



HAL
open science

Extraction de bore par oxydation du silicium liquide pour applications photovoltaïques

Mathieu Vadon

► **To cite this version:**

Mathieu Vadon. Extraction de bore par oxydation du silicium liquide pour applications photovoltaïques. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI067 . tel-01822796

HAL Id: tel-01822796

<https://theses.hal.science/tel-01822796>

Submitted on 25 Jun 2018

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.



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : MEP : Mécanique des fluides Energétique, Procédés

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Mathieu VADON

Thèse dirigée par **Yves DELANNOY**, Professeur, Grenoble INP
et codirigée par **Guy CHICHIGNOUD**, Chargé de Recherches,
CNRS

préparée au sein du **Laboratoire Science et Ingénierie des
Matériaux et Procédés**

dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux,
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés,
Production**

Extraction de bore par oxydation du silicium liquide pour applications photovoltaïques

Boron extraction from liquid silicon by oxidation for photovoltaic applications

Thèse soutenue publiquement le **23 octobre 2017**,
devant le jury composé de :

Monsieur Yves DELANNOY

PR2, GRENOBLE INP, Directeur de thèse

Monsieur Alain JARDY

Professeur des Universités, Université de Lorraine - Institut Jean Lamour,
Rapporteur

Monsieur Erwann FOURMOND

Maître de Conférences, INSA Lyon, Rapporteur

Monsieur Valéry BOTTON

Professeur des Universités, Laboratoire de Mécanique des Fluides et
d'Acoustique - UMR 5509 Laboratoire de Mécanique des Fluides et
d'Acoustique - UMR 5509, Président

Monsieur Mickael BEAUDHUIN

Maître de Conférences, Institut Charles Gerhardt Montpellier,
Examineur

Monsieur Guy CHICHIGNOUD

Chargé de Recherche, Grenoble INP, Co-directeur de thèse

Table des matières

0.1	Short summary in English	6
0.2	Résumé court en français	6
0.3	Long summary in English	7
0.4	Résumé long en français	8
0.5	Nombres Adimensionnels ,notations et grandeurs physiques	9
1	Introduction : Contexte de la thèse et questions scientifiques	10
1.1	Contexte économique et environnemental de la filière solaire	10
1.1.1	Evolution de la production de la filière photovoltaïque	10
1.1.2	Compétitivité de la filière photovoltaïque	10
1.2	Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque	13
1.3	La production de silicium pour panneaux photovoltaïques	13
1.3.1	Production de silicium métallurgique (MG-Si)	13
1.3.2	Purification de silicium de qualité métallurgique (MG-Si) par voie chimique	14
1.3.3	Purification du silicium de qualité métallurgique (MG-Si) par voie métallurgique	15
1.3.4	Autres	18
1.4	Questions scientifiques	18
1.4.1	Prédiction de la vitesse d'oxydation du silicium et de la vitesse d'extraction du bore	19
1.4.2	Conditions d'apparition d'une couche de silice passivante	19
1.4.3	Les spécificités du procédé plasma	20
1.5	Démarche méthodologique	20
1.6	Plan d'étude	21
2	Etude bibliographique sur les différents phénomènes physiques liés au procédé	23
2.1	Principaux paramètres caractérisant la purification	24
2.1.1	Le coefficient de transfert	24
2.1.2	Le facteur d'enrichissement	25
2.2	Recherche de l'étape limitante dans les phénomènes de transport	26
2.2.1	Brassage et effet sur les transferts de masse et de chaleur	26
2.2.2	Brassage et homogénéisation en température	30
2.3	Mécanismes réactionnels de purification	30
2.3.1	Mécanismes réactionnels possibles de la réaction de purification	30
2.3.2	Equilibre thermodynamique à l'interface gaz-liquide	31
2.3.3	Domaine des valeurs possibles de l'enthalpie de formation de HBO(g) selon Sortland[Sor15]	33
2.3.4	Influence des impuretés	34
2.4	Modèles d'oxydation monodimensionnels en couche limite gazeuse	34

2.4.1	Modèle de Wagner [Wag58]	34
2.4.2	Modèle de Turkdogan [TGD63]	34
2.4.3	Modèle de Hinze [HG76]	34
2.4.4	Modèle de Ratto et al. [RRAC01]	35
2.5	Modèles d'apparition de la couche de silice passivante	35
2.5.1	Modèle de Wagner [Wag58]	36
2.5.2	Modèle empirique basé sur l'efficacité d'oxydation	36
2.6	Phénomènes de germination, de croissance et de transport des aérosols de silice	37
2.6.1	Thermophorèse	39
2.6.2	Solubilité du bore dans la silice	39
2.7	Conclusion du chapitre	40
3	Données thermodynamiques pour l'extraction du bore	42
3.1	Enthalpie de formation, capacité calorifique et entropie moléculaire de HBO(g)	42
3.1.1	Rappels de thermodynamique	43
3.1.2	Capacité calorifique de HBO(g)	44
3.1.3	Entropie moléculaire de HBO(g)	44
3.1.4	Analyse de la littérature sur l'enthalpie de formation de HBO(g)	44
3.1.5	Choix de valeur pour les modèles numériques	47
3.2	Espèces dominantes parmi les produits de la réaction de purification	48
3.3	Activité du bore dans le silicium liquide	49
3.3.1	Introduction à la thermodynamique pour les solutions diluées	50
3.3.2	Extraction de données pour des diagrammes de phases binaires	52
3.3.3	Extraction de données pour des diagrammes de phase ternaires	54
3.3.4	Classification de la littérature	55
3.3.5	Sélection des données	55
3.3.6	Conclusion	57
3.4	La solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide	57
3.5	Données thermodynamique des autres espèces gazeuses	57
3.6	Données thermodynamiques concernant la silice	58
3.7	Conclusion du chapitre	58
4	Expériences étudiées	60
4.1	Expériences de purification gaz froid	60
4.2	Expériences de passivation en gaz froid	64
4.2.1	Expérience de passivation Sortland [Sor15]	64
4.2.2	Expériences de passivation relatives au projet SNC	65
4.3	Expérience de purification avec une torche plasma	67
4.3.1	Fonctionnement de la torche plasma	68
4.3.2	Expérience modélisée	68
4.4	Expériences d'oxydation du silicium sous lévitation	70
4.4.1	Description du dispositif de lévitation électromagnétique de silicium	71
4.4.2	Evaluation et calibration du dispositif	77
4.4.3	Expériences d'oxydation active du silicium	82
4.4.4	Expérience relative à l'étude du seuil d'apparition de la couche de silice passivante	84
4.4.5	Faisabilité de l'étude de la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide	85

4.4.6	Perspectives	87
4.4.7	Conclusion sur le dispositif de lévitation de silicium liquide SPYCE	88
4.5	Conclusion du chapitre	89
5	Modèles théoriques et numériques	90
5.1	Modèles monodimensionnels diffusifs-réactifs de l'oxydation active du silicium liquide . . .	90
5.1.1	Modèle de Ratto de l'oxydation active du silicium liquide étendu au cas avec la présence d'hydrogène	91
5.1.2	Flux en conditions homogènes et flux en conditions hétérogènes - Cas isotherme .	93
5.1.3	Flux en conditions homogènes et flux en conditions hétérogènes - Cas non-isotherme	95
5.1.4	Cas avec forte concentration d'oxydants	95
5.2	Modèles numériques pour les cas gaz froids	95
5.2.1	Définition du facteur η	96
5.2.2	Réactions incluses dans le modèle	97
5.2.3	Résumé des choix du modèle CFD	97
5.2.4	Choix du modèle radiatif	97
5.2.5	Choix du modèle d'écoulement	99
5.2.6	Paramètres de Lennard-Jones servant au calcul des paramètres de transport	100
5.2.7	Calcul des paramètres de transport	101
5.2.8	Choix du modèle de diffusion	102
5.2.9	Calcul de la capacité calorifique C_p	102
5.2.10	Choix du modèle d'interactions turbulences-réactions	102
5.2.11	Choix du modèle pour les réactions volumiques	103
5.2.12	In-Situ Adaptive Simulation	104
5.2.13	Géométrie et conditions aux limites	106
5.2.14	Modélisation des réactions surfaciques	106
5.2.15	Au sujet de l'évaporation de Si(g)	110
5.2.16	Prise en compte de la formation d'aérosols de silice	111
5.2.17	Incertitudes sur les données thermodynamiques et les données de diffusivité	115
5.3	Modèles numériques pour les cas plasma	118
5.3.1	Modèle de turbulence	118
5.3.2	Modèle de cinétique chimique	119
5.3.3	Modèle de rayonnement	120
5.3.4	Propriétés de transport	120
5.3.5	Propriétés thermodynamiques	121
5.3.6	Reconstruction du flux de bore à partir du flux d'oxydant calculé	121
5.4	Conclusion du chapitre	122
6	Comparaison des modèles numériques aux expériences pour la purification	124
6.1	Cas gaz froid	125
6.1.1	Comparaison des résultats de modélisation aux expériences concernant les pertes de masse	125
6.1.2	Discussion sur l'impact des aérosols de silice sur la vitesse de purification via le facteur η	127
6.1.3	Comparaison des vitesses de purification entre expériences et modèle. Cas des expériences Q_X	129

6.1.4	Comparaison des vitesses de purification entre expériences et modèle. Cas des expériences H2O_X	131
6.1.5	Impact de variations du diamètre du creuset	133
6.1.6	Impact de variations de pression	135
6.1.7	Comparaison du modèle numérique aux corrélations de transfert de masse pour un jet impactant	136
6.1.8	Possibilité de définir des coefficients de transfert de masse pour un jet impactant non isotherme, cas dilué	139
6.2	Cas Plasma	141
6.2.1	Comparaison modèle-expériences pour la vitesse de purification	141
6.2.2	Graphiques de températures	143
6.2.3	Contribution des radicaux	145
6.2.4	Estimation de l'efficacité d'apport en oxygène à la surface	148
6.2.5	Etude paramétrique de l'efficacité énergétique d'une torche Ar-H2-O2	148
6.3	Conclusion et perspectives	149
6.3.1	Résultats	149
6.3.2	Perspectives	150
7	Modélisation de l'apparition de la couche de silice passivante	152
7.1	Présentation du phénomène	153
7.1.1	Photographies de configurations d'apparition de la couche de silice	153
7.1.2	Schéma explicatif de la configuration au seuil de passivation	157
7.1.3	Flux global net d'oxygène en surface nul	158
7.2	Modèles et formules existants pour prédire le seuil de passivation	159
7.2.1	Modèle de Wagner [Wag58] étendu aux cas non isothermes-Cas homogène	159
7.2.2	Formule empirique de Sortland- Cas avec aérosols de silice	160
7.3	Comparaison des formules de seuil de passivation avec les résultats expérimentaux	160
7.3.1	Prédictions de seuil de passivation avec simulation numérique CFD et critère de Sortland pour des cas d'injection de gaz froid avec H2O(g)	160
7.3.2	Application du modèle de Wagner destiné au cas homogène à des cas expérimentaux	161
7.4	Etude locale à l'aide du modèle monodimensionnel	164
7.4.1	Les contradictions d'un modèle monodimensionnel à l'équilibre thermodynamique	164
7.4.2	Introduction d'un paramètre sur la cinétique de formation des aérosols de silice .	166
7.4.3	Evaluation expérimentale du paramètre d'écart à l'équilibre thermodynamique . .	169
7.5	Optimisation de la vitesse de purification	170
7.5.1	Application numérique	172
7.6	Conclusion et perspectives	172
8	Conclusion et suites	174
8.1	Réponse aux questions de la thèse	174
8.2	Perspectives	177
9	Annexes	186
9.1	Analyse détaillée des données thermodynamiques sur le coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide	186
9.1.1	Freis et Lukas dans [ADR98] (volume 2, pp 126-128)	186

9.1.2	Olesinski et Abbaschian [OA84]	187
9.1.3	Dirkx et Spear [DS87]	187
9.1.4	Noguchi et al. [NSTS94]	187
9.1.5	Inoue et al. [IYM03]	189
9.1.6	Tanahashi et al. [TFY98]	190
9.1.7	Yoshikawa et Morita [YM05]	190
9.1.8	Tang et al. [TØTT09]	191
9.1.9	Dalaker [Dal13]	191
9.1.10	Lukin et al. [LZVK79]	191
9.1.11	Kudin et Makara [KM02] et [Bel88]	192
9.1.12	Zaitsev et Kodentsov [ZK01]	192
9.2	Modèle Full Multicomponent Diffusion	193
9.3	Relevés expérimentaux de rapport B/Si des expériences plasma	194
9.4	Données thermodynamiques simulations de purification de procédés en gaz froid	195
9.4.1	Problèmes de choix de coefficients d'interpolations et correctifs apportés	195
9.5	Données sur les plasmas Ar-H-O	199
9.5.1	Introduction	199
9.5.2	Composition du mélange	199
9.5.3	Pertes par rayonnement	201
9.5.4	Données thermodynamiques	201
9.5.5	Données sur les cinétiques de réaction	202
9.5.6	Propriétés de transport	203
9.6	Modèle 1D étendu simplifié	211
9.6.1	Calcul du flux de silicium - Cas isotherme	211
9.6.2	Calcul du flux - Cas non isotherme	212
9.6.3	Expression de la pression partielle de SiO(g) en surface (cas isotherme)	214
9.6.4	Cas isotherme avec flux d'oxygène non nul en surface	216
9.7	Modèles monodimensionnels diffusifs réactifs en limite de passivation	217
9.7.1	Cas isotherme à flux d'atomes d'oxygènes nul en surface	217
9.7.2	Cas non-isotherme à flux net nul d'atomes d'oxygène en surface	218
9.7.3	Cas isotherme à flux net d'atomes d'oxygène non nul	218
9.8	Essai : Modèle CFD avec prise en compte directe des aérosols de silice	218
9.9	Application numérique de la formule de Whitaker	219
9.10	Expérience de tentative de contrôle de température en oxydation active	220
9.11	Discussion sur l'impossibilité de la précipitation de HBO(g) dans une phase séparée de la silice	222
9.12	Absorption de gaz par des métaux liquides	225
9.12.1	Cinétique réactionnelle de l'absorption d'un gaz par un liquide	225
9.12.2	Mesures de l'absorption de l'oxygène par le silicium liquide	225
9.12.3	Absorption de l'azote par du fer liquide	225
9.12.4	Conclusion	227
9.13	Corrélations concernant les jets impactants	228

0.1 Short summary in English

This thesis focuses on processes related to the extraction of boron from liquid silicon for the production of silicon pure enough to make photovoltaic cells. These processes involve the injection of $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ or $\text{H}_2\text{-O}_2$ plasmas on electromagnetically stirred liquid silicon. A proper modeling is necessary for the purpose of optimization.

A computational fluid dynamics model that predicts accurately the purification speed has been made. This model is based on an analysis of thermodynamical data and on a monodimensional model of the gas boundary layer at the surface of the liquid silicon that takes into account the formation of silica aerosols.

When the concentration of oxidant at injection increases, it speeds up the process and saves energy. However, when this concentration is too high, a silica layer appears on the liquid surface and stops the process. An empirical formula to predict the limit concentration has been validated but it can be explained only by estimating the kinetics of formation of silica aerosols.

0.2 Résumé court en français

Cette thèse traite de procédés d'extraction du bore à partir de silicium liquide dans le cadre de la production de silicium suffisamment pur pour faire des cellules photovoltaïques. Il s'agit d'injection de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ou de plasmas $\text{H}_2\text{-O}_2$ sur du silicium liquide brassé électromagnétiquement. Une modélisation est nécessaire afin d'optimiser le procédé.

Un modèle numérique de transport capable de prédire les vitesses de purification a été élaboré. Ce modèle utilise une analyse de données thermodynamiques ainsi qu'un modèle monodimensionnel de la couche limite gazeuse à la surface du silicium liquide pour prendre en compte la formation d'aérosols de silice.

Quand la concentration d'oxydant à l'injection augmente, cela accélère le procédé et économise de l'énergie. Cependant, si cette concentration est trop élevée, une couche de silice apparaît en surface et empêche la purification. Ce phénomène a pu être prédit par une formule empirique qui ne peut être expliquée que par une estimation de la cinétique de formation des aérosols de silice.

0.3 Long summary in English

Boron extraction from liquid silicon for photovoltaic applications

Boron extraction from liquid silicon is a step within a new chain of processes aimed to purify silicon that meets purity requirements specific to photovoltaic applications. This thesis focuses mostly on cold gas processes that involve the injection of a mixture of Ar-H₂-H₂O gases onto electromagnetically stirred liquid silicon. A second similar method ("plasma processes") that involves the injection of thermal plasma made from an Ar-H₂-H₂O mixture has also been studied. A model is needed to minimize energy consumption by optimizing the process.

We want to be able to predict the flow of silicon from the reactive surface (oxidation speed), the flow of boron from the surface (to have the purification speed) and the passivation threshold. For a given setting, the passivation threshold is the limit oxidant partial pressure at injection beyond which a passivating silica layer appears on the surface of the liquid silicon, which interrupts the purification. In order to minimize the energy consumption, and for that matter, in order to speed up the process, we want to inject oxidant in a quantity just below the passivation threshold.

Previous studies have shown that the limiting factor for the oxidation and purification speed is the transport of oxidant in the gas phase. That's why we have made a 1D reactive-diffusive model at thermodynamical equilibrium of the gaseous boundary layer. According to this model the effect of the formation of silica aerosols is to divide by two the flow of oxidant towards the surface, which is useful for the simplification of CFD simulations. This effect of the formation of silica aerosols on oxidant flows can also be found without the hypothesis of thermodynamical equilibrium of silica aerosols with the gas phase, as confirmed by simulations and experiments.

Regarding the estimation of the purification speed, we have selected the most realistic values of the enthalpy of formation of HBO(g) and of the activity coefficient of boron in liquid silicon. We could get good estimates of the purification speed at different temperatures and levels of oxidant concentrations at injection, by using the selected thermodynamical values and by supposing that the surface reaction products HBO(g) and SiO(g) diffuse similarly. A reason for this similar diffusion of SiO(g) and HBO(g) might be a common and simultaneous precipitation, due to specific dynamics of nucleation and growth that need to be investigated further. Those results for cold gas processed could also be obtained for a plasma experiment. However for the plasma experiment, silica aerosols can be formed only in a very thin layer near the surface and this result needs confirmation from other experiments.

Temperature measurement and control for electromagnetically levitating liquid silicon under a flow of oxidant were achieved. With more time, quantitative results could be achieved to measure thermodynamical data on impurities without contaminations.

Regarding the prediction of the passivation threshold, we justified a thermodynamical equilibrium at surface of SiO(g) with Si(l) and SiO₂(s/l) at passivation threshold with the spreading of silica particles over the liquid silicon surface with the stirring. We show that the passivation layer is compatible with silica aerosols only if those aerosols are not in equilibrium with the gas phase. Therefore the kinetics of formation of silica aerosols should be studied further. A previous empirical formula on the prediction of the passivation threshold for experiments where H₂O is the oxidant has been confirmed using our CFD model. A passivation experiment has shown the absence of impact of silica aerosols on oxidant transport when the oxidant is O₂.

0.4 Résumé long en français

L'extraction du bore du silicium liquide est une étape d'une chaîne de procédés de purification de silicium de qualité suffisante pour les applications photovoltaïques. Cette thèse étudie en priorité le procédé dit "gaz froid" qui consiste en l'injection d'un mélange de gaz Ar-H₂-H₂O sur du silicium liquide chauffé électromagnétiquement. Une deuxième méthode similaire ("procédé plasma") où on injecte un plasma thermique issu d'un mélange Ar-H₂-O₂ a également été étudiée. Un modèle est nécessaire afin d'optimiser le procédé pour économiser de l'énergie.

Les trois objectifs du modèle sont la prédiction du flux de silicium issu de la surface (vitesse d'oxydation), du flux de bore issu de la surface (pour avoir la vitesse de purification), et du seuil de passivation. Le seuil de passivation est la limite de concentration d'oxydant au-delà de laquelle il apparaît une couche de silice passivante qui empêche la purification. Afin de minimiser la consommation d'énergie en accélérant le procédé, on cherche à injecter une concentration d'oxydant juste en dessous du seuil de passivation.

De précédentes études ont montré que le facteur limitant pour les flux de bore et de silicium est le transport d'oxydant dans la phase gaz. Ainsi, nous avons fait un modèle monodimensionnel réactif-diffusif à l'équilibre thermodynamique de la couche limite gazeuse. Selon ce modèle, l'effet de la formation d'aérosols de silice est de diviser par deux le flux d'oxydant vers la surface, ce qui sert aux simulations CFD. Cet effet des aérosols de silice sur les flux d'oxydant peut aussi se retrouver si on enlève l'hypothèse d'équilibre thermodynamique des aérosols de silice avec la phase gaz, ce qui est confirmé par des simulations CFD et des expériences.

Pour ce qui concerne l'estimation de la vitesse de purification, les données les plus réalistes concernant l'enthalpie de formation de HBO(g) et le coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide ont été sélectionnées. Nous obtenons une bonne prédiction de la vitesse de purification à différentes températures et concentrations d'oxydant, y compris pour le cas plasma que nous avons étudié, en utilisant ces données thermodynamiques et en supposant que les produits de réaction de surface SiO(g) et HBO(g) diffusent de manière similaire. Ces coefficients de transfert identiques pour HBO(g) et SiO(g) peuvent s'expliquer par une précipitation simultanée et commune de HBO(g) et SiO(g), selon des mécanismes de germination et croissance restant à déterminer.

Un dispositif expérimental de lévitation électromagnétique de silicium sous un jet oxydant a été monté. La mesure et le contrôle de température d'une bille de silicium ont été mis en oeuvre ce qui permettra la mesure sans contaminations de données thermodynamiques concernant les impuretés .

Le seuil de passivation mesuré sur quelques expériences disponibles peut être prédit par notre modèle d'oxydation (associé au facteur deux représentant les aérosols de silice), si on l'associe à un critère proposé dans la littérature, qui couple la fraction du flux d'oxydant arrivant à la surface à une loi d'équilibre entre SiO(g), Si(l) et SiO₂(s/l). Nous montrons dans cette thèse que la couche passivante n'est compatible avec des aérosols de silice que si ces aérosols ne sont pas en équilibre avec la phase gaz. La cinétique de formation des aérosols de silice doit donc être étudiée plus en détails.

