la charge. Les différents cas étudiés se classent d’ailleurs d’eux-mêmes au fur et à mesure que la somme de ces deux paramètres augmente. Attention toutefois de ne pas réduire l’effet des deux puissances sur la température de la cible à un seul paramètre. En fait, l’effet des puissances n’est pas si simple et on pourrait dans un premier temps dire que :

$$T_{cible} = aP_{plasma} + bP_{induite}, \tag{8.3}$$

8.1 Taux global de réaction et surface active du plasma

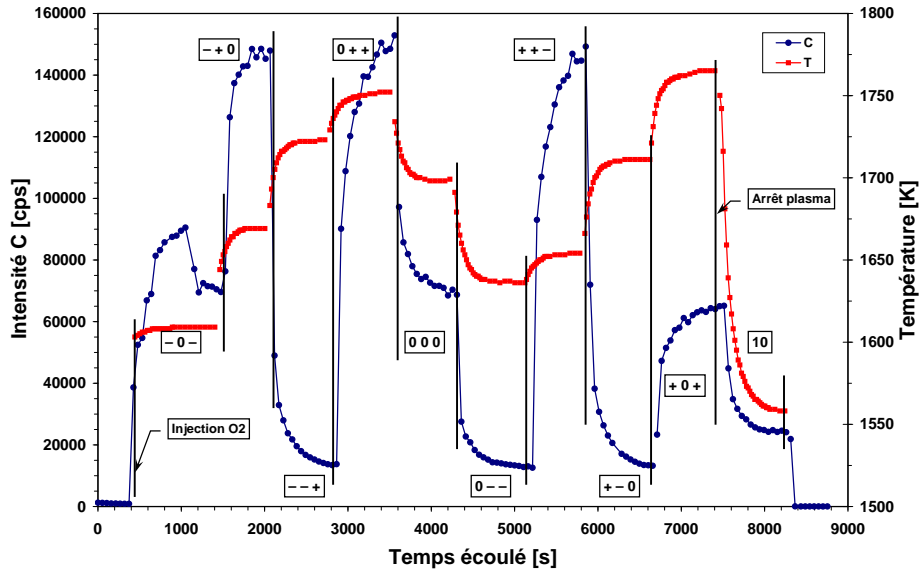


Fig. 8.7 – Résultats bruts des mesures de carbone et de température en fonction des conditions opératoires.

où a et b seraient des fonctions vraisemblablement non constantes qui dépendraient de certaines caractéristiques géométriques (diamètre du bloc de graphite, distance torche-graphite, ...) mais aussi des caractéristiques physiques (vitesse des gaz, rayonnement, ...). Si nous voulons étudier plus précisément cet effet des puissances, il faudrait refaire une série d'expérience, en faisant déjà varier un paramètre de puissance à la fois. Ce résultat était attendu et nous allons maintenant présenter et discuter de l'importance, ou non, des autres paramètres choisis.

De l'importance du débit d'oxygène. Au regard des intensités de carbone, la figure 8.6 permet d'observer que plusieurs cas tests sont similaires entre eux. Il est en effet possible de regrouper les cas suivants :

- [cas 2 – cas 4 – cas 7] où l'intensité de carbone atteint les valeurs maximales observées,
- [cas 1 – cas 5 – cas 9] où l'intensité de carbone atteint des valeurs moyennes,
- et [cas 3 – cas 6 – cas 8] où l'intensité de carbone atteint les valeurs minimales observées.

En se référant au journal de test (tab. 8.4), on peut observer que ces trois catégories correspondent aux trois niveaux du débit d'oxygène injecté. Ainsi, plus il y a d'oxygène injecté, plus on retrouve de carbone dans nos gaz de sortie. Ce résultat est bien sûr logique et était attendu, il signifie également que la cinétique de la réaction carbone – oxygène est très rapide. Dans le cas contraire, on obtiendrait une saturation du carbone volatilisé. Ceci est donc notre premier résultat et il est évident en regardant les variations du carbone que ce paramètre est le plus important. Nous allons maintenant discuter de l'importance des autres paramètres et pour neutraliser l'effet de l'oxygène, les résultats seront comparés à

débit d'oxygène constant.

De la non importance des puissances. Comme nous l'avons expliqué précédemment, le paramètre "puissance plasma" est directement lié au temps de vie des espèces réactives et il devrait permettre la mise en évidence des avantages du plasma sur la cinétique de la réaction. De même, le paramètre "puissance induction" devrait accélérer ou ralentir la cinétique de la réaction au travers de la variation de la température.

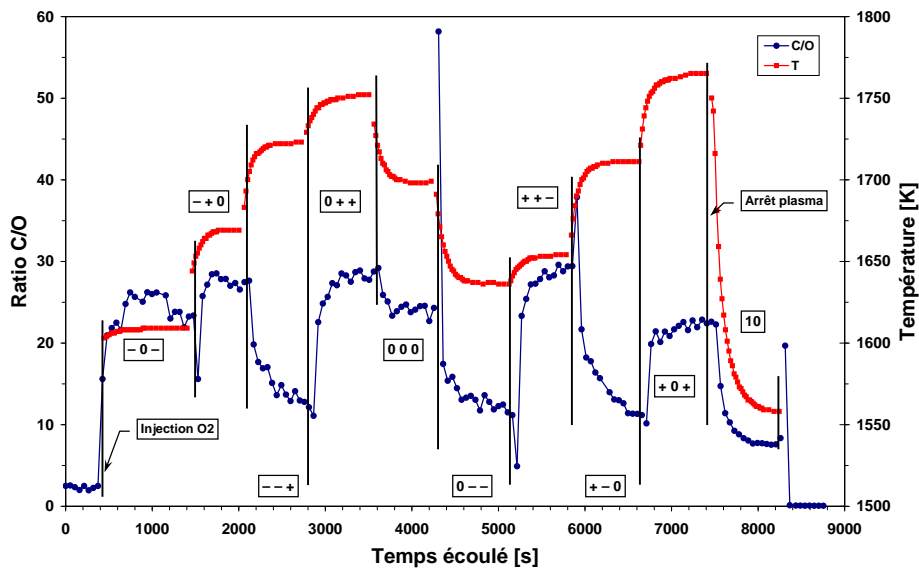


Fig. 8.8 – Évolution du ratio C/O en fonction des différents cas test. Mise en évidence du fait que ce ratio n'est pas seulement fonction de la température.

Compte tenu des remarques faites sur les fluctuations du débit de la pompe, nous avons préféré travailler sur les rapports d'intensités du carbone et de l'oxygène pour comparer les différents résultats. La figure 8.8 présente la distribution de ce ratio pour les différentes conditions opératoires, les températures ont également été reportées. À débit d'oxygène fixé, l'augmentation de ce rapport signifie que plus de carbone réagit avec l'oxygène et donc que le taux de volatilisation du carbone est plus important.

L'étude de l'influence des différents paramètres sur le taux de volatilisation de carbone a été réalisée en appliquant une méthode statistique orthogonale de type $L_9(3^4)$ basée sur les 9 expériences du plan expérimental. La théorie utilisée est succinctement développée dans l'article de Chaozong *et al.* [2004] et seul le résultat nous intéresse ici. À partir des valeurs des paramètres d'entrée, nous appliquons le modèle statistique pour exprimer les résultats des tests en fonction des binômes de ces paramètres d'entrée. Les paramètres d'entrée sont la puissance plasma, le débit d'oxygène et la puissance d'induction, respectivement représentées par les variables Z_1 , Z_2 et Z_3 . Les résultats des expériences qui ont été considérés sont la quantité d'oxygène atomique et la quantité de carbone atomique mesurées par l'ICP, respectivement notées [O] et [C]. Le modèle statistique permet d'obtenir les relations suivantes :

$$[O] = -209Z_1 + 15Z_1^2 + 4583Z_2 + 208Z_2^2 + 17Z_3 - 2Z_3^2 - 4026, \quad (8.4)$$

$$[C] = -4050Z_1 + 324Z_1^2 + 126917Z_2 + 14083Z_2^2 - 1685Z_3 + 167Z_3^2 + 617173, \quad (8.5)$$

où les termes d'ordre deux représentent en fait les effets de non linéarité de la variable considérée. L'équation (8.4) permet de vérifier que les résultats du modèle statistique sont cohérents avec la physique. Cette équation montre en effet que la quantité d'oxygène atomique mesurée est directement liée au débit d'oxygène (de manière quasiment proportionnelle), que cette quantité ne dépend pas de la puissance injectée dans le plasma ni de la puissance induite dans la charge. La quantité de carbone atomique mesurée dépend, quant à elle, énormément du débit d'oxygène imposé et l'effet de non linéarité est cette fois beaucoup plus marqué. Il est aussi possible d'observer que l'effet du paramètre puissance plasma est plus important que celui du paramètre puissance induction.

Finalement, l'étude statistique nous permet de faire les remarques suivantes :

- le paramètre principal qui influence le taux de volatilisation du carbone est le débit d'oxygène, et après variation de ce débit d'injection, une réponse non linéaire sera obtenue,
- le paramètre puissance plasma a un effet, certes de moindre importance, mais il existe, sur le taux de volatilisation du carbone. Nous expliquons cela par le fait qu'en augmentant cette puissance, nous augmentons le volume du plasma et donc la durée de vie des espèces atomiques. Ce paramètre est secondaire, gardons aussi à l'esprit que la variation que nous avons imposée à ce paramètre n'est probablement pas assez suffisante pour que l'effet soit significatif,
- il semble par ailleurs, que dans nos conditions expérimentales, le paramètre puissance induction n'a aucune influence sur le taux de volatilisation de carbone. Cette remarque implique donc que la température de la surface du bloc de graphite n'a aucun effet sur la cinétique d'oxydation du carbone.

Ce dernier résultat est certes surprenant. Nous avons représenté sur la figure 8.9 l'évolution du ratio C/O et de l'intensité d'oxygène atomique en fonction du débit d'oxygène injecté dans la torche. Nous n'avons pas affiché sur cette figure la correspondance entre cas tests et puissances, les valeurs apparaissant de manière totalement désordonnées.

En fait, les variations du ratio C/O, qui s'étalent entre 2 % et 10 %, restent inférieures à l'incertitude liée à l'oxygène (entre 5 % et 12 %). Il est donc plutôt logique de considérer ces variations comme de la dispersion ou au mieux, grâce aux résultats de notre plan expérimental, à l'effet du paramètre puissance plasma. Quoiqu'il en soit, il est impossible ici de conclure sur l'effet de la puissance induite dans la charge. Ce résultat, totalement inattendu, est lourd de conséquences. S'il venait à être confirmé, il signifierait que le taux de volatilisation de carbone est, dans ces conditions expérimentales, totalement indépendant de la puissance et donc de la température de surface. Nous avons bien sûr cherché à confirmer ou démentir cette hypothèse mais avant de débattre de tout cela, nous voulons apporter une précision quant à la réactivité de l'oxygène atomique.

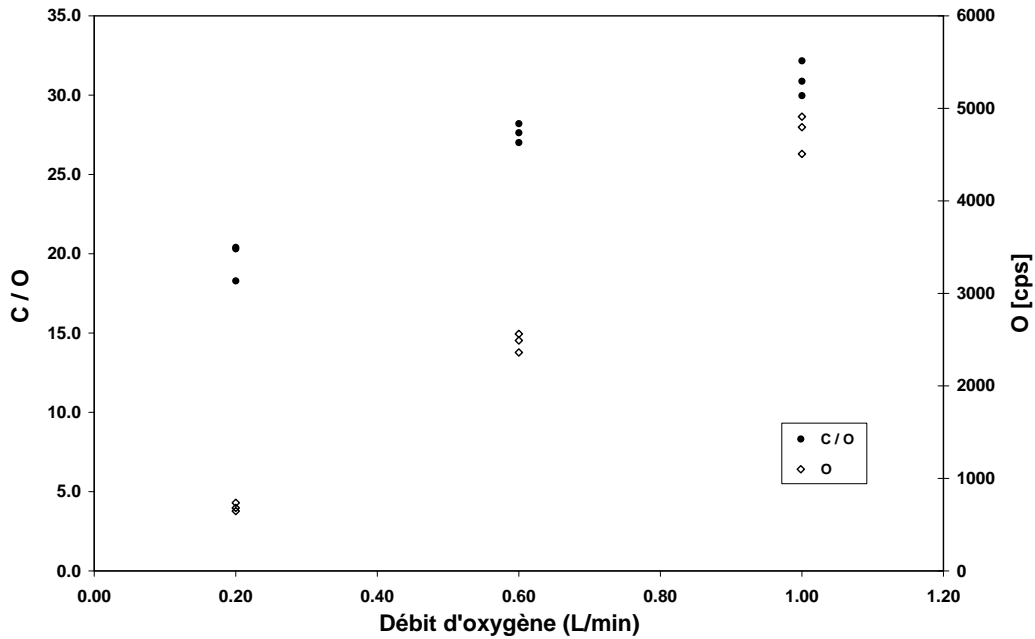


Fig. 8.9 – Évolution du ratio C/O et de l'intensité d'oxygène atomique mesurée en fonction du débit d'injection d'oxygène moléculaire.

De la grande réactivité du plasma. Nous avons cherché à justifier le choix d'utiliser une torche à plasma en montrant que l'oxygène atomique excité par le plasma permet d'obtenir de meilleurs résultats, vis-à-vis du taux de volatilisation de carbone, par rapport à ceux qu'on obtiendrait par un simple jet d'oxygène moléculaire. Le cas test 10 (tab. 8.4) où le chauffage par induction de la charge graphite a toujours lieu et où le plasma est cette fois éteint, permet de mettre en évidence l'effet des espèces excitées. La figure 8.10 présente ce résultat où les intensités moyennes de carbone, calculées en moyennant les cas à débit d'oxygène fixe, ont été représentées en fonction du débit d'oxygène.

Il est donc évident que la vitesse d'attaque du graphite est beaucoup plus importante si la cible est soumise à un jet d'oxygène atomique. D'autres études concernant la plus haute réactivité de l'oxygène atomique par rapport à l'oxygène moléculaire ont déjà été faites par certains groupes de recherche. Citons par exemple le travail de Cuesta *et al.* [2001] qui ont étudiés la réactivité du carbone dans un plasma froid d'oxygène et qui l'ont comparée à la réactivité du carbone dans l'oxygène moléculaire. Lors de cette recherche les auteurs ont étudié l'effet que pouvait avoir l'oxygène atomique sur 46 types de carbone différents. Il ressort de cette étude que la réactivité dans le plasma dépend plus de la surface exposée que de paramètres structuraux ou de facteurs chimiques. Le mécanisme mis en jeu dans un ou l'autre cas est différent.

Pour revenir au procédé de purification, il est tout à fait légitime de penser que la grande réactivité du plasma par rapport au dioxygène, que nous avons observée avec le graphite, existe toujours avec le bore dissout dans le silicium. En fait, nous pensons que cet

8.1 Taux global de réaction et surface active du plasma

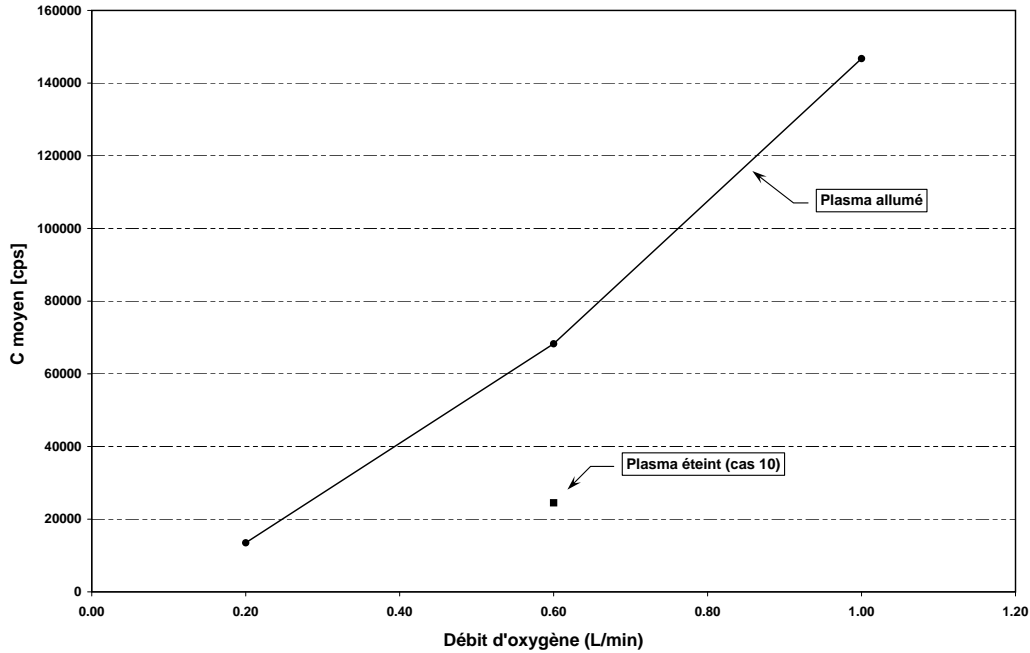


Fig. 8.10 – Mise en évidence de la plus grande réactivité de l'oxygène atomique par rapport à l'oxygène moléculaire.

effet, déjà très important avec le graphite où la réaction d'oxydation est instantanée, prendra encore plus d'importance pour une réaction plus lente comme la réaction d'oxydation du bore. Cette remarque est aussi appuyée par le fait que des tests de purification de silicium ont été réalisés en faisant buller de la vapeur d'eau à travers le silicium liquide. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet PHOTOSIL par Caratini² et la plus haute réactivité du plasma a bien été mise en évidence. Citons également le travail de thèse de Kurtcuoglu [2002] qui a essayé de purifier du silicium métallurgique en utilisant un four solaire. Bien que son procédé soit très intéressant d'un point de vue énergétique, l'auteur n'a pas pu justifier de la faisabilité de ce projet. Selon nous, ces procédés (four solaire ou bullage) sont pénalisés par la forme moléculaire des gaz réactifs (dioxygène ou vapeur d'eau), par rapport aux radicaux ou espèces excitées fournis par le plasma.

8.1.3.5 Quelques mots sur la complexité de l'oxydation du graphite

À la vue de nos résultats intrigants et de leur indépendance vis-à-vis de la température, une recherche bibliographique plus poussée a été menée et nous résumons ici les points essentiels à la compréhension de certains phénomènes mis en jeu en ce qui concerne l'oxydation du carbone.

De par ses propriétés (haute température de sublimation, grande émissivité, haute résistance spécifique), le graphite est un matériau qui est souvent utilisé dans les environnements

² PEM Invensil, communication privée.

à haute température et dans des conditions extrêmes comme par exemple dans les chambres de combustion, les véhicules spatiaux ou encore les turbines. Un tel matériau doit résister à l'oxydation, même s'il est soumis à un écoulement. L'oxydation du graphite, et d'une manière générale du carbone solide, a donc été très étudiée dans les années 1970-1980 sous diverses conditions, à basse ou haute température, dans un gaz réactif en stagnation ou en écoulement, dans l'air (O_2 moléculaire) ou sous un plasma (O atomique). Toutefois, il existe encore aujourd'hui de nombreux désaccords sur les résultats obtenus, comme par exemple sur l'ordre de la réaction vis-à-vis de l'oxygène et sur les étapes de la réaction. En fait, il est généralement convenu qu'il existe trois mécanismes de base d'attaque du carbone solide, l'oxydation, l'écaillage et la sublimation, qui interviennent dans trois régimes successifs de température. Haviland et Medford [1965] explique bien ces trois régimes et nous reprenons ici leurs explications.

Régime d'oxydation. C'est le premier régime d'attaque du carbone solide, il peut être subdivisé en trois sous régimes qui sont :

- *le régime contrôlé par la réaction.* Ici, le taux d'oxydation est contrôlé par des processus cinétiques de surface, comme l'adsorption des réactants à la surface, les réactions chimiques à la surface et la désorption des produits de la surface. Les taux de réactions sont tels que la concentration d'oxygène près de la surface reste essentiellement la même que celle dans l'air ambiant. Ce régime a été étudié intensivement, à la fois expérimentalement et théoriquement,
- *le régime de transition.* Ici, le taux de réaction est suffisamment important pour réduire la concentration d'oxygène près de la surface, qui est continuellement réalimentée par l'oxygène qui diffuse au travers de la couche limite. Ce régime n'est pas facile à étudier et il n'y a que quelques études théoriques et expérimentales qui ont été faites,
- *le régime de diffusion.* Ici, la cinétique de la réaction n'est pas limitante : on peut considérer que la réaction est instantanée et que la concentration d'oxygène près de la surface tend vers zéro. Le taux d'oxydation est contrôlé par le taux de diffusion de l'oxygène au travers la couche limite. Ce régime a été très étudié théoriquement.

Concernant ce dernier régime, de nombreux désaccords existent encore entre les différents groupes de recherche, notamment en ce qui concerne l'ordre de la réaction qui varie entre 0, 0.5, 0.75 et 1. Ce sujet est toujours d'actualité [Bews *et al.*, 2001].

Régime d'écaillage (spalling regime). Haviland *et al.* ont défini ce régime comme étant un mécanisme inexpliqué par lequel le matériau est volatilisé en excès par rapport à ce que prédit la théorie d'oxydation. Cette perte de masse particulière se produit dans tous les cas, elle augmente avec la température et devient significative à des températures supérieures à 3500 K. Ce phénomène pourrait être dû à un ou plusieurs mécanismes, comme l'érosion par cisaillement aérodynamique, par les contraintes thermiques ou par l'attaque de l'azote atomique si le gaz corrosif est de l'air.

8.1 Taux global de réaction et surface active du plasma

Régime de sublimation. Le mécanisme de sublimation est dans l'ensemble assez bien connu. Le graphite se sublime vers 3500 K et dans ce régime, le taux de volatilisation varie très fortement avec la température.

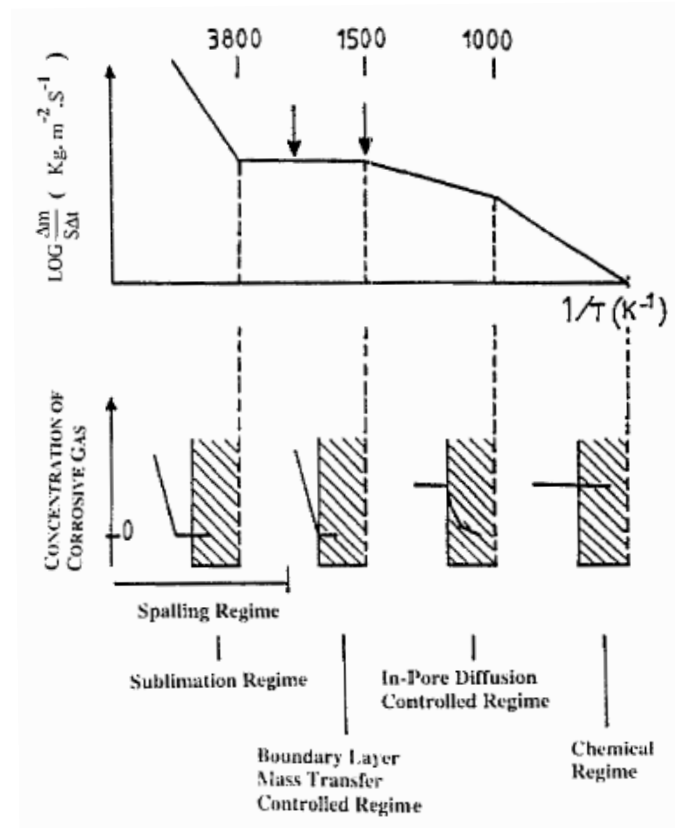


Fig. 8.11 – Schéma général de dégradation du graphite en présence d'un gaz corrosif [Bews et al., 2001].

Finalement, le schéma général de dégradation du carbone en présence d'un gaz corrosif est résumé par la figure 8.11. À faible température ($T < 1500$ K), le taux de réaction de l'oxygène avec le carbone est faible et c'est l'étape limitante au processus de corrosion. Sous cette température, on retrouve le régime contrôlé par la réaction (jusqu'à 1000 K environ) et ensuite le régime de transition. À de plus hautes températures, entre 1500 K et 3800 K, le taux de réaction est entièrement contrôlé par la diffusion de l'oxygène au travers la couche limite, nous sommes dans le régime de diffusion. Le taux d'oxydation est alors indépendant de la température du carbone et l'oxydation est observée uniquement sur l'interface. Enfin, au delà de 3800 K vient le régime de sublimation et le phénomène d'écaillage qui a commencé à apparaître dans le régime de diffusion devient de plus en plus important au fur et à mesure que la température augmente.

8.1.3.6 Conclusion sur l'étude paramétrique

En considérant les remarques faites précédemment et la plage de température de notre étude [1600 K – 1800 K], il semblerait que nous soyons dans le régime où le taux de volatilisation du carbone est contrôlé par la diffusion de l'oxygène au travers la couche limite. Dans ce régime, la cinétique de la réaction d'oxydation du carbone entre le plasma et le graphite est instantanée devant la cinétique de diffusion. Le taux de volatilisation de carbone est alors indépendant de la température de la surface du graphite et donc de la puissance, qu'elle soit injectée dans le graphite par induction ou transportée par le plasma. Bien que thermiquement inactif, l'étude statistique nous a laissé entrevoir l'effet de la puissance injectée dans le plasma par le biais de l'augmentation de la durée de vie des espèces réactives. Malheureusement, l'effet n'est pas très visible dans nos mesures, probablement parce que la variation qui a été appliquée à ce paramètre reste trop faible. Ce taux dépend donc essentiellement de la quantité d'oxygène qui arrive à la surface du graphite, cette quantité est bien sûr une fonction du débit d'oxygène. Lors de cette étude paramétrique nous avons aussi pu montrer l'effet bénéfique qu'apporte le plasma sur l'accélération de la cinétique d'oxydation du carbone vis-à-vis d'un simple jet d'oxygène moléculaire.

Les résultats expérimentaux obtenus sont donc en total accord avec la littérature en ce qui concerne l'oxydation du carbone, et le plan expérimental qui avait été établi pour valider le modèle numérique d'un point de vue cinétique (en comparant les taux d'attaque à la présence d'espèces réactives) se trouve donc affaibli puisque la concentration en radicaux ne semble pas avoir d'effet direct sur les taux d'attaque. Toutefois, nous avons pu montrer l'influence du débit d'oxygène, que nous avons cherché à quantifier grâce à un étalonnage du système ICP, visant à calibrer les quantités d'oxydes de carbone produites.

8.1.4 Expérience de calibration

Avec cette expérience, nous cherchons maintenant à relier les intensités des raies de carbone à un taux global de volatilisation de carbone. Pour réaliser cette calibration, l'expérience qui a été choisie est basée sur un bilan massique d'un bloc de graphite avant et après attaque par le plasma. La mesure de la perte de masse permet de reconstituer un taux global de volatilisation de carbone. Le dispositif expérimental utilisé est donc le même que celui qui a été présenté dans le paragraphe 8.1.2.1. Le protocole expérimental est très simple : on se place au point central de fonctionnement (cas 5 du tableau 8.4) et le bloc de graphite est laissé un certain temps (environ 60 mm) sous le plasma argon-oxygène.

Lors de l'expérience, on mesure également par ICP-OES les intensités de carbone et d'oxygène qui sont représentées sur la figure (fig. 8.12). Le résultat présenté ici a été corrigé pour tenir compte d'un effet que nous avons déjà discuté dans le paragraphe 8.1.3.4 concernant le changement d'élasticité des tubes de la pompe péristaltique. La correction apportée est une simple correction linéaire (correction de pente) basée sur les valeurs initiales des points de mesure de l'oxygène.