0.5 Nombres Adimensionnels ,notations et grandeurs physiques

Symbole	Explication	Unité
A	Aire de réaction	m
C	Concentration molaire	mol/m^3
d	Diamètre interne de la lance	m
D	Diamètre creuset	m
D_{ij}	Diffusivité binaire de i dans j	m^2/s
H	Distance entre la lance et la surface	m
j	Flux molaire	mol/s
j_v	Flux volumique	m^3/s
k	Coefficient de transfert	m/s
K	constante d'équilibre	1
m	Masse du creuset	kg
M_X	Masse molaire de l'espèce X	kg/mol
n	Quantité	mol
P_X	Pression partielle de l'espèce X	bar
$p_X = P_X/P^\Phi$	Pression partielle adimensionalisée de l'espèce X	1
P	Pression totale	bar
$P^\Phi = 1bar$	Pression standard	bar
T	Température du silicium liquide	K
v	Vitesse à l'injection	m/s
V	Volume du silicium liquide	m^3
X_Y	Fraction molaire de l'espèce Y	1
δ	Epaisseur de couche limite	m
μ	Viscosité dynamique	kg/m/s
$\nu = \mu/\rho$	Viscosité cinématique	m^2/s
ρ	Masse molaire	kg/m^3

Nombres adimensionnels

Symbole	Nom	Formule
Re	Reynolds	$\frac{\rho v d}{\mu} = \frac{v d}{\nu}$
Sc	Schmidt	$\frac{\mu}{\rho D} = \frac{\nu}{D}$
Sh	Sherwood	$\frac{k}{D/d}$
Pr	Prandtl	$\frac{\nu}{\alpha}$

Indices pour la représentation des différentes zones des appareillages de purification :

Symbole	Explication
0	Grandeur en sortie de jet
s	Grandeur en surface
r	Grandeur dans la zone réacteur de la phase gaz
SiO ₂ (s/l)	pour indiquer que le SiO ₂ aux conditions considérées peut-être soit à l'état liquide soit à l'état solide

Chapitre 1

Introduction : Contexte de la thèse et questions scientifiques

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps présenter le contexte économique et environnemental de la filière solaire dans lequel cette thèse s'insère. Ensuite nous décrirons brièvement le fonctionnement d'une cellule solaire. Cette thèse a pour objet l'extraction de bore du silicium liquide. Par conséquent nous passerons en revue les différents procédés de purification du silicium afin d'obtenir des niveaux de pureté suffisants pour les panneaux photovoltaïques. Nous montrerons alors que l'extraction du bore du silicium est une des étapes de la filière de purification dite métallurgique, que nous définirons. Filière métallurgique est un terme générique regroupant plusieurs chaînes de procédés. Enfin, nous présenterons les questions scientifiques étudiées dans cette thèse et le plan global de la thèse.

1.1 Contexte économique et environnemental de la filière solaire

1.1.1 Evolution de la production de la filière photovoltaïque

La production de cellules photovoltaïques augmente de plus en plus chaque année (voir graphique 1.1). La production se fait essentiellement en Asie, en particulier en Chine (figure 1.2). La vaste majorité des cellules solaires sont des cellules solaires en silicium, environ 94 % en 2015 (figure 1.2). Les cellules photovoltaïques se classent en silicium monocristallin (Mono-c-Si) et polycristallin (Multi-c-Si). (voir détails partie 1.2).

Les cellules photovoltaïques monocristallines sont faites à partir d'un seul monocristal de grande dimension et on en général un rendement un peu meilleur que les cellules photovoltaïques polycristallines. Le coût de fabrication du silicium monocristallin est cependant plus élevé. On notera aussi l'usage plus réduit du silicium amorphe avec un rendement et des coûts de production encore plus faibles¹.

1.1.2 Compétitivité de la filière photovoltaïque

La filière solaire a par rapport à la filière nucléaire l'avantage de ne pas présenter le risque d'accidents majeurs. Elle permet également une indépendance énergétique nationale plus grande. Alors que l'industrie nucléaire nécessite des importations d'uranium, par exemple en provenance du Niger, le silicium est en

1. source : <http://www.photovoltaique.info/Les-technologies-de-cellules.html>, mai 2017

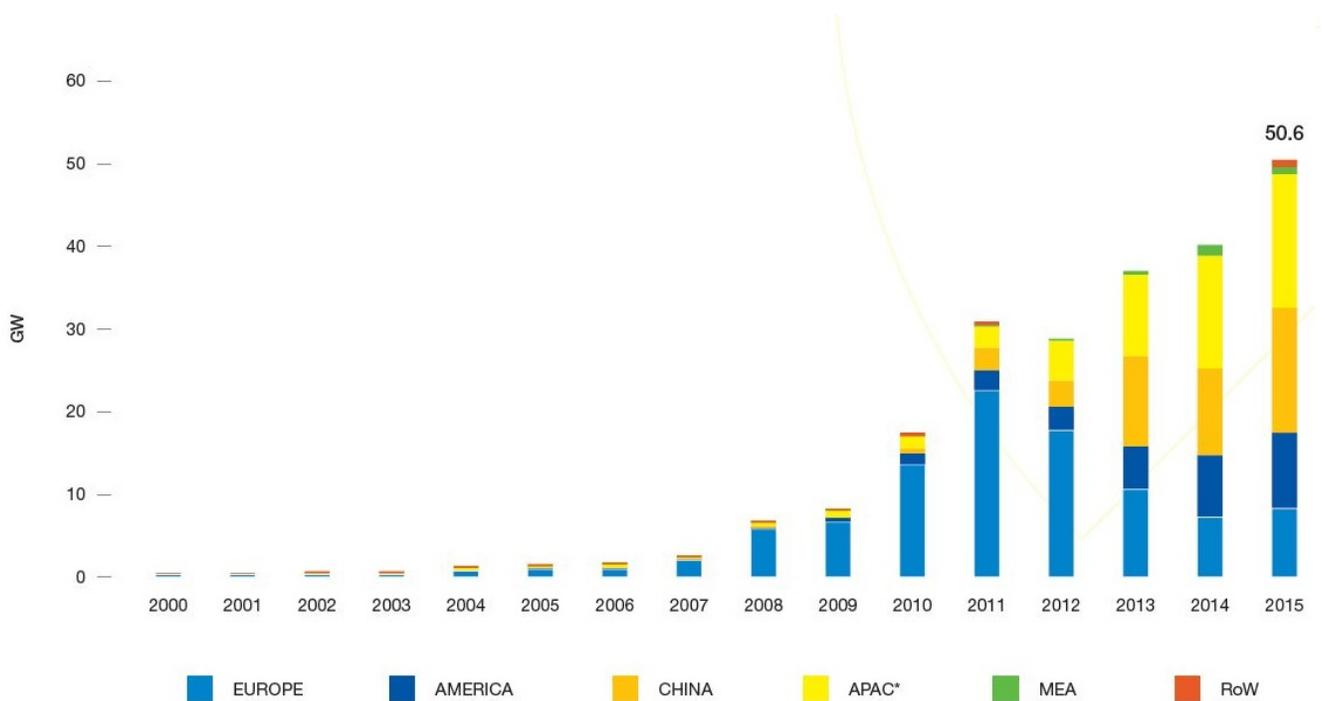


FIGURE 1.1 – Evolution de l’installation annuelle de panneaux solaires évaluée en capacité en GW (image extraite de Solar Power Europe [Eur16])

quantité abondante (le silicium représente 25 % de la masse de la croûte terrestre²). La filière solaire évite les problèmes nombreux dus au retraitement et au stockage des déchets nucléaires ainsi que les problèmes liés au démantèlement des centrales. Elle permet une production d’énergie décentralisée.

La filière solaire a par rapport aux filières fossiles l’avantage de produire peu de gaz à effets de serre et de contribuer à l’indépendance énergétique de pays non pourvus en charbons ou en hydrocarbures.

Un problème de la filière solaire est sa variabilité en fonction des conditions météorologiques. La compétitivité de la filière solaire ne peut être analysée que dans le cadre d’un système de production et de consommation d’électricité global prenant en compte d’autres développements dans le stockage de l’énergie, la diversité des systèmes de production d’énergie photovoltaïque, les économies d’énergie, le transport d’énergie et la complémentarité avec d’autres types d’énergie. Ainsi le calcul des coûts de l’énergie solaire dépend de très nombreux paramètres et peut conduire à des résultats assez différents suivant la méthode utilisée.

Le rapport de l’agence internationale de l’énergie [AIE14] constate une baisse rapide des coûts de production des unités de production d’énergie photovoltaïque. L’Institut Fraunhofer dans un rapport de 2013 [KMT+13] prédit que pour ce qui est de l’Allemagne, vers la fin des années 2010, le coût de production d’énergie solaire sera dans une fourchette de 0.055-0.094 Euro/kWh, ce qui rendrait l’énergie solaire compétitive en comparaison avec la production d’électricité par la lignite (0.06 à 0.08 Euro/kWh), ou le charbon (0.08 à 0.11 Euro/kWh).

2. <https://www.webelements.com/silicon/>, mai 2017

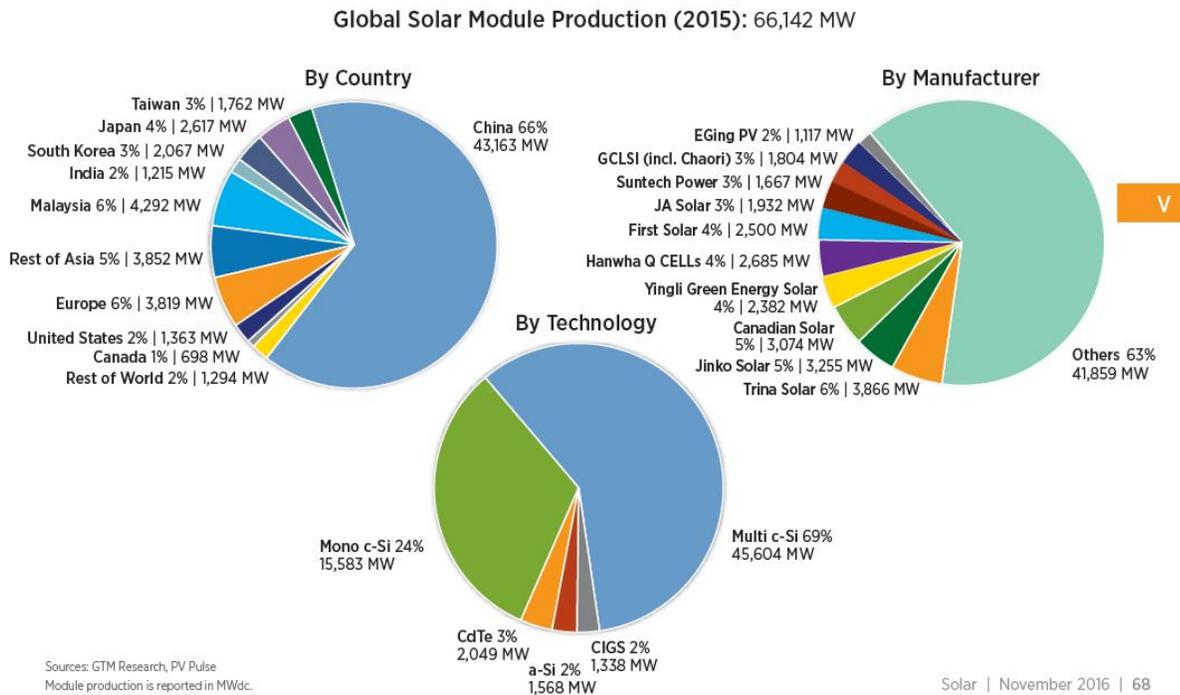


FIGURE 1.2 – Répartition de la production photovoltaïque par zone géographique, par entreprise et par type de cellule photovoltaïque [NRE15]

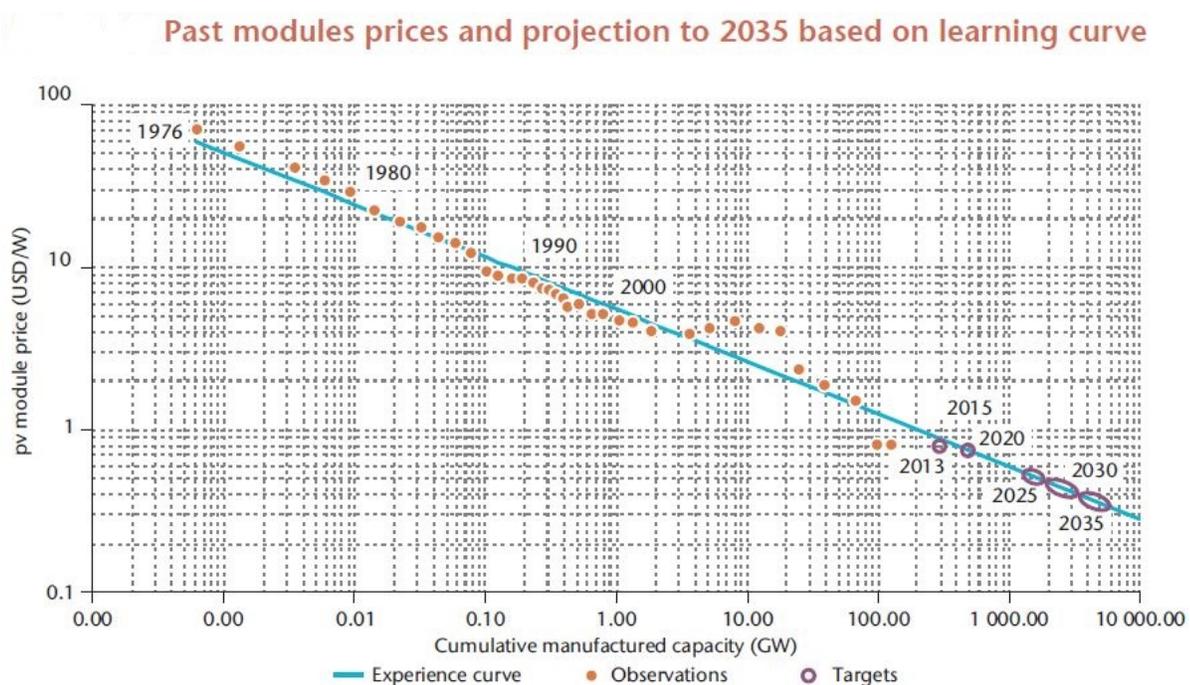


FIGURE 1.3 – Evolution des coûts de production des unités de production d'énergie photovoltaïque [AIE14]

1.2 Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque

Le silicium est un matériau semi-conducteur. Lorsqu'il est exposé à la lumière, un photon d'énergie suffisante peut arracher un électron au réseau cristallin et le mettre en mouvement. La zone dont l'électron a été arrachée est un trou. Normalement, l'électron va ensuite se recombiner avec un autre trou ; l'énergie du photon sera alors dissipée. Dans une cellule photovoltaïque, on va essayer d'orienter le flux d'électrons d'une face vers une autre au lieu de laisser les électrons se recombiner dans le matériau aléatoirement avec les trous.

Dans le but d'orienter ce flux d'électrons, on va superposer deux zones dopées, une zone dopée P et une zone dopée N. La zone dopée N est en général la plus fine et occupe la face orientée vers la lumière. Pour la zone dopée N, on introduit dans le cristal de silicium un élément de valence supérieure à celui du silicium, c'est à dire qui possède plus d'électrons sur sa couche électronique de valence. On choisit généralement le phosphore avec un électron de valence en plus. Pour la zone dopée P, on introduit un élément avec une valence inférieure, généralement le bore avec un électron de valence en moins. Dans la zone dopée N, il y a une quantité d'électrons libres supérieure à la quantité du matériau dit intrinsèque (silicium pur). Dans la zone dopée P, cette quantité est inférieure à celle du matériau intrinsèque. Dans chacune des zones, le matériau est électriquement neutre, cependant, le réseau peut avoir localement des électrons libres en excès (pour la zone N) qui circulent dans le réseau cristallin fait essentiellement d'atomes de silicium. A l'inverse, la zone dopée P est une zone riche en trous.

Au niveau de la jonction PN entre zone dopée P et zone dopée N, une zone de charge d'espace (ZCE) va apparaître. En effet, les électrons en excès de la zone N situés près de la jonction vont diffuser vers le réseau cristallin plein de trous de la zone dopée P. Ceci va créer une zone chargée positivement dans la ZCE coté N et une zone chargée négativement dans la ZCE du côté de la zone dopée P. La différence de charge va alors déplacer les trous et les électrons dans le sens opposé à la diffusion, ce qui va compenser le phénomène de diffusion.

Lorsque le matériau est exposé à la lumière, des paires électron-trous sont produites à l'absorption des photons d'énergie suffisante, puis séparées par la ZCE à condition de pouvoir l'atteindre par diffusion. Les électrons excédentaires coté N et les trous excédentaires coté P créent une différence de potentiel (maximale en circuit ouvert) et/ou un courant (maximum en court-circuit) : la cellule photovoltaïque fonctionne alors comme une pile.

1.3 La production de silicium pour panneaux photovoltaïques

Nous avons vu précédemment que la plus grande partie des panneaux photovoltaïques sont faits en silicium. La clé de la compétitivité de l'énergie solaire par rapport aux autres énergies est dans la réduction des coûts de production. Nous allons donc examiner la filière de production de silicium pour cellules photovoltaïques.

1.3.1 Production de silicium métallurgique (MG-Si)

La matière première de départ pour la filière solaire, c'est la pierre riche en silice, sous forme de quartz. La matière première est mise en contact avec du carbone (souvent sous forme de charbon de bois) qui va agir comme réducteur. La réduction par le carbone se fait à haute température dans un four. Ceci

	ppm by mass	B	P	Al	Fe	Ti	O	C
Yuge et al.[YAH ⁺ 01]	MG-Si	7	20	1000	200			
Yuge et al.[YAH ⁺ 01]	SoG-Si	0.04-0.08	0.03-0.14	<0.01	< 0.05	<0.01	<0.7-0.8	2.3-2.9
Beaudhuin [Bea09]	SoG-Si	0.3-1	0.1-5	0.1-2	0.1-10	0.1-1		
in Ceccaroli et al. [CP12]								

TABLE 1.1 – Limites de concentrations d’impureté pour le silicium de qualité solaire et de qualité métallurgique

est la première étape de la purification du silicium qui aboutit à la production de silicium métallurgique noté MG-Si. Cette étape est commune à la plupart des filières de production de silicium. Notons que la production de MG-Si, de plusieurs millions de tonnes chaque année est destinée aussi bien à la production de semiconducteur pour le photovoltaïque ou l’électronique, que de matière première pour le silicone ou des alliages (aciers, aluminium-silicium, ...). [CP12]³. Une grande partie de la silice est réduite selon la réaction 1.1 :



Les concentrations d’impureté pour le silicium métallurgique, et les concentrations d’impuretés pour le silicium solaire (SOG-Si) destiné aux cellules photovoltaïques selon Yuge et al. [YAH⁺01] et Beaudhuin [Bea09], sont représentées au tableau 1.1 :

Cecaroli et al. [CP12] constate qu’il n’y a pas de standard global pour SoG-Si d’où les valeurs assez divergentes dans le tableau 1.1. Il y a cependant des standards largement acceptés sur certaines propriétés selon la même source.

A titre de comparaison, la norme pour le silicium de qualité électronique (EG-Si) utilisé pour les composants électroniques est plus stricte que pour le silicium SOG-Si. En effet, pour EG-Si la norme de pureté est jusqu’à "11N" soit 99.99999999% selon Ceccaroli et al [CP12], entre 9N et 11N selon d’autres sources⁴. Pour la production de silicium de qualité électronique, le procédé le plus employé et le procédé Siemens, que nous présenterons plus loin. Il s’agit d’un procédé très consommateur en énergie. Comme les normes de concentrations d’impureté sont moins contraignantes pour le silicium de qualité solaire, d’autres méthodes de purification moins consommatrices d’énergie sont utilisées. Les recherches concernant la production de silicium de qualité solaire portent en grande partie sur ces nouvelles méthodes de purification et leur optimisation. Nous ne présentons ici que quelques unes des plus importantes méthodes en nous appuyant sur Ceccaroli et al. [CP12].

1.3.2 Purification de silicium de qualité métallurgique (MG-Si) par voie chimique

La voie chimique de purification du silicium est caractérisée par le fait que l’intégralité du silicium purifié aura été précédemment sous la forme d’un autre composé. Le composé de silicium peut être du SiF₄, mais la grande majorité du volume de silicium produit par cette voie est sous forme de chlorosilanes [BJ17].

Le procédé Siemens est le procédé couramment utilisé pour la production de silicium électronique. Il permet la production de silicium de très haute pureté avec cependant une consommation énergétique très importante, puisqu’il s’agit en quelque sorte d’une distillation de silicium.

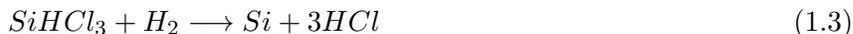
3. https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/kap_6/backbone/r6_1_1.html, mai 2017

4. <https://www.recsilicon.com/technology/glossary>, mai 2017

Le procédé Siemens a pour matériau de départ le silicium de qualité métallurgique (MG-Si). Le silicium métallurgique est d'abord mélangé à de l'acide chlorhydrique et porté à une température de 300°C. Cela va vaporiser le silicium sous la forme de trichlorosilane tandis que les impuretés formeront avec l'acide chlorhydrique des composés non volatils :



Ensuite, le trichlorosilane est de nouveau décomposé au contact de barreaux de silicium portés à 1100°C, ce qui conduit à la formation de silicium de qualité électronique se déposant sur les barreaux. Le silicium de qualité électronique est ensuite récupéré sous forme de barreaux⁵ :



Notons qu'on peut trouver des descriptions plus précises de ce procédé et des descriptions d'autres procédés impliquant la volatilisation de silicium dans Cekarrolli et al. [CP12].

Il existe également d'autres procédés permettant la production de silicium en passant par l'intermédiaire de silanes SiH₄ ou trichlorosilanes comme les procédés dits FBR, procédés par réacteurs à lits fluidisés. A la différence du procédé Siemens, le SiH₄ ou le SiHCl₃ se dépose sur des particules de silicium envoyées dans le réacteur. Ces particules de silicium flottent dans le réacteur sous l'effet du jet ascendant de SiH₄ ou SiCl₃, puis avec le dépôt de silicium, les particules deviennent plus lourdes et tombent sous forme de granules. Ce procédé est l'objet de recherches, et permet des économies d'énergie par rapport au procédé Siemens qui est le plus répandu. L'inconvénient étant que le silicium est récupéré sous forme de granules et a plus de contamination que par le procédé Siemens [BJ17]. Les procédés FBR sont l'objet de recherches importantes.

Il existe des voies de purification du MG-Si moins consommatrices d'énergie que le procédé Siemens, le plus répandu, permettant de fournir un silicium de qualité moindre que par le voie Siemens mais d'une qualité suffisante pour les applications solaires. Ces voies de purification aussi appelées voie métallurgique ont pour point commun de ne pas impliquer une entière volatilisation du silicium à purifier. Elle sont faites de plusieurs étapes, adaptées à chaque impureté.

1.3.3 Purification du silicium de qualité métallurgique (MG-Si) par voie métallurgique

La voie métallurgique de purification du silicium est caractérisée par le fait que le silicium purifié n'a pas été sous d'autres formes chimiques. Il s'agit de silicium liquide dont on va extraire les impuretés par différents procédés adaptés à chaque impureté, procédés que nous allons présenter dans la présente partie.

1.3.3.1 Procédés de purification par solidification (Procédé solide-liquide)

On appelle coefficient de ségrégation le rapport des fractions molaires d'un soluté entre la phase liquide et la phase solide à l'équilibre thermodynamique. Un grand nombre d'impuretés est extrait par des méthodes dites de solidification. La méthode de purification par solidification consiste à extraire les impuretés par un brassage de la phase liquide combiné à une solidification progressive pour extraire les impuretés.

5. http://www.microchemicals.com/products/wafers/from_quartz_sand_to_electronic_grade_si.html, mai 2017

Le bore et le phosphore sont particulièrement difficiles à extraire par les méthodes de solidification car ils ont des coefficients de ségrégation proches de 1. Alemany et al. [ATP⁺02] a montré expérimentalement qu'il était très difficile d'extraire du bore par les procédés de solidification. L'extraction du bore et du phosphore par solidification consommerait beaucoup trop d'énergie selon Cekaroli et al. [CP12]. En effet, il faudrait beaucoup de solidifications successives pour B et P (il faut fournir la chaleur latente à chaque fois) et il faudrait à chaque cycle se débarrasser du silicium fortement chargé en impureté B ou P.

1.3.3.2 Retrait du bore par laitier (Procédé liquide-liquide)

L'extraction par laitier aussi appelée extraction liquide/liquide consiste à introduire en surface du silicium liquide à purifier une phase condensée appelée laitier non soluble dans le silicium en direction de laquelle les impuretés à extraire vont être transportés. Ce transport peut soit se faire par la formation de composés stables insolubles dans le silicium liquide avec certains composants du laitier ou bien par diffusion dans le laitier dans lequel la solubilité de l'impureté est plus grande que dans le silicium liquide.

Dans le cas du bore, Cekaroli et al. [CP12] cite le retrait du bore à partir de laitiers faits de composés de Baryum ou encore de silicates de calcium. Ces laitiers sont souvent peu chers car ce sont souvent eux-mêmes des déchets d'autres filières métallurgiques.

1.3.3.3 Extraction par sublimation de l'impureté (Procédé Liquide-gaz)

Selon Delannoy et al. [DHØP16], à la température où le silicium est liquide, un certain nombre d'impuretés présentent des pressions de vapeur particulièrement hautes (P, Mg, Al, Ca mais surtout P). Ceci permet l'utilisation de procédés où la surface du silicium liquide est renouvelée par brassage électromagnétique de manière rapide sous vide, ce qui permet la vaporisation des impuretés.

1.3.3.4 Traitement à l'acide (Procédé Solide-liquide)

Le silicium métallurgique est préalablement mélangé et fondu avec du calcium, ce qui lors du refroidissement, concentre les impuretés dans la phase Si-Ca qui cohabite avec la phase Si. Ensuite les morceaux sont plongés dans de l'acide chlorhydrique qui ne va pas dissoudre Si mais qui va dissoudre la phase Si-Ca avec ses impuretés (Delannoy et al. [DHØP16]).

1.3.3.5 Traitement par injection de gaz sec

Dans Delannoy et al. [DHØP16], il est évoqué divers procédés ayant pour objet d'injecter des gaz secs O₂(g) ou Cl₂(g) pour retirer Ti, Al, Mg, et Ca. Le retrait de carbone par injection de SiO(g) est également évoqué.

1.3.3.6 Retrait du bore par injection de vapeur d'eau (Procédé liquide-gaz)

Il s'agit de mettre le silicium liquide à purifier en contact avec un mélange gazeux Ar-H₂-H₂O pour retirer le bore. Ceci sera désigné comme procédé gaz froid et sera un des objets de la présente étude.

Un mélange de gaz Ar-H₂-H₂O est injecté à la surface de silicium liquide brassé en fusion dans un creuset. Il va alors se produire à l'interface une oxydation du silicium liquide et une oxydation du bore : Le silicium va quitter l'interface essentiellement sous la forme de SiO(g) tandis que le bore va quitter la surface essentiellement sous la forme de HBO(g) (Sortland [Sor15]). L'idée est d'avoir un ratio des

flux B/Si dans la phase gaz supérieur au ratio B/Si dans la phase liquide afin d'avoir une diminution progressive de la concentration de bore dans le silicium liquide. Comme il s'agit du procédé à l'étude dans la présente thèse, plus de détails seront donnés dans le chapitre suivant).

Nous représentons le schéma du procédé de purification à la figure 1.4 dans le cas gaz froid. On rappelle que $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ va oxyder $\text{Si}(\text{l})$ et le bore dissout pour former $\text{SiO}(\text{g})$ et $\text{HBO}(\text{g})$.

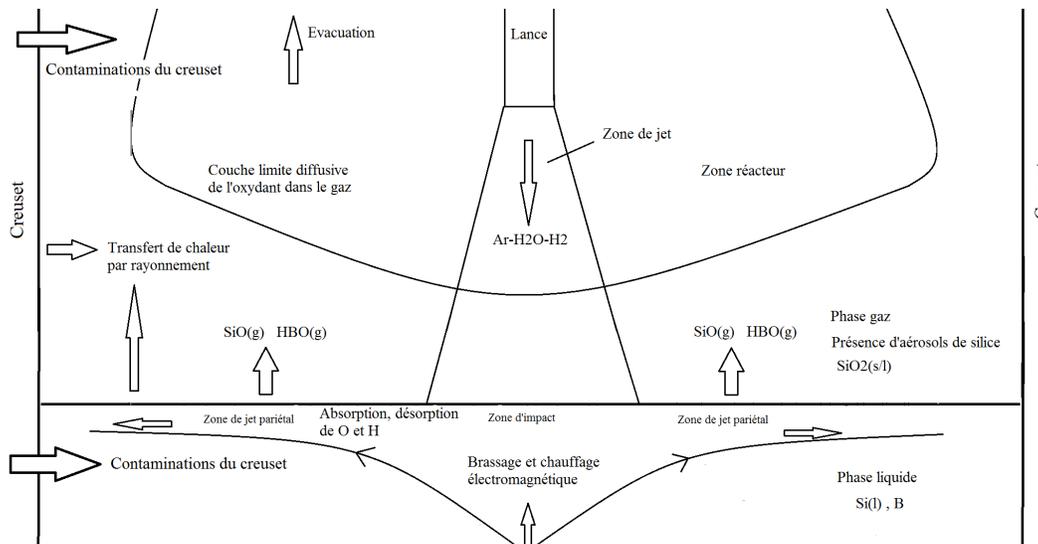


FIGURE 1.4 – Représentation de l'extraction de bore du silicium liquide par injection de gaz humide (procédé gaz froid)

Comme le procédé plasma que nous évoquerons ensuite, le procédé gaz froid peut parfois être utilisé sous forme de bouillonnement par injection de gaz à l'intérieur du liquide plutôt que sous forme d'injection sur une surface plane [DHØP16].

1.3.3.7 Purification par procédé plasma

Si Ceccarolli et al. [CP12] évoque des procédés de réduction de la silice par procédés plasmas uniquement à l'état exploratoire, nous porterons ici notre attention sur la purification de silicium de qualité métallurgique par le procédé Photosil qui inclut une étape plasma. Le procédé plasma consiste à souffler un gaz partiellement ionisé composé d'Ar, H_2 et O_2 sur du silicium métallurgique liquide, préalablement traité par ségrégation. Le traitement plasma permet une réduction significative du taux de Bore dans le silicium. Ensuite, la purification se poursuit par des procédés de solidification. Ceci permet d'obtenir des concentrations de bore inférieures à 0.3ppmw (Alemany et al. [ATP⁺02] in Ceccarolli et al. [CP12]). Le bore va être extrait essentiellement sous forme de $\text{HBO}(\text{g})$ (Alemany et al. [ATP⁺02]) comme pour les procédés gaz froid.

Pour ce qui concerne l'extraction du bore, les différences avec le procédé gaz froid sont principalement les suivantes :

- Différences au niveau du gradient de température en surface : le plasma a des températures de l'ordre de plusieurs milliers de Kelvin. Ceci influence notamment les transports de réactants et de produits de réaction à la surface.

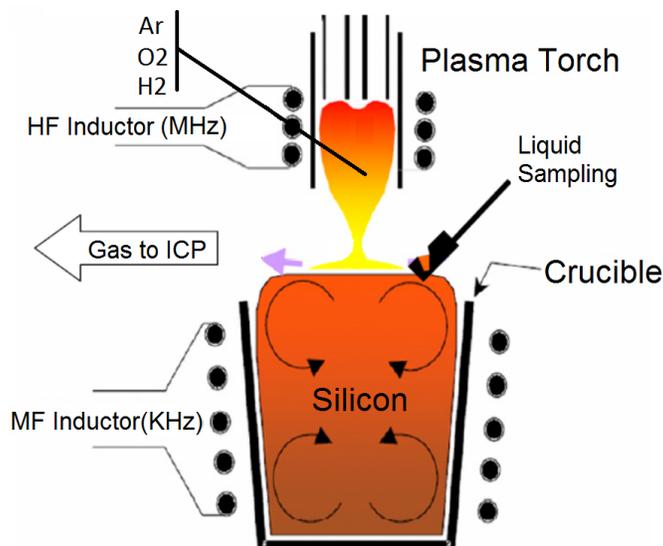


FIGURE 1.5 – Schéma de l'installation MAIA (source Altenberend [Alt12])

- Différences au niveau des espèces parvenant en surface. Il peut y avoir des radicaux (espèces thermodynamiquement instables) et des ions qui parviennent à l'interface et participent à la réaction de purification.

Les deux points ci dessus peuvent en particulier empêcher la formation d'aérosols de silice dans la phase gaz entre le jet de plasma et la surface de silicium liquide, alors que cette formation d'aérosols de silice entre le jet et la surface doit se produire selon les données thermodynamiques dans les procédés gaz froids.

Le procédé est représenté à la figure 1.5 (Plus de détails dans la partie 4.3.1).

1.3.3.8 Le procédé Photosil

Le procédé Photosil est avec le procédé NEDO un exemple de procédé à l'échelle industrielle utilisant l'extraction de bore par procédé plasma [Mor16] [DHØP16]. L'étude du procédé de retrait du bore par plasma est une des étapes du procédé Photosil que nous représentons ici (figure 1.6) :

Le projet photosil est le résultat d'une collaboration entre SIMAP-EPM, Ferropem et Apollon Solar.

1.3.4 Autres

Notons pour finir qu'il y a également des recherches sur des procédés électrochimiques ou des procédés utilisant du fluor.

1.4 Questions scientifiques

Cette thèse qui a pour objet l'étude du retrait du bore par procédé gaz froid et par plasma s'inscrit donc dans le cadre du développement de procédés de purification où le silicium passe par des états liquide et solide mais pas gazeux (voie dite "métallurgique" de purification).

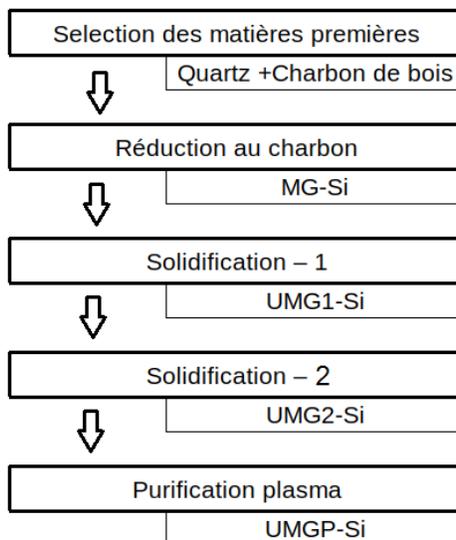


FIGURE 1.6 – Les étapes du procédé photosil suivies de la nomenclature pour les qualités de silicium à chaque étape (d’après [DHØP16])

La modélisation des procédés plasma et gaz froid a pour but une meilleure compréhension de ces procédés afin de les optimiser. Il s’agirait notamment de diminuer la consommation d’énergie. Pour cela, il faudrait diminuer le temps de chauffage et de brassage du silicium liquide ainsi que la consommation de gaz, et la puissance de chauffage des gaz (cas plasma). D’autre part, l’extraction du bore se fait par oxydation du bore, qui est nécessairement accompagnée de l’oxydation du silicium. Cela induit des pertes en silicium qu’il serait intéressant de minimiser pour une même quantité de bore extraite.

1.4.1 Prédiction de la vitesse d’oxydation du silicium et de la vitesse d’extraction du bore

Prédire la vitesse d’oxydation du silicium est un préalable pour prédire la vitesse d’extraction du bore en raison des interactions chimiques entre le bore, le silicium et les espèces oxydantes. Cela est aussi nécessaire pour estimer les pertes de masse au regard de la quantité de bore extrait. Après analyse documentaire dans la partie 2.3.2 concernant l’existence de certains équilibres chimiques à l’interface, et définition de la couche limite réactive nous examinerons les questions suivantes :

- Q1 : Quelle est la structure de la couche limite réactive et comment détermine-t-elle la vitesse d’oxydation du silicium ?
- Q2 : Comment estimer la vitesse d’oxydation du silicium et quelle est l’influence des débits , de la géométrie, de la pression, de la température du silicium et des gaz, de la composition des gaz injectés sur les flux de silicium ?
- Q3 : Comment estimer les flux de bore et quelles données thermodynamiques choisir pour les réactions d’interface concernant le bore ?

1.4.2 Conditions d’apparition d’une couche de silice passivante

Augmenter la quantité d’oxydant injecté en surface du silicium liquide contribue à augmenter la vitesse de purification. Cependant si cette quantité injectée est trop grande, l’apparition d’une couche de silice

passivante empêche la purification. Il convient donc d'estimer quelles sont les conditions d'apparition de cette couche de silice passivante afin d'optimiser le procédé.

- Q4 : Quelles sont les conditions d'apparition de la couche de silice passivante ?

1.4.3 Les spécificités du procédé plasma

Le procédé plasma nécessite un apport supplémentaire d'énergie pour porter les gaz injectés à l'état de plasma. Pour évaluer s'il est rentable d'utiliser les procédés plasma plutôt que les procédés gaz froid, il est nécessaire de répondre aux questions suivantes :

- Q5 : Quelles sont les particularités du plasma par rapport au procédé gaz froid pour l'oxydation du silicium ?
- Q6 : Quelles sont les particularités du plasma par rapport au procédé gaz froid pour l'extraction de bore ?

1.5 Démarche méthodologique

La question Q1 concernant la couche limite réactive et son rôle sur la vitesse d'oxydation est abordée à l'aide d'un modèle numérique simplifié, monodimensionnel, diffusif-réactif de la couche limite réactive. Dans ce but, on fait une extension du modèle de Ratto [RRAC01], qui au départ ne concernait que le système Si-O, au système Si-O-H. On estimera la pertinence de ces résultats en comparant avec des résultats expérimentaux le modèle monodimensionnel combiné à des modèles de corrélations pour jet impactant.

Pour la question Q2 (approche quantitative de la vitesse d'oxydation), il faut prendre en compte les phénomènes de transfert de chaleur et de convection, les spécificités du transport dans les plasmas, ainsi qu'une géométrie ne correspondant pas exactement aux hypothèses des corrélations pour les jets impactants. On utilise alors les modèles dits CFD (pour "Computational Fluid Dynamics"), qui réalisent un couplage convectif-diffusif-réactif, à l'aide du logiciel Ansys Fluent ©. Dans ces modèles simplifiés, nous n'incluons pas directement la formation d'aérosols de silice, cependant le modèle 1D nous permet d'effectuer des corrections prenant en compte son impact au moins dans le cas dilué. On compare alors les estimations de vitesse d'oxydation à des vitesses d'oxydation expérimentales issues de la thèse de Sortland [Sor15] pour les procédés gaz froids, et d'expériences réalisées à SIMaP pour les procédés Plasma.

La vitesse d'extraction du bore depuis le silicium (question Q3) est abordée à l'aide d'un modèle d'équilibre d'interface adossé au modèle 1D diffusif-réactif, ou inséré dans le modèle CFD avec convection. En comparant les flux de bore expérimentaux à ceux du modèle déjà validé pour la vitesse d'oxydation, nous pouvons aussi estimer des probables valeurs thermodynamiques pour un produit de la réaction de purification dont la connaissance est importante : HBO(g) (question Q3), et de vérifier par une étude paramétrique sur les débits et la composition des gaz, que nous retrouvons les tendances expérimentales du procédé gaz froid (question Q2). Nous étudions aussi la sensibilité de la vitesse de purification à la géométrie, la pression, la température du silicium et des gaz.

Dans les cas avec injection de plasma, le problème se pose différemment en raison de la présence de radicaux, hors équilibre thermodynamique, qui contribuent de manière non négligeable à l'oxydation du bore et à la purification du silicium. De même, le gradient thermique au niveau de la surface est dans le cas plasma en sens inverse de celui des procédés d'injection en gaz froid, ce qui est susceptible de modifier

la structure de la couche réactive telle qu'elle résultait du modèle 1D diffusif-réactif, qui fait l'hypothèse d'une couche isotherme. En particulier, la couche hétérogène (aérosols de silice) obtenue dans ce modèle pour les procédés gaz froids, pourrait ne pas exister en procédé plasma si l'apparition des fumées de silice n'est pas instantanée. A l'aide de simulations CFD toujours avec Ansys fluent mais avec des modules spécifiques issus de la thèse de Pelletier [PDT10], nous allons exploiter des résultats d'expériences de purification avec torche plasma et les comparer avec certains résultats sous gaz froid pour déterminer et quantifier les spécificités par rapport à la purification avec injection de gaz froid (questions Q5 et Q6). Nous ferons aussi une étude des facteurs modifiant l'efficacité énergétique d'une torche à plasma.

Les résultats des simulations CFD décrites précédemment nous aideront à faire des estimations concernant les concentrations et les flux d'atomes d'oxygène pour des conditions proches de l'apparition d'une couche passivante de silice. Ces résultats de simulation CFD et de modèle monodimensionnel diffusif-réactif nous aideront à établir de nouvelles hypothèses sur les conditions d'apparition d'une couche de silice en surface du silicium liquide (question Q4).

La plupart des expériences d'oxydation du silicium liquide se font dans des creusets en carbone qui sont contaminants. Il apparait donc pertinent d'étudier l'oxydation du silicium liquide en lévitation, car certaines propriétés du silicium liquide telles que la masse volumique et la conductivité rendent ce matériau approprié pour une lévitation électromagnétique avec un montage tel que le montage SPYCE (qui sera décrit en détail au chapitre 4) . Au cours de cette thèse, un montage permettant d'étudier les vitesses d'oxydation et le seuil de passivation en conditions de lévitation a donc été élaboré. Il sera aussi passé en revue certaines données thermodynamiques concernant la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide contradictoires pour ce qui est du système Si-O et manquantes pour ce qui concerne le système Si-O-H. On évaluera les capacités du montage SPYCE concernant l'évaluation de ces données. Un montage alternatif sera également proposé.

1.6 Plan d'étude

Pour réaliser l'étude proposée, il a été nécessaire de faire une étude documentaire sur les différents phénomènes physiques liés au procédé. Cette étude est présentée dans le chapitre 2. Tout d'abord, un certain nombre de paramètres issus de la littérature et liés à la vitesse de purification y seront présentés afin de comprendre les modèles et les résultats expérimentaux. D'autre part, des études seront présentées pour répondre à la question de savoir si la limitation de l'oxydation du silicium liquide et de la déboration est une limitation par la cinétique chimique ou bien une limitation par le transport par exemple le transport dans la couche limite coté liquide ou la couche limite coté gaz). Ensuite, afin de préparer l'analyse sur le transport dans la couche limite côté gaz, la partie 2.4 compare différents modèles permettant d'en comprendre la structure. De la même manière, la partie 2.5 compare différents modèles de l'apparition du seuil de passivation. Nous passerons en revue aussi les phénomènes de germination et croissance des aérosols de silice et d'absorption de l'oxygène.

Après avoir étudié les phénomènes physiques liés au procédé au chapitre 2 nous faisons une analyse des données thermodynamiques, analyse particulièrement critique pour les données liées à l'extraction de bore (chapitre 3) concernant certains paramètres pour lesquels il y a de grandes incertitudes.

Nous présenterons au chapitre 4.4 les différentes expériences sélectionnées depuis la littérature ou bien effectuées. La description de ces expériences sera notamment utile pour expliquer les choix de modélisation au chapitre suivant 5. Nous décrirons également certaines perspectives concernant un montage de lévitation électromagnétique de silicium.

Ensuite au chapitre 5, nous proposons différents modèles permettant l'évaluation de la vitesse d'oxydation et de purification. La structure de la couche limite en surface du silicium liquide et son impact sur le transport de l'oxydant vers la surface seront étudiés au chapitre 5 à l'aide de modèles monodimensionnels simplifiés. Les résultats issus de ces modèles monodimensionnels seront combinés avec les modèles numériques bidimensionnels CFD incluant la convection, présentés dans la deuxième partie du chapitre.

Au chapitre 6 les modèles numériques seront alors appliqués à certaines des expériences décrites précédemment pour comparer les vitesses de purifications et d'oxydation estimées au résultat expérimentaux. Ceci permettra de tirer certaines information quant au choix des données thermodynamiques et quant au transport du bore et du silicium en phase gaz.

Les modèles CFD du chapitre 5 seront également utilisés au chapitre 7 pour évaluer des modèles prédictifs seuil de passivation et pour avoir des résultats concernant la prédiction du seuil de passivation. De même des adaptations du modèle monodimensionnels permettront de faire des hypothèses et de lancer des pistes d'étude quant à la prédiction du seuil de passivation.

Chapitre 2

Etude bibliographique sur les différents phénomènes physiques liés au procédé

Dans cette étude bibliographique, nous introduirons dans un premier temps des paramètres et concepts permettant la compréhension et l'évaluation des procédés gaz et plasma d'extraction de bore du silicium liquide. Ceci sera nécessaire pour l'étude de la question Q3 ("Comment estimer les flux de bore et quelles données thermodynamiques choisir pour les réactions d'interface concernant le bore?"). Nous donnerons quelques résultats expérimentaux afin d'évaluer les ordres de grandeur des données introduites.

Une fois les paramètres introduits, nous allons chercher à simplifier le problème en utilisant certains résultats préalables de la littérature concernant les transferts de masse et d'énergie. Le but est réduire la modélisation à la phase gaz en simplifiant la modélisation de la phase liquide. Ceci sera utile en particulier pour les modèles numériques pour répondre à la question Q3 sur l'estimation des flux de bore.

Une autre simplification du problème sera permise par certains résultats concernant un équilibre thermodynamique à l'interface liquide gaz. Ceci permettra de pouvoir estimer les flux de bore sans avoir à disposer de paramètres de cinétique chimique pour l'extraction de bore à l'interface (Questions Q2, Q3 sur les flux de silicium et de bore). Auparavant, nous aurons introduit différentes hypothèses quant aux mécanismes réactionnels de purification.

Les résultats de simplification précédemment introduits nous amèneront à porter notre attention sur la couche limite gazeuse en surface du silicium liquide qui semble particulièrement critique. . Nous introduirons donc les divers modèles monodimensionnels existants de la couche limite dans la phase gaz relatifs à l'oxydation du silicium liquide. Cela permet une compréhension meilleure de la structure de la couche limite et de l'impact de la formation d'aérosols de silice sur le transport des espèces. Ceci aidera à répondre plus tard aux questions Q1 ("Quelle est la structure de la couche limite réactive et comment détermine-t-elle la vitesse d'oxydation du silicium?") et Q2 ("Comment estimer la vitesse d'oxydation du silicium et quelle est l'influence des débits , de la géométrie, de la pression, de la température du silicium et des gaz, de la composition des gaz injectés sur les flux de silicium?") .

L'étude bibliographique des modèles monodimensionnels nous permettra ensuite de mieux comprendre les modèles des conditions d'apparition de la couche de silice passivante que nous présenterons dans une section spécifique (Question Q4 : "Quelles sont les conditions d'apparition de la couche de silice passivante?").