Le bloc de graphite a été pesé avant et après l'attaque par l'oxygène et 28.445 g de carbone ont été volatilisés, ce qui dans notre cas, correspond à un taux de volatilisation de

8.1 Taux global de réaction et surface active du plasma

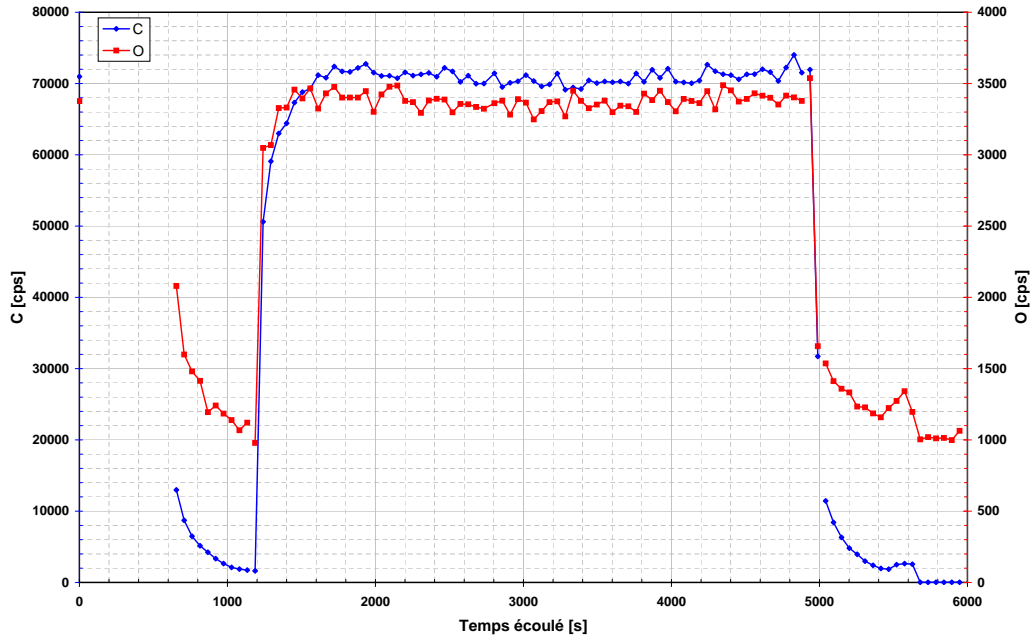


Fig. 8.12 – *Étalonnage par bilan massique. Intensités d'oxygène et de carbone au point central de fonctionnement.*

carbone de $0.493 \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Nous n'avons malheureusement pas réussi à comparer précisément cette valeur à des résultats expérimentaux tirés de la littérature, seul l'ordre de grandeur de ce taux a pu être vérifié.

Par exemple, Haviland et Medford [1965] ont réalisé des tests d'attaque sur des blocs cylindriques et sur des plaques de graphite, sous un plasma d'arc, à partir d'un mélange gazeux azote-oxygène. En se plaçant dans notre plage de température (1600 K – 1800 K), il est possible de voir que nos résultats sont en accord avec les leurs puisqu'ils ont obtenu un taux de volatilisation de carbone de l'ordre $0.59 \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à 5 % d'oxygène (ce qui est le cas le plus proche de nos conditions expérimentales).

À partir de là, et en faisant l'hypothèse (classique dans les systèmes d'analyse ICP) que le taux de volatilisation de carbone dans les gaz de sortie est une fonction linéaire de l'intensité de la raie de carbone, nous pouvons donner le taux de volatilisation du carbone en fonction du débit d'oxygène (fig. 8.13). En effet, le débit total de gaz est constant, de sorte que le taux dans les gaz injectés dans l'ICP est bien représentatif de la quantité de carbone produite sous forme gazeuse.

Pour continuer l'exploitation de cette calibration, nous avons calculer le rapport entre le nombre de moles d'oxygène atomique fourni et le nombre de moles de carbone atomique volatilisé, on obtient :

$$1 \leq n_O/n_C = 1.4 \leq 2. \quad (8.6)$$

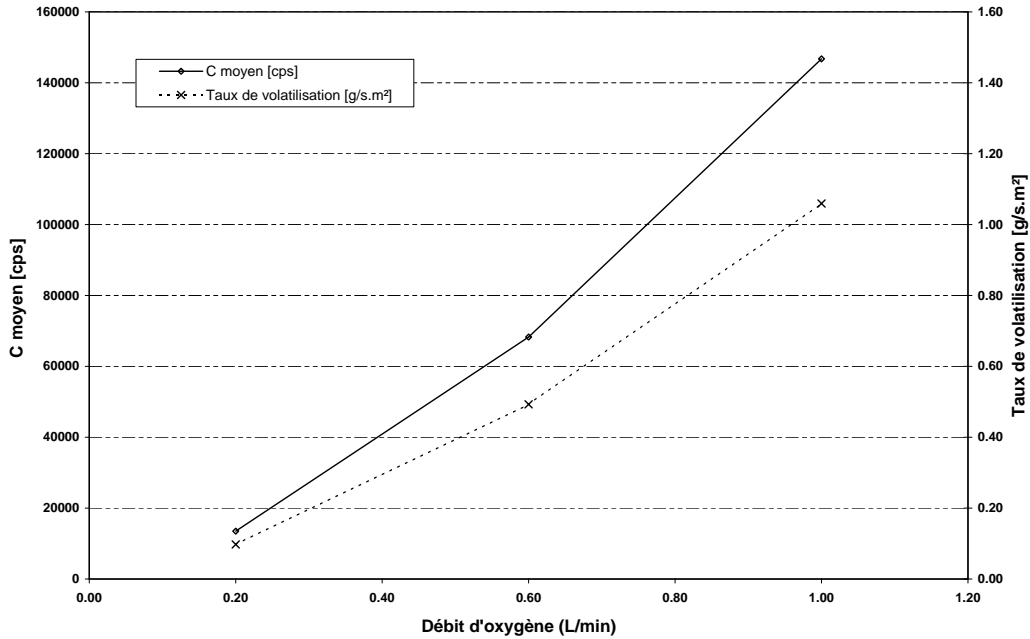
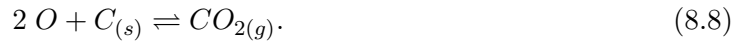


Fig. 8.13 – Taux de volatilisation de carbone et intensités moyennes de carbone en fonction du débit d'oxygène dans l'injecteur.

Si ce rapport avait été égal à l'unité alors le carbone s'oxyde par la réaction



en revanche, s'il avait été égal à deux, alors la réaction privilégiée aurait plutôt été



En fait des considérations thermodynamiques laissent entrevoir que la réaction (8.7) est la réaction la plus probable. Il est ici impossible de savoir si la réaction d'oxydation est totale ou non mais 70 % de l'oxygène introduit dans le système a été consommé à l'interface plasma – graphite. Deux hypothèses sont envisageables :

- soit la totalité de l'oxygène introduit ne parvient pas à l'interface du fait du transport convectif et diffusif et dans ce cas une partie de l'oxygène n'est pas utilisé,
- soit seule une partie de la surface de graphite exposée au flux d'oxygène permet l'oxydation du carbone. On introduit alors ici la notion de surface réactive dont on discutera plus en détails dans le paragraphe suivant.

En fait, il est certain que l'on retrouve ces deux phénomènes mais nous n'avons pas la possibilité d'estimer leur importance respective.

Enfin, nous avons cherché à quantifier nos résultats en essayant de relier les intensités

8.1 Taux global de réaction et surface active du plasma

de carbone et d'oxygène mesurées aux fractions massiques de carbone dépendamment du mélange injecté. À partir du même dispositif expérimental que précédemment et en utilisant un mélange $CO_2 - O_2$ à différentes compositions, nous sommes parvenus à établir une courbe d'étalonnage. La présence de carbone dans les gaz de sortie ne provient donc plus de l'oxydation du graphite mais du gaz carbonique injecté dans le dispositif. Durant la variation de composition du mélange $CO_2 - O_2$ nous avons imposé que le nombre de moles d'oxygène injecté soit constant.

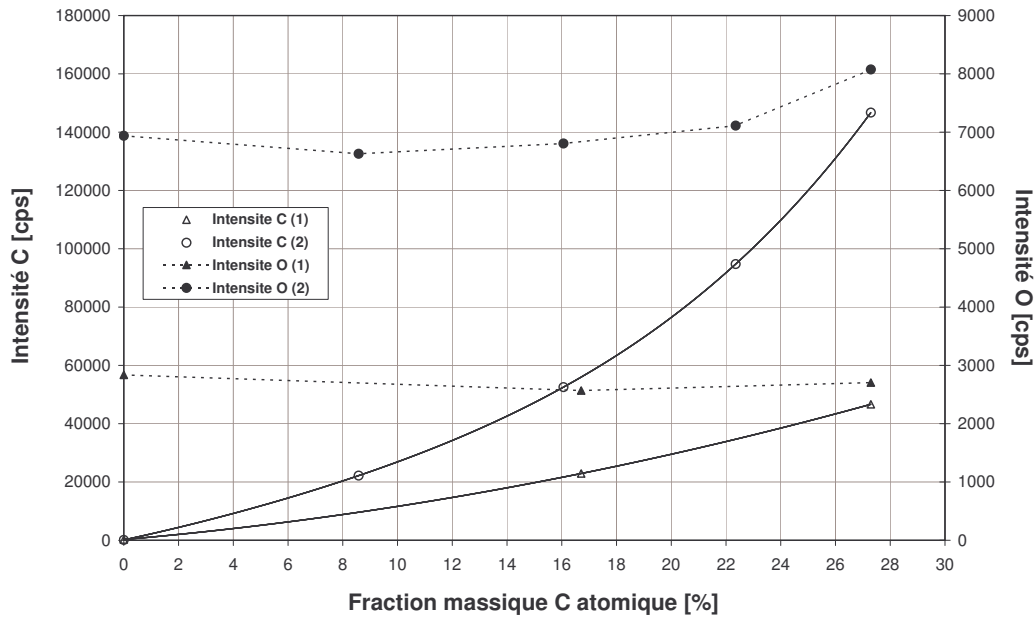


Fig. 8.14 – Courbe d'étalonnage. Évolution des intensités de carbone et d'oxygène atomiques en fonction de la fraction massique de carbone dans le mélange. (1) $Q_{O_2} = 0.57$ l/min. (2) $Q_{O_2} = 1.00$ l/min.

Les courbes d'étalonnage obtenues sont données par la figure 8.14 où le cas noté (1) correspond à un débit total constant d'oxygène de 0.57 l/min. Le cas (2) correspond à un débit total constant d'oxygène de 1 l/min. Les intensités d'oxygène et de carbone atomiques ont été mesurées et représentées en fonction de la fraction massique de carbone du mélange. On observe une relation quasiment linéaire dans le cas (1) où oxygène et carbone injectés dans la torche d'analyse ICP reste assez dilués de manière à ne pas modifier les propriétés du plasma. En revanche, le cas (2) laisse entrevoir des effets de non linéarité.

Malheureusement, nous avons des difficultés à faire le lien entre cette expérience et l'expérience avec le graphite. En raison des limites imposées à la composition moléculaire par les gaz utilisés pour l'étalonnage, il n'est pas possible de couvrir complètement la gamme des compositions utilisées au cours de l'expérience. Aussi, faute de temps, nous n'avons pas pu aller plus loin dans cette voie, il faudrait pour cela compléter la série d'étalonnage et choisir une plage de fonctionnement de la torche d'analyse, par l'intermédiaire des débits d'argon et de la puissance, où la composition du mélange influe le moins possible sur les propriétés du

plasma. Ainsi les courbes d'étalonnage créées à partir de carbone ou oxygène, qu'ils soient sous la forme O_2 , CO_2 ou CO , seront utilisables.

8.1.5 Géométrie d'injection de l'oxygène dans le plasma et surface active

Sur le bloc de graphite ayant servi à notre calibration, on remarque que l'attaque n'est pas uniforme, le graphite étant creusé plus profondément dans une zone centrale, que nous appellerons "surface réactive du plasma". D'un point de vue procédé, il est intéressant de chercher à augmenter au maximum cette surface réactive du plasma ce qui devrait entraîner, dans les mêmes conditions de puissances et de débits, la diminution du temps nécessaire à la purification de notre batch de silicium.

8.1.5.1 Principes de l'étude de la surface réactive du plasma

Lors de l'application de notre plan expérimental, le premier objectif n'étant pas d'étudier la zone de réactivité du plasma, nous avons choisi d'injecter l'oxygène uniquement par la canne d'injection, au centre du plasma. Afin de compléter ce début d'étude, J. Degoulange et J. Kraiem³ ont réalisés d'autres tests en faisant varier la zone où l'oxygène est injecté dans le plasma.

Ces tests ressemblent en partie à l'expérience que nous avons réalisée et on renvoie le lecteur aux paragraphes précédents pour toutes questions concernant le dispositif expérimental utilisé. Sans parler de la géométrie d'injection de l'oxygène, ces tests diffèrent de ce que l'on a pu faire, notamment de par la qualité du graphite utilisé, des dimensions du bloc mais aussi par le fait que la distance entre la surface supérieure du bloc de graphite et la sortie de torche est plus grande que dans nos conditions expérimentales. Le tableau 8.5 résume les caractéristiques physiques et géométriques des deux types de graphite utilisés.

Durant ces expériences, l'oxygène a été introduit dans le plasma soit par la canne d'injection centrale soit directement dans le gaz plasmagène, et ce, pour différentes conditions géométriques et de débit d'oxygène. Les caractéristiques de ces expériences, dont notre expérience de calibration (cas 1) sont résumées dans le tableau 8.6.

8.1.5.2 Profils d'attaque et discussion

Après avoir été exposé au jet de plasma pendant une heure, les disques de graphite ont été pesés. Pour chacun des tests réalisés, le profil d'attaque a été relevé sur plusieurs diamètres du bloc à l'aide d'un comparateur. Dans chacun des cas test, le profil présenté est un profil moyen obtenu à partir des six profils, espacés de 30° . Une correction de planéité a également été apportée. La figure 8.15 présente ces profils d'attaque pour les quatre cas test.

Avant de rentrer dans la discussion de ces résultats, nous voulons rappeler que les études menées ici ont toutes lieu dans la même gamme de température, entre 1500 K et 2000 K grossièrement. De manière plus précise, les différences qui existent entre les deux

³ Respectivement doctorant et ingénieur d'étude à EPM.

8.1 Taux global de réaction et surface active du plasma

Tab. 8.5 – Différences des caractéristiques physiques et géométriques des deux types de graphite utilisés.

Type 1	Type 2
--------	--------

Caractéristiques physiques

Type de graphite	ATJ49	CS
Taille de grains (μm)	25	750
Porosité (%)	14	15
Densité (kg.m^3)	2370	2150

Caractéristiques physiques (bloc cylindrique)

Diamètre (mm)	140	180
Hauteur (mm)	70	24
Distance graphite/torche (mm)	50	80

Tab. 8.6 – Résumé et désignation des différents cas tests.

Désignation	Lieu d'injection de l'oxygène	Q_{O_2} (l.min^{-1})	Distance graphite-torche (mm)	Blocs de graphite utilisé
Cas 1	injecteur	0.6	50	ATJ49
Cas 2	injecteur	1.0	80	CS
Cas 3	plasmagène	1.7	80	CS
Cas 4	plasmagène	5.1	80	CS

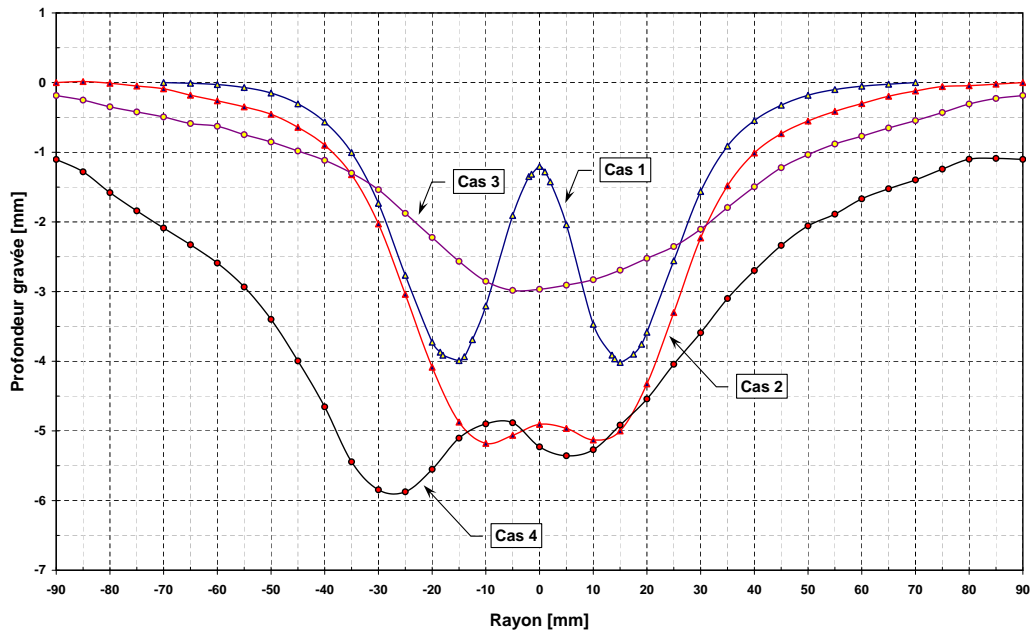


Fig. 8.15 – Profils d'attaque du graphite pour différentes conditions d'injection et de débit de l'oxygène.

blocs de graphites utilisés par l'un ou l'autre expérimentateur, vont certainement jouer sur la température de la surface du graphite. Par exemple, il est certain que le fait d'utiliser un bloc de diamètre plus ou moins grand va modifier l'efficacité du couplage induction – graphite. Cependant, d'après les résultats obtenus au paragraphe 8.1.3.6, nous pouvons affirmer que le taux de volatilisation de carbone est, dans le régime où nous sommes, indépendant de la température. Ainsi, les différences observées sur les profils d'attaque ne peuvent être liées qu'à la géométrie d'injection de l'oxygène dans le plasma, au débit d'oxygène, au type de matériau utilisé et au temps d'exposition du graphite sous le jet plasma. Comme dans tous les tests d'attaque, le graphite a été exposé une heure sous le plasma argon–oxygène, les cas sont directement comparables entre eux.

Pour les cas 1 et 2, cas où l'oxygène est injecté au centre du plasma par la canne d'injection, on remarque que les profils d'attaque sont parfaitement symétriques. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'une fois injecté dans l'injecteur, rien ne vient perturber l'axisymétrie de l'écoulement. De plus, l'oxygène n'ayant pas le temps de diffuser énormément avant de rencontrer la surface de graphite, on observe donc que l'attaque du graphite n'a pas eu lieu sur tout le diamètre mais qu'elle est très importante au centre. Nous avons conclu précédemment que le taux de volatilisation de carbone est directement lié à la quantité d'oxygène qui passe au travers de la couche limite établie entre le graphite et le plasma. Cette remarque permet d'expliquer pourquoi au centre du bloc de graphite nous avons un surplus de matière puisqu'à cet endroit nous avons un point d'arrêt dans l'écoulement. La quantité d'oxygène qui passe au travers de la couche limite est donc plus faible.

Les cas 3 et 4 sont les cas où l'oxygène a été injecté avec l'argon dans le gaz plasmagène.

8.1 Taux global de réaction et surface active du plasma

La symétrie est moins évidente, l'oxygène est réparti de manière bien plus homogène dans le plasma et le swirl introduit favorise la dissymétrie. On remarque en revanche que le bloc de graphite a été attaqué sur toute sa surface. Dans ce cas, la surface réactive du plasma est supérieure à la surface du bloc de graphite.

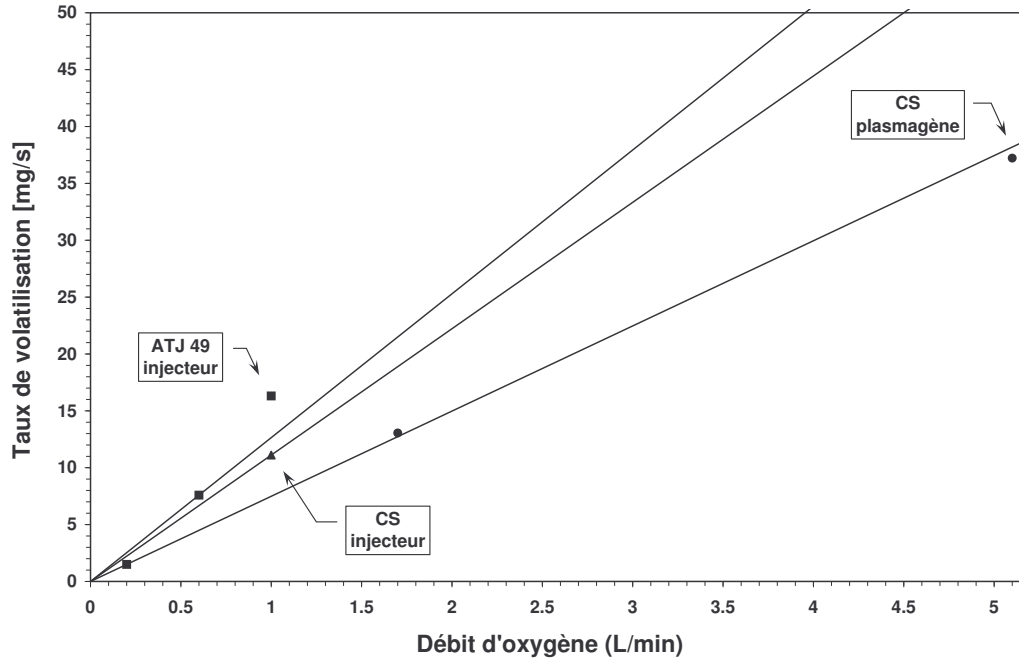


Fig. 8.16 – Taux de volatilisation de carbone en fonction de la géométrie d'injection et du débit d'oxygène.

Sur la figure 8.16 ont été reportés les différents taux de volatilisation de carbone calculés à partir du bilan massique. Une grossière extrapolation linéaire des points tend à montrer que l'oxygène injecté dans le plasmagène est moins bien utilisé que l'oxygène injecté au centre du plasma. Du point de vue du procédé, ceci n'est pas un problème puisque les taux d'oxygène injectés ne sont pas critiques (ni économiquement, ni pour la stabilité du plasma). Par contre, le fait que le taux de réaction soit mieux réparti sur la surface de la cible (surface active plus grande) peut être très intéressant d'un point de vue procédé, sachant qu'il existe un taux maximum local au dessus duquel se crée une peau de silice.

8.1.6 Conclusion et perspective

Cette première série d'expériences a été réalisée pour essayer de valider la cinétique globale de notre modèle numérique. Afin de simplifier les choses, le batch de silicium a été remplacé par un bloc de graphite. Une étude paramétrique nous a permis d'obtenir des informations sur le taux global de volatilisation du carbone en fonction de la température de l'interface plasma – graphite, du degré d'excitation du plasma et du débit d'oxygène. Les questions apparues lors du dépouillement des résultats nous ont amenées à pousser notre étude bibliographique. Finalement, nous arrivons à la conclusion que nous travaillons dans

un régime où le taux de volatilisation du carbone est seulement dépendant de la quantité d'oxygène qui diffuse au travers de la couche limite établie entre la surface de graphite et le plasma mais aucunement de la température du graphite lui-même.

Nous avons aussi pu montrer l'effet bénéfique qu'ont les espèces réactives du plasma sur le taux de volatilisation de carbone. En effet, le taux de volatilisation de carbone obtenu sous un simple jet d'oxygène moléculaire est beaucoup plus faible que celui obtenu sous un jet de plasma. Cette remarque nous permet donc de conclure sur l'intérêt d'utiliser le plasma pour augmenter la réactivité des espèces et ainsi augmenter l'efficacité du procédé de purification. Il est en effet légitime de penser que si l'efficacité gagnée sur une réaction instantanée (cas de la réaction d'oxydation du carbone dans nos conditions expérimentales) est déjà importante alors l'efficacité gagnée sur une réaction plus lente (réaction d'oxydation du bore dans le procédé de purification) ne sera encore que plus grande.

Enfin, il a été possible d'étudier qualitativement le lien existant entre la surface réactive du plasma et la géométrie d'injection de l'oxygène dans le plasma. Il ressort que si l'oxygène est injecté au centre du plasma, la zone de réactivité du plasma reste limitée au centre du système. En revanche, si l'oxygène est injecté dans le gaz plasmagène, la surface réactive du plasma couvre totalement la surface de graphite. Toutefois, dans ce cas, il semble aussi que la quantité d'oxygène injectée soit moins bien utilisée.

Conclusions

La principale conclusion de ce travail de recherche est que la cinétique chimique joue un rôle très important dans la description des torches à plasma à couplage inductif. Cela est vrai pour l'argon, et encore plus pour le mélange argon-oxygène et certainement pour des mélanges encore plus complexe comme l'air. Dans nos simulations de la torche d'analyse ICP ou de la torche à haute puissance, les effets de non équilibre chimique ont pu être mis en évidence. Finalement, l'idée selon laquelle un modèle à l'équilibre thermodynamique, surtout s'il repose sur l'hypothèse qu'à la sortie du plasma l'équilibre est atteint, pourrait permettre d'obtenir des profils de température ou de concentration d'espèce précis et réalistes, n'est acceptable qu'en toute première approximation. Les mécanismes responsables du non équilibre chimique étant pris en compte dans la modélisation du plasma, l'état de l'écoulement obtenu en sortie du plasma est différent de l'état d'équilibre que permet de prédire par la thermodynamique.

Au cours de ce travail, nous avons cherché à étayer la modélisation par l'expérimentation en développant simultanément le modèle numérique et le dispositif expérimental. Le développement de modèles en rapport avec l'expérience, permet une meilleure compréhension des phénomènes physiques. Cette volonté est illustrée par l'application du modèle à la torche d'analyse ICP, ce qui a permis de faire ressortir principalement deux effets de la prise en compte de la cinétique chimique :

- un effet de diffusion (ou rétrodiffusion) des espèces, rendu possible par la résolution d'une équation de transport pour chacune des espèces,
- un effet de retard, faible pour l'ionisation et la dissociation d'une part, mais beaucoup plus important pour la recombinaison d'autre part. Pour expliquer ce résultat, nous avançons le fait que la considération de la cinétique a pour conséquence de limiter le taux de réaction et ainsi d'ajouter une certaine inertie cinétique au mélange gazeux.

Le dispositif expérimental, qui a été construit autour de la torche d'analyse, a permis de reconstituer des profils de température et de densité d'espèces, permettant ainsi d'établir un parallèle avec le modèle numérique. Toutefois, la résolution spatiale du dispositif spectroscopique utilisé se révèle trop faible pour permettre le calage du modèle. Aussi les résultats du modèle ont aidé à mieux estimer les besoins expérimentaux nécessaires à l'amélioration du dispositif expérimental, en vue de valider le modèle. Et réciproquement, cette expérience a montré les limites du modèle dans les cas de faibles densités de puissance où la convergence n'est plus possible. C'est ainsi que modélisation et expérience doivent s'allier.