Certains des modèles de couche limite gazeuse présentés font l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique entre aérosols et silice et phase gaz. Cependant, rien ne permet d'affirmer que cet équilibre existe. Or l'apparition d'une couche de silice passivante dépend des concentrations d'espèces gazeuses en surface, concentrations qui elles-mêmes dépendent d'un éventuel écart à l'équilibre thermodynamique pour ce qui concerne les interactions entre aérosols de silice et phase gaz (Question Q4). Nous introduirons donc les mécanismes de formation des aérosols de silice ainsi que les données disponibles. De la même manière, l'interaction entre produits gazeux contenant du bore et particules de silice détermine les flux de bore (Question Q3). Nous introduirons donc les documents et résultats trouvés au sujet des interactions entre silice et bore.

2.1 Principaux paramètres caractérisant la purification

2.1.1 Le coefficient de transfert

Dans cette partie, nous introduisons le coefficient de transfert de masse qui caractérise la vitesse de purification, tel que défini dans la thèse de Sortland [Sor15]. Les résultats expérimentaux montrent que dans les procédés où seule la concentration n_B de bore dans le silicium liquide évolue, k_t permet d'estimer la vitesse de purification en enlevant les dépendances à l'aire de la surface réactive A , au volume du silicium liquide V et à la concentration courante. Il est homogène à des (m/s)

$$k_t = \frac{\frac{\partial n_B(t)}{\partial t} V}{n_B(t) A} \quad (2.1)$$

Nakamura et al. [NBSK04], Alemany et al. [ATP⁺02], cités dans Delannoy et al. [DHØP16] ont montré que pour les plasmas, la réaction de purification était du premier ordre pour ce qui concerne la concentration de bore dans le liquide. Sortland et Tangstad [ST14] cité dans Delannoy et al. [DHØP16] l'ont montré pour la purification gaz froid. Ceci signifie que k_t défini dans 2.1 est constant en fonction du temps et de la concentration B . On peut alors estimer k_t à partir des concentrations initiales et finales de bore dans l'échantillon :

$$n_B(t) = n_B(0) \exp\left(-\frac{A}{V} k_t t\right) \quad (2.2)$$

En négligeant les variations de volume du silicium, on peut exprimer également le transfert de bore sous la forme du temps nécessaire pour diviser la teneur en bore d'un facteur deux, rapporté à la masse de silicium m_{Si} . Ce temps caractéristique $\tau_{1/2}$ exprimé en mn/kg en fonction du coefficient de transfert k_t exprimé en m/s :

$$k_t = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2} \times 60 \times (A/V)} \quad (2.3)$$

On notera ainsi que $\tau_{1/2}$ ne dépend pas de la masse de silicium tout comme le rapport k_t .

Afin de donner quelques ordres de grandeurs, nous avons représenté une étude de quelques coefficients de transfert dans la littérature à la figure 2.1 (source Sortland [Sor15]).

Les principaux paramètres influençant la valeur du coefficient de transfert ont été pointés par les études déjà citées : D'une part, Altenberend et al. [ACD17] a montré une dépendance de k_t en $p_{H_2}^{1/2}$ à l'injection pour les plasmas, Nostrand et al. [NT12] pour les gaz froids. [NT12]. D'autre part, Sortland [Sor15] pour les gaz froids et Altenberend et al. [ACD17] pour les plasmas ont montré une décroissance de la vitesse de purification en fonction de la température. Enfin, les divers auteurs cités soulignent que le coefficient de transfert augmente avec la teneur en oxydant du gaz ou plasma injecté, jusqu'à ce qu'apparaisse une couche de silice passivante à la surface.

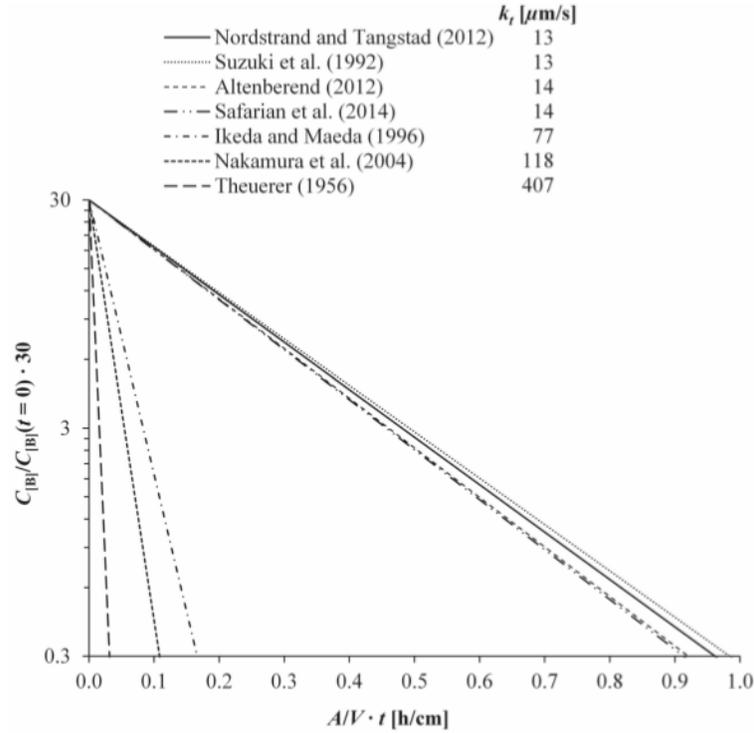


FIGURE 2.1 – Quelques coefficients de transfert dans la littérature (source Sortland [Sor15])

2.1.2 Le facteur d'enrichissement

Suivant la thèse d'Altenberend, on définit le facteur d'enrichissement par le rapport des rapports de concentrations molaires d'atomes de bore et de silicium en phase gaz et en phase liquide [Alt12] :

$$R = \frac{[B]/[Si] \text{ (phase gaz)}}{[B]/[Si] \text{ (phase liquide)}} \quad (2.4)$$

Le facteur d'enrichissement R décrit l'efficacité du procédé du point de vue des pertes de silicium relativement à la purification. Si le rapport de flux entre espèces gazeuses avec atomes de bore et espèces gazeuses avec atomes de silice est égal au rapport de pressions partielles de ces mêmes espèces, alors on a une diminution du titre molaire de bore dans le silicium si et seulement si $R > 1$.

Ceci s'obtient aisément après avoir écrit les variations de quantités molaires de bore et de silicium en fonction des flux molaires surfaciques J de silicium et de bore ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) :

$$\begin{aligned} \frac{dn_{Si}}{dt} &= - \int_S J_{Si,loc} dS \\ \frac{dn_B}{dt} &= - \int_S J_{B,loc} dS \end{aligned} \quad (2.5)$$

Maintenant que nous avons introduit le facteur d'enrichissement R, il est utile de lister quelques unes des valeurs obtenues expérimentalement concernant ce paramètre. Il s'agit de voir quel peut être son ordre de grandeur. En supposant que HBO(g) diffuse comme SiO(g) en surface (hypothèse que nous discuterons plus loin dans la thèse), les auteurs suivants trouvent ces facteurs d'enrichissement suivants (tableau 2.1) :

Auteur	Type	T_{surf}	% (H ₂ +H ₂ O)	R
Fourmond [Fou03]	P	1683K	5	136
Nakamura et al	P	1883-1983	2.5	36
Nordstrand et al [NT12]	GF	1773	3.2	>11

TABLE 2.1 – Liste de quelques facteurs d'enrichissements en supposant que HBO(g) diffuse comme SiO(g). Type de purification :P=Plasma,GF=Gaz Froid. Source :Altenberend [Alt12]

2.2 Recherche de l'étape limitante dans les phénomènes de transport

Sortland [ST14] distingue quatre étapes dans le transfert de bore (figure 2.2) :

1. Transfert du bore du liquide vers l'interface
2. Réactions à l'interface
3. Transferts au sein de la couche limite gazeuse
4. Transferts par convection dans la phase gaz.

La question de l'étape 1 est traitée juste après à la partie 2.2.1 qui concerne le transport dans la phase liquide. Pour les expériences que nous modélisons et plus généralement dans les procédés de purification avec chauffage inductif, le brassage est suffisant pour que l'étape 1 ne soit pas limitante. La question de l'étape 2 sera traitée à la section suivante 2.3.2 qui concerne les mécanismes réactionnels de purification. La question concernant les données sur la littérature au sujet du transport dans la phase gaz (étapes 3) est traitée dans la partie sur les modèles monodimensionnels de couche limite.

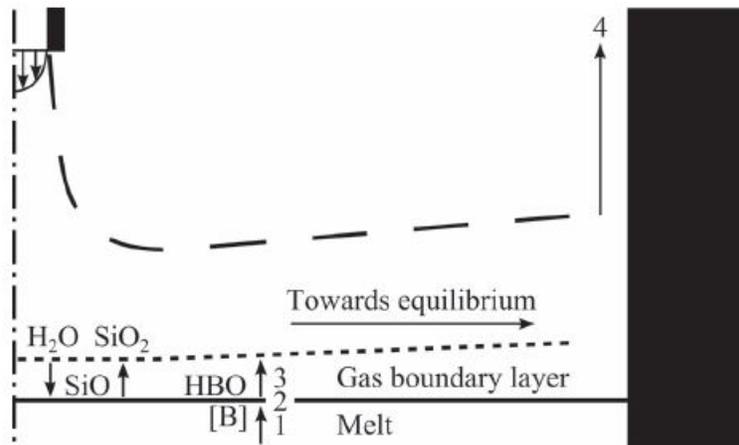


FIGURE 2.2 – Etapes d'évacuation (source [Sor15])

2.2.1 Brassage et effet sur les transferts de masse et de chaleur

Dans cette partie, nous allons montrer que le transfert de masse dans la phase liquide n'est pas limitant dans des conditions proches de celles qui seront étudiées. Le brassage du silicium liquide est une nécessité pour accélérer le procédé afin que les transferts d'impuretés dans la phase liquide ne soient pas limitants.

Le fonctionnement du brassage est le suivant : le silicium est chauffé préalablement par un moyen autre qu'électromagnétique. Dans le cas de la purification plasma il est chauffé par le plasma envoyé par la torche à plasma. Dans le cas gaz froid, il peut être chauffé par une résistance chauffante ou par le creuset graphite. Dans le cas d'une expérience de lévitation électromagnétique, la bille de quelques grammes destinée à être levitée et brassée est chauffée préalablement par rayonnement par du graphite placé à proximité. Cette montée initiale en température va rendre le silicium de plus en plus conducteur. Dans le même temps, un champ magnétique variable va générer un champ électrique suivant la loi de Maxwell-Faraday :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.6)$$

Ce champ électrique variable va mettre en mouvement les électrons. Un courant est créé qui s'écrit par l'équation locale de Maxwell-Ampère dans un milieu homogène isotrope (on note \vec{j} le courant volumique, μ la perméabilité et ϵ la permittivité du milieu) :

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu \vec{j} + \mu \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.7)$$

Le courant ainsi créé va chauffer le silicium de plus en plus par effet joule. Le silicium va alors passer de l'état solide à l'état liquide. Le courant qui circule dans le silicium liquide conjugué à un champ magnétique va créer une force électromagnétique volumique qui va mettre le liquide en mouvement suivant la force de Lorentz :

$$\vec{f} = \vec{j} \times \vec{B} \quad (2.8)$$

C'est ainsi que fonctionne le brassage électromagnétique.

Nous ferons l'hypothèse d'un brassage parfait dans la phase liquide. Ainsi, nous supposons que le transport d'espèces dans la phase liquide, ne joue aucun rôle limitant. Ceci aide à simplifier le problème. Pour cela, nous allons appuyer cette hypothèse par certaines études de la littérature concernant trois dispositifs que nous étudierons lors de cette thèse : le dispositif MAIA, le dispositif Sortland-NTNU et le dispositif SPYCE.

Nous allons commencer l'étude par le dispositif MAIA au sein du laboratoire SIMAP-EPM. Le dispositif MAIA est un dispositif expérimental de purification du silicium liquide avec une torche à plasma. Plusieurs études numériques du brassage dans le procédé plasma ont été faites pour les configurations développées au laboratoire SIMaP, dont celle présentée en détail à la partie 4.3.2.1 consacrée à la description des expériences étudiées. Ces études ont permis de vérifier que le transport de bore dans le bain n'est pas limitant, mais aussi que la température du bain est homogène (du fait de la convection forcée turbulente dans le bain).

Pour ce qui concerne la vitesse de brassage dans un creuset graphite, les simulations de Degoulange [Deg08] montrent que la vitesse de brassage augmente quand la fréquence diminue de 400Hz à 10Hz. Pour un creuset graphite, le temps caractéristique (au bout duquel la concentration d'impuretés est divisée par $e=2.71$) passe alors de 10 mn à 4mn. Ceci s'explique par l'écrantage décroissant du champ magnétique par le creuset lorsque la fréquence diminue. Il y a selon Degoulange [Deg08], une fréquence optimale qui permet d'obtenir une vitesse de brassage maximale dont il propose une méthode de calcul. Degoulange a vérifié son modèle numérique par une expérience de mesure du temps caractéristique de désorption de l'oxygène d'un échantillon de silicium liquide très chargé en oxygène.

Des études ont également été faites concernant les brassages en creuset froid. Dans ce système, des tiges en cuivre avec du liquide refroidissant qui circulent à l'intérieur (voir figure 2.3) maintiennent l'échantillon de silicium dont l'extérieur est solide et l'intérieur liquide, si bien que le système est brassé à température de fusion. Le modèle numérique de Delannoy et al. [DAL⁺02] a montré un temps caractéristique de brassage d'environ 2 mn pour un creuset en cuivre sectorisé (afin de ne pas écranter le champ magnétique voir figure 2.3). Ce modèle donne le champ de vitesse de la figure 2.4, qui est caractéristique de tous les procédés à brassage inductif. Le temps caractéristique de brassage est le temps au bout duquel la concentration dans le coeur du silicium liquide serait divisée par $e=2.71$ si on maintenait une concentration nulle à l'interface. Il est très inférieur au temps caractéristique de transfert mesuré expérimentalement, qui est de 90mn. L'auteur en déduit que les concentrations dans l'intérieur du creuset sont très proches des concentrations à l'interface et que le transfert dans le liquide n'est pas l'étape limitante.

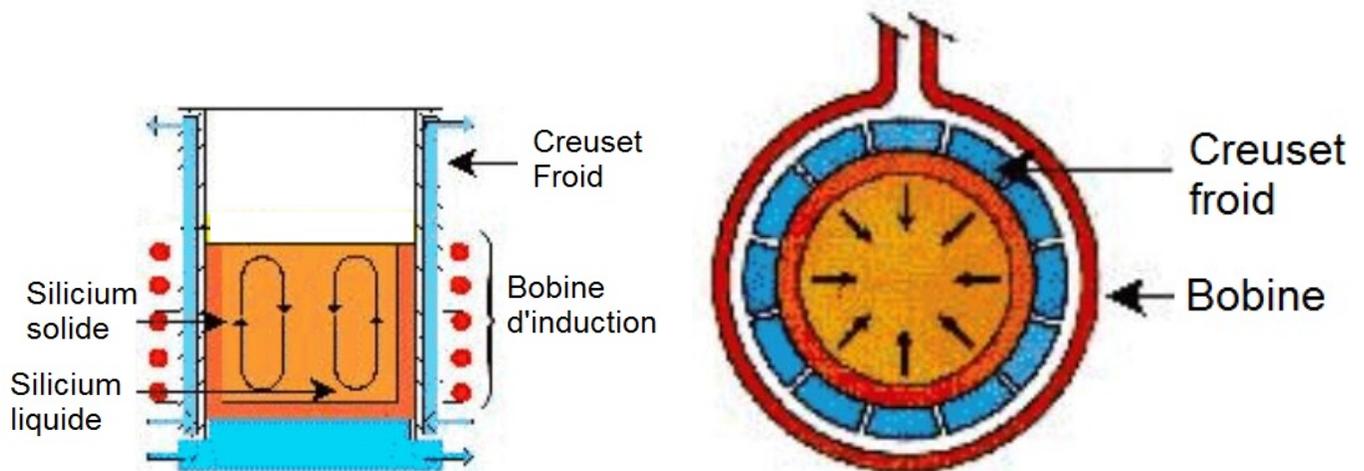


FIGURE 2.3 – Représentation d'un creuset froid (d'après le lien <http://www.wmsym.org/archives/1998/html/sess57/57-03/57-03.htm>) Le creuset froid est fait de lamelles en cuivre séparées les unes des autres, à l'intérieur desquelles circule de l'eau refroidissante pour maintenir la température à la température de fusion. Comme les lamelles en cuivre sont séparées par des espaces vides, elles écranent peu le champ magnétique

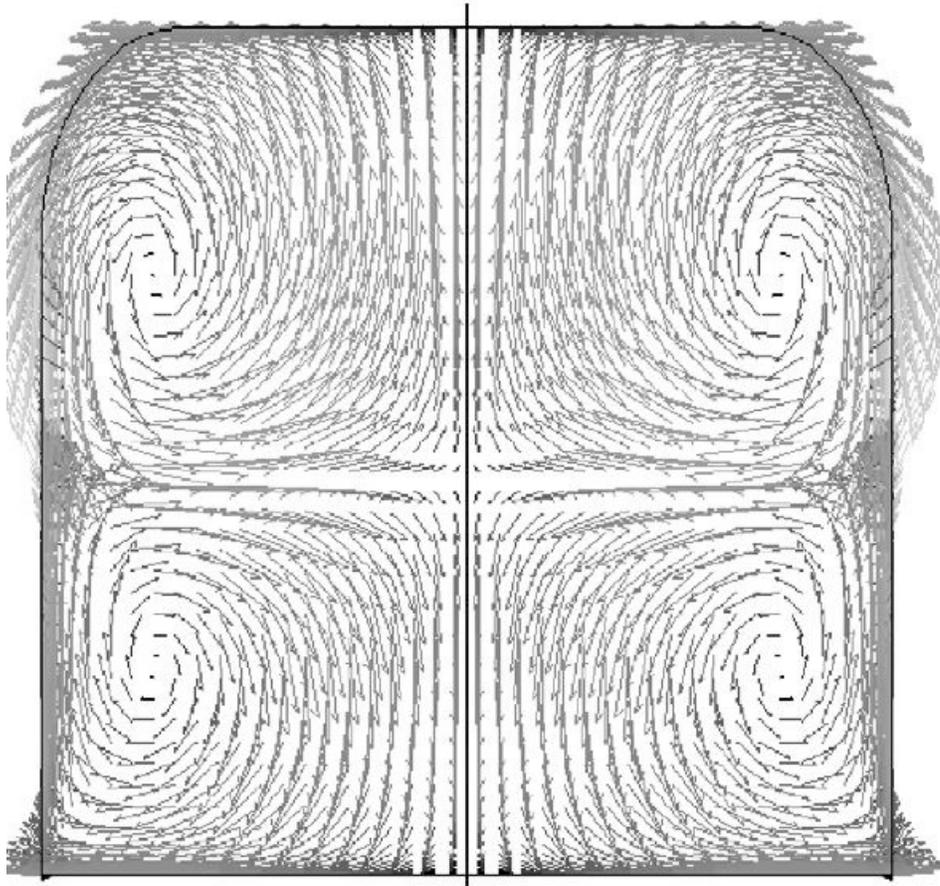


FIGURE 2.4 – Champ de vitesses d'après [DAL⁺02]). Vitesse maximale = 0.9m/s

Maintenant nous allons voir ce qu'il en est pour ce qui concerne le dispositif de la NTNU-Sortland concernant des expériences de purification en gaz froid qui seront étudiées en détail dans cette thèse. Afin de vérifier que le transfert d'impureté dans la phase liquide n'est pas limitant, Sortland [Sor15] a fait des expériences à des fréquences concernant le champ électromagnétique de brassage voisines de 4kHz et 11 kHz, toutes autres conditions égales par ailleurs (les paramètres expérimentaux sont donnés à la partie 4.1. La fréquence de brassage pour les expériences de Sortland étudiées est de 11KHz). Sortland ne trouve pas d'effet de la fréquence sur la vitesse d'extraction du bore. Sa conclusion, comme celle des publications concernant le procédé plasma, est que le transfert dans la phase liquide n'est pas limitant.

Cette thèse étudiera également un procédé de lévitation électromagnétique de silicium nommé SPYCE. Dans ce dispositif une quantité faible de silicium (quelques grammes) est chauffée, lévité et brassée à l'intérieur d'une bobine. Plus de détails seront donnés au chapitre 4 dédié aux expériences. Selon les calculs effectués par Beaudhuin [Bea09] pour le dispositif SPYCE, les vitesses de brassage dans la goutte lévitée sont en moyenne de l'ordre de 20 à 30 cm/s. Ces vitesses sont très largement suffisantes pour obtenir l'homogénéisation chimique et thermique de la bille en lévitation par le dispositif SPYCE, bille dont le diamètre est de l'ordre de 1cm.

En effet, le seul phénomène pouvant empêcher cette homogénéité est le transfert de masse depuis la

phase gazeuse. Or la constante de temps $((1\text{cm})^2/D_{\text{gaz}})$ du transfert de masse dans la phase gazeuse est de l'ordre de 1000s car la diffusivité dans les gaz de l'ordre de $10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$. Ce temps caractéristique de 1000s est bien supérieur au temps caractéristique du brassage dans la bille ($1\text{cm} \div V_{\text{brassage}} < 0.1\text{s}$).

Nous en déduisons donc que pour toutes les configurations que nous étudierons, le transfert de masse dans la phase liquide ne sera pas limitant. Par conséquent, la phase liquide sera considérée comme homogène en concentration.

2.2.2 Brassage et homogénéisation en température

La thèse de Degoulange [Deg08] aborde la question du brassage du silicium et d'éventuels gradient de température dans le liquide près de la surface réactive. Il estime par des calculs numériques que pour les conditions suivantes, l'élévation de température en surface due au plasma est de l'ordre d'une dizaine de K (p101) :

- plasma HF d'argon
- puissance de la torche plasma 28 KW
- $0.038 \text{ Nm}^3/\text{h O}_2$
- $5 \text{ Nm}^3/\text{h Ar}$
- Fréquence bobine 1 kHz. bobine 100 mm au-dessus de la surface réactive
- Puissance induction entre 50 et 100 KW
- Creuset graphite cylindrique de diamètre et hauteur 320 mm d'épaisseur 30 mm.

Comme vu précédemment, le brassage est souvent meilleur dans un creuset froid que dans un creuset graphite. Par conséquent, pour l'expérience plasma en creuset froid qui sera étudiée, l'hypothèse d'homogénéité en température pourra être reprise.

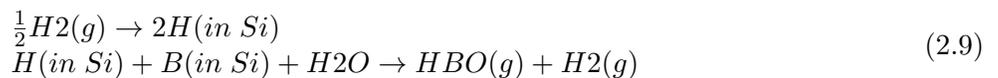
2.3 Mécanismes réactionnels de purification

Dans cette partie, nous allons d'abord parler des différents mécanismes réactionnels de la purification évoqués dans la littérature. Ensuite, nous parlerons d'un résultat très important concernant un équilibre thermodynamique à l'interface, résultat qui contribuera à la simplification du modèle. Nous parlerons aussi de quelques résultats sur les valeurs possibles de données thermodynamiques importantes au sujet de la purification

2.3.1 Mécanismes réactionnels possibles de la réaction de purification

Nous évoquons dans cette partie diverses hypothèses concernant le mécanisme réactionnel de la réaction de purification.

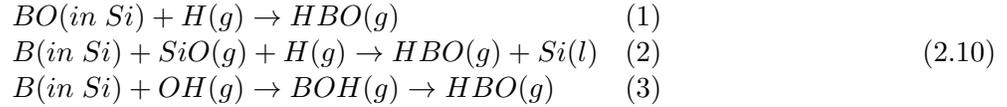
Safarian [STHT14] a proposé pour l'injection d'un mélange de gaz froid Ar-H₂-H₂O le mécanisme de purification suivant :



Safarian [STHT14] appuie son propos par l'examen post-expérience du silicium refroidi près de la surface réactive. Il observe de nombreuses cavités qui selon lui sont vraisemblablement dues à la formation de

bulles d'hydrogène lors du refroidissement. Ceci serait dû selon lui à d'importantes quantités d'hydrogène dissout dans le silicium liquide lors de la purification.

Degoulange a proposé des hypothèses du mécanisme réactionnel de purification avec un procédé plasma. Degoulange [Deg08] juge plus probable la dissolution d'atomes d'oxygène dans le silicium liquide suivie de la formation de BO dissout dans la phase liquide avec le bore dissout. Degoulange envisage alors les trois réactions suivantes, avec les radicaux H et OH en provenance du plasma :



Selon Degoulange, la réaction (2) poserait des problèmes cinétiques car nécessitant la collision de trois molécules. Nous observons que cette remarque s'applique aussi au mécanisme proposé par Safarian, alors que le mécanisme (1) de Degoulange peut s'appliquer aux procédés gaz froids en remplaçant le radical H en provenance du plasma par de l'hydrogène dissout (par exemple).

Notons que sur une plaque de bore pur chauffé à 1450°C, Degoulange a constaté un flux de Bore 100 fois supérieur quand c'est un plasma Ar-O2-H2 qui est injecté que quand c'est un mélange de gaz froid Ar-O2-H2 toutes autres choses égales par ailleurs.

Au sujet des mécanismes réactionnels, Sortland [Sor15] recommande de mieux étudier les mécanismes d'adsorption et d'absorption de H2O et SiO.

Notons que Altenberend [Alt12] a remarqué une décroissance lente du facteur d'enrichissement R après l'arrêt de l'injection de H2(g) ce qui combiné à la forte solubilité de l'hydrogène dans le silicium liquide plaide en faveur d'un rôle de l'hydrogène dissout dans Si(l) pour le mécanisme réactionnel.

2.3.2 Equilibre thermodynamique à l'interface gaz-liquide

Altenberend [Alt12] présente une expérience de purification du silicium par injection d'un mélange Ar-O2-H2 à travers la torche plasma MAIA (Plus de détails sur le montage à la partie 5). Des prélèvements de l'atmosphère en sortie, injectés à travers un analyseur ICP, permettent de calculer le ratio d'atomes B/Si en fonction du temps. Altenberend a fait varier la pression partielle de H2 injecté. Il a trouvé que le ratio B/Si variait comme la racine carrée de la pression partielle de H2 injectée, pour un même taux de bore dans le silicium.

Notons d'autre part qu'Altenberend a vérifié pour des conditions expérimentales proches (fraction d'oxygène de l'ordre de 1.5 % que le flux d'oxygène était proportionnel à la concentration d'oxygène, ce qui a été déduit par la mesure des flux de silicium¹. Donc la variation du flux de HBO(g) à une concentration fixée de O2 de 0.8 % en racine de la fraction de H2 à l'injection est exclusivement un effet de H2.

Altenberend définit le facteur d'enrichissement R comme le rapport du titre molaire de bore dans les gaz, au titre molaire de bore dans le liquide, et montre que la dépendance de R vis à vis de la concentration en H2 ($R \sim \sqrt{p_{H2}}$) peut s'expliquer par un équilibre thermodynamique à l'interface.

Nous présentons ici une liste d'hypothèses simplificatrices suivie de justifications afin d'expliquer cette évolution de R en $\sqrt{p_{H2}}$:

1. On rappelle que les concentrations de bore dans le silicium liquide sont en quantité infinitésimales

Numéro	Hypothèse
1	Gaz parfaits
2	Dilution infinie du bore
3	SiO dominant parmi les espèces gazeuses avec du silicium
4	HBO dominant parmi les espèces gazeuses avec du bore
5	Equilibre thermodynamique SiO(g)-Si(l)-HBO(g)-B(l)-H ₂
6	P_{H_2} en surface varie proportionnellement à P_{H_2} à l'injection

L'hypothèse 1 de gaz parfaits est raisonnable aux températures (1400K-3000K) et pressions (0.5 bar - 2 bar) qui nous concernent. Elle permet d'écrire l'activité d'un gaz X sous la forme $p_X = P_X/P^\Phi$ où $P^\Phi = 1 \text{ bar}$.

L'activité du bore dans le silicium liquide va s'écrire par définition du coefficient d'activité en fonction de la fraction molaire de bore dans le liquide x_B :

$$a_B = \gamma_B x_B \quad (2.11)$$

Concernant l'hypothèse 2, la fraction molaire de bore dans le silicium liquide, inférieure à 10^{-4} est tellement faible qu'on peut se permettre d'écrire pour l'activité du silicium $a_{Si} \approx 1$ et pour le coefficient d'activité du bore $\gamma_B \approx \gamma_B^\infty$ où γ_B^∞ représente le coefficient d'activité du bore à dilution infinie.

En utilisant les hypothèses 3 et 4, abordées à la partie 3.2, on peut écrire :

$$R \simeq \frac{p_{HBO}/p_{SiO}}{x_B} \quad (2.12)$$

En utilisant l'hypothèse 5, on considère la réaction suivante supposée à l'équilibre thermodynamique, à laquelle correspond la constante d'équilibre K. (On rappelle la notation $p_X = P_X/P^\Phi$) :

$$SiO(g) + B(l) + 1/2H_2(g) \rightleftharpoons HBO(g) + Si(l) \quad (2.13)$$

$$K = \frac{a_{HBO} a_{Si}}{p_{SiO} a_B p_{H_2}^{1/2}} = \frac{p_{HBO}}{p_{SiO} p_{H_2}^{1/2} \gamma_B x_B}$$

Ce qui donne :

$$R \simeq \left(p_{H_2}^{surf} \right)^{1/2} \gamma_B K \quad (2.14)$$

Pour ce qui concerne l'hypothèse 6, les raisons sont en partie données dans [ACD17]. Il y est notamment fait état du fait qu'en surface, les atomes d'hydrogène sont seulement sous forme de H₂ ou de H₂O (les radicaux H et OH ainsi que les ions sont négligés). On suppose pour simplifier que la présence de Si(l) rend négligeable la pression partielle de H₂O(g) devant celle de H₂(g), H₂O(g) réagissant intégralement avec Si(l) pour former SiO(g) et H₂(g). On se place en stationnaire et on écrit l'équation de diffusion-convection :

$$0 = \nabla \cdot (-\rho D \nabla \omega_{H_2} + \rho \omega_{H_2} \vec{v}) + R \quad (2.15)$$

où ω_{H_2} représente la fraction massique de H₂, \vec{v} la vitesse, R le terme source de H₂ dû à la chimie. Comme les atomes d'hydrogène sont entièrement sous forme de H₂ à l'injection et à la surface, on va faire comme si R=0. Comme la fraction molaire de H₂ à l'injection est de l'ordre de quelques % on va faire comme si la dilution est suffisante, de sorte qu'une augmentation de la concentration de H₂ n'impacte pas le champ des ρ ni le champ des \vec{v} solution. Ainsi si ω_{H_2} est solution de l'équation de diffusion-convection 2.15 alors en multipliant par un facteur λ , $\lambda \omega_{H_2}$ est aussi solution. Donc comme la solution est unique,

multiplier la pression partielle de H₂ par λ conduit à multiplier la pression partielle de H₂ en surface par λ aussi. Ceci permet de valider le fait que Altenberend déduit l'équilibre thermodynamique de la relation $R \sim \sqrt{p_{H_2}}$ avec p_{H_2} valeur à l'injection.

Altenberend [Alt12] confirme sa description de cet équilibre thermodynamique par le fait qu'une augmentation de température diminue la vitesse de purification. Cet équilibre thermodynamique entre les espèces B(in Si), Si(l), HBO(g), SiO(g) et H₂(g) suivant la formule 2.13 est aussi établi en procédé gaz froid par Nordstrand et Tangstad [NT12]. En effet, si la limitation était la cinétique chimique, une augmentation de température devrait donner une augmentation de la vitesse de purification car la loi d'Arrhénius indique une augmentation de la vitesse de réaction avec la température. De surcroît Altenberend [Alt12] montre que la décroissance de la vitesse de purification suit une loi identique à celle de la constante d'équilibre de la réaction 2.13.

Selon Nordstrand et Tangstad [NT12], l'injection d'hydrogène pur sur du silicium liquide a peu d'effet sur l'extraction de bore ce qui est une confirmation de plus de la description précédente. Les deux auteurs cités ci dessus pointent l'effet important de l'enthalpie de formation de HBO, dont dépend la constante d'équilibre K de manière exponentielle. Cette donnée thermodynamique est relativement mal connue comme nous le verrons au chapitre 3.

Les résultats précédents concernant le rôle des étapes 1 et 2 de la figure 2.2 semblent indiquer que ce sont les phénomènes de transport dans la phase gaz qui sont limitants pour la purification, lorsque le brassage est suffisant (ce qui est le cas pour les procédés de purification envisagés dans cette thèse). Naess et al. [NOAT14] ont montré lors d'une étude sur l'oxydation du silicium liquide par des cas gaz froids, que la réaction d'oxydation est limitée par l'apport d'oxydant à travers la phase gaz jusqu'à la surface réactive. Compte tenu de l'équilibre chimique (discuté à la partie 2.3.2) qui impose un rapport $[B]/[Si]$ dans le gaz à l'interface, il est donc naturel de déduire la vitesse de purification de la vitesse d'oxydation du silicium.

2.3.3 Domaine des valeurs possibles de l'enthalpie de formation de HBO(g) selon Sortland[Sor15]

Dans sa thèse, Sortland [Sor15] a fait des séries d'expérience de relevés de pertes de masse et de diminution de la concentration pour des échantillons de silicium chauffés à l'état liquide, brassés dans des creusets graphites et impactés par des jets de mélange H₂O-H₂-Ar.

A l'aide de données sur les pertes de masse et sur la vitesse de purification, Sortland [Sor15] a défini une enthalpie maximale de formation de HBO(g). Pour cela, Sortland fait l'hypothèse que la seule étape limitante dans l'évacuation de bore est le transfert par convection dans le balayage gazeux du réacteur (étape 4 sur la figure 2.2). En écrivant que les gaz ont le temps de se mettre en équilibre avec le silicium liquide avant de sortir du réacteur, il obtient une vitesse maximale de purification qui dépend de la constante d'équilibre de la réaction 2.13. Les données thermodynamiques nécessaires à cette constante de réaction sont relativement bien connues sauf le coefficient d'activité γ_B du bore dans le silicium (voir partie 3.3) et l'enthalpie de formation $\Delta_f(HBO(g))$ du HBO. En utilisant la valeur de γ_B de Freis et Lukas (mise en avant par le projet COST21 dans [ADR98]), Sortland obtient, sur la base de ses résultats expérimentaux, la contrainte $\Delta_f(HBO(g)) < -248kJ \pm 1kJ$.

2.3.4 Influence des impuretés

Altenberend a fait des expériences de purification plasma à partir de silicium de qualité électronique EG-Si enrichi en bore et de silicium métallurgique (MG-Si) (voir partie 1.3.1 pour les définitions). Il n'a pas trouvé d'influence des impuretés sur la vitesse de déboration.

2.4 Modèles d'oxydation monodimensionnels en couche limite gazeuse

Nous passons en revue divers modèles monodimensionnels et isotherme d'oxydation du silicium concernant le transport d'atomes de silicium et d'oxygène.

2.4.1 Modèle de Wagner [Wag58]

Le modèle de Wagner est à notre connaissance le premier modèle concernant l'oxydation du silicium. L'étude se concentre sur l'apparition d'une couche de silice solide lorsque le taux d'oxydant dans les gaz dépasse un seuil de 'passivation' déterminé par l'équilibre surfacique $Si(l) + SiO_2(s) \rightarrow 2SiO(g)$. Ce modèle ne prend pas en compte de réaction volumique, notamment il suppose l'absence d'aérosols de silice. Il apporte une estimation de la pression partielle de SiO en surface et du flux de silicium qui s'oxyde à partir de l'épaisseur de la couche limite de diffusion de l'oxydant (O₂ dans la publication) en oxydation active.

Ce modèle peut être pertinent si sous certaines conditions, il n'y a pas de formation d'aérosols de silice, par exemple pour des raisons de température trop élevée et/ou de cinétique insuffisante de formation des aérosols de silice. Il se pourrait par exemple que la vitesse de formation des aérosols de silice soient différentes quand c'est O₂(g) qui est injecté et pas H₂O(g), ou selon la vitesse du jet, c'est à dire le temps de transit du gaz par rapport au temps caractéristique de formation d'un aérosol de silice.

2.4.2 Modèle de Turkdogan [TGD63]

L'article de Turkdogan étudie les taux de vaporisation de différents métaux et les conditions de formation d'une couche d'oxyde. A la différence de l'article de Wagner, Turkdogan suppose la formation d'une brume de particules de métal oxydé et de réactions dans la phase gaz (figure 2.5). En effet, dans ce modèle la formation de silice se produit en un plan situé au milieu de la couche limite. L'inconvénient du modèle de Turkdogan est qu'il n'est valable qu'à basse pression, notamment du fait de son utilisation de la loi de Langmuir pour modéliser l'évaporation de silicium à la surface. Or les expériences et procédés que nous modélisons ne sont pas à basse pression.

2.4.3 Modèle de Hinze [HG76]

Il s'agit d'une étude expérimentale. L'auteur a trouvé deux étapes d'oxydation, une première étape linéaire de perte de silicium liquide et une seconde étape au contraire de gain rapide de masse de l'échantillon, que l'auteur interprète comme une vaporisation de SiO(g) en même temps qu'une condensation de $SiO_2(s)$. Hinze étudie l'effet du temps et de $P_{O_2}^0$ sur les taux de réaction et sur la pression $P_{O_2max}^0$ à partir de laquelle la couche de silice se forme. Cette étude sur du silicium solide à des basses pressions ne nous a pas vraiment servi jusqu'à présent.

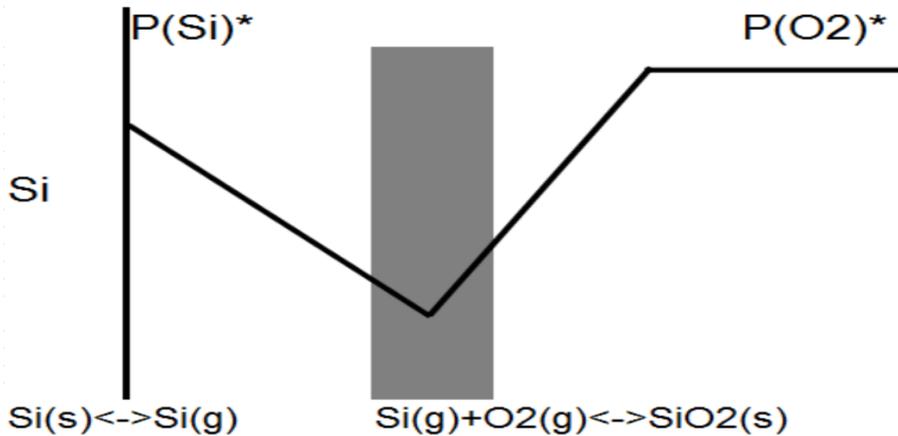


FIGURE 2.5 – Structure de la couche limite réactionnelle coté gaz selon Turkdogan [TGD63]

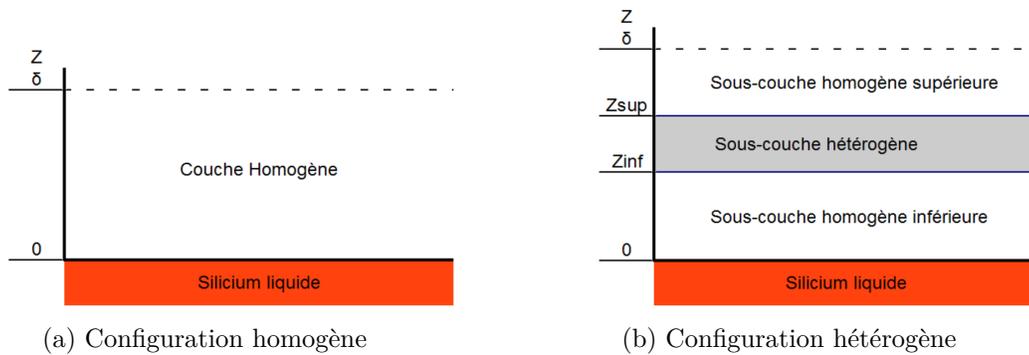


FIGURE 2.6 – Structure de la couche limite suivant Ratto

2.4.4 Modèle de Ratto et al. [RRAC01]

Le modèle de Ratto et al. (voir figures 2.6a et 2.6b) est une généralisation du modèle de Wagner, le modèle de Wagner étant considéré comme le cas particulier de réactivité nulle dans la phase gaz. L'objectif est de prédire les pressions partielles d'oxygène dans toute la couche limite à partir de la pression partielle du gaz d'entrée $P_{O_2}^0$. Ce modèle a été étendu dans le cadre de cette thèse pour ajouter la présence de H_2 et H_2O (Vadon et al. [VDC17] et chapitre 5.1). La configuration de la couche limite dans le modèle de Ratto (figure 2.6) ressemble à la configuration de la couche limite dans le modèle de Turkdogan mais il est beaucoup plus général, celui de Turkdogan n'étant valide qu'à basse pression. C'est le modèle qui a été retenu et étendu pour modéliser l'oxydation du silicium liquide en présence d'aérosols de silice (conditions hétérogènes).

En effet, c'est le modèle le plus complet et le plus adapté.

2.5 Modèles d'apparition de la couche de silice passivante

Cette partie aborde deux modèles d'apparition de la couche de silice passivante. Le premier est le modèle de Wagner [Wag58] pertinent pour les conditions homogènes (ie sans aérosols de silice). Le second est un modèle empirique suggéré par Sortland [Sor15] qui s'applique à ses cas expérimentaux en probable

présence d'aérosols de silice.

2.5.1 Modèle de Wagner [Wag58]

La formation de la couche de silice passivante se produit quand la concentration d'oxygène en entrée est suffisamment grande pour que la pression partielle à la surface P_{SiO}^* atteigne la pression d'équilibre P_{SiO}^{eq} avec la silice $SiO_2(s)$ et le silicium liquide $Si(l)$. En notant $P_{O_2}^0$ la pression de O_2 en entrée, δ_X les épaisseurs de couche limite de diffusion pour l'espèce X , D_X la diffusivité molaire de l'espèce X ; un bilan sur les flux d'atomes de silicium et d'oxygène amène alors comme condition de passivation :

$$D_{SiO}/\delta_{SiO}P_{SiO}^* = D_{SiO}/\delta_{SiO}P_{SiO}^{eq} = 2D_{O_2}/\delta_{O_2}P_{O_2}^0 \quad (2.16)$$

L'auteur fait une approximation $\delta_{SiO}/\delta_{O_2} \approx (D_{SiO}/D_{O_2})^{1/2}$ qu'il amène à l'équation exprimant la pression partielle d' O_2 maximale à l'injection en condition active avant apparition de la couche passivante :

$$P_{O_2}^0(max) \approx (D_{SiO}/D_{O_2})^{1/2}P_{SiO}^{eq} \quad (2.17)$$

2.5.1.1 Modèle de Wagner et hystérésis

Le modèle de Wagner étudie également la stabilité de la couche de silice passivante, en examinant, une fois la couche de silice passivante formée, de combien la pression partielle d' O_2 doit être diminuée pour que cette couche disparaisse. Pour cela, il choisit la plus petite pression de O_2 en surface $P_{O_2}^*$ qui vérifie l'équilibre entre $SiO_2(s)$ et $SiO(g)$ et qui vérifie en même temps comme précédemment l'égalisation entre le flux d'atome de Si partant de la couche et le flux d'atomes d'oxygène parvenant à la couche de silice.

Cette pression de disparition de la couche étant bien plus faible que la pression d'apparition de la couche, on obtient un phénomène d'hystérésis, qui impose de diminuer drastiquement le taux d'oxygène durant un temps non négligeable (jusqu'à transformation de tout le SiO_2 en SiO) lorsqu'on a par mégarde dépassé le seuil de passivation dans un procédé de purification. Cette opération étant très néfaste pour la productivité du procédé, il nous semble important de bien modéliser les conditions d'apparition de la couche de silice pour les éviter.

2.5.2 Modèle empirique basé sur l'efficacité d'oxydation

Ce modèle, introduit par Sortland, [Sor15] utilise :

- le rapport eff du flux d'atomes d'oxygène parvenant en surface sur le flux d'atomes d'oxygène injectés. Ce rapport est mesuré par Sortland grâce à la mesure de la perte de masse de silicium, qui donne le flux de silicium oxydé.
- la pression partielle P_{SiO}^{eq} de $SiO(g)$ à l'équilibre thermodynamique avec $Si(l)$ et $SiO_2(s/l)$. Cette pression partielle ne dépend que de la température T à l'interface silicium/gaz
- $P_{H_2O}^{0,max}$ la pression de passivation seuil de H_2O à l'injection.

Alors la pression partielle de H_2O correspondant au seuil de passivation est donnée par :

$$P_{H_2O}^{0,max} = eff^{-1} \times P_{SiO}^{eq} \quad (2.18)$$

La vérification de cette théorie au regard des expériences et des simulations sera abordée au chapitre 7. Notons que Sortland [Sor15] a montré expérimentalement une indépendance du seuil de passivation relativement à la pression partielle de H₂ ce qui est compatible avec cette théorie.

Nous traçons ici un graphique (figure 2.7) de la pression partielle de SiO(g) à l'équilibre avec SiO₂(s) et Si(l) sachant qu' à l'interface les autres espèces avec oxygènes ou silicium (Si(g), SiO₂(g), H₂O(g), O₂(g)) sont minoritaires par rapport à SiO(g).