D'un point de vue plus appliqué, et sans oublier la finalité de ces travaux de recherche,

la modélisation cinétique de la torche du procédé de purification de silicium a mis en évidence l'intérêt que peut avoir le plasma par rapport à un simple jet de gaz réactif introduit dans le bain liquide. La plus grande quantité de radicaux libres prédite à l'interface plasma-silicium, par rapport à l'équilibre thermodynamique, est bénéfique pour le procédé. On explique ainsi la plus grande réactivité du plasma. Dans l'optique de l'optimisation du procédé, le modèle développé permet des études paramétriques intéressantes comme par exemple l'étude de la géométrie d'injection de l'oxygène. Réalisée en parallèle, la série d'expériences sur le taux d'oxydation du graphite a également démontré l'intérêt du plasma et une distribution du taux de réaction a pu être mesurée.

À l'heure actuelle, le modèle permet donc de réaliser des études paramétriques qualitatives et d'étudier différents mécanismes réactionnels. Certaines limites ont pu être mises à jour et nous proposons de les repousser en suivant deux voies pour étendre le modèle :

- il est important de prendre en compte les effets du champ électrique créé par l'inducteur dans le calcul des propriétés de transport. On peut introduire une différence de température entre électrons et lourds; en s'appuyant sur les travaux de Pateyron *et al.* [2001] et introduire une différence de température algébrique fonction du champ électrique. Selon nous, ces deux considérations permettront déjà d'affiner le modèle numérique et répondra au problème de l'extinction numérique du plasma observée pour de faibles densités de puissance,
- l'étape suivante est probablement l'ajout d'une deuxième équation d'énergie dédiée spécifiquement aux électrons. Cette tâche pourrait être faite en collaboration avec l'équipe plasma canadienne qui a déjà une expertise dans ce domaine.

Les résultats numériques doivent continuer d'être confrontés à des résultats expérimentaux. Pour ce faire, et à partir de la base existante, nous encourageons vivement le développement d'une expérience spécifique, plus fine, qui permettrait la validation et le calage du modèle.

En ce qui concerne le procédé de purification, il est important de poursuivre l'extension du modèle en prenant en compte l'interaction chimique entre le plasma et le silicium dans la couche limite de l'interface. Assez rapidement, il est possible d'introduire de nouvelles conditions aux limites à l'interface de manière à prendre en compte la consommation de l'oxygène par les impuretés mais aussi le rejet du produit de la réaction. Une méthode plus rigoureuse, mais plus complexe, serait de modéliser cette chimie par une cinétique de surface. Une première étape pourrait être le développement d'un modèle intermédiaire, considérant la cinétique de surface uniquement et s'appuyant sur les profils de température et de compositions obtenus de notre modèle. Enfin, il sera indispensable d'étendre le modèle du procédé de purification en introduisant l'hydrogène⁴ qui permet aussi la vaporisation du bore.

Expérimentalement, il est nécessaire de poursuivre le travail de l'élaboration du lien entre la distribution du taux de réaction mesuré et des profils de concentration calculés, afin de permettre une validation de la cinétique. Numériquement le modèle a besoin d'être

⁴ Rappelons que le modèle actuellement développé permet de considérer tous les mélanges que l'on peut constituer à partir de ces 13 espèces : Ar , Ar^+ , O_2 , N_2 , O , N , NO , O_2^+ , N_2^+ , O^+ , N^+ , NO^+ et e^- . Les plasmas d'oxygène pur, d'azote pur, d'argon pur et d'air sont donc disponibles pour étude.

8.1 Taux global de réaction et surface active du plasma

éprouvé, en le confrontant par exemple à d'autres résultats numériques. Il existe dans la littérature quelques résultats de modèles numériques avec prise en compte de la cinétique, citons par exemple Degrez *et al.* [2004] en plasma d'air, Tanaka et Sakuta [2002] en plasma d'azote, et Watanabe et Sugimoto [2004] en plasma d'oxygène . Cherchons encore à évaluer l'effet de la turbulence sur la cinétique ou à modéliser correctement le transport des pertes radiatives dans le plasma.

Enfin, laissons entrevoir le fait que ce modèle est assez général, qu'il a été appliqué à EPM au procédé de purification de silicium, mais qu'il pourrait aussi bien être utilisé pour la modélisation d'autres procédés comme celui de la synthèse de nanoparticules dans un réacteur plasma ou encore la projection supersonique de poudres par plasma inductif, procédés disponibles à Sherbrooke et dans lesquels la chimie est sans aucun doute primordiale.

Annexe A

Éléments fondamentaux de spectroscopie atomique

Cette partie n'a pas pour but de rappeler toute la théorie de la spectroscopie atomique puisqu'il existe plusieurs ouvrages disponibles sur ce sujet. En revanche, il peut être nécessaire de redéfinir quelques uns des concepts directement applicables à l'analyse par spectroscopie d'émission en plasma qui permettront de mieux exploiter les résultats.

A.1 Formation d'une raie

Les atomes d'un plasma absorbent ou émettent des radiations de longueurs d'onde discrètes et caractéristiques. Leurs spectres permettent non seulement de les identifier avec certitude mais aussi, dans certaines conditions, de remonter à leurs concentrations. Chaque fois qu'un électron d'un atome passe d'un état énergétique E_1 à un état d'excitation E_2 par absorption d'une radiation de fréquence appropriée, il apparaît une raie du spectre d'absorption. Les raies du spectre d'émission correspondent au processus inverse.

L'énergie de la radiation absorbée ou émise est quantifiée selon l'équation de Planck. Ce quantum d'énergie est connu sous le nom de photon et son énergie est proportionnelle à la fréquence de la radiation :

$$E = E_2 - E_1 = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda}, \quad (\text{A.1})$$

h étant la constante de Planck. Toutes les raies du spectre atomique correspondent ainsi à des transitions entre deux niveaux d'énergie. Le nombre limité de ces niveaux d'énergie restreint nécessairement le nombre des combinaisons possibles, d'autant plus que toutes les combinaisons ne donnent pas naissance à une raie (règles de sélection dictées par la mécanique quantique).

A.2 Émission, absorption et fluorescence

A.2.1 Spectroscopie d'émission atomique

Lorsque l'un des électrons de la couche extérieure, appelé électron optique, va recevoir une énergie (par collision ou par rayonnement), cet électron va se déplacer vers des couches d'énergie supérieure. Remarquons qu'au delà d'une certaine couche, l'électron ne sera plus lié à l'atome et on obtiendra l'ionisation de l'atome. Une fois porté à un niveau excité, l'électron pourra retomber vers un niveau d'énergie inférieure. Cette désexcitation peut se faire soit radiativement soit par collision (quenching). Le terme spectroscopie d'émission est appliqué à la mesure de la lumière émise à partir de flammes ou de plasmas par des espèces chimiques, atomiques ou moléculaire, après absorption d'énergie. Si seules les émissions à partir d'atomes sont observées, on parlera de spectroscopie d'émission atomique.

Lorsqu'on observe une transition entre un état supérieur u et un état inférieur l , on a une émission de raie dont l'intensité totale va être proportionnelle à :

- à l'énergie ($h\nu_{ul}$) du photon émis à chaque transition,
- à la population du niveau de départ n_u , nombre d'atomes dans l'état excité u ,
- à la probabilité de transition entre l'état u et l'état l par unité de temps.

La probabilité de transition à partir d'états d'énergie donnés (entre le niveau haut u et le niveau bas l) a été exprimée par Einstein sous la forme de trois coefficients, nommés probabilités de transition :

- a) A_{ul} émission spontanée de u vers l ,
- b) B_{lu} absorption de l vers u ,
- c) B_{ul} émission stimulée de u vers l .

De telles transitions sont illustrées sur la figure A.1. Les coefficients d'Einstein représentent le rapport entre le nombre d'atomes effectuant la transition au nombre d'atomes dans l'état initial. A_{ul} est de l'ordre de 10^6 à 10^8 s⁻¹ pour les transitions optiquement observables.

L'intensité I_{ul} d'émission spontanée, obtenue sur une longueur ds de milieu émetteur, peut s'écrire :

$$dI_{ul} = A_{ul} h \nu_{ul} n_u ds. \quad (\text{A.2})$$

Par exemple, lorsqu'on injecte un mélange gazeux dans une torche d'analyse ICP fonctionnant à régime constant, on obtient une intensité globale I_{ul} . Il est possible de montrer que I_{ul} est fonction de la concentration d'atomes dans les gaz injectés (qui joue directement sur n_u) et, pour de faibles concentrations, cette relation est linéaire. En effet, comme la température du plasma n'est pas modifiée, la proportion d'atomes dans l'état u ne dépend pas de la quantité injectée. Cela n'est plus vrai pour de fortes concentrations où, en plus des perturbations du plasma d'analyse, on peut avoir des effets non négligeables d'autoabsorption de l'intensité I_{ul} par l'espèce à caractériser elle-même.

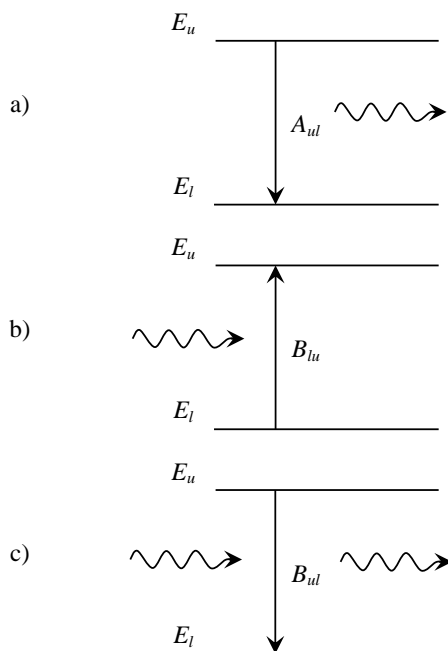


Fig. A.1 – Représentation schématique des transitions atomiques entre les niveaux électroniques.

A.2.2 Spectroscopie d'absorption atomique

Si l'émission atomique est le premier mode d'observation, il est possible de profiter du saut d'énergie entre les états u et l de plusieurs autres façons. La spectroscopie d'absorption atomique, où on mesure cette fois-ci l'absorption d'énergie par les atomes, en est un exemple. L'absorption atomique correspond à l'absorption d'un faisceau incident émis par une source auxiliaire (lampe à cathode creuse, lampe à décharge sans électrodes), la mesure étant effectuée selon l'axe du faisceau incident.

Dans des circonstances normales, la plupart des atomes sont à l'état fondamental (état non excité). Pour les niveaux d'énergie E_0 (fondamental) et E_1 (état excité), une transition de E_0 vers E_1 représente une absorption du rayonnement. L'intensité de la lumière quittant l'échantillon est donc plus faible et l'écart d'intensité est directement proportionnel au nombre d'atomes "absorbants". On obtient alors une loi du type Beer-Lambert qui s'écrit :

$$A = \log(I_0/I) = k_\nu l \log(e), \quad (\text{A.3})$$

où A est l'absorbance, I_0 l'intensité du faisceau incident, I l'intensité transmise, k_ν le coefficient d'absorption et l l'épaisseur du chemin optique. Il peut être montré que k_ν et donc A sont également proportionnels à la concentration atomique.

Le plasma ou la flamme servent à atomiser les éléments, c'est-à-dire à dissocier les liaisons chimiques et produire des atomes libres. C'est la source externe de lumière qui sert à exciter l'atome de son état fondamental vers un autre état.

A.2.3 Spectroscopie de fluorescence atomique

Une autre technique est celle de la spectroscopie de fluorescence atomique. C'est en fait un cas particulier de la spectroscopie d'absorption atomique. Dans cette technique, une source d'excitation intense est focalisée sur l'échantillon permettant ainsi un dépeuplement important du fondamental. Les atomes sont excités puis réémettent un rayonnement, dans toutes les directions, lorsqu'ils retournent à l'état fondamental ou un état de plus faible excitation. Ce rayonnement est alors capté par un détecteur qui est généralement placé à angle droit du faisceau incident (minimisation des effets de diffraction). À faibles concentrations, l'intensité de la fluorescence est régie par la relation suivante :

$$I_f = k \Phi I_0 C, \quad (\text{A.4})$$

où I_f est l'intensité de la fluorescence, C est la concentration des atomes, k est une constante, I_0 est l'intensité de la source à la longueur d'onde de la raie d'absorption et Φ l'efficacité du processus fluorescent (défini comme étant le rapport du nombre d'atomes qui entrent en fluorescence à partir de l'état excité avec le nombre d'atomes qui s'excitent à partir du fondamental au même état excité par unité de temps). L'intensité de la fluorescence est proportionnelle à la concentration d'atomes et donc à la concentration de l'élément dans l'échantillon. Nous ne nous étendrons pas plus sur le sujet.

Annexe B

Traitement des données

Cette annexe discute, de façon détaillée, de la méthode basée sur l'inversion d'Abel que nous avons appliquée au traitement de nos données pour passer des mesures d'une intensité aux profils de température et de densité des espèces excitées.

B.1 La transformée d'Abel

Un problème récurrent rencontré dans le diagnostic plasma est la déduction de la valeur locale de la variable étudiée à partir d'une valeur intégrée d'une quantité mesurée le long d'une corde du plasma (fig. B.1). Dans le cas d'une symétrie cylindrique, la reconstruction de cette variable est possible et connue sous le nom de transformation d'Abel. L'application de cette méthode dans le diagnostic plasma est fréquente que ce soit en interférométrie, déflectométrie, réflectométrie, et spectroscopie [Fleurier et Chapelle, 1974; Herlitz et Fysik, 1963; Gorenflo et Kovetz, 1966] mais elle est aussi utilisée dans d'autres contextes comme en radiographie à rayons X [Glantsching et Holliday, 1987].

Des difficultés émergent lorsque la transformée d'Abel est calculée à partir de données discrètes contenant nécessairement un bruit expérimental aléatoire. Un bon algorithme d'inversion est un algorithme qui supprime ce bruit ou au moins ne l'amplifie pas durant la procédure d'inversion.

Les deux difficultés majeures posées à tout algorithme d'inversion d'Abel sont la singularité en $x = r$ de l'équation (4.27) et sa dépendance à la première dérivée de $I(x)$ qui implique un lissage des données afin d'éviter les discontinuités qui tendent toujours à amplifier les erreurs.

De nombreux algorithmes ont été développés pour dépasser ces difficultés et peuvent être regroupés en deux catégories :

1. les méthodes analytiques. Ces méthodes sont basées sur une interpolation des données expérimentales fournissant ainsi une fonction analytique qui permettra l'intégration directe de l'inversion d'Abel et qui évitera les problèmes liés à la discrétisation. Ces interpolations sont souvent basées sur des fonctions gaussiennes,

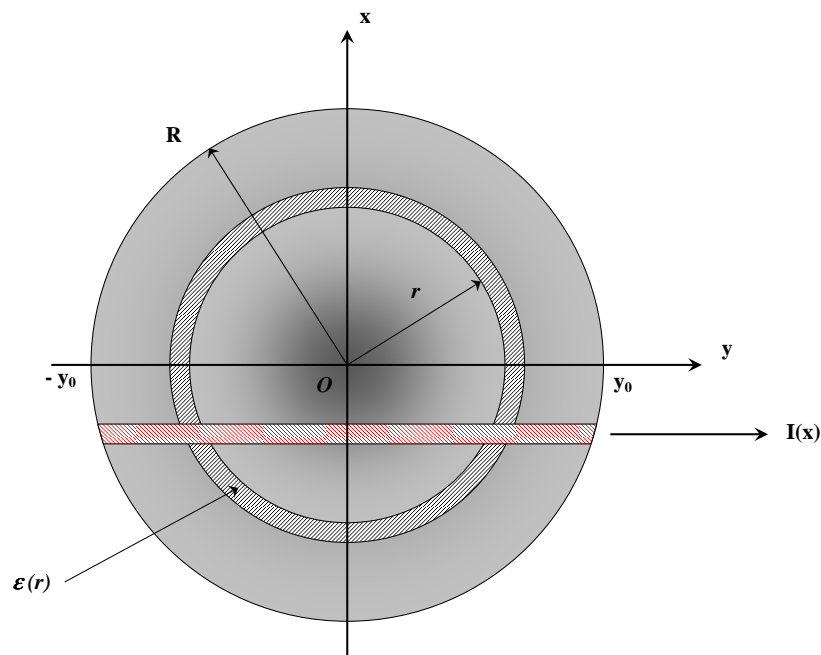


Fig. B.1 – Paramètres de la transformée d’Abel sur une tranche de plasma.

2. les méthodes numériques. Ces méthodes sont basées sur une discrétisation de la transformée d’Abel (éq. (4.27)) en une sommation de données discrètes.

D’autres procédures combinent les avantages de rapidité des méthodes numériques et de précision des méthodes analytiques.

L’organigramme, donné en figure B.2, présente de manière assez précise les différentes étapes à franchir lors du traitement de nos données pour obtenir les profils de température et de densités des espèces excitées. Chacune de ces étapes sera détaillée dans la suite de cette annexe.

B.2 Les algorithmes de résolution de l’inversion d’Abel

La recherche de nouveaux algorithmes de résolution, plus rapide et plus précis, est toujours d’actualité [Alvarez *et al.*, 2002; Buie *et al.*, 1996; Cho et Na, 2005; Gueron et Deutsch, 1994]. Nous citons ici trois méthodes numériques d’inversion d’Abel qui présentent des approches différentes du problème.

1. la méthode de discrétisation directe. Elle est basée sur la discrétisation de l’équation (4.27) dans laquelle le dénominateur a été légèrement modifié pour éviter la dis-

B.2 Les algorithmes de résolution de l'inversion d'Abel

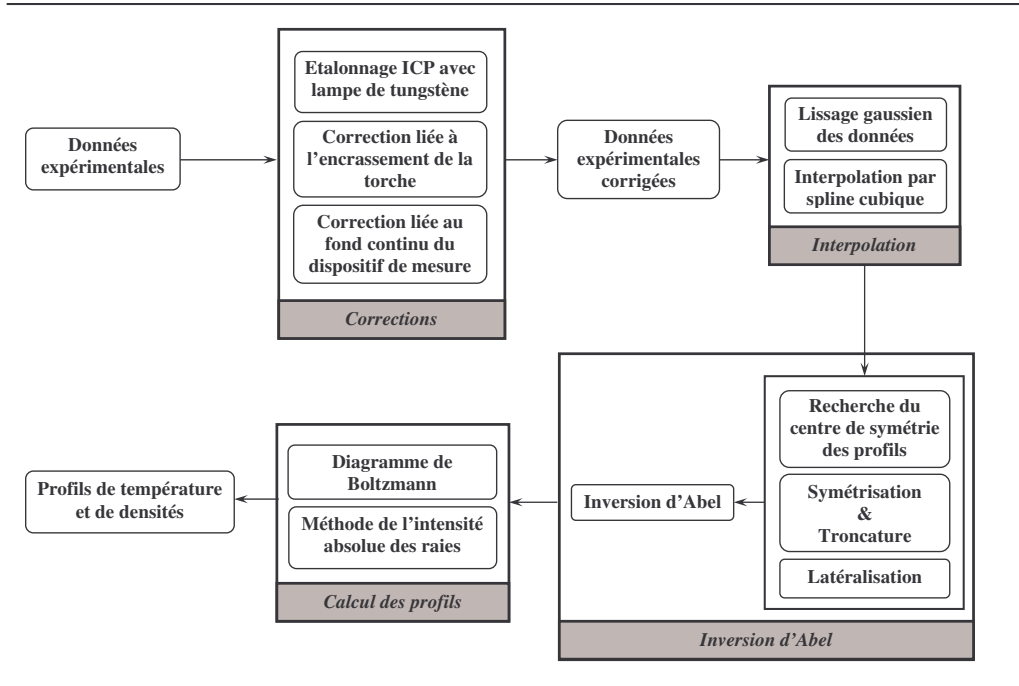


Fig. B.2 – Organigramme détaillé de l'étape traitement des données.

continuité en $x = r$:

$$\epsilon(r_j) = -\frac{1}{\pi} \sum_{i=j}^N \frac{I(x_{i+1}) - I(x_i)}{\sqrt{(x_i + \frac{\Delta x}{2})^2 - r_j^2}}. \quad (\text{B.1})$$

Cette méthode, approximative mais simple, fournit des résultats précis si les données sont initialement lissées et interpolées,

- la méthode de Hankel-Fourier qui évite la singularité de l'équation (4.27) en passant dans l'espace conjugué de Fourier. Ainsi le coefficient d'émission recherché peut être obtenu en prenant la transformée inverse de Hankel de la transformée de Fourier du profil d'intensité mesuré :

$$\epsilon(r) = \frac{1}{2\pi} \text{HT}^{-1} [\text{FT}(I(x))] \quad (\text{B.2a})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \left[\int_{-\infty}^\infty I(x) e^{i\omega x} dx \right] \omega J_0(r\omega) d\omega, \quad (\text{B.2b})$$

où $J_0(w)$ est la fonction de Bessel d'ordre zéro. Cette méthode implique donc le calcul de deux intégrales, une transformée de Fourier et une fonction de Bessel. Elle a été discutée dans plusieurs publications : [Marchand, 1965; Takeda *et al.*, 1982; Tatekur, 1983; Mastin et Ghiglia, 1985; Kalal et Nugent, 1988; Bone *et al.*, 1986; Kries, 1986; Smith *et al.*, 1988; Gueron et Deutsch, 1994],

3. la méthode de Nestor-Olsen qui est largement utilisée par de nombreux auteurs. C'est une méthode itérative simple où la relation entre le coefficient d'émission $\epsilon(r)$ et l'intensité $I(x)$ est donnée par :

$$\epsilon(r_j) = -\frac{2}{\pi\Delta x} \sum_{i=j}^N B_{j,i} I(x_i), \quad (\text{B.3})$$

avec

$$B_{j,i} = -A_{j,i} \quad \text{pour } i = j, \quad (\text{B.4a})$$

$$B_{j,i} = A_{j,i-1} - A_{j,i} \quad \text{pour } i \geq j + 1, \quad (\text{B.4b})$$

$$A_{j,i} = \frac{[(i+1)^2 - j^2]^{1/2} - [i^2 - j^2]^{1/2}}{2i+1}. \quad (\text{B.4c})$$

Moins précis que la méthode intégrale de Hankel-Fourier mais bien plus qu'une discrétisation directe, l'algorithme de Nestor-Olsen à l'énorme avantage de rester simple à mettre en application. Nous avons choisi de l'utiliser lors du traitement de nos données.

B.3 Symétrisation et troncature des données

L'application de la transformée d'Abel ne peut se faire que si la source de rayonnement possède une symétrie cylindrique. Cette hypothèse est fondamentale et doit être vérifiée. Malheureusement, les profils de mesure d'intensité de l'émission latérale obtenus ne sont pas toujours parfaitement symétriques. Cette asymétrie a souvent pour origine soit la méthode de détection, soit la source d'émission elle-même.

Par exemple, la détection du signal à l'aide d'une caméra CCD¹ pose le problème de la différence de réponse des pixels. La méthode de détection est ici une source constante d'asymétrie dans la chaîne de mesure mais elle peut être partiellement corrigée lors de la phase de calibration de la caméra. La source d'asymétrie peut également provenir de la source d'émission. Ce qui est vrai dans notre cas puisque le plasma est induit par une bobine hélicoïdale. Cette asymétrie est facilement observable et fait même l'objet de certaines études numériques [Tomassini et Giulietti, 2001]. Il est possible de symétriser l'inducteur et dans ce cas la source d'émission qu'est le plasma à couplage inductif est quasiment axisymétrique.

Si les profils sont asymétriques, la méthode classique d'inversion d'Abel n'est pas applicable et l'utilisation de méthodes modifiées comme celle de Yasutomo *et al.* [1981] ou encore de Tomassini et Giulietti [2001] devient nécessaire. En ce qui nous concerne, notre inducteur est faiblement hélicoïdal et les profils obtenus sont légèrement asymétriques. Toutefois, nous faisons l'hypothèse que notre source d'émission est axisymétrique et nous choisissons de symétriser notre profil avant d'utiliser la méthode classique de la transformée d'Abel. Ce profil symétrique est obtenu en additionnant ensemble les points équidistants au centre de la distribution et en divisant par deux [Blades et Horlick, 1980].

¹ Charge Coupled Device

B.4 Méthode d'interpolation des données

Pour être précise cette étape nécessite la bonne connaissance de la position de l'axe de symétrie du plasma. La recherche de cet axe est faite numériquement en appliquant l'algorithme présenté figure B.3 :

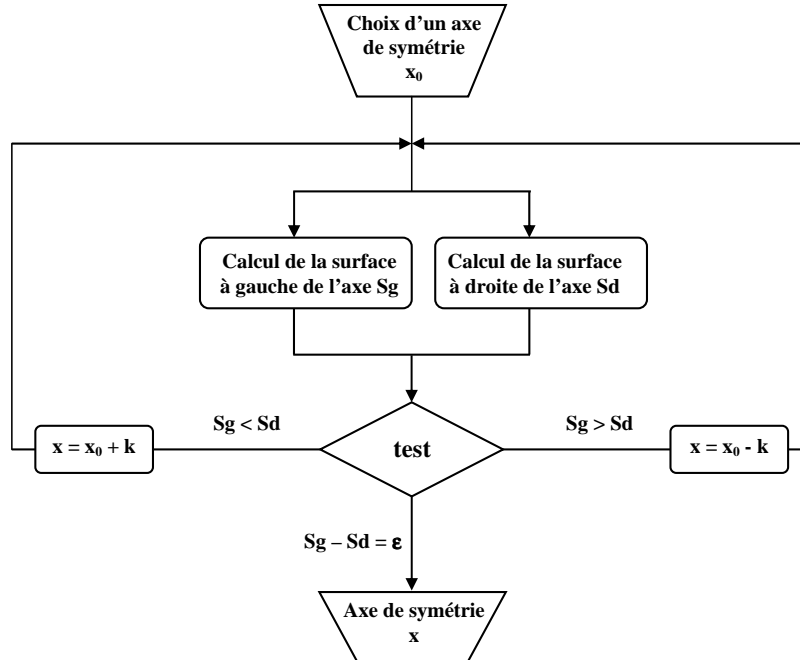


Fig. B.3 – Algorithme de recherche de la position de l'axe de symétrie du plasma dans les données.

B.4 Méthode d'interpolation des données

Les mesures permettant d'obtenir le profil latéral des intensités $I(x)$ sont faites manuellement en déplaçant les platines micrométriques d'un certain pas spatial pour couvrir tout le plasma. Au final, le nombre de données obtenu reste assez faible, une trentaine de points approximativement. Le problème est que si ce nombre de données est trop faible, le profil radial obtenu après inversion d'Abel est faussé. Ce phénomène, assimilable à un sous échantillonnage des données, entraîne donc une perte d'informations lors de l'inversion.

La solution est donc d'interpoler plus de données entre les points mesurés afin de simuler un plus fort taux d'échantillonnage. La figure B.4 donne un aperçu de cet effet en comparant à une distribution radiale théorique deux autres distributions obtenues par l'inversion d'Abel du profil latéral correspondant plus ou moins échantillonné.

Toute interpolation n'est pas bonne à faire, il faut en effet que la fonction d'interpolation résultante possède la propriété d'avoir une dérivée première continue afin d'éviter toutes fluctuations lors de l'étape d'inversion. Les fonctions les plus simples répondant à ces conditions sont les polynômes du troisième ordre.

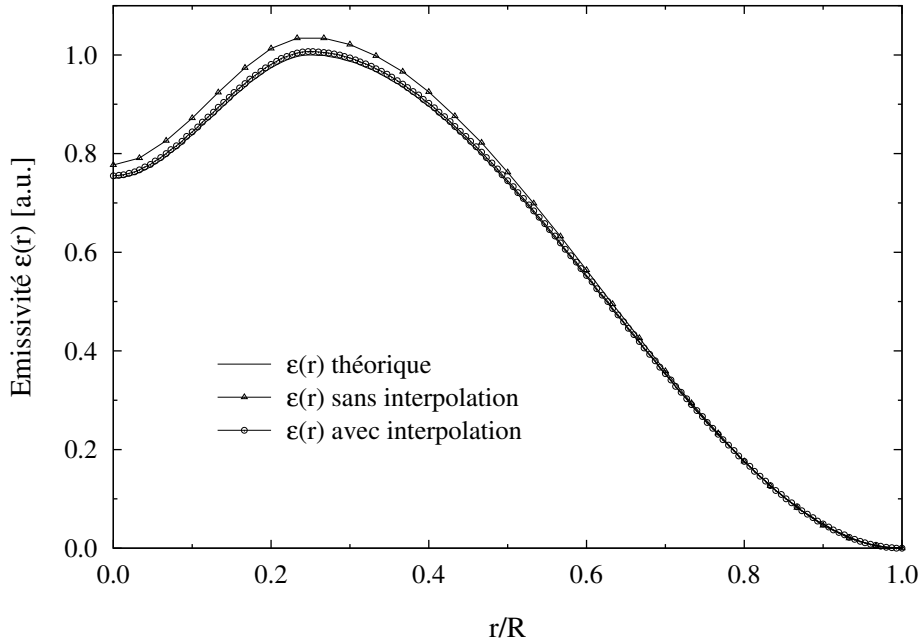


Fig. B.4 – Effets de l’interpolation sur l’inversion d’Abel.

Nous avons choisi de faire nos interpolations à l’aide de splines cubiques. Les splines cubiques permettent en effet d’obtenir une formule d’interpolation ayant une dérivée première assez “ douce ” et une dérivée seconde continue, à la fois sur l’intervalle considéré mais aussi à ses frontières.

B.5 Méthode de lissage des données

La dépendance directe de l’inversion d’Abel à la première dérivée de l’intensité axiale $I(x)$ pose le problème du lissage des données. Le bruit présent dans les données initiales, inhérent à la mesure, ne peut qu’entraîner lors de l’application de la transformée d’Abel une forte distorsion du profil latéral d’émission. Un tel bruit peut être réduit en moyennant par exemple un grand nombre de profils de mesure. Cette procédure n’élimine pas complètement le bruit et doit donc souvent être renforcée par une procédure de lissage numérique au cours du traitement des données.

Il existe de nombreuses méthodes de lissage des données comme par exemple des méthodes basées sur les moindres carrés [Bockasten, 1961; Fleurier et Chapelle, 1974] ou le lissage par points adjacents [Fernandez Palop *et al.*, 1995; Hayden, 1987; Alvarez *et al.*, 2002]. Nous avons choisi d’appliquer un simple lissage basé sur une fonction gaussienne :

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/(2\sigma^2)}. \quad (\text{B.5})$$

L'utilisation de la largeur à mi-hauteur, FWHM, est préférée à la variance et ce seul paramètre est nécessaire pour contrôler le degré de lissage des données :

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{8 \ln 2}} \text{FWHM}. \quad (\text{B.6})$$

L'application de cette fonction gaussienne est faite par convolution en utilisant les algorithmes de transformée rapide de Fourier disponible dans les *Numerical Recipes* [Teukolsky et al., 1995].

B.6 Estimations de l'incertitude

Dans cette partie nous nous attacherons à calculer l'incertitude sur la température et la densité, due au traitement numérique des données expérimentales. Ce calcul est assez délicat si l'on cherche à estimer l'incertitude à chacune des étapes du traitement des données : filtrage, symétrisation, troncature, transformée d'Abel, calculs de température et des densités. Mais il reste faisable d'un point de vue global, nous pouvons citer les travaux de Trassy et Tazeem [1999], qui ont développé une méthode de calcul de cette incertitude par simulation. La méthode que nous avons appliquée est beaucoup plus simple à mettre en œuvre et bien que moins précise, elle nous donne tout de même une bonne estimation de l'ordre de grandeur de l'incertitude finale que nous avons sur nos profils.

La déviation introduite par chacune des étapes peut seulement être estimée si la solution exacte de l'inversion d'Abel est connue. Ceci est le cas si l'on utilise des distributions axiales et radiales théoriques. Il existe diverses fonctions tests dans la littérature, nous avons choisi d'utiliser celle qui a un profil similaire à notre profil axial expérimental, donné par les équations :

$$I_{test}(x) = 1 - 2x^2 + x^4, \quad (\text{B.7})$$

$$\epsilon_{theo}(r) = \frac{8}{3\pi (1 - r^2)^{3/2}}. \quad (\text{B.8})$$

Une discrétisation en un nombre de points correspondant au nombre de mesures réalisées a été construite à partir du profil latéral $I_{test}(x)$. Ces données sont ensuite injectées dans le code de traitement et subissent chacune des étapes de lissage, interpolation, symétrisation, troncature et inversion d'Abel, avant de fournir le profil discret de l'émissivité radiale $\epsilon(r)$. Dans le but d'estimer l'erreur introduite, la déviation moyenne σ entre le profil théorique et le profil numérique est calculé grâce à l'équation :

$$\sigma = \left(\frac{\sum_{i=0}^N [\epsilon_{num}(r_i) - \epsilon_{theo}(r_i)]^2}{N} \right)^{1/2}. \quad (\text{B.9})$$

Annexe B : Traitement des données

La procédure de lissage est une bonne technique pour diminuer l'erreur liée au bruit des données. Toutefois si le degré de lissage est trop important le profil initial est distordu et la procédure est elle-même source d'erreur. Différentes quantités de bruit blanc, compté en pourcentage du signal maximal, ont donc été ajoutées au profil latéral qui a été inversé par le code pour différentes valeurs du paramètre de lissage FWHM. Pour chacun des profils résultant, la déviation moyenne a été calculée. Les résultats sont présentés par la figure B.5 où il est possible de voir qu'il existe pour chaque courbe correspondant à un niveau de bruit différent, une valeur optimale du coefficient de lissage où l'erreur est minimale. Pour un faible coefficient de lissage, le lissage est inefficace car il est trop fin vis-à-vis du pas de discrétisation des données. En augmentant la valeur de ce coefficient, le lissage est de plus en plus efficace jusqu'à devenir optimal. Au delà de cette limite, le coefficient de lissage est trop important et le profil initial se distord de plus en plus, l'erreur augmente irrémédiablement.

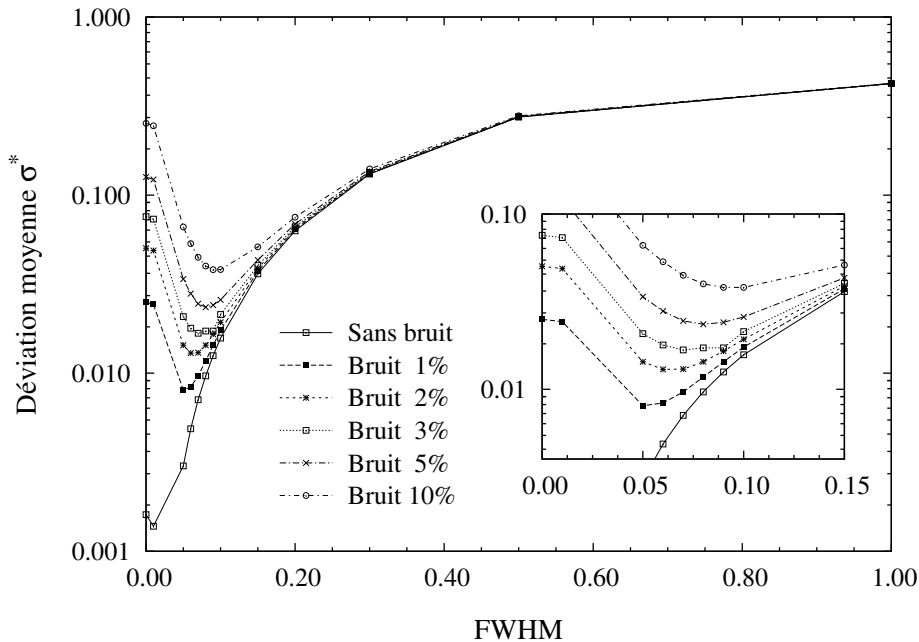


Fig. B.5 – Sensibilité de la déviation moyenne σ au niveau de bruit pour différentes valeurs du paramètre de lissage FWHM.

Les calculs faits jusqu'à présent à l'aide de la déviation moyenne permettent de quantifier la différence obtenue entre le profil numérique et le profil réel. Mais ils ne permettent pas d'identifier les zones du profil distordues. Le calcul de l'erreur relative à chaque position radiale permettra donc d'obtenir une carte de distribution radiale de l'erreur. Les calculs ont été faits ici en choisissant comme coefficient de lissage celui qui minimise la déviation moyenne pour un bruit donné. Comme le montre la figure B.6, l'erreur relative est la plus importante au centre ($r/R \leq 0.1$) et en périphérie du plasma ($r/R \geq 0.8$).

Ce résultat était attendu et il peut être justifié par les deux points suivants :

- au centre du plasma, l'erreur relative est plus importante et est essentiellement due à l'algorithme utilisé pour faire l'inversion d'Abel. En effet, la méthode d'Olsen permet

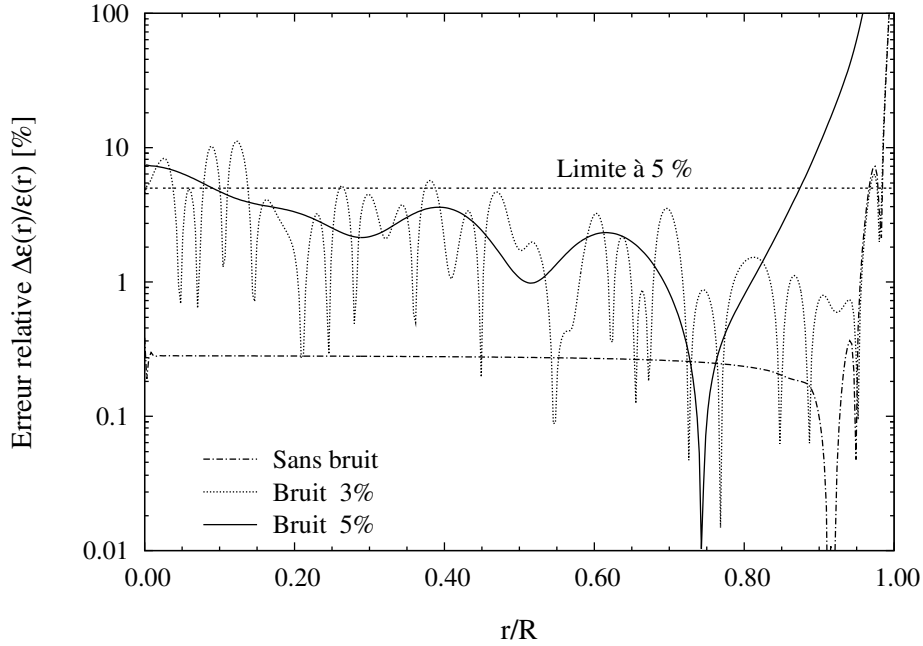


Fig. B.6 – Distribution radiale de l'erreur relative de l'émissivité pour divers niveaux de bruit.

de calculer la valeur de l'émissivité radiale à une position donnée à partir des valeurs des intensités latérales de manière itérative, en remontant couche par couche, de l'extérieur vers l'intérieur du plasma. Nous voulons dire par là que le calcul de $\varepsilon(r/R = 0.4)$ nécessite beaucoup moins de termes que celui de $\varepsilon(r/R = 0.1)$, l'erreur numérique se propage et est plus importante dans ce dernier cas,

- En périphérie du plasma, l'erreur relative est très importante car dans cette zone le signal est très faible. Le lissage des données va donc entraîner une perte d'informations. Cela est encore plus vrai dans la réalité où, dans cette zone, l'intensité latérale de la source devient du même ordre de grandeur que le fond continu du dispositif expérimental.

Cette méthode est basée sur l'utilisation de profils axiaux théoriques de forme similaire à ceux qui ont été mesurés. Après avoir bruité le profil théorique représentant l'intensité axiale, les données sont injectées dans le code de traitement et le résultat est comparé au profil théorique d'émissivité radiale. Il est donc possible avec cette méthode d'obtenir un profil radial d'incertitude.

Annexe C

Méthode des volumes finis et schémas numériques

La résolution du système d'équations est faite par l'intermédiaire du code industriel FLUENT qui va résoudre la forme intégrale des équations de conservation de masse, de quantité de mouvement, d'énergie et d'autres scalaires comme la turbulence, l'électromagnétisme et le transport des espèces chimiques, en utilisant la technique des volumes finis [Jasak, 1996; Fluent, 2005].

C.1 La méthode des volumes finis

La discrétisation du domaine d'étude permet d'obtenir une description numérique du domaine de calcul. L'espace est subdivisé en un nombre fini de régions discrètes, appelées volumes ou cellules de contrôle. Pour les simulations d'un régime non stationnaire, l'intervalle temporel est aussi divisé en un nombre fini de pas de temps. La discrétisation des équations est une transformation des équations à résoudre en expressions algébriques qui relient entre elles les valeurs permettant d'exprimer les champs inconnus sur le découpage choisi.

La discrétisation par volumes finis est très certainement la méthode la plus utilisée en mécanique des fluides, car elle assure la conservation des différentes quantités transportées par le fluide au niveau discret qu'est celui du volume de contrôle. Cette méthode est basée sur la discrétisation de la forme intégrale des équations sur chacun des volumes de contrôle, qui sont d'une manière générale des polyèdres de formes quelconque (cas 3D) ou des polygones de forme quelconque (cas 2D), chacun pouvant avoir un nombre différent de voisins (notion de maillage non-structuré). Dans tous les cas, toutes les inconnues partagent le même volume de contrôle (notion de structures de données colocatives). Les volumes de contrôle ne doivent pas se chevaucher et doivent remplir complètement le domaine de calcul.

La méthode des volumes finis peut être illustrée en considérant l'équation de transport d'un scalaire Φ en régime stationnaire, écrite sous forme intégrale pour un volume de contrôle V arbitraire :

$$\oint \rho \phi \vec{v} \cdot d\vec{A} = \oint \Gamma_\phi \nabla \phi \cdot d\vec{A} + \int_V S_\phi dV, \quad (\text{C.1})$$

où ρ est la densité, \vec{v} le vecteur vitesse, \vec{A} le vecteur surface, Γ_ϕ le coefficient de diffusion et S_ϕ un terme source volumique de ϕ . En utilisant le théorème de Gauss, l'équation précédente peut s'écrire en fonction de grandeurs moyennes sur le volume et sur ses faces :

$$\sum_f^{N_{\text{faces}}} \rho_f \vec{v}_f \phi_f \cdot \vec{A}_f = \sum_f^{N_{\text{faces}}} \Gamma_\phi (\nabla \phi)_n \cdot \vec{A}_f + S_\phi V, \quad (\text{C.2})$$

où N_{faces} désigne le nombre de faces de la cellule, \vec{v}_f la vitesse reconstruite à la surface f , \vec{A}_f la superficie de la face f , $\rho_f \vec{v}_f \cdot \vec{A}_f$ le flux de masse à travers la face f .

En exprimant par des schémas de discrétisation, les flux apparaissant dans de transport d'un scalaire (éq. (C.2)) en fonction des variables inconnues propres à la cellule considérée mais aussi celles des cellules directement voisines, on obtient l'équation algébrique recherchée. De manière générale, cette équation est non linéaire vis-à-vis de ces variables. Après linéarisation de l'équation (C.2) par une méthode de point fixe, nous obtenons :

$$a_P \phi = \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} + b, \quad (\text{C.3})$$

où l'indice nb renvoie aux cellules voisines, a_P et a_{nb} étant les coefficients linéarisés de ϕ et ϕ_{nb} . Une équation similaire peut être écrite pour chacune des cellules du domaine. On aboutit alors à un système matriciel linéaire d'équations algébriques qui est résolu dans FLUENT en utilisant une méthode de résolution itérative de type Gauss Seidel. Pour accélérer la convergence de la solution, FLUENT intègre également à la boucle de résolution une méthode multigrille algébrique (AMG) [Hutchinson et Raithby, 1986], méthode qu'on n'explicitera pas ici.

C.2 Schémas numériques et couplage pression–vitesse

C.2.1 Discrétisation des termes de flux

FLUENT enregistre les valeurs discrètes du scalaire Φ au centre de la cellule (c_0 et c_1 sur la figure C.1) mais l'équation de transport (C.2) fait intervenir la valeur aux faces lors du calcul des termes de convection (et de pression pour les équations de quantité de mouvement), et la dérivée normale aux faces pour le calcul du flux de diffusion.

C.2.1.1 Flux de diffusion et calcul du gradient

Pour discrétiser les termes de diffusion, FLUENT utilise un schéma centré du deuxième ordre (exact pour des fonctions linéaires de x, y, z). Ce schéma utilise les inconnues des cellules

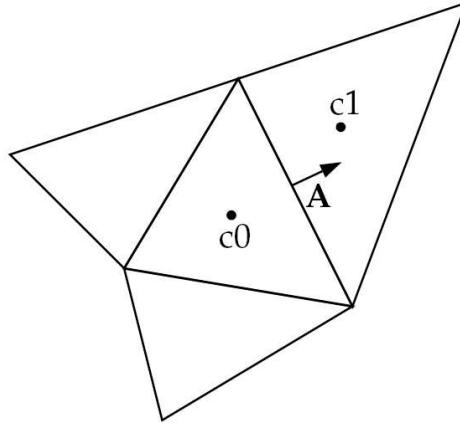


Fig. C.1 – Exemple d'un volume de contrôle. c_0 et c_1 sont les centres des cellules et A le vecteur surface.

voisines c_0 et c_1 , et une correction à l'aide des dernières valeurs connues du gradient au centre de ces cellules.

Cette formulation nécessite donc le calcul du gradient, il est obtenu en utilisant le théorème de la divergence et il est donné ici sous forme discrète :

$$\nabla\phi = \frac{1}{V} \sum_f^{N_{\text{faces}}} \bar{\phi}_f \vec{A}_f. \quad (\text{C.4})$$

Dans l'équation (C.4), le terme $\bar{\phi}_f$ représente la moyenne de ϕ sur la face f . Il peut être calculé de deux manières différentes, soit en moyennant ϕ à partir des valeurs aux faces des cellules adjacentes :

$$\bar{\phi}_f = \frac{\phi_{c0} + \phi_{c1}}{2}, \quad (\text{C.5})$$

soit à partir des valeurs aux nœuds de la face f :

$$\bar{\phi}_f = \frac{1}{N_f} \sum_n^{N_f} \widetilde{\phi}_n, \quad (\text{C.6})$$

où N_f est le nombre total de nœuds de la face, et la valeur nodale $\widetilde{\phi}_n$ est obtenue par moyenne pondérée des valeurs des cellules entourant le nœud. Utilisée avec un maillage non structuré, cette méthode s'avère plus précise que la précédente.

On remarquera pour terminer, que la connaissance des gradients est nécessaire non seulement pour calculer les termes de diffusion de deuxième ordre (*i.e.* les corrections par rapport au taux d'accroissement basé sur les valeurs au centre des cellules), mais aussi

pour reconstruire les valeurs aux faces des scalaires, utilisées par les schémas de convection (éq. (C.7)). Pour ce second besoin, le calcul des gradients comprend un limiteur qui assure que les variables reconstruites sur les faces restent toujours comprises entre la valeur de la maille amont et celle de la maille aval.

Le terme de pression, qui apparaît dans la forme discrétisée des équations de quantité de mouvement, peut être traité de plusieurs manières. Nous avons choisi d'utiliser le schéma PRESTO! (PREssure STaggering Option) pour reconstruire la valeur de la pression à la face à partir des valeurs au centre des cellules voisines (c_0 et c_1). La méthode est identique à celle utilisée pour des grilles décalées en maillage structuré donnée par Patankar [Pankar, 1981]. Ce modèle est bien adapté pour des écoulements avec swirl comme nous avons dans notre torche à plasma.

C.2.1.2 Flux de convection

Le terme de convection peut lui aussi être calculé de plusieurs façons qui reposent sur des schémas décentrés vers l'amont. Amont signifie que la valeur à la face Φ_f est calculée à partir des valeurs de la cellule amont relativement à la direction donnée par la composante normale du vecteur vitesse, ou du moins en donnant plus de poids à cette cellule amont. Nous avons choisi d'utiliser le schéma convectif du troisième ordre MUSCL¹ surtout parce qu'il limite le phénomène de diffusion numérique.

Ce schéma du troisième ordre a été initialement construit à partir du schéma originel MUSCL [VanLeer, 1979] en fusionnant le schéma à différence centrée avec le schéma amont du deuxième ordre :

$$\phi_f = \theta \phi_{f,CD} + (1 - \theta) \phi_{f,SOU}. \quad (C.7)$$

Le schéma *second order upwind* utilise un développement en série de Taylor de la solution calculée au centre de la cellule amont, ce qui constitue une reconstruction linéaire multidimensionnelle [Barth et Jaspersen, 1989] :

$$\phi_{f,SOU} = \phi + \nabla\phi \cdot \vec{r}. \quad (C.8)$$

Le schéma centré permet d'obtenir Φ_f de la manière suivante :

$$\phi_{f,CD} = \frac{1}{2} (\phi_0 + \phi_1) + \frac{1}{2} (\nabla\phi_{r,0} \cdot \vec{r}_0 + \nabla\phi_{r,1} \cdot \vec{r}_1). \quad (C.9)$$

où les indices 0 et 1 renvoient aux cellules adjacentes de la face, $\nabla\phi_{r,0}$ et $\nabla\phi_{r,1}$ sont les gradients reconstruits des cellules 0 et 1, et \vec{r} est le vecteur déplacement du centre de la cellule au centre de la face.

¹ Monotone Upstream-Centered Schemes for Conservation Laws.

C.2.2 Couplage pression-vitesse

La forme discrétisée des équations de Navier-Stokes fait apparaître un couplage entre vitesse et pression qui nécessite un traitement particulier pour les écoulements incompressibles. La linéarisation du système algébrique, qui exige d’itérer, peut en même temps permettre de découpler les équations si on utilise une méthode du point fixe où seul un champ par équation est gardé comme inconnue. L’une des conséquences de ce découplage (traitement *ségrégatif*) est qu’on peut ajouter de nouvelles équations de transport sans alourdir exagérément la résolution, en termes de nombre d’opérations mais aussi en termes de mémoire. Dans notre cas, l’ajout du modèle cinétique au modèle déjà existant du procédé de purification a introduit sept équations supplémentaires de transport de la fraction massique des espèces chimiques.

Le traitement ségrégatif permet également de traiter les problèmes de couplage vitesse-pression spécifiques à l’incompressible, à l’aide d’une méthode prédicteur-correcteur dont les versions les plus populaires sont PISO [Issa, 1986], SIMPLE [Patankar, 1981] et leurs dérivées.

L’algorithme de couplage PISO (Pressure-Implicit with Splitting of Operators) est surtout utilisé pour les calculs non stationnaires. La boucle PISO se compose d’un prédicteur implicite pour l’obtention du champ de vitesse, suivi d’une résolution du champ de pression. Enfin vient une étape de corrections explicites du champ de vitesse afin de vérifier l’équation de continuité (bilan de masse). La boucle est répétée afin d’assurer que le nouveau champ de vitesse satisfasse l’équation de conservation de quantité de mouvement après correction (méthode itérative), ou jusqu’à atteindre un temps de simulation suffisant (méthode transitoire, si on s’intéresse à toute l’évolution, ou pseudo-transitoire, si on s’intéresse à la solution finale). La résolution d’une équation de pression plus une équation de correction à chaque pas fait de PISO une méthode de résolution précise du couplage pression-vitesse à chaque pas, ce qui est intéressant pour les calculs transitoires avec une seule itération par pas.

L’algorithme SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) développé par Patankar [1981] ou la version améliorée SIMPLEC (SIMPLE Consistent) [Vandoormaal et Raithby, 1984], que nous avons utilisée lors de notre simulation, utilise seulement une équation de correction de pression, ce qui rend chaque pas moins précis mais permet, dans le cas d’un pseudo-transitoire, d’atteindre plus rapidement la solution finale en évitant de résoudre pleinement le système linéaire de couplage vitesse-pression à chaque itération (notons que chaque pas d’un calcul transitoire peut être lui-même un calcul itératif, auquel cette remarque s’applique). Ainsi, une approximation du champ de vitesse est obtenue en résolvant les équations de mouvement (prédicteur). Le terme contenant le gradient de pression est alors calculé en utilisant la distribution de pression de l’itération précédente ou à partir de la condition initiale. À cette étape du calcul, les flux calculés ne satisfont pas à l’équation de continuité. Une correction doit donc être apportée et une équation pour la correction de pression est alors formulée à partir de l’équation de continuité (correcteur). Sa résolution permet ainsi la mise à jour du champ de pression et des flux qui maintenant satisfont à l’équation de continuité. La correction des champs de vitesse et de pression s’arrête ici même si le champ de vitesse nouvellement obtenu ne vérifie plus l’équation de conservation de quantité de mouvement.

SIMPLEC diffère de SIMPLE uniquement dans la manière dont est calculée la cor-

rection des flux aux faces de la cellule. Il est reconnu que ce deuxième formalisme permet d'accélérer la convergence des problèmes où le couplage pression-vitesse est sensible pour l'obtention d'une solution.

C.2.3 Discrétisation de l'équation électromagnétique

Les deux équations purement diffusives du potentiel vecteur \vec{A} sont discrétisées à l'aide du schéma décentré amont du second ordre. Il n'y a aucunes difficultés supplémentaires.

C.2.4 Sous relaxation des variables

La non-linéarité des équations à résoudre impose de contrôler la manière dont varie ϕ au cours du processus itératif. Cette tâche est réalisée à l'aide de la sous-relaxation, méthode qui permet de réduire la variation de ϕ entre deux itérations successives. La nouvelle valeur de ϕ est obtenue à partir de l'ancienne ϕ_{old} , de la variation de ϕ lors de l'itération $\Delta\phi$, et du coefficient de sous-relaxation α :

$$\phi = \phi_{old} + \alpha\Delta\phi. \quad (\text{C.10})$$

C.3 Algorithme de résolution

C.3.1 Avant-propos

L'avantage d'utiliser un code ouvert comme OpenFoam², par exemple, permet d'avoir un accès total, non seulement aux sources mais aussi à la structure du code. Les codes commerciaux, dont FLUENT fait parti, n'offrent pas ces possibilités mais souvent il a été prévu que l'utilisateur puisse apporter quelques extensions personnelles. FLUENT fournit à l'utilisateur trois éléments permettant d'apporter la personnalisation souhaitée :

- les UDF (User-Defined Function) ou fonctions utilisateurs, permettent de définir des fonctions qui seront ensuite reconnues par le solveur. Les UDF sont utilisées par exemple pour définir des profils de vitesse en fonction du temps ou de la température. Elles sont aussi utilisées pour donner les lois d'évolution des propriétés physiques d'une espèce ou d'un mélange en fonction d'une variable. C'est par l'intermédiaire de ces UDF que nous avons pu introduire nos modèles de calcul des propriétés de transport et de cinétique chimique dans FLUENT. Il existe aussi des UDF plus spécifiques qui ont une tâche particulière, on citera par exemple les UDF `init` et `adjust`. La première permet d'exécuter des commandes utilisateur lors de l'initialisation du calcul et la seconde, d'exécuter des commandes utilisateurs à chaque itération lors de la résolution du calcul. Cette fonction est en fait le point d'entrée principal dans le solveur FLUENT,

- les UDM (User-Defined Memory) ou mémoires utilisateurs, permettent à l'utilisateur de stocker des champs de variables dans FLUENT. Nous avons utilisé ces UDM pour

² <http://www.opencfd.co.uk/openfoam/>

conserver par exemple, les distributions des forces de Lorentz, de l'effet Joule ou encore de la conductivité thermique du plasma qui sont calculées par une fonction 'adjust',

- les UDS (User-Defined Scalars) ou scalaires utilisateurs, permettent à l'utilisateur de définir un scalaire et une équation de transport par convection et/ou diffusion qui sera résolue au cours du processus itératif. Notre modèle utilise deux UDS pour calculer le potentiel vecteur électromagnétique, une pour sa partie réelle et l'autre pour sa partie imaginaire.