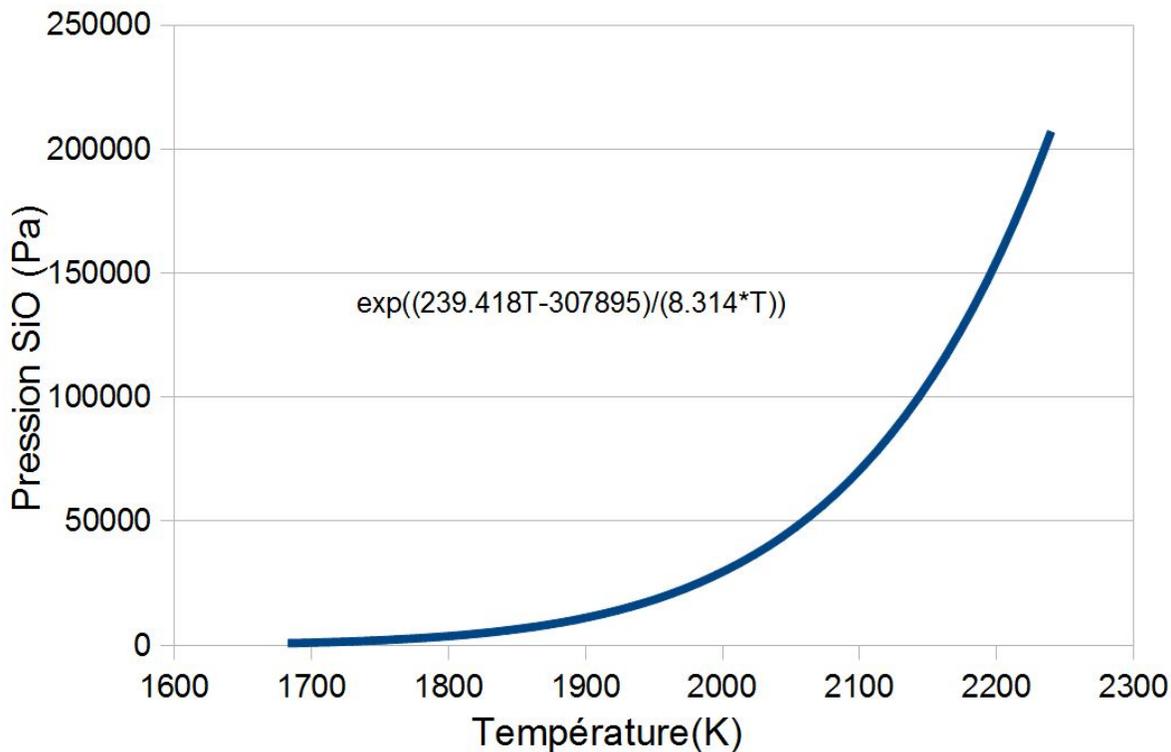


FIGURE 2.7 – Pression de SiO(g) à l'équilibre avec Si(l) et SiO₂(s-l) (données JANAF)

2.6 Phénomènes de germination, de croissance et de transport des aérosols de silice

Alors que dans les modèles monodimensionnel présentés à la partie 2.4, nous avons supposé un équilibre thermodynamique entre la phase gaz et la silice pouvant se former en aérosol au coeur du gaz, il convient de se demander si la cinétique de formation d'aérosols de silice ne pourrait pas éventuellement remettre en cause ces hypothèses. Pour cela, nous présentons ici le phénomène de formation d'aérosols à partir de précipitation dans un fluide de manière générale puis quelques résultats concernant la formation d'aérosols de silice. Nous présentons aussi le phénomène de thermophorèse, qui est une force exercée sur les aérosols due aux gradients de températures, car les procédés d'extraction de bore présentent d'importants gradients de température près de la surface. Enfin, nous finissons sur le problème de la solubilité du bore dans la silice, afin d'avoir quelques éléments sur l'impact de la formation d'aérosols de silice sur le transport du bore dans la phase gaz. La germination est le phénomène suivant lequel apparaissent les premiers germes cristallins d'une phase solide ou d'un composé, aussi appelé nuclei.

Les phénomènes de formation des aérosols de silice pris en compte sont :

- La croissance à partir des molécules $\text{SiO}_2(\text{g})$ (ce qui inclut la croissance négative qui est une dissolution).
- L'aggrégation de particules
- La scission de particules

Dans Ansys Fluent, il existe un modèle de formation de particules qui est décrit dans la documentation des modules supplémentaires "Add-On" d'ANSYS [ANS15] au chapitre concernant la théorie du "Population Balance Model" (PBM). La théorie PBM (modèle d'équilibre des populations de particules) décrit le phénomène de formation à l'aide d'une fonction densité de particules $n(\mathbf{x}, \Phi, t)$. Dans cette fonction densité, \mathbf{x} représente le vecteur position, Φ les coordonnées internes des particules, avec la taille des particules, mais on peut aussi y inclure la température ou la composition.

Dans la partie 5.2.16.2 sur un essai de simulation numérique avec Ansys Fluent incluant la germination d'aérosols de silice, nous faisons état de la formule de Kingery [Kin59] pour les tensions de surface concernant la silice. La tension de surface gouverne les mécanismes d'aggrégation des particules, qui vont minimiser la tension de surface, en modifiant leur surface totale par une agrégation ou bien par une scission (minimisation par le transfert de la tension de surface par un transfert vers de l'énergie cinétique de gouttes qui se séparent). Girschich et al. [GC90] décrit le taux de formation de particules en fonction de la tension de surface, de la concentration, de la température, de la surface du volume des particules.

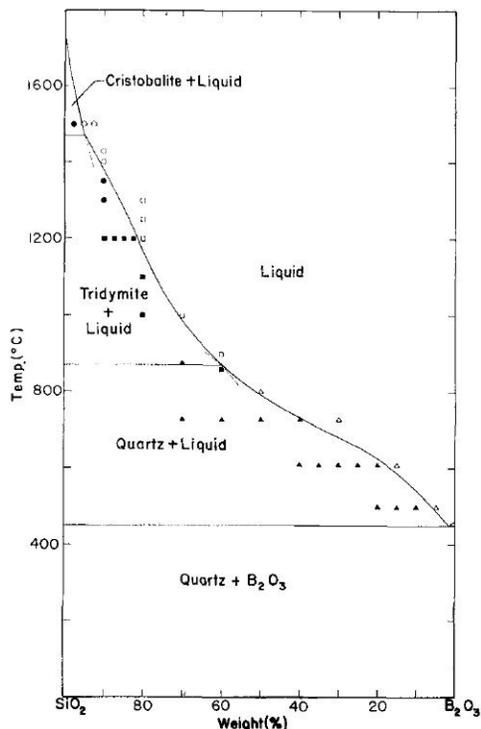
Selon Ulrich et al. [US77] cité dans Naess [NYZ⁺12], les particules de silice grandissent par aggrégation de particules sous forme de chaînes jusque pour environ 1000 molécules. Ensuite, au-delà de cette taille, la coalescence au cours de laquelle la particule va prendre une forme convexe de goutte avec une viscosité, va prendre le dessus.

Tsantilis et al. [TBP01] établit expérimentalement la stabilité d'une particule de silice à partir d'un diamètre de 1nm ainsi que des temps caractéristiques d'aggrégation dépendant de la température de fusion des particules, qui diffère des temps caractéristiques de fusion de la silice à l'échelle macroscopique. Cette étude peut servir pour une modélisation numérique future de la formation d'aérosols de silice.

Dans le cadre d'une modélisation numérique, Mendoza [GEMP08] a inclus l'évaporation, la germination, la croissance par condensation et l'aggrégation "en fractales" de particules de silice, avec la programmation de modules spécifiques.

Notons que des données concernant la distribution en sortie de la taille de particules de silice pour différents réacteurs et débits dans la thèse de Naess [NYZ⁺12] peut servir à donner des ordres de grandeur. Un modèle numérique de condensation de SiO_2 est proposé dans Naess et al. [NOAT14] où la croissance des particules se produit uniquement par addition de monomères $\text{SiO}_2(\text{g})$ à des particules de silice déjà existantes sans phénomène d'aggrégation.

Il y a une incertitude sur les données thermodynamiques à utiliser concernant les particules de silice. Dans sa thèse Naess [NYZ⁺12] citant Preining [Pre98], considère que les nanoparticules ne peuvent être considérés ni comme à l'état liquide ni comme à l'état solide. En effet, le ratio surface/volume particulièrement grand des nanoparticules conduit à des propriétés physiques nouvelles. Dans le cas des particules de silice Naess cite certains auteurs comme Ulrich [UR82] qui privilégient de retenir $\text{SiO}_2(\text{l})$ en raison de la plus grande exothermicité de la formation de particules $\text{SiO}_2(\text{l})$ plus compatibles avec leurs expériences.

FIGURE 2.8 – Diagramme d'équilibre de phase B₂O₃-SiO₂ d'après Rockett et al. [RF65]

2.6.1 Thermophorèse

La thermophorèse est le phénomène par lequel les aérosols se déplacent dans la direction des températures décroissantes. Le phénomène de thermophorèse suit des lois différentes en fonction de la taille des aérosols selon Renoux et al. [RB03]. La loi suivie dépend notamment de la taille des aérosols en comparaison du libre parcours moyen des molécules de gaz. Le phénomène de thermophorèse modifie la répartition des aérosols de silice dans la sous-couche limite gazeuse.

2.6.2 Solubilité du bore dans la silice

Dans le diagramme de phase du mélange silice-trioxyde de dibore présenté en figure 2.8, on voit qu'il y a une importante solubilité du bore dans le silicium liquide du fait de l'absence de composé défini sans silice au-dessus de 450°C. Cependant, si cela plaide en faveur de la solubilité du bore dans les aérosols de silice, le lien n'est pas immédiat quand on a des nanoparticules, les propriétés thermodynamiques des nanoparticules pouvant différer de celles des phases condensées.

Dans la figure 2.9 de Boike et al. [BHM93], on voit que le coefficient d'activité de B₂O₃ dans la silice est proche de 1

On notera que Sortland [Sor15] a trouvé des concentrations de bore très grandes dans les particules de silice, confirmant ainsi un résultat du projet européen ARTIST de 2001. Ceci tend donc à montrer une dissolution du bore dans les particules de silice au cours de la purification. Il reste à savoir si cette présence de bore dans les particules se produit près de la surface réactive ou plus en aval. Sortland [Sor15] déduit de l'absence de B₂O₃(s) à l'équilibre thermodynamique que la précipitation de B₂O₃(s) ne se fait

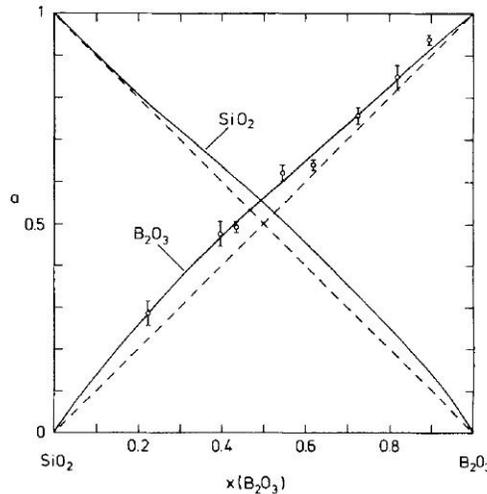


FIGURE 2.9 – Activité de B₂O₃ et SiO₂ dans le mélange B₂O₃-SiO₂ à 1475K (Boike et al. [BHM93])

pas près de la surface réactive. Ceci sera discuté à la partie 6.1.2.

Les analyses de la silice faites pour ARTIST sont dans le rapport final "FINAL TECHNICAL REPORT" du projet ARTIST, contrat n° JOR3-CT98-0228 du programme européen Joule 3. On trouvait environ 100ppm de bore dans la silice déposée sur les parois du réacteur.

2.7 Conclusion du chapitre

Ce chapitre d'étude bibliographique a permis d'introduire le coefficient de transfert k_t et le facteur d'enrichissement R qui sont deux paramètres essentiels pour décrire la purification. Ensuite il a permis de simplifier le problème de deux manières. D'une part il a montré que les transferts en phase liquide n'étaient pas limitants, ce qui permet de supposer la phase liquide comme homogène et de limiter l'étude à la phase gaz. D'autre part, il a montré un équilibre thermodynamique concernant la réaction de purification à l'interface, ce qui évite d'avoir à s'occuper la cinétique chimique concernant la purification. Il a été ainsi montré que les flux de bore sont liés par le facteur d'enrichissement R à l'évaluation des flux de silicium. Les espèces dominantes en jeu ont également été introduites et des valeurs limites concernant l'enthalpie de formation de certaines d'entre elles ont aussi été données (Question Q3).

La simplification du problème a ainsi montré la nécessité d'étudier en détails la couche limite gazeuse. En particulier, différents modèles de la littérature concernant la structure de la couche limite ont été donnés. Au sein de cette couche limite, la formation d'aérosols de silice va notamment modifier le transport d'espèces (Questions Q1,Q2). Différents modèles et formules empiriques concernant les conditions d'apparition d'une couche de silice passivante (question Q4), ont aussi été donnés.

Si l'équilibre thermodynamique à l'interface est établi, l'équilibre thermodynamique est par contre beaucoup moins certain pour ce qui concerne les interactions entre les aérosols de silice et la phase gaz. Or l'écart à l'équilibre thermodynamique dans la phase gaz peut influencer le transport d'espèces (Question Q2,Q3) et les conditions d'apparition d'une couche de silice passivante (question Q4). C'est pourquoi, une étude bibliographique sur les mécanismes de formation des aérosols de silice a été faite. La

2.7. Conclusion du chapitre

question des interactions de ces aérosols de silice avec le bore qui peuvent influencer les flux de bore a également été abordée (Question Q3).

Chapitre 3

Données thermodynamiques pour l'extraction du bore

Nous avons vu dans la partie 2.3.2 que l'extraction de bore du silicium liquide est vraisemblablement régie par un équilibre thermodynamique entre $\text{HBO}(\text{g}), \text{H}_2(\text{g}), \text{Si}(\text{l}), \text{B}(\text{in Si})$ et $\text{SiO}(\text{g})$. Il est donc important de lister les différentes espèces et les phases susceptibles d'intervenir de manière significative dans l'oxydation du bore et du silicium et dans le transport de ces espèces.

Dans un premier temps, nous ferons quelques rappels de thermodynamique pour bien définir les termes qui peuvent parfois prêter à confusion. Ensuite nous étudierons l'espèce qui régit principalement l'extraction du bore côté phase gaz en précisant les données thermodynamiques sur $\text{HBO}(\text{g})$, en particulier l'enthalpie de formation de cette espèce. Une fois les données thermodynamiques sur $\text{HBO}(\text{g})$ précisées, on regarde quelles sont les espèces dominantes dans la phase gaz pour savoir quelles espèces inclure dans le modèle numérique.

Côté liquide, la purification est régie par le coefficient d'activité chimique du bore, dont il convient de déterminer la valeur la plus réaliste parmi les valeurs assez différentes de la littérature.

Enfin nous introduirons à l'annexe présentant les valeurs thermodynamiques gazeuses pour les espèces gazeuses sélectionnées dans le modèle numérique.

Nous présenterons également certaines études concernant la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide sachant que la faisabilité d'une analyse de solubilité à l'aide du dispositif SPYCE a été étudiée.

3.1 Enthalpie de formation, capacité calorifique et entropie moléculaire de $\text{HBO}(\text{g})$

Cette partie a été faite avec l'aide d'une communication privée de Christian Chatillon¹ et de Iona Nuta².

1. christian.chatillon@simap.grenoble-inp.fr

2. iona.nuta@simap.grenoble-inp.fr

On rappelle que les paramètres thermodynamiques qui gèrent la déboration côté phase gaz est l'enthalpie de formation de HBO(g) et l'entropie moléculaire de HBO(g). Il y a d'importantes incertitudes sur l'enthalpie de formation de HBO(g). Nous allons passer en revue différentes études dans cette partie pour voir quelle est la valeur la plus réaliste. Ensuite nous montrerons dans la partie 3.2 que HBO(g) est bien l'espèce dominante parmi les espèces borées dans la phase gaz.

3.1.1 Rappels de thermodynamique

Nous faisons ici quelques rappels de thermodynamiques adaptés à l'étude thermodynamique de HBO(g) à partir d'un article de Jacobson [Jac01].

D'après la troisième loi de la thermodynamique, l'entropie à 0K d'un cristal parfait est nul. Notons cependant que si l'espèce étudiée B n'est pas dans la même phase que la phase cristal parfait à 0K alors $S^0(0K)(B) > 0J/K/mol$ (exemple : phase amorphe, phase liquide). Si l'espèce étudiée est un solide cristallin parfait à la même phase que la phase cristalline parfaite à 0K, alors $S^0(0K) = 0$. Pour un gaz, $S^0(T)$ tend vers 0 quand T tend vers 0K. On va alors écrire l'entropie à la température de référence en fonction de la capacité calorifique C_p^0 et de l'enthalpie de transition entre deux états $\Delta_{tr}H_m(T_{tr,m})$:

$$\begin{aligned} S^0(298K) - S^0(0K) &= \int_0^{298} \frac{C_p^0(T)}{T} dT + \sum_m \frac{\Delta_{tr}H_m(T_{tr,m})}{T_{tr,m}} \\ S^0(T) - S^0(298K) &= \int_{298}^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT + \sum_m \frac{\Delta_{tr}H_m(T_{tr,m})}{T_{tr,m}} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Ensuite on va définir la fonction enthalpie $H^0(T)$ qu'il faut distinguer de l'enthalpie de formation $\Delta_f H(T)$. On étudie un composé B et sa réaction de formation à partir des éléments dans leur état standard E_i aux coefficients stœchiométriques η_i



Alors :

$$\begin{aligned} H^0(298.15K)(E_i) &= 0J/mol \\ H^0(T)(B) - H^0(298.15K)(B) &= \int_{298}^T C_p^0(T) dT \\ \Delta_f H(298.15K)(B) &= H^0(298.15K)(B) \\ \Delta_f H(T)(B) &= H^0(T)(B) - \sum_i \eta_i H^0(T)(E_i) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Remarquons que la grandeur $H^0(T)(B) - H^0(298.15K)(B) = \int_{298}^T C_p^0(T) dT$ est connue sous le nom d'enthalpie sensible.

L'intérêt des grandeurs S^0 et H^0 est qu'elles se calculent facilement à partir des valeurs à l'état standard et de la capacité calorifique de l'espèce concernée.

$$\begin{aligned} \mu_1 R_1 + \dots + \mu_n R_n &\rightarrow \nu_1 P_1 + \dots + \nu_n P_m \\ \Delta_r H^0(T) &= \sum_0^m \mu_i \Delta_f H(P_i)(T) - \sum_0^n \nu_j \Delta_f H(R_j)(T) \\ &= \sum_0^m \mu_i H^0(P_i)(T) - \sum_0^n \nu_j H^0(R_j)(T) - \left(\sum_0^m \mu_i \sum_0^{k_{max}^i} \eta_i^k H^0(E_i^k)(T) - \sum_0^n \nu_j \sum_0^{k_{max}^j} \eta_j^k H^0(E_j^k)(T) \right) \\ &= \sum_0^m \mu_i H^0(P_i)(T) - \sum_0^n \nu_j H^0(R_j)(T) \\ \Delta_r S^0(T) &= \sum_0^m \mu_i S^0(P_i)(T) - \sum_0^n \nu_j S^0(R_j)(T) \\ \Delta_r G^0(T) &= \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T) \\ K_{eq} &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{T}\right) \end{aligned} \quad (3.4)$$

3.1.2 Capacité calorifique de HBO(g)

Pour ce qui concerne la capacité calorifique de HBO(g), les deux sources que nous avons à notre disposition, Gurvich et al. [Alc94] et JANAF [Cha86] donnent des valeurs très voisines (voir tableau 3.1). (Il se pourrait que cela soit parce que les paramètres moléculaires (distance interatomique, fréquences de vibration etc...) soient peu différents et émanent des mêmes études expérimentales).

	JANAF [Cha86]	Gurvich [Alc94]
T	$H_f(T) - H_f(0K)$	$H_f(T) - H_f(0K)$
K	kJ/mol	kJ/mol
298.15	9.156	9.167
1200	51.136	51.127
1300	56.563	56.547
1600	73.315	73.277
1700	79.022	78.977
1800	84.778	84.727
1900	90.577	90.519
2000	96.413	96.35

TABLE 3.1 – Comparaison des capacités calorifiques selon Gurvich et al. [Alc94] et selon JANAF [Cha86]

3.1.3 Entropie moléculaire de HBO(g)

Concernant l'entropie moléculaire, du fait que JANAF [Cha86] et Gurvich [Alc94] sont les seules sources que nous avons et que leurs valeurs sont très voisines nous retiendrons la valeur de Gurvich : $S^0(298.15) = 202.691 J/KJ/K/mol$.

3.1.4 Analyse de la littérature sur l'enthalpie de formation de HBO(g)

La synthèse des données de la littérature et de leur traitement est donnée au tableau 3.2.

3.1.4.1 JANAF [Cha86]

Concernant les données JANAF, l'enthalpie de formation de HBO(g) donnée est $\Delta_f H^0(HBO(g))(298.15) = -198.322 kJ/mol$ et l'entropie moléculaire donnée est de $S^0(298.15) = 202.617 J/K/mol$.

Cependant, selon Altenberend [Alt12], une telle valeur est incompatible avec la possibilité d'une purification, car donnant dans ses configurations expérimentales, un facteur d'enrichissement R inférieur à 1. (voir partie 2.1.2 pour l'explication du facteur d'enrichissement).

Nous passons désormais en revue uniquement les valeurs d'enthalpie de formation de HBO(g) présentées dans le tableau 3.2.

3.1.4.2 Analyse des données de Gurvich et al. [Alc94]

Les données de Gurvich et al. [Alc94] donnent une enthalpie libre $\Delta_f H^0(HBO(g))(298.15) = -210 kJ/mol$ et une entropie moléculaire de $S^0(298.15) = 202.691 J/K/mol$.

3.1. Enthalpie de formation, capacité calorifique et entropie moléculaire de HBO(g)

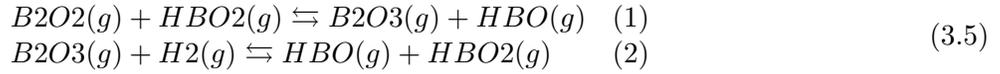
TABLE 3.2 – Récapitulatif des valeurs de l’enthalpie de formation de HBO(g) à partir de valeurs de la littérature. Les valeurs d’enthalpie de formation sont représentées à 298.15K sauf mention contraire. (*) et (**) désignent les valeurs les plus réalistes.