L'utilisateur introduit les différentes UDF dans FLUENT en chargeant une librairie qu'il aura précédemment obtenue par compilation sous GNU *gcc*. Le développement des fonctions utilisateurs se fait en langage C qui offre une grande souplesse.

C.3.2 Algorithme de résolution

Le solveur ségréatif de FLUENT a été utilisé pour résoudre les systèmes d'équations que nous avons définis, chaque système d'équations est alors résolu de manière séquentielle. Les équations de base étant non-linéaires et couplées, plusieurs itérations sont nécessaires pour obtenir une solution convergée. Lors d'une itération, plusieurs étapes ont lieu, elles sont décrites ci-dessous et la figure C.2 en présente une vue globale :

- les propriétés du fluide sont mises à jour à partir de la solution courante. Les propriétés thermodynamique sont calculées et les propriétés de transport sont mises en à cette étape en appelant les UDF adéquates,
 - l'UDF *adjust* est exécutée. Elle entraîne le calcul des propriétés de transport (conductivité thermique, conductivité électrique, viscosité et coefficient de diffusion) à partir des champs de pression, de température et de concentration courants, les résultats sont stockés dans des UDM. Le module *Induc2D* est lui aussi exécuté à cette étape et les champs de densité de courant, de forces électromagnétiques et de chauffage par effet Joule sont mis à jour à partir des valeurs du potentiel vecteur,
 - les équations de conservation de la quantité de mouvement sont résolues (trois équations pour v_x , v_r et v_θ) chacune à leur tour pour mettre à jour le champ de vitesse. Cela est fait à partir des valeurs courantes de pression et des flux massiques,
 - puisque les vitesses obtenues à l'étape précédente ne satisfont pas l'équation de continuité, les équations de couplage pression-vitesse sont résolues. Les corrections nécessaires aux champs de pression, de vitesse et des flux massiques aux faces sont apportées afin de satisfaire l'équation de continuité,
 - les équations de transport de scalaire telles que celles de l'énergie, de la turbulence et des espèces sont résolues en utilisant les valeurs des variables précédemment mises à jour. On remarquera que c'est à cette étape que la cinétique est résolue et que les termes sources de production net d'espèces sont moyennés par le solveur *stiff chemistry*. C'est également à cette étape que les UDS donnant les composantes réelle et imaginaire du potentiel vecteur sont résolues,
 - la convergence des équations est vérifiée et la boucle est répétée tant que les critères de convergence ne sont pas satisfaits.

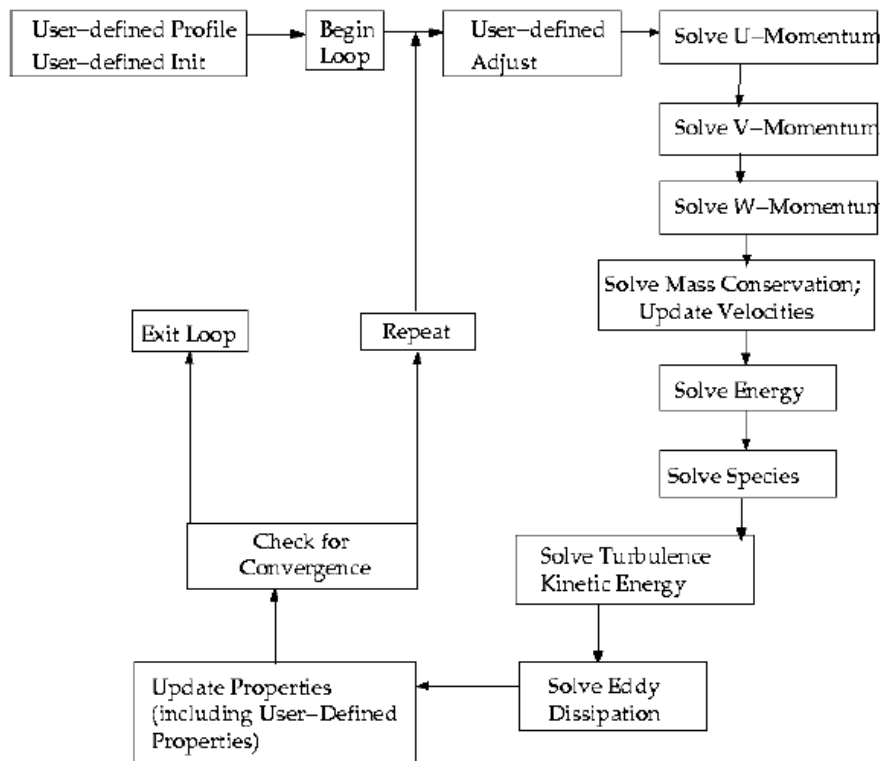


Fig. C.2 – Procédure de résolution appliquée par le solveur ségré-gatif de FLUENT.

Annexe D

Théorie des propriétés de transport des gaz dilués – Équations fondamentales

D.1 Quelques mots sur les propriétés de transport

L'idée de base est simple. Si on suppose connue la distribution de Boltzmann alors il est possible d'obtenir une forme explicite des équations de conservation. En identifiant les termes de l'équation finale avec ceux correspondants tirés de l'équation de Navier-Stokes, nous définissons, d'un point de vue statistique, les coefficients de transport du gaz. L'équation de Boltzmann est une équation intégral-différentielle facile à résoudre sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. La solution, dans ce cas, est connue sous le nom de *distribution de Maxwell-Boltzmann*. En revanche, dans le cas plus général du non équilibre thermodynamique, la résolution de l'équation de Boltzmann devient très difficile. C'est Chapman et Enskog qui les premiers proposèrent une méthode de résolution toujours en vigueur de nos jours. On retiendra seulement que les coefficients recherchés sont obtenus par décomposition en série de polynômes spécifiques, appelés polynôme de Sonine. Chaque coefficient est une combinaison linéaire des polynôme de Sonine, ils dépendent également des collisions qui ont lieu dans le gaz par l'intermédiaire d'une quantité appelée *intégrales de collision* $\Omega^{(l,s)}$.

D.2 Les intégrales de collision

Les intégrales de collision peuvent être calculées avec précision si des hypothèses sont faites sur le type de collisions donc sur le type d'interactions entre les différentes particules entrant en collision. L'intégrale de collision est définie par [Hirschfelder *et al.*, 1964] :

$$\Omega_{ij}^{(l,s)*} = \frac{4(l+1)}{(s+1)! [2l+1 - (-1)^l]} \int_0^\infty \int_0^\infty \exp(-\gamma_{ij}^2) \gamma_{ij}^{2s+3} (1 - \cos^l \chi) b db d\gamma_{ij}, \quad (\text{D.1})$$

Annexe D : Théorie des propriétés de transport des gaz dilués - Équations fondamentales

où γ_{ij} est la vitesse réduite initiale des molécules i et j entrant en collision, donnée par

$$\gamma_{ij} = \sqrt{\frac{\mu_{ij}}{2kT}} g_{ij}, \quad (\text{D.2})$$

où g_{ij} est la vitesse relative initiale des molécules i et j et μ_{ij} est la masse réduite des molécules i et j , donnée par

$$\frac{1}{\mu_{ij}} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}. \quad (\text{D.3})$$

χ est l'angle de déviation des molécules calculé dans le système de coordonnées du centre de gravité, donné par

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_m}^{\infty} \frac{dr/r^2}{\sqrt{1 - \left[\varphi_{ij}(r) / \frac{1}{2} \mu_{ij} g_{ij}^2 \right] - (b^2/r^2)}}, \quad (\text{D.4})$$

où b est le paramètre d'impact. Le terme r_m est racine de l'équation

$$1 - \frac{\varphi_{ij}(r)}{\frac{1}{2} \mu_{ij} g_{ij}^2} - \frac{b^2}{r_m^2}, \quad (\text{D.5})$$

et $\varphi_{ij}(r)$ est le potentiel d'énergie d'interaction entre les deux particules entrant en collision. L'intégrale de collision peut parfois être définie comme

$$\Omega_{ij}^{(l,s)} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_{ij}}} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \exp(-\gamma_{ij}^2) \gamma_{ij}^{2s+3} (1 - \cos^l \chi) b db d\gamma_{ij}. \quad (\text{D.6})$$

La relation entre $\Omega_{ij}^{(l,s)*}$ et $\Omega_{ij}^{(l,s)}$ est donnée par

$$\Omega_{ij}^{(l,s)*} = 2 \sqrt{\frac{\mu_{ij}}{2\pi kT}} \frac{4(l+1)}{(s+1)! [2l+1 - (-1)^l]} \Omega_{ij}^{(l,s)}. \quad (\text{D.7})$$

Remarquons que

$$\Omega_{ij}^{(l,s)*} = \sigma^2 \Omega_{ij}^{(l,s)} / \left[\Omega_{ij}^{(l,s)} \right]_{rig\ sph}, \quad (\text{D.8})$$

où les intégrales de collision pour les sphères rigides sont

$$\left[\Omega_{ij}^{(l,s)} \right]_{rig\ sph} = \frac{(s+1)! [2l+1 - (-1)^l]}{4(l+1)} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{kT}{2\pi \mu_{ij}}}, \quad (\text{D.9})$$

avec σ , rayon des sphères rigides.

Dans notre modèle, la forme réduite de l'intégrale de collision sera utilisée :

$$\Omega_{ij}^{(l,s)*} = \frac{4(l+1)}{(s+1)! [2l+1 - (-1)^l]} \sqrt{\frac{2\pi\mu}{kT}} \Omega_{ij}^{(l,s)}. \quad (\text{D.10})$$

Il est possible d'interpoler cette intégrale de collision sous la forme dite de la NASA :

$$\ln(\Omega^*) = A + B \ln(T) + C \ln^2(T) + D \ln^3(T) + E \ln^4(T). \quad (\text{D.11})$$

Le calcul et l'interpolation de ces intégrales de collision peuvent donc se faire de manière indépendante de tout autre chose, il suffit de connaître les espèces mises en jeu. Nous disposons alors d'un jeu de courbes d'interpolations représentant notre jeu de données primaires.

D.3 Expressions des propriétés de transport

D.3.1 Calcul de la viscosité η

La contribution des électrons à la viscosité η est négligeable [Devoto, 1967]. Par conséquent, η peut être approximé de la manière suivante :

$$\eta \cong \eta_h + \eta_e \cong \eta_h, \quad (\text{D.12})$$

où les indices h et e correspondent aux lourds et aux électrons respectivement.

Le calcul de la viscosité η_h nécessite la résolution d'un système de taille $[n_{sp} - 1 \times n_{sp} - 1]$, n_{sp} étant le nombre total d'espèces présentes dans le mélange. Hirschfelder *et al.* [1964] proposent dans leur ouvrage une solution analytique de la viscosité en l'écrivant sous la forme d'un déterminant. Le temps de calcul pour calculer cette quantité est considérable et de nombreux chercheurs utilisent une approximation de la formule de Hirschfelder, basée sur le fait que les éléments extra diagonaux du déterminant sont négligeables devant les termes diagonaux.

Dans le cas de la viscosité, une loi de mélange a été proposée par Yos [Gupta *et al.*, 1990]. Il considère que les éléments diagonaux sont prédominants sans toutefois négliger complètement les éléments extra diagonaux qui apparaissent comme étant un terme correctif. L'expression de la viscosité η est alors donnée en utilisant une approximation du premier ordre par :

$$\eta = \left(\sum_{i=1}^{n_{sp}-1} \frac{x_i}{A_i + a_{av}} \right) \left(1 - a_{av} \sum_{i=1}^{n_{sp}-1} \frac{x_i}{A_i + a_{av}} \right)^{-1}, \quad (\text{D.13})$$

avec les définitions successives :

Annexe D : Théorie des propriétés de transport des gaz dilués - Équations fondamentales

$$a_{av} = \left[\sum_{i=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{sp}} x_i x_j \left(\frac{1}{A_i} - \frac{1}{A_j} \right)^2 a_{ij} \right] \left[\sum_{i=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{sp}} x_i x_j \left(\frac{1}{A_i} - \frac{1}{A_j} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (\text{D.14})$$

$$a_{ij} = \frac{N_A}{M_i + M_j} \left(2\Delta_{ij}^{(1)} - \Delta_{ij}^{(1)} \right), \quad (\text{D.15})$$

$$A_i = \sum_{j=1}^{n_{sp}} x_j \frac{N_A}{M_i} \Delta_{ij}^{(2)}, \quad (\text{D.16})$$

$$\Delta_{ij}^{(1)} = \frac{8}{3} \Omega_{ij}^{(1,1)*} \left[\frac{2M_i M_j}{\pi R T (M_i + M_j)} \right]^{1/2}, \quad (\text{D.17})$$

$$\Delta_{ij}^{(2)} = \frac{16}{5} \Omega_{ij}^{(2,2)*} \left[\frac{2M_i M_j}{\pi R T (M_i + M_j)} \right]^{1/2}. \quad (\text{D.18})$$

D.3.2 Calcul de la conductivité thermique λ_{tot}

La conductivité thermique peut être écrite comme étant la somme des trois composantes, respectivement la conductivité thermique translationnelle, interne et réactionnelle :

$$\lambda_{tot} = \lambda_{trans} + \lambda_{int} + \lambda_{rea}. \quad (\text{D.19})$$

En fait, on pourrait réduire λ_{tot} à λ_{trans} si on considère un plasma non réactif formé de simples molécules. Il faut alors faire l'hypothèse que les molécules sont sphériques et n'ont pas de degrés internes de liberté. Annuler cette hypothèse très simplificatrice implique que les contributions internes et réactives doivent être prises en compte.

L'expression rigoureuse de λ_{trans} , déduite de la théorie de Hirschfelder, est numériquement très coûteuse en temps de calcul. Mais de considérables simplifications peuvent être faites si l'hypothèse est faite que dans une collision à deux corps de type électron-neutre ou électron-ion, seule la quantité de mouvement de l'électron est appréciablement modifiée¹ ; la vitesse de l'électron, la quantité de mouvement et la vitesse de la particule lourde n'ont pas été appréciablement altérées. En conséquence, les collisions électron-lourd n'ont que peu d'effet sur la fonction de distribution des espèces lourdes. Cette simplification permet donc le découplage électron-particule lourde et les coefficients de transport des électrons et des particules lourdes peuvent être considérés comme étant indépendants.

La conductivité thermique de translation, due au transport de l'énergie de translation, se décompose donc entre une contribution des lourds, molécules, ions et atomes, (λ_h) et une contribution des électrons (λ_e) :

¹ Le rapport des masses entre électrons et particules lourdes est très petit devant l'unité.

$$\lambda_{trans} = \lambda_h + \lambda_e, \quad (D.20)$$

λ_h est calculé en utilisant une approximation du second ordre.

D.3.2.1 Conductivité thermique de translation des lourds λ_h

La loi de mélange de Yos [Gupta *et al.*, 1990] peut encore être utilisée pour le calcul de la conductivité thermique λ_h . Les équations (D.13) et (D.14) restent valables avec des expressions différentes pour a_{ij} et A_i . Bien évidemment, les électrons ne rentrent pas dans ces sommations :

$$\lambda_h = \left(\sum_{i=1}^{n_{sp}-1} \frac{x_i}{A_i + a_{av}} \right) \left(1 - a_{av} \sum_{i=1}^{n_{sp}-1} \frac{x_i}{A_i + a_{av}} \right)^{-1}, \quad (D.21)$$

avec les définitions successives :

$$a_{av} = \left[\sum_{i=1}^{n_{sp}-1} \sum_{j=1}^{n_{sp}-1} x_i x_j \left(\frac{1}{A_i} - \frac{1}{A_j} \right)^2 a_{ij} \right] \left[\sum_{i=1}^{n_{sp}-1} \sum_{j=1}^{n_{sp}-1} x_i x_j \left(\frac{1}{A_i} - \frac{1}{A_j} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (D.22)$$

$$a_{ij} = \frac{2M_i M_j}{15k (M_i + M_j)^2} \left[\left(\frac{33}{2} - \frac{18}{5} B_{ij}^* \right) \Delta_{ij}^{(1)} - 4\Delta_{ij}^{(2)} \right], \quad (D.23)$$

$$A_i = \sum_{j=1}^{n_{sp}-1} x_j \frac{2}{15k (M_i + M_j)^2} \left[8M_i M_j \Delta_{ij}^{(2)} + (M_i - M_j) \left(9M_i - \frac{15}{2} M_j + \frac{18}{5} B_{ij}^* M_j \right) \Delta_{ij}^{(1)} \right], \quad (D.24)$$

$$B_{ij}^* = \frac{5\Omega_{ij}^{(1,2)*} - 4\Omega_{ij}^{(1,3)*}}{\Omega_{ij}^{(1,1)*}}. \quad (D.25)$$

En utilisant cette approche, une part de la conductivité thermique de translation des lourds est négligée. Selon Hirschfelder, l'expression correcte est donnée par :

$$\lambda_h = \lambda'_h - \frac{k}{2n} \sum_{i=1}^{n_{sp}-1} \sum_{j=1}^{n_{sp}-1} \frac{n_i n_j}{D_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{n_i m_i} - \frac{D_j^T}{n_j m_j} \right)^2, \quad (D.26)$$

où λ'_h est la conductivité thermique des lourds calculée à partir de (D.13). Toutefois cette correction est très petite et peut être négligée en remarquant que les coefficients de diffusion thermique D_i^T sont au moins un ordre de grandeur plus faible que les coefficients de diffusion binaire D_{ij} .

Annexe D : Théorie des propriétés de transport des gaz dilués - Équations fondamentales

D.3.2.2 Conductivité thermique de translation des électrons λ_e

Devoto [1967] a montré que, bien que le deuxième ordre d'approximation soit adéquat pour les particules lourdes, il était nécessaire d'utiliser une approximation d'ordre plus élevé pour obtenir un modèle de transport des électrons précis. Nous utilisons une approximation du troisième ordre pour calculer λ_e [Devoto, 1967]. En fait, pour les températures où les collisions électrons-neutres dominent, cet ordre d'approximation reste encore inadéquat pour calculer λ_e précisément. Mais à ces températures $\lambda_h \gg \lambda_e$, et λ_{trans} reste précis. Nous donnons ici l'expression du troisième ordre proposée par Devoto :

$$\lambda_{electron} = \frac{75n_e^2 k}{8} \left(\frac{2\pi kT}{m_e} \right)^{1/2} \frac{1}{q^{11} - (q^{12})^2 / q^{22}}, \quad (D.27)$$

où n_e est le nombre de densité d'électrons et où les termes q^{ij} sont définis par les relations ci-dessous dans lesquelles la sommation se fait sur toutes les espèces sauf les électrons :

$$q^{11} = 8\sqrt{2}n_e^2 \Omega_{ee}^{(2,2)*} + 8 \sum_i n_e n_i \left(\frac{25}{4} \Omega_{ei}^{(1,1)*} - 15 \Omega_{ei}^{(1,2)*} + 12 \Omega_{ei}^{(1,3)*} \right), \quad (D.28)$$

$$q^{12} = 8\sqrt{2}n_e^2 \left(\frac{7}{4} \Omega_{ee}^{(2,2)*} - 2 \Omega_{ee}^{(2,3)*} \right) + 8 \sum_i n_e n_i \left(\frac{175}{16} \Omega_{ei}^{(1,1)*} - \frac{315}{8} \Omega_{ei}^{(1,2)*} + 57 \Omega_{ei}^{(1,3)*} - 30 \Omega_{ei}^{(1,4)*} \right), \quad (D.29)$$

$$q^{22} = 8\sqrt{2}n_e^2 \left(\frac{77}{16} \Omega_{ee}^{(2,2)*} - 7 \Omega_{ee}^{(2,3)*} + 5 \Omega_{ee}^{(2,4)*} \right) + 8 \sum_i n_e n_i \left(\frac{1225}{64} \Omega_{ei}^{(1,1)*} - \frac{735}{8} \Omega_{ei}^{(1,2)*} + \frac{399}{2} \Omega_{ei}^{(1,3)*} - 210 \Omega_{ei}^{(1,4)*} + 90 \Omega_{ei}^{(1,5)*} \right) \quad (D.30)$$

D.3.2.3 Conductivité thermique interne λ_{int}

L'expression exacte du coefficient de conductivité thermique dépend de la probabilité de transition du transfert d'énergie entre les différents degrés de liberté des molécules. Lorsque nous appliquons l'approximation de Hirschfelder-Eucken, nous supposons que le taux de transfert de l'énergie est suffisamment rapide pour que la distribution des molécules à travers les différents modes internes suive la distribution de Boltzmann². La conductivité thermique interne λ_{int} est donc calculée à partir de l'approximation du deuxième ordre de l'expression de Hirschfelder-Eucken qui ne considère que la contribution vibrarotationnelle :

² On rappelle que la distribution de Boltzmann est la distribution obtenue à l'équilibre.

$$\lambda_{int} = k_B \sum_{i=1}^{n_{sp}} \left[\left(x_i \frac{C_{p_{int},i}}{\mathcal{R}} \right) \left(\sum_{j=1}^{n_{sp}} x_j \Delta_{ij}^{(1)} \right)^{-1} \right], \quad (\text{D.31})$$

où $C_{p_{int},j}$ correspond à la chaleur spécifique interne, à pression constante, de l'espèce j . Les expressions de $C_{p_{int},j}$ sont données dans l'annexe E.

D.3.2.4 Conductivité thermique réactive λ_{reac}

Les coefficients de conductivité thermique précédents ne considèrent aucunes réactions chimiques mais le transport d'énergie par diffusion des enthalpies réactives des espèces est loin d'être négligeable. Pour des écoulements à l'équilibre thermodynamique, la contribution des flux de diffusion au flux de chaleur $\sum_s J_s h_s$ peut être modélisée en introduisant une conductivité thermique réactionnelle :

$$\sum_{s=1}^{n_{sp}} J_s h_s = -\lambda_{reac} \nabla T. \quad (\text{D.32})$$

Cette expression a été obtenue par Butler et Brokaw [1957] en faisant l'hypothèse que les flux de diffusion des espèces chimiques s'annulent (pas de phénomène de démixtion). Yos a proposé une loi mélange simplifiée pour calculer λ_{reac} . Toutefois, d'importantes imprécisions apparaissent au fur et à mesure que le degré d'ionisation augmente [Bottin, 1999]. Bien que plus complexe, la méthode de Butler et Brokaw doit donc être utilisée pour calculer ce coefficient [Brokaw, 1960], de plus il a été montré que cette expression est toujours valable pour des mélanges de gaz faiblement ionisés sous certaines hypothèses en ce qui concerne le courant électrique [Bottin, 1999]. Nous ne détaillerons pas ici cette méthode qui demande la résolution d'un système linéaire et qui ne nous intéresse pas puisque la contribution des flux de diffusion au flux de chaleur est directement calculée par le solveur de FLUENT.

D.3.3 Calcul de la conductivité électrique σ

La conductivité électrique est largement due aux électrons, la contribution des ions peut être négligée comme le montre Devoto. L'expression de l'approximation au troisième ordre s'écrit :

$$\sigma = \frac{75e^2 n_e^2}{2kT} \left(\frac{2\pi kT}{m_e} \right)^{1/2} \frac{1}{q^{00} - (q^{01})^2 / q^{11}}, \quad (\text{D.33})$$

où e est la charge de l'électron et où les nouvelles quantités q^{00} , q^{01} sont définies par :

$$q^{00} = 8 \sum_i n_e n_i \Omega_{ei}^{(1,1)*}, \quad (\text{D.34})$$

Annexe D : Théorie des propriétés de transport des gaz dilués - Équations fondamentales

$$q^{01} = 8 \sum_i n_e n_i \left(\frac{5}{2} \Omega_{ei}^{(1,1)*} - 3 \Omega_{ei}^{(1,2)*} \right). \quad (\text{D.35})$$

D.3.4 Calcul du coefficient de diffusion D_{im}

Dans le cas d'un mélange de deux espèces i et j , le flux de diffusion de l'espèce i peut s'exprimer d'une façon assez simple par la loi de Fick [Gupta *et al.*, 1991] :

$$\vec{J}_i = -\rho D_{ij} \nabla Y_i - D_i^T \frac{\nabla T}{T}. \quad (\text{D.36})$$

Les coefficients de diffusion sont dans ce cas appelés coefficients binaires de diffusion. La théorie statistique nous fournit une expression pour ces coefficients :

$$D_{ij} = \frac{kT}{p \Delta_{ij}^{(1)}}. \quad (\text{D.37})$$

L'effet de la diffusion thermique est souvent négligé car il faudrait utiliser un développement en série de polynômes de Sonine du deuxième ordre, ce qui double la taille du système à résoudre seulement pour prendre en compte un effet du deuxième ordre. Devoto estime à 1 % la part de la diffusion thermique à la diffusion totale [Devoto, 1973]. Nous négligerons ce terme dans la suite de nos travaux.

Il serait tentant d'utiliser la loi de Fick pour des mélanges à plusieurs composants en remplaçant les coefficients de diffusion binaire par les coefficients de diffusion effectifs d'une espèce dans le mélange, D_{im} . Ces coefficients sont donnés par la loi de mélange [Ramshaw, 1990; Gupta *et al.*, 1991] :

$$D_{im} = \frac{1 - x_i}{\sum_{j \neq i}^{n_{sp}} \frac{x_j}{D_{ij}}}. \quad (\text{D.38})$$

Mais comme Sutton et Gnoffo [1998] l'ont montré, la transformation de la loi de Fick, écrite en termes de gradients de fraction molaire, vers une forme écrite en termes de gradients de fraction massique, n'est pas correcte si elle est utilisée avec les coefficients de diffusion effectifs. Une telle écriture viole alors la conservation de la masse. Les auteurs ont proposé une loi de Fick corrigée à utiliser avec les coefficients de diffusion effectifs.

Le dernier terme assure que la somme de tous les flux de diffusion des espèces s'annule bien (conservation de la masse). Bien que dans de nombreux cas, cette correction donne de bons résultats, il est important de conserver à l'esprit les limites de ce modèle.

Afin de calculer plus précisément les flux de diffusion, il est possible d'utiliser une forme équivalente à la loi de Fick, connue sous le nom d'équation de Stefan-Maxwell, qui exprime les flux de diffusion en fonction des coefficients de diffusion binaires [Hirschfelder *et al.*, 1964] et qui est équivalent au formalisme de diffusion de Chapman-Enskog :

D.3 Expressions des propriétés de transport

$$\sum_{j=1, j \neq i}^{n_{sp}} \frac{x_i x_j}{D_{ij}} \left(\frac{\vec{J}_j}{\rho_j} - \frac{\vec{J}_i}{\rho_i} \right) = \nabla x_i - \frac{\nabla T}{T} \sum_{j=1, j \neq i}^{n_{sp}} \frac{x_i x_j}{D_{ij}} \left(\frac{D_j^T}{\rho_j} - \frac{D_i^T}{\rho_i} \right). \quad (\text{D.39})$$

Cette loi est toutefois écrite pour des mélanges de gaz neutres mais reste applicable à des mélanges ionisés en rajoutant un terme qui tient compte de l'effet du champ électrique ambipolaire [Abeelee, 2000]. L'effet du champ magnétique reste dans tous les cas négligé. Malgré ce que nous venons de dire et puisque nous travaillons avec un mélange gazeux faiblement ionisé, nous avons choisi d'appliquer le formalisme de la loi de Fick.