Authors (year) Ref.	Method	Reaction	$\Delta_f H^\circ(298.15K)$ /kJ /mol	Comments
Farber and Frisch [FF69] (1969)	Mass Spectrometry	$D_2(g) + B_2O_3(l,s) \rightleftharpoons DBO(g) + DBO_2(g)$	-211.8 ± 12	Only Gurvich data / reaction from Farber et Frisch [FF69]
Gorokhov et al [GE91] (1991)	Mass Spectrometry	$B_2O_2(g) + HBO_2(g) \rightleftharpoons B_2O_3(g) + HBO(g)$ $B_2O_3(g) + H_2(g) \rightleftharpoons HBO(g) + HBO_2(g)$	-250.2 ± 38.6 (0K) -250.8 ± 38.6 (*) -226.0 ± 27.0 (0K) -226.6 ± 27.0	Reference to B2O2 (Jacobson)[JM11] and HBO2 (Gurvich) Reference to B2O3(Jacobson) and HBO2 (Gurvich)
Gurvich et al (1994) [Alc94]	Compilation	$D_2(g) + B_2O_3(l,s) \rightleftharpoons DBO(g) + DBO_2(g)$ [FF69] and $B_2O_2(g) + HBO_2(g) \rightleftharpoons B_2O_3(g) + HBO(g)$ [GE91] $B_2O_3(g) + H_2(g) \rightleftharpoons HBO(g) + HBO_2(g)$ [GE91] Above reactions selected mean value	-188 ± 25 (0 K) -228 ± 20 (0K) -228.6 ± 20 -210 ± 25 [Alc94]	Same works as above but ref. to B2O2 , B2O3 molecule. from authors
Dill et al (1975) [DSP75]	Ab initio	$HBO(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2BOH(g)$	-200.8 (0K) -212.8 (298.15K)	From author Calculated from heat of reaction at 0K from author
Page (1989) [Pag89]	Ab initio	$H_2(g) + BO(g) \rightleftharpoons H(g) + HBO(g)$	-251 (**) -241.2	Author Value with $H_f(BO) \simeq 0$ (JANAF) With $H_f(BO(g))(298.15K)$ = 9.8 kJ/mol (Gurvich)
Duan et al (1999) [DLPS99]	Ab initio	$O(g) + B(g) + H(g) \rightleftharpoons HBO(g)$	-233.9 -242.8 ± 8.4	Author Value From $H_f(HBO(g))(0K)$ of Duan With Gurvich data on H(g),B(g),O(g) for $H_f(X)(298.15K) - H_f(X)(0K)$
Tang et al (2012) [TANT12]	Ab initio	$O(g) + B(g) + H(g) \rightleftharpoons HBO(g)$	-229.4 -234.7	Author Value : with reference in Tang $H_f(B(g))(298.15K) = 570.3$ kJ/mol Using Gurvich $H_f(B(g))(298.15K) = 565.0$ kJ/mol
Moyenne			-231 ± 13.4	

La valeur retenue pour l’enthalpie de formation de HBO(g) par Gurvich est : $\Delta_f H^0(HBO(g))(0K) = -210kJ/mol$. Il s’agit de la moyenne de deux valeurs. La première valeur résulte de l’étude de Farber et Frisch [FF69] obtenue expérimentalement par spectrométrie de masse. Gurvich donne : $\Delta_f H^0(HBO(g))(0K) = -188kJ/mol$ pour Farber et Frisch [FF69] . La deuxième valeur vient de Gorokhov et al. [GE91] également obtenue par spectrométrie de masse. Gurvich donne pour Gorokhov et al. [Alc94] : $\Delta_f H^0(HBO(g))(0K) = -228kJ/mol$. En corrigeant ensuite par les capacités calorifiques pour les différentes espèces dans leur état standard impliquées dans la réaction de formation, Gurvich en déduit : $\Delta H_f(298.15K)(HBO(g)) = -210kJ/mol$, notons cependant que la moyenne des deux valeurs donne $\Delta_f H^0(HBO(g))(0K) = -208kJ/mol$ et non pas $-210kJ/mol$.

Selon la description qui est faite dans Gurvich [Alc94], Gorokhov et al. [Alc94] a étudié l’équilibre des réactions 3.5. Il a déduit la valeur de l’enthalpie de formation de HBO(g) à partir des valeur supposées

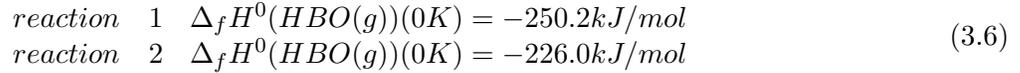
connues de B2O2(g), B2O3(g), H2(g) et HBO2(g)



Ceci nous amène à devoir mettre à jour les valeurs pour B2O2(g) et B2O3(g). En effet les valeurs utilisées par Gurvich ont été depuis invalidées à la fois expérimentalement et par des calculs ab initio par Jacobson [JM11] qui a donné de nouvelles valeurs :

Espèce	Gurvich et al. [Alc94]	Jacobson [JM11]
$\Delta_f H^0(B2O2(g))(298.15K)$	-479.9 ± 25.7	-457.7 ± 10
$\Delta_f H^0(B2O3(g))(298.15K)$	-833.4 ± 13.1	-835.4 ± 8.1

La mise à jour de ces deux équilibres, conduit, en prenant la valeur de Gurvich $\Delta_f H^0(HBO2(g))(298.15K) = -560.2kJ/mol \pm 10kJ/mol$ à



Notons que dans ces calculs, nous continuons à reprendre les valeurs de capacités calorifiques et d'entropie de Gurvich pour B2O2(g) et B2O3(g).

3.1.4.3 Analyse des données de Farber et Frisch [FF69]

Pour ce qui concerne les valeurs de Farber et Frisch [FF69], la réaction dont l'équilibre thermodynamique a été étudié est :



Où D représente le deutérium, un isotope de l'hydrogène. Selon l'auteur, $\Delta_f H^0(HBO(g))(298.15K) - \Delta_f H^0(DBO(g))(298.15K) = -4.184kJ/mol$ et $\Delta_f H^0(HBO(g))(298.15K) = -200.4kJ/mol$. Les données ont été calculées par Frisch à partir des mesures d'enthalpie de la réaction 3.7 à 1260K $\Delta_r H = 109.4 \pm 1.5kcal = 457.7kJ \pm 6kJ$.

La valeur de l'enthalpie de formation de HBO(g) a été recalculée à partir de la mesure de l'enthalpie de réaction de Frisch (réaction 3.7), mais cette fois-ci en utilisant les capacités calorifiques de Gurvich, ce qui aboutit à une valeur de $\Delta_f H^0(HBO(g))(298.15K) = -211.8kJ/mol$ au lieu de $\Delta_f H^0(HBO(g))(298.15K) = -200.4kJ/mol$ obtenue par Frisch.

Gurvich [Alc94] donne $\Delta_f H^0(HBO(g))(0K) = -210kJ/mol$ valeur très proche de $\Delta_f H^0(HBO(g))(298.15K) = -210.629kJ/mol$. Cette différence permet de calculer $\Delta_f H^0(HBO(g))(298.15K)$ à partir de $\Delta_f H^0(HBO(g))(0K)$ pour les autres estimations. Notons que la moyenne entre Farber et Frisch [FF69] et Gorokhov [GE91] tels que référencés par Gurvich en appliquant la correction de -0.6 kJ/mol pour avoir les valeurs à 298.15K donne -209.2 kJ/mol, certes proches et dans la marge d'erreur, mais pas exactement égal aux -210.6 kJ/mol référencés par l'auteur à 298.15K.

Ensuite, nous avons listé dans la deuxième partie du tableau 3.2 l'ensemble des valeurs résultant de simulations ab initio.

3.1.4.4 Analyse des données de Page [Pag89]

Pour ce qui concerne Page [Pag89], la valeur de l'enthalpie de formation de HBO à 298.15K a été calculée à partir de la simulation ab initio de la réaction $H_2 + BO \rightarrow H + HBO$. L'auteur trouve une valeur de -251 kJ/mol. Si on remplace la valeur de JANAF pour BO(g) $H_f(BO(g))(298.15) \approx 0.0 \text{ kJ/mol}$ par la valeur Gurvich $H_f(BO(g))(298.15) = 9.813 \pm 11 \text{ kJ/mol}$ alors on obtient $\Delta_f H^0(HBO(g))(298.15K) = -241.2 \text{ kJ/mol}$

3.1.4.5 Analyse des données de Duan et al. [DLPS99]

Les valeurs de simulations ab initio de Duan et al. [DLPS99] ont été calculées en simulant la réaction $H(g) + B(g) + O(g) \rightleftharpoons HBO(g)$. Pour ce qui est des valeurs des simulations ab initio de Duan et al [DLPS99], nous avons donné deux séries de valeurs, une première série avec les données de l'auteur, une seconde série avec les valeurs des enthalpies de formation pour les éléments O(g), B(g), H(g) telles que selon Gurvich.

3.1.4.6 Analyse des données de Tang et al. [TANT12]

Les valeurs de simulations ab initio de Tang et al. [TANT12] ont été calculées en simulant la réaction $H(g) + B(g) + O(g) \rightleftharpoons HBO(g)$.

Nous avons de la même manière donné deux séries de valeurs pour Tang et al. [TANT12] recalculées en utilisant les valeurs de $H_f(298.15) - H_f(0K)$ pour H(g), B(g) et O(g).

3.1.4.7 Analyse des données de Dill et al. [TANT12]

Pour Dill et al. [DSP75] on a donné la valeur de l'auteur à 0K. Ensuite on a utilisé la valeur de la chaleur de la réaction $HBO(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2BOH(g)$ à 0K de l'auteur, et en utilisant les valeurs de $H_f(298.15K) - H_f(0K)$ de Gurvich et al. [Alc94] pour les différentes espèces, on a recalculé la valeur de l'enthalpie de formation de HBO(g) à 298K qui donne -212.8 kJ/mol.

3.1.5 Choix de valeur pour les modèles numériques

Nous avons jugé utile de sélectionner à partir de la littérature, une valeur de HBO(g) qui nous a paru la plus probable, avec pour condition préalable $\Delta_f(HBO(g)) < -248 \text{ kJ} \pm 1 \text{ kJ}$ suivant les observations de Sortland (voir partie 2.3.3).

Cela laisse deux valeurs possibles : la valeur expérimentale de Gorokhov modifiée de -250.8kJ (*), basée sur les valeurs de Gurvich et corrigé des valeurs de Jacobson pour B₂O₂ et la valeur originale de Page [Pag89] (**), utilisant les données JANAF de -251 kJ par simulation ab initio.

Nous avons choisi pour nos modèles la valeur expérimentale utilisant des données de Gurvich mises à jour, $\Delta_f(HBO(g))(298.15K) = -250.8 \text{ kJ/mol}$.

3.2 Espèces dominantes parmi les produits de la réaction de purification

Les simulations de Sortland [Sor15] avec le logiciel HSC chemistry [Out] pour connaître les espèces dominantes parmi les espèces gazeuses donnent HBO(g) comme espèce dominante gazeuse en utilisant la valeur de Tang et al. [TØTT09] de -229.4 kJ/mol donnent HBO(g) espèce dominante parmi les espèces borées gazeuses dans les conditions de purification en excès d'hydrogène. Pour la valeur de l'enthalpie de formation de -250.8 kJ que nous recommandons, un tel résultat serait encore plus valide (voir figure 3.1 avec évolution de pressions partielles de diverses espèces à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour un mélange proche des conditions expérimentales).

Alemanly et al. [ATP⁺02] a également une telle conclusion de la domination de HBO(g) parmi les espèces borées gazeuse par une étude thermodynamique dont les détails ne sont pas précisés.

Le module "Equilibrium" de minimisation d'enthalpie libre du logiciel Factsage [BCD⁺02] utilisant des données de la base de données JANAF (sauf pour HBO(g)) confirme la domination de HBO(g) parmi les espèces gazeuses avec bore et de SiO(g) pour les espèces gazeuses avec silicium. Nous avons fait des calculs de minimisation d'enthalpie libre dans le domaine 1683K-2000K avec un excès de H₂O(g) et de H₂(g) en présence de Si(l) et B(l).

Ceci permet donc pour la simulation numérique en gaz froid, avec injection d'un mélange Ar-H₂-H₂O, de ne retenir parmi les espèces gazeuses que les espèces suivantes : H₂O(g), SiO(g), HBO(g), H₂(g). Nous avons également SiO₂(g), bien qu'espèce ultra-minoritaire pour des raisons de souplesse. En effet avoir introduit cette espèce était peut-être susceptible de faciliter la mise en place de modèles ultérieurs de formation d'aérosols de silice.

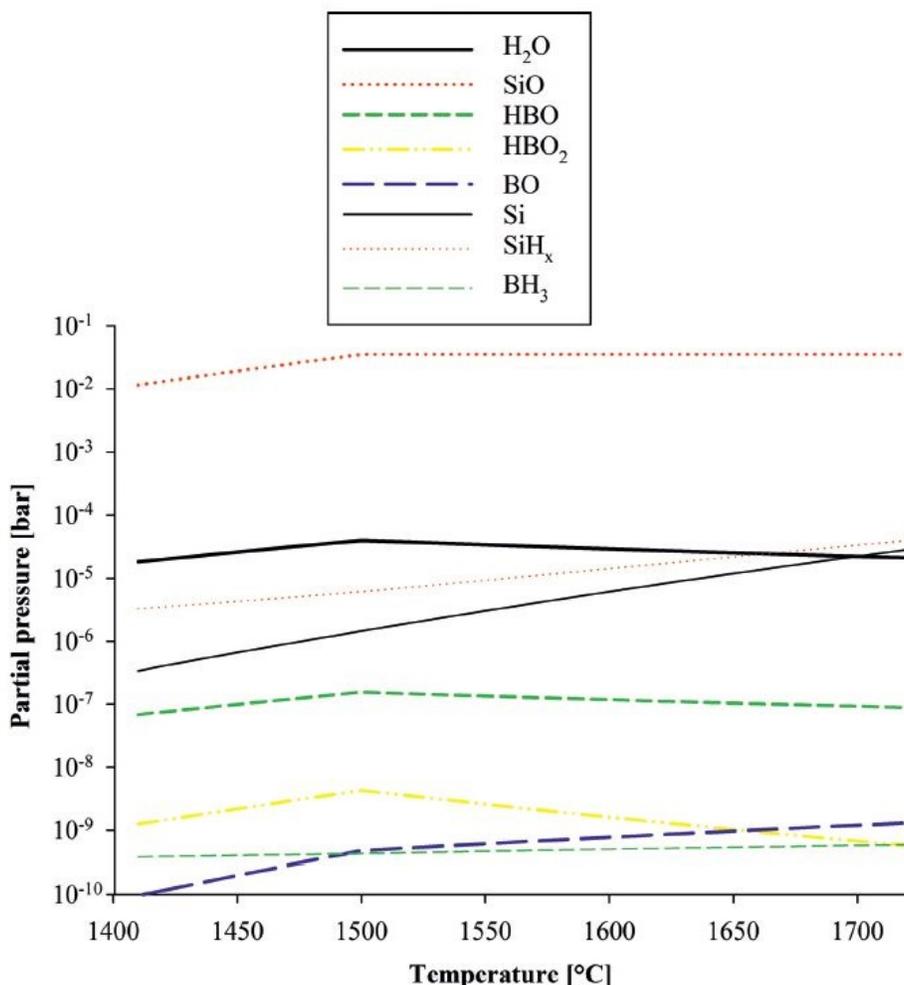


FIGURE 3.1 – Résultats des études d'équilibre de la thèse de Sortland [Sor15] Pressions partielles à l'équilibre thermodynamique d'une atmosphère initiale H₂-H₂O avec 3.7 % de H₂O à une pression totale de 1 bar en présence de silicium liquide à 0.3 ppmw de bore.

3.3 Activité du bore dans le silicium liquide

Cette partie a été réalisée en s'appuyant sur une communication non publique de Christian Chatillon³ et de Iona Nuta⁴.

Le paramètre thermodynamique qui gère la distillation de B pour ce qui est de la phase liquide est le coefficient d'activité à dilution infinie. C'est la raison pour laquelle, une étude documentaire sur ce thème est nécessaire.

3. christian.chatillon@simap.grenoble-inp.fr

4. iona.nuta@simap.grenoble-inp.fr

3.3.1 Introduction à la thermodynamique pour les solutions diluées

La purification du Si de ses éléments dilués par vaporisation - réactive ou non - avec une atmosphère particulière à haute température se fait à partir de solutions diluées de ces éléments (éléments dits solutés) dans une matrice riche en Si (le solvant). Les pressions de vapeurs des éléments solutés et du solvant vont dépendre des propriétés thermodynamiques qui peuvent être décrites à partir des lois de Raoult (solvant) et Henry (soluté) pour ce qui correspond à des solutions dites à dilution infinie et, dans un domaine de concentration un peu plus enrichi en éléments solutés, à partir d'un développement polynomial faisant intervenir les coefficients introduits par Wagner.

3.3.1.1 Définition de l'activité chimique et du coefficient d'activité chimique

On note :

μ_i	le potentiel chimique de l'espèce i dans le mélange réel (J/mol)
μ_i^o	le potentiel chimique du corps i dans l'état standard sous forme pure, à la même température T que le mélange réel (J/mol)
C_i	concentration molaire en mol/m^3
$C^o = 1mol/m^3$	concentration molaire de référence pour adimensionnaliser a_i l'activité chimique de l'espèce i

En thermodynamique, le potentiel chimique d'une espèce chimique i correspond à la variation d'énergie d'un système thermodynamique liée à la variation de la quantité (nombre de moles) de i .

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i} \quad (3.8)$$

L'activité chimique de i a_i est définie par rapport à un état standard (noté o) :

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln(a_i) \quad (3.9)$$

Pour une solution idéale l'activité est égale à la fraction molaire. Le coefficient d'activité de l'espèce i représente l'écart à l'idéalité de la solution. Le coefficient d'activité de l'espèce i est égal à 1 dans un mélange idéal. Dans un mélange réel, les différences dans les interactions entre des espèces différentes font qu'il est différent de 1.

$$\mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln(\gamma_i) \quad (3.10)$$

Pour un gaz non condensable à la température T , l'état de référence à la température T est un état où la pression est égale à la pression standard de référence, c'est à dire un bar, pour une espèce pure. Par conséquent, pour un mélange de gaz parfaits, l'activité sera égale à la pression partielle de l'espèce en bar, adimensionnalisée après division par la pression standard de référence égale à un bar. Pour un gaz condensable, la référence est la pression partielle en présence de corps pur. Dans les cas qui nous concernent à haute température, on pourra considérer les gaz comme parfaits.

Pour une espèce dans un mélange à l'état liquide, en notant x_i sa fraction molaire dans le liquide

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3.11)$$

3.3.1.2 Loi de Henry

Pour un système à dilution infinie, le soluté se comporte selon la Loi de Henry qui dit : "À température constante et à l'équilibre, la quantité de gaz dissout dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide."

A l'origine la loi de Henry est définie pour des corps gazeux purs et pour des impuretés à dilution infinie. Pour décrire les interactions entre espèces de la solution dans les autres cas, il existe des développements polynomiaux avec des coefficients de Henry dits aussi « coefficients d'activité à dilution infinie », et pour des concentrations proches de la dilution infinie, des « coefficients d'interaction de Wagner ».

On écrit dans notre cas le coefficient d'activité chimique du bore, où les coefficients epsilon représentent les interactions avec les espèces qui ne sont pas le solvant, dont le bore lui-même et les autres impuretés i :

Pour les binaires Si-B :

$$\ln\gamma_B = \ln\gamma_B^\infty + \epsilon_B^B x_B \quad (3.12)$$

Pour les ternaires $Si - B - i$:

$$\ln\gamma_B = \ln\gamma_B^\infty + \epsilon_B^B x_B + \epsilon_B^i x_i \quad (3.13)$$

Ces coefficients d'interaction de Wagner se composent de coefficients d'interaction binaires ϵ_B^B évalués dans les binaires Si-B et des coefficients croisés $\epsilon_B^i = \epsilon_i^B$ propres au système ternaire $Si - B - i$. Ces coefficients permettent de décrire la solution diluée au-delà de la zone de composition décrite par la loi de Henry. Pour des raisons de symétrie dans l'interaction $B - i$ les deux coefficients croisés sont égaux. Dans ces expressions les x sont des fractions molaires.

Le coefficient d'activité chimique à dilution infinie γ_B^∞ nous intéresse principalement dans le cadre de l'étude du procédé de déboration, car nous serons à des concentrations très faibles d'impuretés de l'ordre de la centaine de ppm.

Toutefois, pour ce qui concerne l'analyse de la littérature que nous allons faire dans la présente partie, il sera nécessaire d'utiliser les coefficients de Wagner. Nous étudierons en particulier le système Si-B-N.

Le coefficient d'activité d' un soluté dans un liquide à dilution infinie est généralement représentée sous la forme :

$$\ln\gamma_B^\infty = \frac{A}{T} + B \quad (3.14)$$

Les coefficients A et B pour les différentes valeurs de la littérature pour γ_B^∞ noté par convenance γ_B ont été représentées dans la figure 3.2.

3.3.1.3 Loi de Raoult

La loi de Raoult s'énonce ainsi : « Dans une solution idéale, la pression partielle en phase vapeur d'un constituant est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide. »

Pour un système à dilution infinie - domaine de la loi de Henry pour le soluté (B et N) - l'élément solvant - ici le Si - se comporte selon la loi de Raoult, c'est-à-dire que son activité est égale à sa concentration (en fraction molaire) :

$$a_{Si} = \gamma_{Si} x_{Si} = x_{Si} \quad (3.15)$$

car $\gamma_{Si} \rightarrow 1$ quand $x_{Si} \rightarrow 1$

En effet, dans une telle situation, les atomes de silicium interagissent principalement avec d'autres atomes de silicium.

3.3.1.4 Notations alternatives

En thermodynamique de base pour les solutions on raisonne en fractions molaires. Certaines publications proposent des pourcentages massiques. On doit donc procéder à la conversion.

On note p_i^m le pourcentage massique de l'espèce en soluté i (donc pas le silicium) et x_i sa fraction molaire comme d'habitude. On note M_i la masse molaire de l'espèce i en kg/mol.

$$x^i = \frac{p_i^m / M_i}{(100 - \sum_j p_j^m) / M_{Si} + \sum_j p_j^m / M_j} \quad (3.16)$$

3.3.2 Extraction de données pour des diagrammes de phases binaires

Les diagrammes de phase sont obtenus à partir de mesures directes des transformations de phase (par ATD par exemple) et de caractérisation des phases en équilibre après trempe le plus souvent. Comme ces diagrammes sont le résultat d'équilibres thermodynamiques, la connaissance des données thermodynamiques des phases en présence effectuée par différentes techniques de mesure - calorimétrie et mesures tensiométriques (FEM) ou de pression de vapeur - permet en principe de calculer ces diagrammes. En pratique le seul calcul à partir des données thermodynamiques reste imprécis à cause des incertitudes sur les données thermodynamiques (de l'ordre de 5 à 20 % selon la donnée).

Pour obtenir un ensemble de données cohérentes et plus précises, des programmes d'optimisation des données thermodynamiques et de diagramme de phases prises dans leur ensemble ont été mis au point dans les années 1970- 1980. Ces programmes de calcul utilisent la méthode de Gauss-Newton qui va minimiser les écarts entre données expérimentales - données de diagramme de phase et données thermodynamiques - et données du calcul. Les données du calcul reposent sur des descriptions des propriétés thermodynamiques des différentes phases - composés définis, composés non-stoechiométriques ou solutions liquides - qui peuvent être soit des expressions polynomiales soit des formules extraites de modèles d'interaction chimiques entre éléments. Les descriptions thermodynamiques des phases se font en fonction de la température et pour les solutions solides ou liquides en fonction de la composition et de la température. Ces descriptions sont choisies judicieusement en fonction de la chimie des systèmes étudiés et elles vont participer à l'incertitude des résultats. Les données expérimentales sont introduites dans la procédure d'optimisation avec leurs incertitudes estimées par les auteurs ou par le calculateur et servent de poids statistique dans le processus d'optimisation.

Les choix des modèles de solution ainsi que l'estimation des erreurs expérimentales sont les éléments de base qui expliquent les différences entre les résultats d'optimisation des différents auteurs ayant travaillé sur un même système chimique.