Annexe E

Thermodynamique statistique des gaz à haute température – Équations fondamentales

Les propriétés thermodynamiques des gaz à haute température ont été discutées dans le chapitre 6. Pour des raisons de lisibilité, nous avons préféré présenter dans ce chapitre que les résultats servant à valider notre modèle. Nous avons introduit les hypothèses de calcul choisies mais nous n'avons pas donné les relations utilisées pour obtenir ces propriétés. Dans un souci de complémentarité, cette annexe apportera au lecteur quelques informations sur les principaux concepts que l'on trouve dans la thermodynamique statistique, comme celui des fonctions de partition, et sur les équations utilisées pour le calcul des propriétés thermodynamiques des gaz.

E.1 Notions de thermodynamiques statistique

Considérons un système d'énergie E composé de N particules identiques. En notant ϵ_i l'énergie que possède le niveau quantique i alors l'énergie du système s'écrit

$$E = \sum_{i=0}^{\infty} \epsilon_i N_i \quad \text{et} \quad N = \sum_{i=0}^{\infty} N_i. \quad (\text{E.1})$$

N_i est donc le nombre de particules ayant l'énergie du niveau quantique i . La connaissance de la distribution N_i permet donc de calculer l'énergie interne du système. Cependant, il existe une multitude de distribution N_i pouvant vérifier les équations (E.1). La thermodynamique statistique postule que la distribution recherchée, qui correspond à une distribution d'équilibre, est la plus probable de toutes les distributions possibles. Cette distribution est en fait connue sous le nom de *distribution de Boltzmann*, elle s'écrit

Annexe E : Thermodynamique statistique des gaz à haute température - Équations fondamentales

$$N_i = \frac{N g_i \exp(-\epsilon_i/k T)}{Q}, \quad (\text{E.2})$$

avec

$$Q = \sum_{i=0}^{\infty} g_i \exp(-\epsilon_i/k T). \quad (\text{E.3})$$

Dans cette expression, le terme Q est appelé *fonction de partition* du système, k est la constante de Boltzmann et g_i est la dégénérescence du niveau d'énergie i . À chaque niveau, l'énergie peut être stockée de différentes manières, par exemple, un électron peut tourner dans le sens horaire ou dans le sens antihoraire. La dégénérescence d'un niveau d'énergie correspond donc au nombre de manière différente selon laquelle l'énergie ϵ_i peut se manifester sur ce niveau d'énergie.

E.1.1 Fonctions de partition

Dans le cas le plus général, chaque des particules considérées possède un mode énergétique de translation, de rotation, de vibration et électronique. De la définition de la fonction de partition (éq. (E.3)), il est possible d'écrire :

$$Q = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{e=0}^{\infty} g_n g_J g_\nu g_e \exp \left[-\frac{(\epsilon_{n,tr} + \epsilon_{J,rot} + \epsilon_{\nu,vib} + \epsilon_{e,elec})}{k_B T} \right]. \quad (\text{E.4})$$

En supposant que les différents modes d'énergie sont indépendants les uns des autres, *i.e.* que l'expression de ϵ_i dépend seulement du nombre quantique i et pas des autres nombres quantiques, alors l'équation (E.4) devient

$$Q = Q_{tr} Q_{rot} Q_{vib} Q_{elec}, \quad (\text{E.5})$$

où Q_{tr} , Q_{rot} , Q_{vib} , Q_{el} sont les fonctions de partition de translation, de rotation, de vibration et électronique, respectivement. Toutes ces contributions modales peuvent être mises sous la forme canonique de l'équation (E.3) et peuvent être calculées indépendamment les unes des autres. En prenant le modèle simple du *rotor rigide - oscillateur harmonique*¹ pour représenter les atomes et les molécules, il est possible de calculer chacune de ces fonctions de partition.

E.1.1.1 Énergie translationnelle et fonction de partition de translation Q_{tr}

Les niveaux d'énergie translationnelle peuvent être calculés à partir de l'équation de Schrödinger [Lee *et al.*, 1963] et s'écrit

¹ Nous rappelons que ce modèle est suffisamment précis pour être utilisé dans des applications de plasmas inductifs à pression atmosphérique. Cependant, cette hypothèse de découplage des modes rotationnel et vibratoire peut être très forte dans d'autres applications et des corrections deviennent indispensables.

$$\epsilon_{n_i, tr} = \frac{h^2}{8m} J \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right) \quad \text{avec} \quad n_i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{E.6})$$

avec n_i le nombre quantique translationnel, m la masse de la particule, h la constante de Planck et a_i les dimensions physiques du système. La fonction de partition de translation s'écrit alors

$$Q_{tr} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad (\text{E.7})$$

où V est le volume du système, égale au produits des dimensions du système a_i .

E.1.1.2 Énergie rotationnelle et fonction de partition de rotation Q_{rot}

Dans ce qui suit seules les molécules diatomiques, homogènes (O_2) ou hétérogènes (NO), sont considérées et le modèle du rotor rigide [Lee *et al.*, 1963] est utilisé pour décrire ce mode rotationnel. L'énergie interne du rotor rigide est donnée par

$$\epsilon_{J, rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c} J(J+1) \quad \text{avec} \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{E.8})$$

où I est le moment d'inertie de la molécule et J le nombre quantique de rotation. En définissant une température² caractéristique de rotation de l'élément, θ_R , par

$$\theta_R = \frac{hcB_e}{k}, \quad (\text{E.9})$$

avec B_e , constante de bande spectrale, donnée par la spectroscopie, il vient [Mayer et Mayer, 1946]

$$Q_{rot} = \frac{T}{\sigma\theta_R} + \frac{1}{3\sigma} + \frac{1}{15\sigma} \frac{\theta_R}{T}. \quad (\text{E.10})$$

Dans cette équation, le premier terme représente la contribution de la somme sur tous les niveaux quantiques quand ils sont approximés par une intégrale, ce résultat est valable à haute température. Les deux autres termes apportent la correction à basse température nécessaire à cette approximation. Le nombre de symétrie σ permet de prendre en compte la possible symétrie de la molécule diatomique. En effet, pour une molécule homogène comme O_2 , les configurations sont totalement identiques après une rotation de 180° . Pour éviter de prendre en compte deux fois la même distribution, un paramètre de symétrie doit être introduit, σ est donc égal à 1 pour les molécules hétérogènes et à 2 pour les molécules homogènes.

² Il s'agit simplement d'un abus de langage, nous définissons en fait une constante physique qui a la dimension d'une température.

Annexe E : Thermodynamique statistique des gaz à haute température - Équations fondamentales

E.1.1.3 Énergie vibrationnelle et fonction de partition de vibration Q_{vib}

D'une manière similaire mais en utilisant cette fois le modèle de l'oscillateur harmonique [Hill, 1960], l'énergie de vibration peut s'écrire

$$\epsilon_{\nu,vib} = hf \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{E.11})$$

où f est la fréquence de vibration et ν le nombre quantique de vibration. En définissant une température caractéristique de vibration, θ_V , par

$$\theta_V = \frac{hc\omega_e}{k}, \quad (\text{E.12})$$

où $\omega_e = f/c$ est le nombre d'onde. La fonction de partition de vibration s'écrit alors

$$Q_{vib} = \frac{1}{1 - \exp(-\theta_V T)}. \quad (\text{E.13})$$

E.1.1.4 Énergie électronique et fonction de partition électronique Q_{elec}

Malheureusement, il n'existe pas d'expression analytique simple pour décrire les niveaux d'excitation électronique et nous sommes obligés de revenir à la définition même de la fonction de partition

$$Q = \sum_{e=0}^{\infty} g_e \exp(-\theta_{E,e}/T) \quad (\text{E.14})$$

où $\theta_{E,e}$ est la température électronique caractéristique, donnée par

$$\theta_{E,e} = \frac{\epsilon_e}{k} \quad (\text{E.15})$$

E.2 Propriétés thermodynamiques des espèces seules

Par propriétés thermodynamiques des espèces seules, on parle des propriétés de chacune des espèces calculées en supposant que cette espèce est la seule dans le mélange. La thermodynamique statistique nous donne les relations pratiques permettant de calculer l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie, la pression, ... Il est remarquable d'observer que la connaissance de la seule fonction de partition Q est suffisante à la détermination de toutes les propriétés thermodynamiques. La dérivation des relations entre la fonction de partition et les propriétés thermodynamiques sont bien connues [Anderson, 1989; Vincenti et Kruger, 1965].

E.2.1 Énergie interne et enthalpie

L'énergie interne est donnée par

$$E = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v. \quad (\text{E.16})$$

L'énergie par unité de mole \hat{e} est directement obtenue à partir de l'équation (E.16) en remplaçant N , le nombre total de particules, par N_A le nombre d'Avogadro, il vient alors

$$\hat{e} = N_A k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v = \mathcal{R} T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v, \quad (\text{E.17})$$

et l'énergie par unité de masse s'exprime en remplaçant dans l'équation (E.17), \mathcal{R} par R tel que

$$R = \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{M}}, \quad (\text{E.18})$$

soit

$$e = R T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v. \quad (\text{E.19})$$

L'enthalpie de l'espèce est obtenue en ajoutant soit $\mathcal{R}T$ soit RT à l'énergie interne suivant si on considère des quantités molaires ou massiques. Et l'enthalpie s'écrit

$$\hat{h} = \mathcal{R} T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v + \mathcal{R} T \quad h = R T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v + RT. \quad (\text{E.20})$$

Les chaleurs spécifiques des espèces sont directement obtenues en dérivant l'équation (E.16) par rapport à la température à pression ou volume constant.

E.2.2 Entropie

L'entropie s'obtient de manière similaire à l'énergie interne, et

$$S = Nk_B \left(1 + \ln \frac{Q}{N} \right) + Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v. \quad (\text{E.21})$$

L'entropie molaire et l'entropie massique s'écrivent également

$$\hat{s} = \mathcal{R} \left(1 + \ln \frac{Q}{N} \right) + \mathcal{R} T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v, \quad (\text{E.22})$$

$$s = R \left(1 + \ln \frac{Q}{N} \right) + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v. \quad (\text{E.23})$$

E.2.3 Énergie de Gibbs et de Helmholtz

Les énergies de Helmholtz et de Gibbs sont calculées de manière classique à partir de leurs définition et elles sont données respectivement par

$$F = -Nk_B T \left(1 + \ln \frac{Q}{N} \right), \quad (\text{E.24})$$

et

$$G = -Nk_B T \ln \frac{Q}{N}. \quad (\text{E.25})$$

E.2.4 Pression

Finalement il est possible de montrer que la pression est donnée par l'expression

$$p = Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T. \quad (\text{E.26})$$

E.2.5 Formules pratiques pour des modes énergétiques indépendants

Nous donnons dans ce paragraphe les formules pratiques permettant de calculer l'enthalpie et les chaleurs spécifiques d'une espèce. En faisant l'hypothèse que les différents modes d'énergie sont indépendants les uns des autres, la fonction de partition est le produit des fonctions de partition modales et la contribution de chacun des modes peut être sommée pour obtenir le résultat cherché. Les résultats sont présentés sans calculs intermédiaires et nous renvoyons le lecteur à la thèse de Bottin [1999] pour l'expression des autres quantités.

E.2.5.1 Pression

L'équation (E.26) contient une dérivée par rapport au volume, or la seule fonction de partition dépendant du volume est la fonction de partition du mode translationnel. Le calcul est direct et il vient

$$pV = NkT, \quad (\text{E.27})$$

qui est l'équation d'état d'un gaz parfait et qui a été déterminée par voie expérimentale par la thermodynamique classique. Sur ce résultat, extrêmement fort, repose la validité de la théorie statistique des gaz.

E.2.5.2 Enthalpie

Les enthalpies de translation, de rotation, de vibration et électronique s'écrivent respectivement

$$h_{tr} = \frac{5}{2}RT, \quad (\text{E.28})$$

$$h_{rot} = RT \left(1 - \frac{\theta_r}{\theta_r + 3T} \right), \quad (\text{E.29})$$

$$h_{vib} = R \frac{\theta_v}{\exp\left(\frac{\theta_v}{T}\right) - 1}, \quad (\text{E.30})$$

$$h_{elec} = R \frac{\sum_{e=1}^{\infty} g_e \theta_{E,e} \exp\left(-\frac{\theta_{E,e}}{T}\right)}{\sum_{e=1}^{\infty} g_e \exp\left(-\frac{\theta_{E,e}}{T}\right)}. \quad (\text{E.31})$$

Si seuls les modes de translation et de rotation sont considérés, et pour des températures supérieures à θ_R , les résultats de la thermodynamique sont retrouvés : $e = 1.5RT$ pour les atomes et $e = 2.5RT$ pour les molécules, la chaleur spécifique est alors constante. En contraste à la théorie classique, l'équation (E.29) fournit la valeur limite correcte à la fois à basse température ($T \rightarrow 0$) et à haute température ($T \rightarrow \infty$). Ces équations fournissent aussi une expression analytique pour un gaz parfait lorsque les modes vibrationnel et électronique deviennent significatifs.

E.2.5.3 Chaleurs spécifiques à pression constante

Les chaleurs spécifiques des espèces sont obtenues en revenant à leur définition et donc en dérivant les équations (E.28) à (E.31) par rapport à la température. Finalement, elles s'écrivent

$$c_{p_{tr},i} = \frac{5}{2}R, \quad (\text{E.32})$$

$$c_{p_{rot},i} = R \left(1 - \frac{\theta_R^2}{(\theta_R + 3T)^2} \right), \quad (\text{E.33})$$

$$c_{p_{vib},i} = R \frac{\frac{\theta_V}{2T}}{\sinh\left(\frac{\theta_V}{2T}\right)}, \quad (\text{E.34})$$

$$c_{p_{elec},i} = \frac{R}{T^2} \frac{\sum_{e=1}^{\infty} g_e \theta_{E,e}^2 \exp\left(-\frac{\theta_{E,e}}{T}\right)}{\sum_{e=1}^{\infty} g_e \exp\left(-\frac{\theta_{E,e}}{T}\right)} - \frac{R}{T^2} \left(\frac{\sum_{e=1}^{\infty} g_e \theta_{E,e} \exp\left(-\frac{\theta_{E,e}}{T}\right)}{\sum_{e=1}^{\infty} g_e \exp\left(-\frac{\theta_{E,e}}{T}\right)} \right)^2. \quad (\text{E.35})$$

Annexe E : Thermodynamique statistique des gaz à haute température - Équations fondamentales

Les relations ci-dessus, couplées à un ensemble de données physiques (constantes moléculaires, niveaux d'énergie, ...), sont nécessaires pour obtenir les propriétés thermodynamiques de chacune des espèces mise en jeu. Dans le cas de l'air, toutes les données sont rassemblées dans la très complète thèse de [Bottin, 1999].

Annexe F

Intégrales de collision – Base de données

Cette annexe fournira les données sur les intégrales de collision nécessaires au calcul des propriétés de transport du mélange air à 11 espèces.

F.1 Interractions de type neutre–neutre et neutre–chargé

Les intégrales de collision de type neutre–neutre et neutre–chargé ont été interpolées sous la forme :

$$\ln(\Omega^*) = A + B \ln(T) + C \ln^2(T) + D \ln^3(T) + E \ln^4(T), \quad (\text{F.1})$$

avec T en kelvins et Ω^* en \AA^2 . Les valeurs des coefficients A à E sont données dans les tableaux suivants. On remarquera que les paires d'interraction sont interchangeables, *i.e.* les interractions de $N_2\text{--}O_2$ ont les mêmes intégrales de collisions que les interractions de $O_2\text{--}N_2$ ($\Omega_{ij}^* = \Omega_{ji}^*$). Les données pour le mélange air à 11 espèces sont issues des récents travaux de Capitelli *et al.* [2000b] et peuvent être trouvées dans les tableaux F.1 à F.8.

Une attention toute particulière sera donnée aux interractions de type électron–neutre puisqu'elles ont été interpolées de manières différentes. La relation suivante doit être utilisée :

$$\Omega^* = \frac{a_3 \ln^{a_6}(T) \exp[(\ln T - a_1)/a_2]}{\exp[(\ln T - a_1)/a_2] + \exp[-(\ln T - a_1)/a_2]} + a_7 \exp\left[-[(\ln T - a_8)/a_9]^2\right] + a_4 [1 + \ln^{a_5}(T)]. \quad (\text{F.2})$$

Les données sont tabulées dans les tableaux F.10 et F.11.

F.2 Interactions de type chargé–chargé

Ces intégrales de collisions sont basées sur le potentiel de Coulomb et s'expriment en fonction d'une température adimensionnelle T^* , définie par :

$$T^* = \frac{\lambda_D}{2b_0}. \quad (\text{F.3})$$

Dans cette définition, λ_D est la longueur de Debye et b_0 le paramètre d'impact moyen de l'interaction. Ils sont respectivement définis par :

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 kT}{2n_e e^2} \right)^{1/2}, \quad (\text{F.4})$$

et

$$b_0 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 kT}, \quad (\text{F.5})$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, e la charge de l'électron et n_e le nombre de densité électronique.

Les intégrales de collisions ont été calculées et tabulées par Devoto [1973] et Mason *et al.* [1967]. Elles ont été interpolées sous cette forme :

$$\Omega^* = \frac{\pi\lambda_D^2}{T^{*2}} \exp [A + B \ln(T^*) + C \ln^2(T^*) + D \ln^3(T^*) + E \ln^4(T^*)]. \quad (\text{F.6})$$

Les données sont tabulées dans le tableau F.9.

F.2 Interractions de type chargé–chargé

Tab. F.1 – *Intégrales de collision $\Omega^{*(1,1)}$ – neutre-neutre.*

$\Omega^{*(1,1)}$	A	B	C	D	E
O_2-O_2	1.070802e+01	-3.558825e+00	5.759764e-01	-4.213842e-02	1.076315e-03
O_2-N_2	1.000826e+01	-3.278504e+00	5.448959e-01	-4.168628e-02	1.137769e-03
O_2-O	6.141012e+00	-1.359481e+00	1.815503e-01	-1.355319e-02	3.842835e-04
O_2-N	6.668386e+00	-1.547123e+00	2.178489e-01	-1.671558e-02	4.787325e-04
O_2-NO	8.812083e+00	-2.582225e+00	4.040641e-01	-3.031803e-02	8.345236e-04
N_2-N_2	8.834974e+00	-2.727232e+00	4.572728e-01	-3.610069e-02	1.026239e-03
N_2-O	5.523925e+00	-9.973570e-01	1.105754e-01	-7.868113e-03	2.175774e-04
N_2-N	6.394533e+00	-1.540362e+00	2.474730e-01	-2.137236e-02	6.532341e-04
N_2-NO	8.515235e+00	-2.425279e+00	3.810583e-01	-2.906635e-02	8.139196e-04
$O-O$	9.353066e+00	-3.094021e+00	5.024354e-01	-3.816260e-02	1.039827e-03
$O-N$	7.988406e+00	-2.479306e+00	4.212646e-01	-3.513374e-02	1.042047e-03
$O-NO$	7.848777e+00	-2.162229e+00	3.293453e-01	-2.513429e-02	7.059137e-04
$N-N$	9.251272e+00	-2.939021e+00	4.677465e-01	-3.502185e-02	9.383916e-04
$N-NO$	6.736731e+00	-1.549263e+00	2.142091e-01	-1.613018e-02	4.568465e-04
$NO-NO$	9.622843e+00	-2.982993e+00	4.771557e-01	-3.582465e-02	9.689752e-04

Tab. F.2 – *Intégrales de collision $\Omega^{*(2,2)}$ – neutre-neutre.*

$\Omega^{*(2,2)}$	A	B	C	D	E
O_2-O_2	1.008042e+01	-3.080272e+00	4.602823e-01	-3.014565e-02	6.416880e-04
O_2-N_2	1.024493e+01	-3.268173e+00	5.212598e-01	-3.749850e-02	9.437040e-04
O_2-O	7.135822e+00	-1.803967e+00	2.584703e-01	-1.904956e-02	5.276226e-04
O_2-N	7.665976e+00	-1.969343e+00	2.855525e-01	-2.100162e-02	5.723690e-04
O_2-NO	9.209842e+00	-2.657145e+00	3.983756e-01	-2.788427e-02	7.023026e-04
N_2-N_2	9.777350e+00	-3.114469e+00	5.148664e-01	-3.906870e-02	1.061429e-03
N_2-O	6.031450e+00	-1.198168e+00	1.444098e-01	-1.019899e-02	2.795975e-04
N_2-N	7.910778e+00	-2.244072e+00	3.689223e-01	-2.996129e-02	8.733459e-04
N_2-NO	9.190514e+00	-2.655441e+00	4.069507e-01	-2.939812e-02	7.702713e-04
$O-O$	9.211216e+00	-2.866761e+00	4.354006e-01	-3.037745e-02	7.382486e-04
$O-N$	9.436842e+00	-3.048359e+00	4.952645e-01	-3.777408e-02	1.016616e-03
$O-NO$	8.526105e+00	-2.367914e+00	3.449918e-01	-2.411975e-02	6.066687e-04
$N-N$	8.742392e+00	-2.562586e+00	3.851988e-01	-2.751717e-02	7.012768e-04
$N-NO$	7.655045e+00	-1.927585e+00	2.732368e-01	-1.968991e-02	5.280937e-04
$NO-NO$	9.488657e+00	-2.748508e+00	4.054203e-01	-2.727027e-02	6.314452e-04

Annexe F : Intégrales de collision - Base de données

Tab. F.3 – *Intégrales de collision $\Omega^{*(1,2)}$ – neutre-neutre.*

$\Omega^{*(1,2)}$	A	B	C	D	E
O_2-O_2	9.510175e+00	-3.330422e+00	5.939988e-01	-4.817334e-02	1.377044e-03
O_2-N_2	7.759192e+00	-2.436824e+00	4.346318e-01	-3.622744e-02	1.065295e-03
O_2-O	4.560584e+00	-7.752995e-01	9.888148e-02	-8.318045e-03	2.534854e-04
O_2-N	4.926157e+00	-9.049927e-01	1.285576e-01	-1.125839e-02	3.488662e-04
O_2-NO	6.622099e+00	-1.746666e+00	2.874558e-01	-2.353886e-02	6.969733e-04
N_2-N_2	6.185663e+00	-1.610904e+00	2.826015e-01	-2.434018e-02	7.342883e-04
N_2-O	4.021607e+00	-4.502458e-01	3.425052e-02	-3.081761e-03	9.757866e-05
N_2-N	4.464319e+00	-7.933440e-01	1.391335e-01	-1.452280e-02	4.842852e-04
N_2-NO	6.112348e+00	-1.460266e+00	2.367819e-01	-1.977546e-02	5.934169e-04
$O-O$	7.285835e+00	-2.365198e+00	4.151642e-01	-3.462671e-02	1.025099e-03
$O-N$	5.866548e+00	-1.685690e+00	3.140911e-01	-2.922204e-02	9.255791e-04
$O-NO$	6.057221e+00	-1.519921e+00	2.453890e-01	-2.061780e-02	6.208624e-04
$N-N$	7.181339e+00	-2.233255e+00	3.897416e-01	-3.266528e-02	9.720482e-04
$N-NO$	5.078749e+00	-9.533172e-01	1.337387e-01	-1.138313e-02	3.480502e-04
$NO-NO$	7.640771e+00	-2.299255e+00	3.981686e-01	-3.290862e-02	9.703702e-04

Tab. F.4 – *Intégrales de collision $\Omega^{*(1,3)}$ – neutre-neutre.*

$\Omega^{*(1,3)}$	A	B	C	D	E
O_2-O_2	7.313106e+00	-2.383789e+00	4.452237e-01	-3.831737e-02	1.141209e-03
O_2-N_2	5.693179e+00	-1.506502e+00	2.789206e-01	-2.495764e-02	7.620733e-04
O_2-O	3.306099e+00	-2.518776e-01	1.445743e-02	-2.190879e-03	8.075187e-05
O_2-N	3.608793e+00	-3.575416e-01	4.108805e-02	-4.999804e-03	1.746304e-04
O_2-NO	4.749908e+00	-9.095297e-01	1.459363e-01	-1.300843e-02	4.021918e-04
N_2-N_2	4.512584e+00	-8.497164e-01	1.522181e-01	-1.458376e-02	4.600276e-04
N_2-O	3.140033e+00	-1.210718e-01	-1.337846e-02	3.416114e-05	1.511146e-05
N_2-N	3.336169e+00	-3.437659e-01	7.170431e-02	-1.010411e-02	3.690286e-04
N_2-NO	4.458219e+00	-7.279576e-01	1.134698e-01	-1.059526e-02	3.344825e-04
$O-O$	5.042904e+00	-1.356854e+00	2.459503e-01	-2.227605e-02	6.891937e-04
$O-N$	4.193308e+00	-9.829036e-01	2.042662e-01	-2.177812e-02	7.312176e-04
$O-NO$	4.175750e+00	-6.949818e-01	1.084065e-01	-1.056194e-02	3.404597e-04
$N-N$	4.888939e+00	-1.196194e+00	2.141888e-01	-1.970641e-02	6.155534e-04
$N-NO$	3.718389e+00	-3.853890e-01	4.253399e-02	-4.818403e-03	1.647663e-04
$NO-NO$	5.512101e+00	-1.350842e+00	2.401727e-01	-2.143943e-02	6.590797e-04

F.2 Interactions de type chargé–chargé

Tab. F.5 – *Intégrales de collision $\Omega^{*(1,1)}$ – neutre-ion.*

$\Omega^{*(1,1)}$	A	B	C	D	E
$O_2-O_2^+$	4.187309e+00	-7.795394e-02	-1.790969e-03	-1.767911e-06	-3.809264e-06
$N_2-N_2^+$	4.348882e+00	-6.412730e-02	-1.503500e-03	1.725474e-05	-2.398078e-06
$O-O^+$	3.842979e+00	-6.824973e-02	-1.368240e-03	3.586811e-06	-2.535530e-06
$O-N^+$	1.605006e+01	-5.635496e+00	9.378486e-01	-7.356264e-02	2.099539e-03
$N-O^+$	1.378921e+01	-4.128642e+00	5.766622e-01	-3.606168e-02	7.076215e-04
$N-N^+$	4.296219e+00	-7.957776e-02	-2.609203e-03	5.054798e-05	-6.541140e-06
$NO-NO^+$	4.103407e+00	-7.295565e-02	-2.995003e-03	1.014690e-04	-7.627715e-06
$Ion-O_2$	6.288032e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-N_2$	6.335687e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-O$	5.922348e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-N$	6.114139e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-NO$	6.318344e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00

Tab. F.6 – *Intégrales de collision $\Omega^{*(2,2)}$ – neutre-ion.*

$\Omega^{*(2,2)}$	A	B	C	D	E
$O_2-O_2^+$	6.148003e+00	-4.986082e-01	-3.263392e-04	2.969413e-05	-9.115244e-07
$N_2-N_2^+$	6.196868e+00	-4.995893e-01	-6.934905e-05	4.543943e-06	-1.155666e-07
$O-O^+$	4.283241e+00	-7.255590e-01	1.300834e-01	-1.256605e-02	3.661951e-04
$O-N^+$	1.417005e+01	-4.569864e+00	7.118443e-01	-5.238429e-02	1.383993e-03
$N-O^+$	5.452510e+00	1.143352e-01	-2.143697e-01	2.793475e-02	-1.176403e-03
$N-N^+$	2.912430e+00	1.014683e-01	-1.634535e-02	-1.929085e-03	1.047396e-04
$NO-NO^+$	6.228759e+00	-4.996864e-01	-5.251829e-05	3.441108e-06	-8.751717e-08
$Ion-O_2$	6.149918e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-N_2$	6.197574e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-O$	5.784234e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-N$	5.976025e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-NO$	6.180231e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00

Annexe F : Intégrales de collision - Base de données

Tab. F.7 – Intégrales de collision $\Omega^{*(1,2)}$ – neutre-ion.

$\Omega^{*(1,2)}$	A	B	C	D	E
$O_2-O_2^+$	4.151431e+00	-7.391065e-02	-2.875255e-03	8.962893e-05	-6.982658e-06
$N_2-N_2^+$	4.328079e+00	-6.474532e-02	-1.552815e-03	2.041668e-05	-2.609835e-06
$O-O^+$	3.818525e+00	-6.866107e-02	-1.387908e-03	-6.990004e-06	-1.984462e-06
$O-N^+$	1.329347e+01	-4.589369e+00	7.874613e-01	-6.449815e-02	1.906009e-03
$N-O^+$	1.496661e+01	-5.141939e+00	8.204581e-01	-5.953679e-02	1.491830e-03
$N-N^+$	4.270378e+00	-8.164888e-02	-2.585378e-03	5.159283e-05	-7.116941e-06
$NO-NO^+$	4.039558e+00	-7.331804e-02	-3.752044e-03	1.689072e-04	-1.124736e-05
$Ion-O_2$	6.105670e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-N_2$	6.153325e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-O$	5.739986e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-N$	5.931777e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-NO$	6.135982e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00

Tab. F.8 – Intégrales de collision $\Omega^{*(1,3)}$ – neutre-ion.

$\Omega^{*(1,3)}$	A	B	C	D	E
$O_2-O_2^+$	4.137021e+00	-7.758993e-02	-2.388507e-03	4.904535e-05	-6.025228e-06
$N_2-N_2^+$	4.309746e+00	-6.537893e-02	-1.594623e-03	2.307166e-05	-2.804246e-06
$O-O^+$	3.809197e+00	-7.359460e-02	-6.255286e-04	-6.530017e-05	-5.924998e-07
$O-N^+$	1.111527e+01	-3.665460e+00	6.371355e-01	-5.394134e-02	1.631964e-03
$N-O^+$	1.528428e+01	-5.597983e+00	9.479096e-01	-7.299071e-02	1.970345e-03
$N-N^+$	4.246475e+00	-8.132450e-02	-2.821099e-03	6.288625e-05	-7.551608e-06
$NO-NO^+$	4.059629e+00	-7.374290e-02	-3.297639e-03	1.253748e-04	-8.934937e-06
$Ion-O_2$	5.972224e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-N_2$	6.019880e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-O$	5.606540e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-N$	5.798331e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00
$Ion-NO$	6.002537e+00	-5.000000e-01	0.000000e+00	0.000000e+00	0.000000e+00

F.2 Interactions de type chargé–chargé

Tab. F.9 – *Intégrales de collision – chargé-chargé.*

	A	B	C	D	E
$\Omega^{*(1,1)}$ Att.	-7.927046e-01	5.886772e-01	-8.760712e-02	9.301813e-03	-4.131521e-04
$\Omega^{*(1,1)}$ Rép.	-1.398075e+00	8.048207e-01	-9.480165e-02	5.281218e-03	-8.265206e-05
$\Omega^{*(2,2)}$ Att.	-8.114574e-01	7.041926e-01	-1.221972e-01	1.323471e-02	-5.699409e-04
$\Omega^{*(2,2)}$ Rép.	-1.109028e+00	7.745090e-01	-1.016752e-01	6.765948e-03	-1.567985e-04
$\Omega^{*(1,2)}$ Att.	-1.439432e+00	4.813048e-01	-6.964497e-02	7.436509e-03	-3.330176e-04
$\Omega^{*(1,2)}$ Rép.	-1.898846e+00	6.984223e-01	-9.594946e-02	7.116810e-03	-2.009554e-04
$\Omega^{*(1,3)}$ Att.	-1.924439e+00	4.256634e-01	-5.782587e-02	5.947595e-03	-2.613811e-04
$\Omega^{*(1,3)}$ Rép.	-2.288041e+00	6.279133e-01	-9.328635e-02	7.976804e-03	-2.711504e-04
$\Omega^{*(1,4)}$ Att.	-2.306437e+00	3.918796e-01	-5.054103e-02	4.999668e-03	-2.144379e-04
$\Omega^{*(1,4)}$ Rép.	-2.606103e+00	5.760219e-01	-8.981336e-02	8.417624e-03	-3.161196e-04
$\Omega^{*(1,5)}$ Att.	-2.620740e+00	3.688986e-01	-4.598376e-02	4.453174e-03	-1.888372e-04
$\Omega^{*(1,5)}$ Rép.	-2.875607e+00	5.379361e-01	-8.619595e-02	8.521682e-03	-3.371946e-04
$\Omega^{*(2,3)}$ Att.	-1.200687e+00	6.188582e-01	-1.134542e-01	1.336510e-02	-6.135246e-04
$\Omega^{*(2,3)}$ Rép.	-1.469382e+00	7.013168e-01	-1.003235e-01	7.890848e-03	-2.405157e-04
$\Omega^{*(2,4)}$ Att.	-1.527155e+00	5.592360e-01	-1.026888e-01	1.240925e-02	-5.814912e-04
$\Omega^{*(2,4)}$ Rép.	-1.766412e+00	6.467508e-01	-9.807154e-02	8.628055e-03	-3.025669e-04

Annexe F : Intégrales de collision - Base de données

Tab. F.10 – Intégrales de collision – électron-neutre.

$e-O_2$	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
$\Omega^{*(1,1)}$	8.3307e+00	2.1057e+00	1.3703e+02	1.6462e-03	2.2034e+00
$\Omega^{*(1,2)}$	8.3440e+00	2.1878e+00	2.6005e+02	-4.7740e-02	-7.8236e-01
$\Omega^{*(1,3)}$	8.2363e+00	2.2106e+00	3.5049e+02	-1.0523e-01	-8.9547e-01
$\Omega^{*(1,4)}$	7.7713e+00	2.2180e+00	8.0242e+01	-2.9025e-06	4.7426e+00
$\Omega^{*(1,5)}$	8.0580e+00	2.2437e+00	4.9008e+02	-2.0701e-01	-1.0225e+00
$\Omega^{*(2,2)}$	8.1575e+00	2.8053e+00	9.3652e+00	-4.1748e-04	3.6655e+00
$e-O_2$	a_6	a_7	a_8	a_9	
$\Omega^{*(1,1)}$	-1.6638e+00	-7.1918e-01	9.7316e+00	1.0537e+00	
$\Omega^{*(1,2)}$	-1.8609e+00	-9.0948e-01	9.4672e+00	1.0447e+00	
$\Omega^{*(1,3)}$	-1.9861e+00	-9.7555e-01	9.2465e+00	1.0010e+00	
$\Omega^{*(1,4)}$	-1.3707e+00	-9.8561e-01	9.0635e+00	9.5788e-01	
$\Omega^{*(1,5)}$	-2.1302e+00	-1.0577e+00	8.9127e+00	9.4543e-01	
$\Omega^{*(2,2)}$	-1.8979e-01	-7.6150e-01	9.3932e+00	9.6517e-01	
$e-N_2$	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
$\Omega^{*(1,1)}$	4.4763e+00	8.9123e+00	8.6558e+01	-1.1907e+01	7.3977e-01
$\Omega^{*(1,2)}$	6.2997e+00	2.8143e+00	6.0373e+00	-6.1715e-07	5.9733e+00
$\Omega^{*(1,3)}$	6.0853e+00	2.5330e+00	9.8515e+00	-1.1814e-10	9.2906e+00
$\Omega^{*(1,4)}$	5.8136e+00	2.4462e+00	9.3499e+00	-1.1687e-11	1.0256e+01
$\Omega^{*(1,5)}$	5.4329e+00	2.3732e+00	6.5229e+00	-5.6704e-11	9.6931e+00
$\Omega^{*(2,2)}$	7.7099e+00	3.6418e+00	6.9892e+01	-2.9740e-01	1.3600e+00
$e-N_2$	a_6	a_7	a_8	a_9	
$\Omega^{*(1,1)}$	8.1569e-02	1.7704e+00	9.2013e+00	8.0978e-01	
$\Omega^{*(1,2)}$	-1.3242e-01	2.1061e+00	8.9217e+00	7.2869e-01	
$\Omega^{*(1,3)}$	-4.0522e-01	2.4046e+00	8.6973e+00	6.7041e-01	
$\Omega^{*(1,4)}$	-3.9827e-01	2.6488e+00	8.5107e+00	6.2512e-01	
$\Omega^{*(1,5)}$	-2.4519e-01	2.8589e+00	8.3525e+00	5.9211e-01	
$\Omega^{*(2,2)}$	-7.0673e-01	2.1153e+00	8.9418e+00	8.3996e-01	
$e-O$	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
$\Omega^{*(1,1)}$	1.0568e+01	1.3640e+00	3.0548e+04	2.4439e-01	1.2512e-01
$\Omega^{*(1,2)}$	1.0276e+01	1.3728e+00	7.8394e+04	2.2579e-01	2.0701e-01
$\Omega^{*(1,3)}$	1.0069e+01	1.2781e+00	1.2008e+05	2.1584e-01	2.7462e-01
$\Omega^{*(1,4)}$	9.9739e+00	1.3564e+00	2.7669e+05	2.2906e-01	1.7466e-01
$\Omega^{*(1,5)}$	9.9629e+00	1.4615e+00	9.4493e+05	1.9454e-01	2.2494e-01
$\Omega^{*(2,2)}$	9.9767e+00	1.6871e+00	2.9697e+05	5.6206e-02	1.4522e-01

F.2 Interactions de type chargé–chargé

Tab. F.11 – *Intégrales de collision – électron-neutre (suite).*

$e-O$	a_6	a_7	a_8	a_9	
$\Omega^{*(1,1)}$	-4.2290e+00	2.7943e-01	8.6407e+00	1.7624e+00	
$\Omega^{*(1,2)}$	-4.6626e+00	2.4241e-01	8.1977e+00	1.5622e+00	
$\Omega^{*(1,3)}$	-4.9024e+00	2.5935e-01	8.0276e+00	1.5527e+00	
$\Omega^{*(1,4)}$	-5.2350e+00	2.4244e-01	7.7435e+00	1.4870e+00	
$\Omega^{*(1,5)}$	-5.7280e+00	1.9924e-01	7.4822e+00	1.3722e+00	
$\Omega^{*(2,2)}$	-5.1321e+00	7.1705e-02	8.4309e+00	1.3830e+00	
$e-N$	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
$\Omega^{*(1,1)}$	8.9279e+00	1.1613e+00	1.6494e+00	1.2796e-01	2.7394e-01
$\Omega^{*(1,2)}$	8.6314e+00	1.0738e+00	1.8882e+00	1.2214e-01	3.3398e-01
$\Omega^{*(1,3)}$	8.4009e+00	9.8544e-01	1.9023e+00	1.1026e-01	4.4086e-01
$\Omega^{*(1,4)}$	8.2043e+00	9.4398e-01	1.8527e+00	1.0647e-01	4.8117e-01
$\Omega^{*(1,5)}$	8.0388e+00	9.0527e-01	1.8833e+00	1.0051e-01	5.4116e-01
$\Omega^{*(2,2)}$	8.2257e+00	9.5133e-01	8.7677e-01	6.8519e-02	1.6570e-01
$e-N$	a_6	a_7	a_8	a_9	
$\Omega^{*(1,1)}$	-2.7594e-01	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
$\Omega^{*(1,2)}$	-3.4447e-01	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
$\Omega^{*(1,3)}$	-3.6762e-01	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
$\Omega^{*(1,4)}$	-3.6661e-01	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
$\Omega^{*(1,5)}$	-3.8773e-01	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
$\Omega^{*(2,2)}$	3.4127e-02	3.5900e-01	9.6380e+00	9.0876e-01	
$e-NO$	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
$\Omega^{*(1,1)}$	-7.2965e-01	1.3332e+01	7.8565e+02	-1.9259e+02	2.8336e-01
$\Omega^{*(1,2)}$	-1.4887e+01	1.8148e+01	2.5286e+03	-1.0586e+03	2.5251e-01
$\Omega^{*(1,3)}$	-9.5704e+00	1.7653e+01	1.4649e+03	-5.5148e+02	3.6509e-01
$\Omega^{*(1,4)}$	-4.8381e+00	1.6713e+01	8.8349e+02	-2.8954e+02	5.0399e-01
$\Omega^{*(1,5)}$	5.8041e-01	1.3987e+01	3.9144e+02	-9.7881e+01	7.0323e-01
$\Omega^{*(2,2)}$	3.8989e-02	1.4692e+01	6.6332e+02	-1.6621e+02	5.9703e-01
$e-NO$	a_6	a_7	a_8	a_9	
$\Omega^{*(1,1)}$	-6.3703e-02	9.3029e-01	8.8086e+00	9.6216e-01	
$\Omega^{*(1,2)}$	9.4792e-02	1.0562e+00	8.5064e+00	8.7879e-01	
$\Omega^{*(1,3)}$	1.4218e-01	1.1651e+00	8.2614e+00	8.2346e-01	
$\Omega^{*(1,4)}$	2.0687e-01	1.2667e+00	8.0651e+00	7.9767e-01	
$\Omega^{*(1,5)}$	2.8223e-01	1.3560e+00	7.9087e+00	7.8024e-01	
$\Omega^{*(2,2)}$	1.9528e-01	1.0178e+00	8.6724e+00	9.6611e-01	

Bibliographie

- D. ABEELE : *An Efficient Computational Model for Inductively Coupled Air Plasma Flows under Thermal and Chemical Non equilibrium*. Thèse de doctorat, Institut Von Karman, Belgique, 2000. 3.3.1, 5.5.2, 6.3.2.1, 7.4.3, D.3.4
- J. ALDER, R. BOMBELKA et G. KIRKBRIGHT : Electronic excitation and ionization temperature measurements in a high frequency inductively coupled argon plasma source and the influence of water vapour on plasma parameters. *Spectrochimica Acta, Part B (Atomic Spectroscopy)*, **35B**(4): 163, 1980. 4.5.4.1
- C. ALEMANY, Y. DELANNOY et Y. FAUTRELLE : Impurity transport in a silicon molten bath under electromagnetic stirring. *Proceedings of the Third International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials (EPM 2000), Nagoya, Japan, I.S.I.J.*, p. 265, 2000. 1, 5.2.2
- R. ALVAREZ, A. RODERO et M. QUINTERO : An Abel inversion method for radially resolved measurements in the axial injection torch. *Spectrochimica Acta Part B*, **57**: 1665, 2002. 4.4.4.2, B.2, B.5
- A. ANDERS, J. K. TUSET et H. TVEIT : *Production of high silicon alloys*. Tapir Forlag, Trondheim, 1998. 2.2
- J. J. ANDERSON : *Hypersonic and high temperature gas dynamics*. McGraw-Hill Book Company, 1989. 6, 6.2, E.2
- G. BABAT : Electrodeless discharges and some allied problems. *Journal of the Institute of Electrical Engineers, Part III*, **94**(27): 27, 1947. 3.2.1
- J. BACRI, A. GOMES et S. BENZAID : Study of the departure from LTE of argon arc (p=760 Torr). *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **9**(12): 1743, 1976. 4.5.4.1
- J. BACRI et S. VACQUIÉ : *Methodes de mesures applicables aux plasmas d'arc*. , 1979. 4.4.2
- BAROMÈTRE : Le baromètre du solaire photovoltaïque, Avril 2004.
<http://www.energies-renouvelables.org/>. 2.1
- T. BARTH et D. JESPERSEN : The design and application of upwind schemes on unstructured meshes. *Technical Report AIAA-89-0366 AIAA 27th Aerospace Sciences Meeting Reno Nevada*, 1989. C.2.1.2
- Y. BARTOSIEWICZ, P. PROULX et Y. MERCADIER : A self-consistent two-temperature model

BIBLIOGRAPHIE

- for the computation of supersonic argon plasma jets. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **35**(17): 2139, 2002. 3.3.1
- D. BENOY : *Modelling of thermal argon plasmas*. Thèse de doctorat, Université technique d'Eindhoven, 1993. 5.1
- J. BERGHAUS, J. MEUNIER et F. GITZHOFFER : Local growth studies of CVD diamond using a probe-like substrate. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **25**(5): 1085, 1997. 4.2.1.2
- D. BERNARDI, V. COLOMBO, E. GHEDINI et A. MENTRELLI : Three-dimensional modelling of inductively coupled plasma torches. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*, **22**(1): 119, 2003. 3.3.1, 7.1.2.1
- I. BEWS, A. HAYHURST, S. RICHARDSON et S. TAYLOR : Order Arrhenius parameters and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon. *Combustion and Flame*, **124**(1-2): 231, 2001. 8.1.3.5, 8.11
- M. BLADES et G. HORLICK : Photodiode array measurement system for implementing Abel inversions on emission from an inductively coupled plasma. *Applied Spectroscopy*, **34**(6): 696, 1980. 4.2.3, B.3
- K. BOCKASTEN : Transformation of observed radiances into radial distribution of the emission of a plasma. *Journal of the Optical Society of America*, **51**: 943, 1961. B.5
- D. BONE, H. BACHOR et R. SANDEMAN : Fringe-pattern analysis using a 2-D Fourier transform. *Applied Optics*, **25**: 1653, 1986. 2
- B. BOTTIN : Computation of thermodynamic properties of arbitrary perfect gas mixtures at low pressures and high temperatures. *VKI Technical Notes*, **195**, 1997. 6, 6.2, 6.3.1.2
- B. BOTTIN : *Aerothermodynamic model of an inductively coupled plasma wind tunnel - Numerical and experimental determination of the facility performance*. Thèse de doctorat, Université de Liège, Liège, Belgium, 1999. 3.3.1, 6.2.1, D.3.2.4, E.2.5, E.2.5.3
- M. BOULOS : The inductively coupled radio frequency plasma. *Pure and Applied Chemistry*, **57**(9): 1321, 1985. 3.2.1
- M. BOULOS, P. FAUCHAIS et E. PFENDER : *Thermal Plasmas, Fundamentals and Applications, Vol.1*. Plenum Press, New York, 1994. 3.2.2, 5.5.2
- A. BOURDON, Y. TÉRÉSIK et P. VERVISH : Ionization and recombination rates of atomic oxygen in high-temperature air plasma flows. *Physical Review E*, **57**(4): 4684, 1998. 5.4.2.1
- F. BOURG, S. PELLERIN, D. MORVAN, J. AMOUROUX et J. CHAPPELLE : Spectroscopic diagnostic of an argon-hydrogen RF inductive thermal plasma torch at atmospheric pressure used for silicon hydrogenation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **35**: 2281, 2002. 3.3.1
- R. BROKAW : Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium. *Journal of Chemical Physics*, **32**(4): 1005, 1960. D.3.2.4

- M. BUIE, J. PENDER, J. HOLLOWAY, T. VINCENT, P. VENTZEK et M. BRAKE : Abel's inversion applied to experimental spectroscopic data with off axis peaks. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **55**(2): 231, 1996. B.2
- J. BUTLER et R. BROKAW : Conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium. *Journal of Chemical Physics*, **26**(6): 1636, 1957. D.3.2.4
- C. CAHEN et M. SASSI : Temperatures in a turbulent diffusion flame with and without exposure to an electric arc. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **49**: 281, 1993. 4.4.2
- M. CAO, M. RAHMANE, D. GRAVELLE, G. SOUCY et M. BOULOS : International union for pure and applied chemistry. *In 12th Inter. Symp. on Plasma Chemistry*. ISPC12, 1995. 4.4.2
- M. CAPITELLI, G. COLONNA, C. GORCE et A. D'ANGOLA : Transport properties of high temperature air in local thermodynamic equilibrium. *Eur.Phys.J.D*, **11**:279, 2000a. 6.3.2.1
- M. CAPITELLI, C. GORSE et S. LONGO : Collision integrals of high-temperature air species. *Journal of Thermodynamics and Heat Transfer*, **14**(2): 259, 2000b. 6.3.2, F.1
- B. CAUGHLIN et M. BLADES : An evaluation of ion-atom emission intensity ratios and local thermodynamic equilibrium in an argon inductively coupled plasma. *Spectrochimica Acta, Part B (Atomic Spectroscopy)*, **39B**(12): 1583, 1984. 7.3.3.1
- B. CAUGHLIN et M. BLADES : Spatial profile of electron density in the ICP. *Spectrochimica Acta Part B*, **40**: 987, 1985. 4.2.1.2
- B. CAUGHLIN et M. BLADES : Effect of wet and dry nebulizer gas on the spatial distribution of electron density. *Spectrochimica Acta, Part B (Atomic Spectroscopy)*, **42B**(1-2): 353, 1987. 7.3.3.1, 7.11
- B. CECCAROLI et O. LOHNE : *Solar grade silicon feedstock*. A. Luque and S. Hegedus, J. Wiley and Sons Ltd, 2003. 2.4.1
- Y. CHAE, H. OHNO, K. EGUCHI et T. YOSHIDA : Ultrafast deposition of microcrystalline Si by thermal Plasma chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, **89**: 8311, 2001. 3.3.1
- L. CHAOZONG, C. NAIYI, B. NORMAN et J. BRIAN : Effects of DBD plasma operating parameters on the polymer surface modification. *Surface and Coatings Technology*, **185**(2-3): 311, 2004. 8.1.3.3, 8.1.3.4
- D. CHAPIN, C. FULLER et G. PEARSON : A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys.*, **25**(5): 676, 1954. 2.2
- O. CHAZOT, R. DIEMIASZONEK, M. GARNIER et C. TRASSY : *Macroscopic techniques for R.F. plasma reactor diagnostics*. Progress in Plasma Processing of Materials 1997 : Proceedings of the Fourth International Thermal Plasma Processes Conference, Athens, Greece, 1997. 4.4.2.1

BIBLIOGRAPHIE

- B. CHEMINAT : *Contribution a l'étude de l'influence des électrodes sur le plasma d'un arc électrique*. Thèse de doctorat, Thèses d'état de l'université de Clermont-Ferrand, France, 1983. 4.4.2.1
- K. CHEN et M. BOULOS : Turbulence in induction plasma modelling. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **27**: 946, 1993. 5.3.1
- Y. CHO et S. NA : Application of Abel inversion in real-time calculations for circularly and elliptically symmetric radiation sources. *Measurement science and technology*, **16**: 878, 2005. B.2
- T. CHUNG, H. YOON et D. C. SEO : Global model and scaling laws for inductively coupled oxygen discharge plasmas. *Journal of Applied Physics*, **86**(7), 1994. 5.4.2.1, 5.1
- Y. CRESSAULT : *Propriétés des plasmas thermiques dans des mélanges argon-hydrogène-cuivre*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, France, 2001. 5.5.1
- A. CUESTA, A. MARTINEZ-ALONSO et J. TASCÓN : Carbon reactivity in an oxygen plasma : A comparison with reactivity in molecular oxygen. *Carbon*, **39**(8): 1135, 2001. 8.1.3.4
- G. DEGREZ, D. ABEELE, P. BARBANTE et B. BOTTIN : Numerical simulation of inductively coupled plasma flows under chemical non-equilibrium. *International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow*, **14**(4): 538, 2004. 8.1.6
- Y. DELANNOY, C. ALEMANY, K. I. LI, P. PROULX et C. TRASSY : Plasma-refining process to provide solar-grade silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **72**(1-4): 69, 2002a. 1, 3.1
- Y. DELANNOY, D. PELLETIER, J. ETAY et Y. FAUTRELLE : Stirring and mass transfer in a monophasic induction furnace. *PAMIR Conference, Ramatuelle, France*, 2002b. 5.2.2
- J. DELCROIX, C. FERREIRA et A. RICARD : *Principles of Laser Plasmas*. J. Wiley, New York, 1976. 4.5.4.1
- R. DEVOTO : Transport properties of ionised monoatomic gases. *Physics of Fluids*, **9**(6):1230, 1966. 6.3.2, 6.3.2.2
- R. DEVOTO : Simplified expression for the transport properties of ionized monoatomic gases. *Physics of Fluids*, **10**(10): 2105, 1967. D.3.1, D.3.2.2
- R. DEVOTO : Transport coefficients of ionized argon. *Physics of Fluids*, **15**(5): 616, 1973. 6.3.1.2, 6.3.2, D.3.4, F.2
- G. DICKINSON et V. FASSEL : Emission-spectrometric detection of the elements at the nanogram per milliliter level using induction-coupled plasma excitation. *Analytical Chemistry*, **41**(8): 1021, 1969. 4.3.3.2
- S. DRESVIN, A. DONSKOI, V. GOLDFARB et V. KLUBNIKIN : *Physics and technology of low-temperature plasmas*. (Ed. H.V. Eckert) Iowa State University Press, Ames, Iowa, 1977. 3.2.1

- H. ECKERT : The induction arc : A state-of-the-art review. *High Temperature Science*, **6**: 99, 1974. 3.2.1
- R. EINHAUS, D. SARTI, C. HÄSSLER, C. TRASSY, Y. DELANNOY, S. DE WOLF, F. FERRAZZA, S. MARTINUZZI et W. WARTA : Purification of low quality silicon feedstock [for solar cell fabrication]. *IEEE Conference on Photovoltaic Applications, Anchorage, USA*, p. 221–4, 2000. 3.1
- M. EL-HAGE, J. MOSTAGHIMI et M. BOULOS : A turbulent flow model for the RF inductively coupled plasma. *Journal of Applied Physics*, **65**: 4178, 1989. 5.3.1
- U. ENGEL, C. PROKISCH, E. VOGES, G. HIEFTJE et J. BROEKERT : Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **13**(9): 955, 1998. 4.2.1.2, 4.2.3
- J. ERIN, D. MORVAN et J. AMOUROUX : Optimisation des conditions de fonctionnement d'un pilote plasma de 25 kw pour la purification de silicium. *J. Phys. III France*, **5**: 585, 1995. 3.2.3.1
- R. ERNST : Analyse par méthode analytique du comportement d'un générateur à induction à triode haute fréquence pour torche à plasma inductif. *Journal de Physique III*, **6**: 1733, 1996. 4.3.1
- V. ESWARAN et S. POPE : Direct numerical simulations of the turbulent mixing of a passive scalar. *Physics of Fluids*, **31**(3): 506, 1988. 5.3.2
- Y. FAUTRELLE, F. DEBRAY et J. ETAY : *Transfer Phenomena in Magnetohydrodynamic and electroconducting flows*. Kluwer Academic Publishers, 1999. 5.2.2
- J. FERNANDEZ PALOP, J. BALLESTEROS, V. COLOMER et M. HERNÁNDEZ : A new smoothing method for obtaining the electron energy distribution function in plasmas by the numerical differentiation of the I-V probe characteristic. *Review of Scientific Instruments*, **66**(9):4625, 1995. B.5
- R. P. FEYNMAN, R. B. LEIGHTON et M. SANDS : *The Feynman Lectures on Physics*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1964. 5.2.1
- C. FLEURIER et J. CHAPELLE : Inversion of Abel's integral equation. Application to plasma spectroscopy. *Computer Physics Communications*, **7**(4): 200, 1974. B.1, B.5
- FLUENT : Documentation générale de Fluent 6.2, 2005.
<http://www.fluent.com/>. C
- J. FOULADGAR et A. CHENTOUF : Calculation of the impedance of an induction plasma installation by a hybrid finite-element boundary-element method. *IEEE Transactions on Magnetics*, **29**(6): 2479, 1993. 7.1.2.1
- E. FOURMOND : *Développement de techniques de dépôt plasma et photo assisté pour la réalisation de couches anti reflets passivantes en SiN_x : H sur silicium multicristallin pour*

BIBLIOGRAPHIE

- applications photovoltaïques*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002. 2.5
- A. GAGNOUD et LECLERCQ : Electromagnetic Modelling of Induction Melting Devices in Cold Crucibles. *IEEE Trans. Magn*, **24**(1): 573, 1988. 5.2.2
- S. GIRSHICK et W. YU : Radio-frequency induction plasmas at atmospheric pressure. Mixtures of hydrogen, nitrogen, and oxygen with argon. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **10**(4): 515, 1990. 5.2.2
- W. GLANTSCHING et A. HOLLIDAY : Mass fraction profiling based on X-ray tomography and its application to characterizing porous silica boules. *Applied Optics*, **26**(6): 983, 1987. B.1
- A. GNOFFO, R. GUPTA et J. SHINN : Conservation equations and physical models for hypersonic air flows in thermal and chemical nonequilibrium. In . NASA Technical Paper Publication 2867, 1989. 5.4.2.1, 5.1
- A. GOMES, A. ALMI, P. TEULET et J. SARETTE : The effects of natural moisture and of argon addition on the plasma temperature and on the detection limits of an apparatus for online control metal pollutants by air inductively coupled plasma. *Spectrochimica Acta Part B*, **53**: 1567, 1998. 4.4.2
- A. GOMES, J. SARRETTE, L. MADON et A. ALMI : Continuous emission monitoring of metal aerosol concentrations in atmospheric air. *Spectrochimica Acta Part B*, **51**: 1695, 1996. 4.4.2.1
- S. GORDON et B. MCBRIDE : Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications : I. Analysis. In . NASA Reference Publication 1311, 1994. 6.2.3
- R. GORENFLO et Y. KOVETZ : Solution of an Abel-type integral equation in the presence of noise by quadratic programming. *Numerische Mathematik*, **8**: 392, 1966. B.1
- D. GRAVELLE, M. BEAULIEU, M. BOULOS et A. GLEIZES : An analysis of LTE effects in inductively coupled RF plasmas. *Journal of Physics D - Applied Physics*, **22**(10): 1471, 1989. 4.4.2
- H. GRIEM : *Plasma spectroscopy*. McGraw-Hill Book Co., New York, 1964. 4.4.2, 4.5.4.1
- R. GUDDATI : Depolymerization of polyethylene using induction coupled plasma technology. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **20**: 37, 2000. 3.3.1
- S. GUERON et M. DEUTSCH : A fast Abel inversion algorithm. *Journal of Applied Physics*, **75**(9): 4313, 1994. B.2, 2
- R. GUPTA, K.-P. LEE, R. THOMPSON et J. YOS : Calculations and curve fits of thermodynamic and transport properties for equilibrium air to 30000 K. *NASA Reference Publication*, 1260: 75, 1991. 6.3.1.2, 6.3.2.1, D.3.4, D.3.4
- R. GUPTA, J. YOS, R. THOMPSON et K.-P. LEE : 'A Review of Reaction Rates and Thermodynamic and Transport Properties for an 11-Species Air Model for Chemical and Thermal

- Nonequilibrium Calculations to 30, 000 K,' NASA RP-1232. *NASA Technical Memorandum*, 101:528, 1990. 6.3.1.2, D.3.1, D.3.2.1
- F. HARLOW et P. NAKAYAMA : Transport of turbulence energy decay rate. *In Technical Report Report LA 3854*. Los Alamos National Laboratory, 1968. 5.3.2
- L. HART, B. SMITH et N. OMENETTO : Evaluation of argon metastable number densities in the inductively coupled plasma by continuum source absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta, Part B (Atomic Spectroscopy)*, **41B**(12): 1367, 1986. 4.5.4.1
- T. HASEGAWA et J. WINEFORDNER : Spatially resolved rotational and vibrational temperatures of a neutral nitrogen molecule in the ICP. *Spectrochimica Acta Part B*, **42**: 637, 1987. 4.2.1.2
- S. HASSAINE, C. TRASSY et R. DIEMIASZONEK : *Trueness and precision in on-line monitoring of metallic pollutants in flues gases by ICP-OES*. Begell House, France, 1999. 4.4.2
- J. HAVILAND et J. MEDFORD : The prediction of oxydation rates of carbonaceous materials from plasma arc tests. *Carbon*, **3**: 141, 1965. 8.1.3.5, 8.1.4
- H. HAYDEN : Data smoothing routine. *Computers in Physics*, **1**(1): 74, 1987. B.5
- A. HELL, W. F. ULRICH, N. SHIFRIN et J. RAMIREZ-MUNOZ : Laminar flow burner system with infrared heated spray chamber and condenser. *Applied Optics*, **7**(7):1317, 1968. 4.3.3.2
- S. HERLITZ et A. FYSIK : Determination of the radial profile of absorption and emission. *Applied Optics*, **23**: 571, 1963. B.1
- D. HERNANDEZ, C. CIAURRIZ et G. OLALDE : Emissivity determination at high temperatures with optical fiber systems using reflecting hemispheres. *Journal de Physique III*, **1**(9):1575, 1991. 8.1.2.2
- T. HILL : *Introduction to statistical thermodynamics*. Addison-Wesley, Reading, 1960. E.1.1.3
- J. HIRSCHFELDER, C. CURTISS et R. BIRD : *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley and Sons, New York, 1964. 6, 6.3.1.2, D.2, D.3.1, D.3.4
- M. HOFFERT et H. LIEN : Quasi-one dimensional, non-equilibrium gas dynamics of partially ionised two-temperature argon. *Physics of Fluids*, **10**(8): 1769, 1967. 5.4.2.1, 5.1
- D. HONG : *Diagnostic de plasmas denses*. Thèse de doctorat, Thèses de l'université d'orléans, 1991. 4.4.2
- D. HUGHES et E. WOODING : The temperature distribution in an H-mode R.F. plasma torch. *Physics Letters A*, **24**(1): 70, 1967. 4.4.2
- B. HUTCHINSON et G. RAITBY : A multigrid method based on the additive correction strategy. *Numerical Heat Transfer*, **9**: 511, 1986. C.1
- T. IKEDA et M. MAEDA : Purification of metalurgical silicon for solar grade by Electron Beam Button Melting. *ISIJ International*, **32**: 635, 1992. 3.2.3.1

BIBLIOGRAPHIE

- R. ISSA : Solution of the implicitly discretized fluid flow equations by operator-splitting. *J. Comp. Physics*, **62**: 40, 1986. C.2.2
- E. JAEGER, L. BERRY, J. TOLLIVER et D. BATCHELOR : Power deposition in high-density inductively coupled plasma tools for semiconductor processing. *Physics of Plasmas*, **2**(6): 2597, 1995. 3.2.2
- H. JASAK : *Error Analysis and Estimation for the Finite Volume Method with Applications to Fluid Flows*. Thèse de doctorat, Thesis University of London, 1996. C
- J. JONKERS, J. D. REGT, J. V. H. V. der MULLEN, F. GROOTE et E. TIMMERMANS : On the electron temperatures and densities in plasmas produced by the torch a injection axial. *Spectrochimica Acta Part A*, **51**: 1385, 1996. 4.2.1.2
- P. JOURDE : Le photovoltaïque : les filières, les marchés, les perspectives. <http://sfp.in2p3.fr/Debat/debatenergie/websfp/jourde.htm>. In . , 2006. 2.1
- M. KALAL et K. A. NUGENT : Abel inversion using fast Fourier transforms. *Applied Optics*, **27**: 1956, 1988. 2
- R. J. KEE, M. COLTRIN et P. GLARBORG : *Chemically Reacting Flow*. New Jersey : Wiley-Interscience, 2003. 5.4.2.3
- U. KORTSHAGEN, I. PUKROPSKI et M. ZETHOFF : Spatial Variation of the Electron Distribution Function in a RF Inductively Coupled Plasma - Experimental and Theoretical Study. *Journal of Applied Physics*, **76**(4): 2048, 1994. 4.2.1.2
- R. KREY et J. MORRIS : Experimental total and total line radiation of nitrogen, oxygen, and argon plasmas. *Physics of Fluids*, **13**(6): 1483, 1970. 5.5.2
- T. KRIES : Digital holographic interference-phase measurement using the Fourier-transform method. *Journal of the Optical Society of America A*, **3**(6): 847, 1986. 2
- N. KUHN : Photovoltaïque : La france a toutes les cartes en mains dans www.electronique.biz/Pdf/EIH200404080555014.pdf. In . , 2006. 2.3.4
- V. KURTCUOGLU : *Solar purification of metallurgical grade silicon*. Thèse de doctorat, These Dr. Institute of Energy Technology ETH Zurich and Institut de Science et Génie des Matériaux et Procédés CNRS Odeilo, France, 2002. 8.1.3.4
- B. LAUNDER et D. SPALDING : The numerical computation of turbulent flows. *Comp. Meth. Appl. Mech. Engineering*, **3**: 269, 1974. 5.3.2, 5.3.3.1
- J. LEE, W. SEARS et D. TURCOTTE : *Statistical thermodynamics*. Addison-Wesley, Reading, 1963. E.1.1.1, E.1.1.2
- J. LOWKE : Predictions of arc temperature profiles using approximate emission coefficients for radiation losses. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **14**(2): 111, 1974. 5.5.1, 5.5.2
- D. LYMBEROPOULOS et D. ECONOMOU : Two-dimensional simulation of polysilicon etching

- with chlorine in a high density plasma reactor. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **23**(4): 573, 1995. 3.2.2
- I. MARAWI, B. BIELSKI, J. CARUSO et F. MEEKS : Measurements of inductively coupled plasma temperatures - comparison of N_2^+ rotational temperatures with optical pyrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **7**: 899, 1992. 4.2.2.1
- E. W. MARCHAND : From line to point spread function : the general case. *J. Opt. Soc. Am.*, **55**: 352, 1965. 2
- K. MARSHALL et G. HIEFTJE : Thomson scattering for determining electron concentrations and temperatures in an inductively coupled plasma. I. assessment of the technique for a low-flow low-power plasma. *Spectrochimica Acta, Part B (Atomic Spectroscopy)*, **43B**(6-7): 841, 1988. 7.3.3.1
- E. MASON, R. MUNN et F. SMITH : Transport coefficients of ionized gases. *Physics of Fluids*, **10**(8): 1827, 1967. 6.3.2, F.2
- G. MASTIN et D. GHIGLIA : Digital extraction of interference fringe contours. *Applied Optics*, **24**(12): 1727, 1985. 2
- J. MAYER et M. MAYER : *Statistical mechanics*. John Wiley and Sons, New York, 1946. E.1.1.2
- B. MCBRIDE et S. GORDON : Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications : II. Users manual and program description. In . NASA Reference Publication 1311, 1996. 6.2.3
- J. MCKELLIGET : A mathematical model of an inductive plasma torch. In *Technical Report 86 112.1*. University of Lowell College of Engineering, 1986. 5.2.2
- S. MEBARKI : *Analyse directe par plasma inductif des polluants élémentaires dans les effluents gazeux d'installations industrielles : rôle de la nature du gaz et de l'étalonnage dans la précision et la justesse des mesures*. Thèse de doctorat, Thèses de Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1999. 8.1.3.4
- J. MERMET : Ionic to atomic line intensity ratio and residence time in ICP-AES. *Spectrochimica Acta Part B*, **44**: 1109, 1989. 4.2.2.1
- M. MITCHNER et C. KRUGER : *Partially ionized gases*. John Wiley & Sons, New York, 1973. 5.2.1.2
- A. MÜNSTER : *Statistical thermodynamics*. Springer-Verlag, 1969. 6, 6.2.1
- I. MOHAI : Reduction of metallurgical wastes in an RF thermal plasma reactor. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **21**: 547, 2001. 3.3.1
- R. MOREAU : *Magnetohydrodynamics*. Kluwer Academic Publishers, 1990. 5.2.2
- K. MORITA et T. MIKI : Thermodynamics of solar-grade-silicon refining. *Intermetallics*, **11**: 1111, 2003. 3.2.3

BIBLIOGRAPHIE

- D. MORVAN, I. CAZARD-JUVENAT et J. AMOUROUX : Photovoltaic silicon produced by thermal plasma : influence of atomic hydrogen on oxygen elimination and passivation of the crystal defects. *J. Mat. Res.*, **13**: 2709, 1998. 3.2.3.1
- J. MOSTAGHIMI et M. BOULOS : Two-dimensional electromagnetic field effects in induction plasma modelling. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **9**(1): 25, 1989. 5.2.2
- J. MOSTAGHIMI et M. BOULOS : Effect of frequency on local thermodynamic equilibrium conditions in an inductively coupled argon plasma at atmospheric pressure. *Journal of Applied Physics*, **68**(6): 2643, 1990. 3.3.1
- J. MOSTAGHIMI, P. PROULX et M. BOULOS : A two-temperature model of inductively coupled RF plasma. *Journal of Applied Physics*, **61**(5): 1753, 1987. 3.3.1
- A. MURPHY : Combined diffusion coefficients in equilibrium mixtures of dissociating gases. *Journal of Chemical Physics*, **99**(2): 1340, 1993a. 3.3.1
- A. MURPHY : Diffusion in equilibrium mixtures of ionized gases. *Physical Review E*, **48**(5): 3594, 1993b. 3.3.1
- A. MURPHY : Transport coefficients of air, argon-air, nitrogen-air, and oxygen-air plasmas. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **15**(2): 279, 1995. 6.2.3, 6.3.2, 6.3.2.1, 6.3.2.1
- A. MURPHY : Demixing in free-burning arcs. *Physical Review E*, **55**(6-B): 7473, 1997. 3.3.1, 7.3.2.2
- N. NAKAMURA : Method for removing boron from metallurgical grade silicon and apparatus. *In European patent Office. (EP0855367A1)* :30, 1998. 3.2.3.1
- C. NDZOGHA : *Etude des phénomènes d'échanges dans la purification du silicium par plasma et induction*. Thèse de doctorat, Laboratoire EPM, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005. 3.1, 3.1.1
- O. NESTOR et H. OLSEN : Numerical methods for reducing line and surface probe data. *SIAM Review*, **2**(3): 200, 1960. 4.2.3
- R. NEWMAN : Light impurities and their interaction in silicon. *materials science and engineering*, **B36**: 1, 1996. 2.3.3
- NIST : NIST Atomic Spectra Database, 2006.
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>. 4.2.1.2, 4.4, 4.5
- H. NIU et R. HOUK : Langmuir probe measurements of the ion extraction process in inductively coupled plasma mass. *Spectrochimica Acta Part B*, **49**: 1283, 1994. 4.2.1.2
- K. OLSON, W. HAAS et V. FASSEL : Multielement detection limits and sample nebulization efficiencies of an improved ultrasonic nebulizer and a conventional pneumatic nebulizer in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, **49**(4): 632, 1977. 4.3.3.2
- T. OWANO, M. GORDON et C. KRUGER : Measurements of the radiation source strength in

- argon at temperatures between 5000 and 10000 K. *Physics of Fluids B (Plasma Physics)*, **2**(12): 3184, 1990. 5.5.2
- C. PARK : Assessment of two-temperature kinetic model for ionizing air. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, **3**(3): 233, 1989. 5.4.2.1, 5.1
- C. PARK, J. RICHARD et H. PARTRIDGE : Chemical-Kinetic Parameters of Hyperbolic Earth Entry. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, **15**(1): 76, 2001. 5.4.2.1, 5.1
- S. PATANKAR : Numerical heat transfer and fluid flow. *Hemisphere Publishing Corporation*, 1981. C.2.1.1, C.2.2
- B. PATEYRON, C. TRASSY et P. PROULX : Effect of Electric Fields on the Non-Equilibrium in an ICP. In *15th Inter. Symp. on Plasma Chemistry*. ISPC15, 2001. 4.5.4.1, 7.3.3.1, 8.1.6
- D. PELLETIER, Y. DELANNOY et P. PROULX : Modelling of chemical kinetics in inductively coupled plasma torches. *4th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Lyon, France*, p. 330–335, 2003. 3.3
- PHOTOWATT : PHOTOWATT International S.A.S., 2006.
<http://www.photowatt.com/>. 2.4, 2.6, 2.7, 3.1
- S. POPE : Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in-situ adaptive tabulation. *Combustion Theory and Modeling*, **1**: 41, 1997. 5.4.3
- L. PROTIN et S. ASTIER : Convertisseurs photovoltaïques. In *Traité de génie électrique*. Techniques de l'ingénieur, 2006. 2.3.2
- P. PROULX, J. MOSTAGHIMI et M. BOULOS : Plasma-particle interaction effects in induction plasma modeling under dense loading conditions. *Journal of Heat and Mass Transfer*, **28**(7): 1327, 1985. 4.4.2
- V. QUASCHNING : Technology Fundamentals - The Sun as an Energy Resource. *Renewable Energy World*, **6**(5): 90, 2003. 2.1
- V. QUASCHNING : Technology Fundamentals - Photovoltaic Systems. *Renewable Energy World*, **7**(1): 81, 2004. 2
- J. RAMSHAW : Self-consistent effective binary diffusion in multicomponent gas mixtures. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, **15**(3): 295, 1990. D.3.4
- J. REBOUX, D. DELAGE et C. RIGUET : Les plasmas thermiques inductifs. *Revue Générale de Thermique*, **310**: 534, 1987. 3.2.1
- T. REED : Induction-coupled plasma torch. *Journal of Applied Physics*, **32**(5): 821, 1961. 3.2.1
- A. RICAUD : Solaires : De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédé. In . Presses polytechniques et universitaires romandes, CH-1015 Lausanne, 1997. 2.1

BIBLIOGRAPHIE

- Y. SAKAGUCHI, N. YUGE, N. NAKAMURA, H. BABA, K. HANAZAWA, M. ABE et Y. KATO : Purification of metallic grade silicon up to solar grade by nedo melt purification process. *In Proc. of the 14th European PVSEC*. Barcelone, 1997. 3.2.3.1
- M. SASSI, L. PIERRE, J. BERNARD et C. CAHEN : Calcul et mesure de la temperature d'un plasma a l'aide des raies d'émission du cuivre. *Journal de Physique III*, **4**:123, 1994. 4.4.2.1
- M. SELTZER et R. GREEN : Instrumentation for continuous emission monitoring of air borne metals. *Process Control and Quality*, **6**: 1567, 1994. 4.4.2
- N. SESI, A. MACKENZIE, K. SHANKS, P. YANG et G. HIEFTJE : Fundamental studies of mixed-gas inductively coupled plasmas. *Spectrochimica Acta Part B*, **49**:1259, 1994. 4.2.1.2
- V. SEVAST'YANENKO : . *Heat Transfer Soviet Research*, **9**(5): 36, 1977. 5.5.1
- J. SLAVIK et G. COLONNA : The study of electron energy distribution functions swarm parameters and transition rates in $N_2 + O_2$ plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **17**(3): 305, 1997. 4.2.1.2
- F. SLOOTMAN, N. MADIGOU, D. MORVAN et J. AMOUROUX : Analyse des phénomènes d'évaporation des impuretés lors de l'interaction plasma-silicium fondu. *Ann. Chim. Fr.*, **12**: 401, 1987. 3.2.3.1
- L. SMITH, D. KEEFER et S. SUDHARSANAN : Abel inversion using transform techniques. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **39**(5): 367, 1988. 2
- S. SON, M. TAHERI, E. CARPENTER, V. HARRIS et M. MCHENRY : Synthesis of ferrite and nickel ferrite nanoparticles using radio-frequency thermal plasma torch. *Journal of Applied Physics*, **91**: 7589, 2002. 3.3.1
- J. SOULLIART : . Thèse de doctorat, Université Lyon I, France, 1972. 4.3.3.2
- J. SOULLIART, J. MERMET et J. ROBIN : . *C.R. Acad. Sci. Paris*, **275C**: 107, 1972. 4.3.3.2
- SPECTRO : Documentation technique SPECTRO FLAME, 2006.
<http://www.spectro.com/>. 4.2
- C. G. SPEZIALE : On non-linear k-l and k-epsilon models of turbulence. *Journal of Fluid Mechanics*, **178**: 459, 1987. 5.3.2
- J. STALLCOP, H. PARTRIDGE et E. LEVIN : Analytical fits for the determination of the transport properties of air. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, **10**(4):697, 1996. 6.3.2
- T. STARN, N. SESI, J. HORNER et G. HIEFTJE : A Labview program for determining electron number density from Stark broadening measurements of the H-beta line. *Spectrochimica Acta Part B*, **52**: 1147, 1995. 4.2.1.2
- K. SUTTON et P. GNOFFO : Multi-component diffusion with application to computational aerothermodynamics. *AIAA Paper*, 2575, 1998. D.3.4
- M. TAKEDA, H. INA et S. KOBAYASHI : Fourier-transform method of fringe-pattern analy-

- sis for computer-based topography and interferometry. *Journal of the Optical Society of America*, **72**(1): 156, 1982. 2
- Y. TANAKA et T. SAKUTA : Chemically non-equilibrium modelling of N₂ thermal ICP at atmospheric pressure using reaction kinetics. *Journal of Physics D (Applied Physics)*, **35**(5): 468, 2002. 3.3.1, 7.4.3, 8.1.6
- K. TATEKUR : Determination of the index profile of optical fibers from transverse interferograms using Fourier theory. *Applied Optics*, **22**: 460, 1983. 2
- S. TEUKOLSKY, W. VETTERLING et B. FLANNERY : *Numerical Recipes in C - Second Edition*. W. H. Press Cambridge University Press, 1995. B.5
- M. THOMPSON et J. WALSH : *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. Second edition*. Blackie (Glasgow) and Routledge Chapman and Hall, New York, 1989. 4.3
- J. THOMSON : On the discharge of electricity through exhausted tubes without electrodes. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, **32**(197): 321, 1891. 3.2.1
- G. TIRSKII : Up-to-date gasdynamic models of hypersonic aerodynamics and heat transfer with real gas properties. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **25**: 151, 1993. 5.1.1.1
- P. TOMASSINI et A. GIULIETTI : A generalization of Abel inversion to non-axisymmetric density distribution. *Optics Communications*, **199**(1): 143, 2001. B.3
- C. TRASSY et J. MERMET : *Les applications analytiques des plasmas HF*. Lavoisier, Paris, France, 1984. 4.4.2
- C. TRASSY et A. TAZEEM : Simulation of atomic and ionic absorption and emission spectra for thermal plasma diagnostics : Application to a volatilization study in a plasma jet. *Spectrochimica Acta, Part B (Atomic Spectroscopy)*, **54**(3-4): 581, 1999. B.6
- T&TWINNER : Logiciel de calcul thermochimique T&TWinner, Université de Limoges, 2006.
<http://ttwinner.free.fr/index.html>. 6.2.3.1
- H. UCHIDA, K. TANABE, Y. NOJIRI, H. HARAGUCHI et K. FUWA : Measurement of metastable argon in an inductively coupled argon plasma by atomic absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta, Part B (Atomic Spectroscopy)*, **35B**(11-12): 881, 1980. 4.26
- D. VACHER, G. FAURE et P. ANDRE : Thermodynamic considerations and optical emission diagnostics of a N₂-O₂ mixture in an inductively coupled air plasma. *Spectrochimica Acta Part B*, **56**: 309, 2001. 4.4.2.1
- M. Van de SANDE, P. VAN ECK, A. SOLA, A. GAMERO et J. Van der MULLEN : Entrainment of ambient air into a spectrochemical inductively coupled argon plasma. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, **58**(3): 457, 2003. 4.3.2
- J. P. VANDOORMAAL et G. D. RAITHEY : of the SIMPLE Method for Predicting Incompressible Fluid Flows. *Numerical Heat Transfer*, **7**: 147, 1984. C.2.2

BIBLIOGRAPHIE

- B. VANLEER : Toward the Ultimate Conservative Difference Scheme. IV. A Second Order Sequel to Godunov's Method. *Journal of Computational Physics*, **32**: 101, 1979. C.2.1.2
- C. VEILLON et M. MARGOSHES : A pneumatic solution nebulization system producing dry aerosol for spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, **23**(8): 553, 1968. 4.3.3.2
- P. VENTZEK, R. HOEKSTRA et M. KUSHNER : Two-dimensional modeling of high plasma density inductively coupled sources for materials processing. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **12**(1): 461, 1994. 3.2.2
- W. VINCENTI et C. KRUGER : *Introduction to physical gas dynamics*. John Wiley and Sons, New York, 1965. 6, 6.2, E.2
- C. WANG, A. INAZAKI, T. SHIRAI, Y. TANAKA, T. SAKUTA, H. TAKIKAWA et H. MATSUO : Effect of ambient gas and pressure on fullerene synthesis in induction thermal plasma. *Thin Solid Film*, **425**: 42, 2003. 3.3.1
- T. WATANABE et N. SUGIMOTO : Numerical modeling of non-equilibrium oxygen induction plasmas under atmospheric pressure. *IEEE Conference Record Abstracts. 30th International Conference on Plasma Science*, p. 360, 2003. 3.3.1, 7.4.3
- T. WATANABE et N. SUGIMOTO : Numerical analysis of oxygen induction thermal plasmas with chemically non-equilibrium assumption for dissociation and ionization. *Thin Solid Films*, **457**(1): 201, 2004. 7.4.3, 8.1.6
- A. WILBERS, J. BEULENS et D. SCHRAM : Radiative energy loss in a two-temperature argon plasma. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **46**(5): 385, 1991. 5.5.2
- M. WOLFSTEIN : The velocity and temperature distribution of one-dimensional flow with turbulence augmentation and pressure gradient. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **12**: 301, 1969. 5.3.3.1
- S. XUE, P. PROULX et M. BOULOS : Extended-field electromagnetic model for inductively coupled plasma. *Journal of Physics D. Applied Physics*, **34**: 1896, 2001. 3.3.1, 5.2.2
- V. YAKHOT et S. A. ORSZAG : Renormalization Group Analysis of Turbulence : I. Basic Theory. *Journal of Scientific Computing*, **1**(1): 1, 1986. 5.3.2, 5.3.3
- Y. YASUTOMO, K. MIYATA, S. HIMENO, T. ENOTO et Y. OZAWA : A new numerical method for asymmetrical Abel inversion. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **PS-9**(1): 18, 1981. B.3
- R. YE, P. PROULX et M. BOULOS : Turbulence phenomena in the radio frequency induction plasma torch. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **42**(9): 1585, 1999. 3.3.1
- N. YUGE, M. ABE, K. HANAZAWA, H. BABA, N. NAKAMURA, Y. KATO, Y. SAKAGUCHI, S. HISAWA et F. ARATANI : Purification of Metallurgical-Grade Silicon up to Solar Grade. Progress in photovoltaics. *Research and Applications*, **9**(3): 203, 2001. 3.2.3.1
- N. YUGE, H. BABA, Y. SAKAGUCHI, K. NISHIKAWA, H. TERASHIMA et F. ARATANI : Puri-

BIBLIOGRAPHIE

- fication of metalurgical silicon up to solar grade. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **34**: 243, 1994. 3.2.3.1
- K. YUN et E. MASON : Collision integrals for the transport properties of dissociating air at high temperatures. *Physics of Fluids*, **5**(4): 380, 1962. 6.3.2.1
- W. ZULEHNER, B. NEUER et G. RAU : *Silicon*. Wiley, Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry, 1992. 3.2.3.2