Les résultats d'optimisation peuvent être de deux natures : - (i) les enthalpies libres de chaque phase ou solution, - (ii) les données de diagramme de phase. Pour les solutions diluées binaires Si-B ou Si-N ainsi que la solution ternaire Si-B-N ce sont les enthalpies libres de la phase liquide qui nous intéressent, ou plus précisément les enthalpies libres partielles de chaque élément en solution. Nous allons extraire de ces expressions d'enthalpie libre les coefficients de Henry ainsi que les coefficients de Wagner qui vont servir à calculer les pressions de vapeur de chaque espèce gazeuse en équilibre avec la solution liquide riche en Si lors du processus de purification.

Les grandeurs dérivées dites partielles molaires - par exemple avec l'enthalpie libre G (partiel molaire associé à un élément soit \bar{G}_i) pour un binaire A-B sont exprimées en fonction de la fraction molaire de l'élément A,

$$\bar{G}_A = X_m + (1 - x_A) \frac{dG_m}{dx_A} \quad (3.17)$$

Et même chose avec B. Dans cette relation X_m est la grandeur intégrale de mélange de la solution.

L'équation suivante représente l'enthalpie libre molaire de mélange, qui est la différence entre l'enthalpie libre de deux corps purs (quantité totale 1 mol) et l'enthalpie libre de la même quantité de constituants (quantité totale de 1 mole) mélangés. Cela représente pour une mole de mélange le terme d'enthalpie libre correspondant au seul mélange des composants Si et B à la température T :

- $RT(x_B \ln(x_B) + x_{Si} \ln(x_{Si}))$ est l'enthalpie libre molaire de mélange pour le mélange idéal. Il s'agit d'un terme exclusivement dû à l'entropie car le mélange idéal de deux constituants a par définition une enthalpie de mélange nulle.
- $x_B x_{Si} \left(L_{(B, Si)}^0 + L_{(B, Si)}^1 (x_B - x_{Si}) \right)$ représente le terme de mélange enthalpique et entropique dit termes d'excès par rapport à l'idéal

$$G_m = RT(x_B \ln(x_B) + x_{Si} \ln(x_{Si})) + x_B x_{Si} \left(L_{(B, Si)}^0 + L_{(B, Si)}^1 (x_B - x_{Si}) \right) \quad (3.18)$$

Pour un mélange binaire, en notant $x = x_B$ cette équation peut se simplifier en :

$$G_m = RT(x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)) + x(1 - x) \left(L_{(B, Si)}^0 + L_{(B, Si)}^1 (2x - 1) \right) \quad (3.19)$$

Dériver G_m par rapport à x permet d'obtenir la grandeur partielle molaire pour B et l'enthalpie libre :

$$\bar{G}_B = G_m + (1 - x_B) \frac{dG_m}{dx_B} \quad (3.20)$$

Ce G partiel B sera égal à $RT \ln(\gamma_B^\infty)$ à dilution infinie.

$$\bar{G}_B = G_m + (1 - x_B) \frac{dG_m}{dx_B} \quad (3.21)$$

Le calcul donne avec $x = x_B$:

$$\bar{G}_B = RT \ln x + (1 - x) 2L^0 + (1 - x)(-4x^2 + 5x - 1)L^1 \quad (3.22)$$

Or

$$\bar{G}_B = RT \ln a_B = RT \ln x + RT \ln \gamma_B \quad (3.23)$$

Donc

$$RT \ln \gamma_B = (1-x)2L^0 + (1-x)(-4x^2 + 5x - 1)L^1 \quad (3.24)$$

Ensuite on fait tendre x_B vers 0 et on obtient

$$\ln \gamma_B^\infty = \frac{L^0 - L^1}{RT} \quad (3.25)$$

Cette méthode a été utilisée pour extraire des valeurs de γ_B^∞ à partir des données de Freis [ADR98] et de Dirckx [DS87] qui donnent les valeurs de L^0 et L^1 pour des systèmes binaires Si-B.

3.3.3 Extraction de données pour des diagrammes de phase ternaires

Il n'y a pas à notre connaissance de travaux d'optimisation sur les systèmes ternaires concernant notre étude ce qui ne nous permet pas d'en déduire les coefficients croisés de Wagner à partir des enthalpies libres partielles dans le système ternaire. Par contre un certain nombre d'auteurs ont effectué des déterminations de solubilité d'un élément en fixant la teneur de l'autre impureté. Nous appliquerons le formalisme de Wagner pour les ternaires afin d'en déduire les valeurs des coefficients croisés. Par exemple pour le système Si-B-N les relations de Wagner sont :

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_B^\infty + \epsilon_B^B x_B + \epsilon_B^N x_N \ln \gamma_N = \ln \gamma_N^\infty + \epsilon_N^N x_N + \epsilon_N^B x_B \quad (3.26)$$

Dans ces relations, les coefficients d'activité à dilution infinie sont issus du traitement des binaires ainsi que les coefficients de Wagner ϵ_B^B et ϵ_N^N . En revanche, les fractions molaires x_N et x_B ainsi que les coefficients d'activité γ_B et γ_N seront extraits des expériences de solubilité. Ces expériences donnent directement les solubilités par analyse chimique (souvent en % massique qu'il faut transformer en fraction molaire).

Le coefficient d'activité doit être calculé sur la base des conditions expérimentales de l'équilibre qui est réalisé par les auteurs. La plupart du temps il s'agit soit de constantes d'équilibre soit de pressions partielles, soit d'activités qui permettent de déduire le coefficient d'activité d'un élément. Par exemple pour le bore, la connaissance de l'activité du bore et de celle de la solubilité par analyse chimique permet de déterminer γ_B :

$$\gamma_B = a_B / X_B \quad (3.27)$$

Pour les expériences qui permettent de connaître la pression d'un gaz comme N₂ l'activité sera calculée à partir de l'équilibre de ce gaz avec Si(l) et N dissout dans Si(l) (expression des pressions en bars). En notant $P^\Phi = 1\text{bar}$ la pression standard

$$N(\text{in Si}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} N_2(g) \quad (3.28)$$

$$K_P = \frac{(P_{N_2}/P^\Phi)^{1/2}}{a_N}$$

On rappelle la notation $P_{N_2}/P^\Phi = p_{N_2}$. A condition d'exprimer les pressions de N₂ en équilibre avec la phase condensée en bars.

On ainsi :

$$\gamma_N = a_N / x_N = (p_{N_2})^{-1/2} K_P^{-1} x_N^{-1} \quad (3.29)$$

3.3.4 Classification de la littérature

Voici la liste des différentes données représentées dans le graphique 3.2 :

Système Si-B :Optimisations	
Olesinski et Abbaschian [OA84]	Optimisation
Dirkx et Spear[DS87]	Optimisation
Freis et Lukas cité dans [ADR98] (volume 2, pp 126-128)	Optimisation
Dalaker [Dal13]	Optimisation
Système Si-B :Expérimental	
Lukin et al. [LZVK79]	Calorimétrie
Kudin et Makara [KM02]	Calorimétrie
Beletski [Bel88] (cité dans Kudin et Makara [KM02])	Calorimétrie
Système Si-B-N :Expérimental	
Zaitsev et Kodentsov [ZK01]	Spectrométrie de masse
Yoshikawa et Morita [YM05]	Mesures de concentrations système Si-B-N
Noguchi et al.[NSTS94]	Mesures de concentrations système Si-B-N
Tanahashi et al. [TFY98]	Mesures de concentrations système Si-B-N
Inoue et al. [IYM03]	Mesures de concentrations système Si-B-N

Le détail de l'analyse des différents articles peut être trouvé en annexe 9.1.

Les données peuvent être classées en quatre catégories. La première catégorie représente des optimisations à partir de diagramme de phases, donc comprenant aussi bien des données sur des systèmes diphasiques que des systèmes à trois phases. La seconde catégorie est faite par des données de calorimétrie en ajoutant du bore à du silicium en fusion. La troisième catégorie est une analyse par spectrométrie de masse de pression partielles d'espèce avec Si, B et N sous très basse pression, la composition initiale de l'échantillon étant supposée connue. La quatrième catégorie regroupe des auteurs le plus souvent japonais qui ont fait des analyses de concentrations de B et de N pour des systèmes Si-B-N à différentes conditions de température ,de phases , de pressions de N₂(g) et de composition initiale du système.

3.3.5 Sélection des données

Les données de Freis et Lukas [ADR98] résultent d'une optimisation et sont à ce titre plus robustes, c'est à dire avec une marge d'erreur plus faible, du fait qu'elles prennent en compte l'ensemble des données du système B-Si sous différentes phases à différentes températures, résultant de valeurs expérimentales variées.

Les données de Dirkx et Spear [DS87] ainsi que les données de Dalaker [Dal13] résultent également d'une optimisation. Notons que les valeurs de Dalaker [Dal13] sont extrêmement proches de celles de Freis et Lukas [ADR98] et ont été établies à partir de la base de données de Tang [TØTT09] qui utilisent l'optimisation de Freis et Lukas [ADR98].

Les données de Olesinski et Abbaschian[OA84] résultent aussi d'une optimisation . Elles n'ont pas été représentées dans le tableau car donnant des coefficients d'activité extrêmement faibles ($\log_{10}\gamma_B < -5$), peu réalistes et empêchant une bonne lecture du tableau. Les auteurs eux-mêmes jugent les mesures sur lesquelles l'optimisation a été faite rares et avec des incertitudes trop grandes. Notons cependant

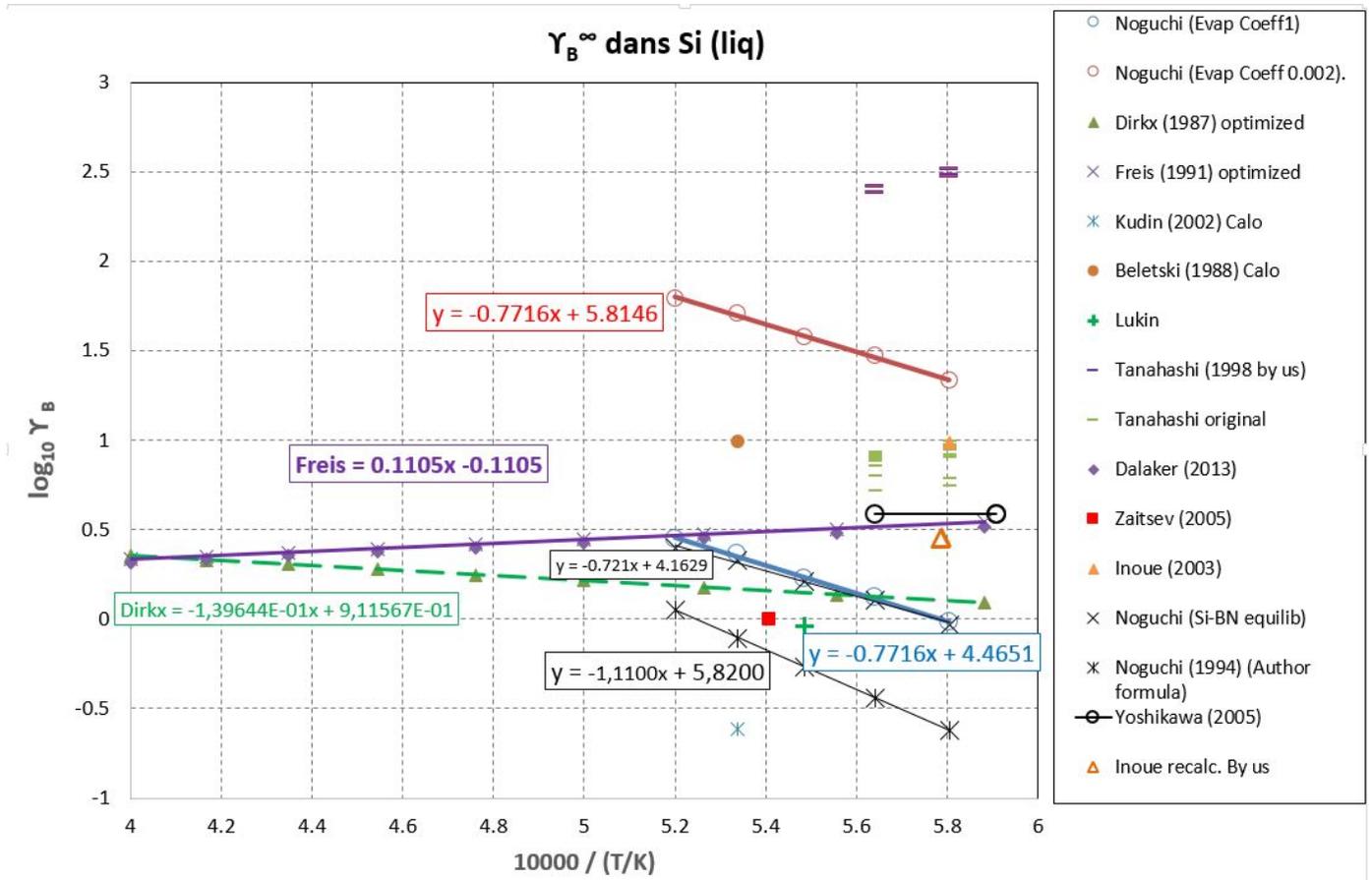


FIGURE 3.2 – Valeurs du coefficient d’activité du bore dans le silicium liquide en fonction de la température d’après la littérature

que Dirks et Spear utilisent pour leur propre optimisation des données sur le diagramme de phase de Olesinski et Abbaschian [OA84]. Les données de Dirkx et Spear [DS87] présentent elles-mêmes de grandes incertitudes (voir partie 9.1.3) quant aux valeurs reportées.

Lorsque la température augmente, le coefficient d’activité chimique en général tend vers un ⁵. Seules les données établies par Freis et Lukas [ADR98] remplissent ce critère, ce sont donc les valeurs les plus réalistes.

Notons de surcroît que pour les températures les plus basses (voir graphique 3.2) les données de Freis et Lukas [ADR98] se rapprochent des données que nous avons recalculées à partir des données de Inoue et al. [IYM03] (voir partie 9.1.5). De la même manière, ces résultats que nous avons recalculés sont proches de ceux de Yoshikawa et al [YM05].

5. source : Notice du logiciel d’optimisation de données thermodynamiques CALPHAD http://www.calphad.com/activity_coefficient.html, mai 2017

3.3.6 Conclusion

L'étude documentaire nous a permis de sélectionner les valeurs du coefficient d'activité chimique du bore dans le silicium liquide les plus vraisemblables. Ce sont les données de Freis et Lukas [ADR98] données à l'équation 9.5 que nous reproduisons ici :

$$\log_{10}(\gamma_B^\infty) = 1105/T - 0.1105 \quad (3.30)$$

Cependant, d'importantes incertitudes demeurent. D'autres montages expérimentaux devraient être envisagés pour mieux préciser les valeurs de ce paramètre.

3.4 La solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide

Nous avons au cours de cette thèse étudié la faisabilité de l'étude de la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide avec le dispositif de lévitation électromagnétique SPYCE. Pour cela, au préalable nous avons fait une étude des données existantes sur le sujet.

La synthèse de Schnurre et al [SGSF04] a analysé l'ensemble des études sur le thème du système Si-O. Pour ce qui est de l'étude de la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide, seule l'article de Hirata [HH90] a été retenu, du fait d'une meilleure description de la procédure expérimentale employée. On voit dans cet article que si les valeurs expérimentales sont proches près du point de fusion du silicium, elles divergent rapidement en augmentant la température au-delà du point de fusion.

La plupart des expériences présentées dans le papier consistent à fondre du silicium dans une capsule ou un creuset de silice puis à chauffer par induction. Hirata a validé ces expériences en trouvant des résultats proches à différentes vitesses de refroidissement. En effet le refroidissement de l'échantillon diminue la solubilité et peut produire des phénomènes de désorption.

La formule de Hirata est la suivante :

$$C_s = 4.0 \times 10^{23} \exp(-2.0 \times 10^4/T) \quad (\text{atoms/cm}^3) \quad (3.31)$$

Remarquons qu'il y a également une étude de la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide pour le système Si-O-B par Narushima [NMMI95]. Cette étude laisse à penser qu'aux concentrations de bore qui nous concernent dans le cadre du processus de purification, le bore n'influence pas la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide.

Enfin remarquons que nous n'avons trouvé aucune donnée concernant la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide en présence d'hydrogène dissout. Or cela aurait pu nous intéresser étant donné que la purification se fait en présence de fortes concentrations d'hydrogène.

3.5 Données thermodynamique des autres espèces gazeuses

Nous avons donné en annexe 9.4 les données thermodynamiques concernant l'ensemble des espèces réactives telles qu'entrées dans le modèle gaz froid.

3.6 Données thermodynamiques concernant la silice

Nous avons reproduit le diagramme de phase pour le système Si-O depuis Schnurre [SGSF04]. La connaissance de tels diagrammes sera nécessaire pour analyser l'impact de la formation d'aérosols de silice sur le transport d'atomes d'oxygène vers la surface réactive suivant les conditions thermiques.

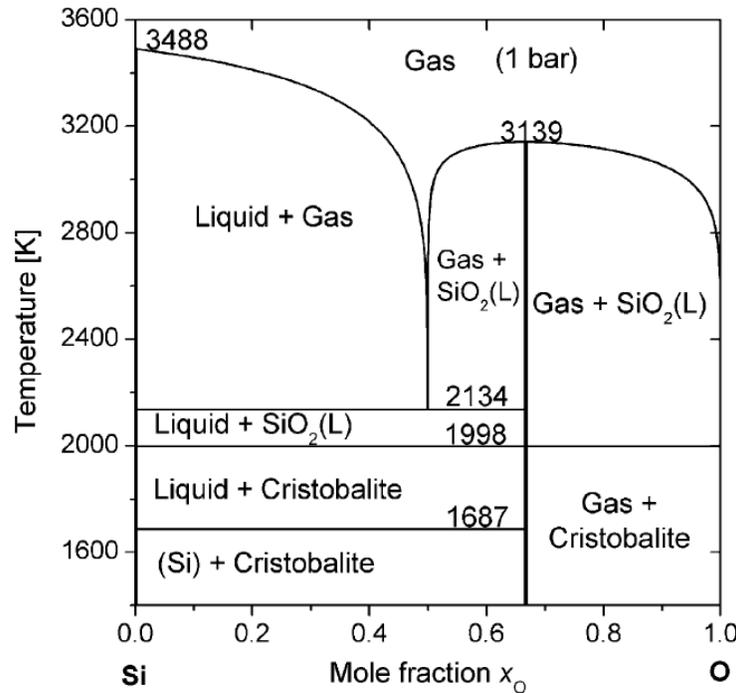


FIGURE 3.3 – Diagramme de phase pour la silice (source Schnurre et al. [SGSF04])

3.7 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les espèces dominantes lors du procédé de déboration par voie gazeuse et plasma ont été répertoriées. Parmi ces espèces dominantes, deux paramètres posaient particulièrement problème du fait de valeurs divergentes. Les données thermodynamiques concernant la déboration qui présentent le plus d'incertitude sont l'activité du bore dans le silicium liquide et l'enthalpie standard de formation de HBO(g). Dans ce chapitre, les nombreuses données thermodynamiques contradictoires concernant ces deux variables ont été traitées, ce qui a permis de retenir les valeurs les plus vraisemblables. Concernant l'enthalpie standard de formation de HBO(g), la valeur retenue a été celle considérée comme la plus compatible avec les expérimentations de Sortland [Sor15]. Cette valeur de $\Delta_f(298.15K)(HBO(g)) = -250.8 \text{ kJ/mol}$ a été obtenue en mettant à jour une valeur expérimentale obtenue indirectement par Gorkokhov et al. [GE91] à l'aide de nouvelles valeurs de la littérature concernant une autre espèce. Une valeur ab initio concernant cette enthalpie de Page [Pag89] est $\Delta_f(298.15K)(HBO(g)) = -251 \text{ kJ/mol}$, ce qui est très proche et appuie le choix effectué. Pour ce qui concerne le coefficient d'activité à dilution infinie du bore dans le silicium liquide γ_B , on a retenu la valeur la plus vraisemblable issue de Freis et

Lukas citée dans [ADR98] car cette valeur issue d'une optimisation était la seule à tendre vers 1 avec une augmentation de température (équation 3.30).

La sélection des espèces dominantes aide à simplifier la modélisation, ce qui est nécessaire pour répondre aux questions Q1 (structure de la couche limite), Q2 (estimer les flux de silicium) et Q3 (estimer les flux de bore). Mais la plus grande partie de l'analyse est dédiée aux données spécifiquement destinée à estimer les flux de bore (Question Q3).

Dans le cadre de l'étude des pistes possibles d'utilisation concernant des mesures de données thermodynamiques par l'appareillage de lévitation électromagnétique SPYCE, nous avons aussi fait une revue de la littérature concernant la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide.

Enfin, la question des aérosols de silice étant importante, nous avons montré un diagramme de phase de la silice afin de savoir quelle phase est la plus stable suivant la température et la composition. Ceci sera particulièrement utile pour ce qui concerne l'étude des transferts dans les cas de purification plasma où les températures sont dans une gamme plus large (questions Q5 et Q6 sur les spécificités du plasma).

Chapitre 4

Expériences étudiées

Ce chapitre décrit l'ensemble des expériences étudiées dans la présente thèse dans le cadre de discussions sur les différentes théories concernant la vitesse d'oxydation du silicium liquide, la vitesse d'extraction du bore ou encore l'étude du seuil de passivation. Certaines expériences seront également modélisées numériquement. Toutes les expériences ont été sélectionnées pour leur capacité à répondre aux questions de la thèse. La description préalable des configurations de ces expériences permettra de comprendre les choix de modèles numériques décrits au chapitre 5.

Nous rappelons que les procédés gaz froid consistent en l'injection d'un mélange de gaz Ar+oxydant sur le silicium liquide tandis que pour les procédés plasma, les gaz injectés sont portés par une torche plasma à l'état plasma à des très hautes températures.

Nous avons choisi volontairement des expériences variées, en procédés gaz froid, en procédé plasma, en Ar-H₂O, en Ar-O₂, en présence d'un creuset contaminant en graphite, sans contamination par un creuset.

Nous décrivons les expériences de purification en gaz froid issues de la thèse de Sortland [Sor15]. Il s'agit d'expériences ayant pour but l'étude de la vitesse d'oxydation et de déboration. Ensuite, nous étudierons une série d'expériences d'étude du seuil de passivation avec un mélange Ar-H₂O par injection de gaz froid toujours avec le même montage, expériences encore issues de la thèse de Sortland [Sor15]. Toujours avec l'injection de gaz froids, nous décrivons une série d'expériences d'études du seuil de passivation par un mélange de gaz Ar-O₂ dans le cadre du projet SNC [BG12].

Après, nous aborderons les expériences avec des procédés plasma en décrivant une expérience d'étude de la vitesse de purification [ACD17].

Enfin, nous présenterons plus en détails un montage expérimental de silicium en lévitation, donc sans contamination par un creuset, montage dont nous évoquerons des expériences d'études de seuil de passivation, tout en présentant les perspectives concernant ce montage.

4.1 Expériences de purification gaz froid

Nous listons ici l'ensemble des expériences étudiées relatives à la purification en oxydation active par procédé gaz froid, toutes extraites de la thèse Sortland [Sor15]. Ces expériences sont regroupées en

deux séries, une série Q_X étudiant l'impact des variations de vitesse et une série H2O_X étudiant les variations de concentration.

La figure 4.1 présente le montage des expériences étudiées.

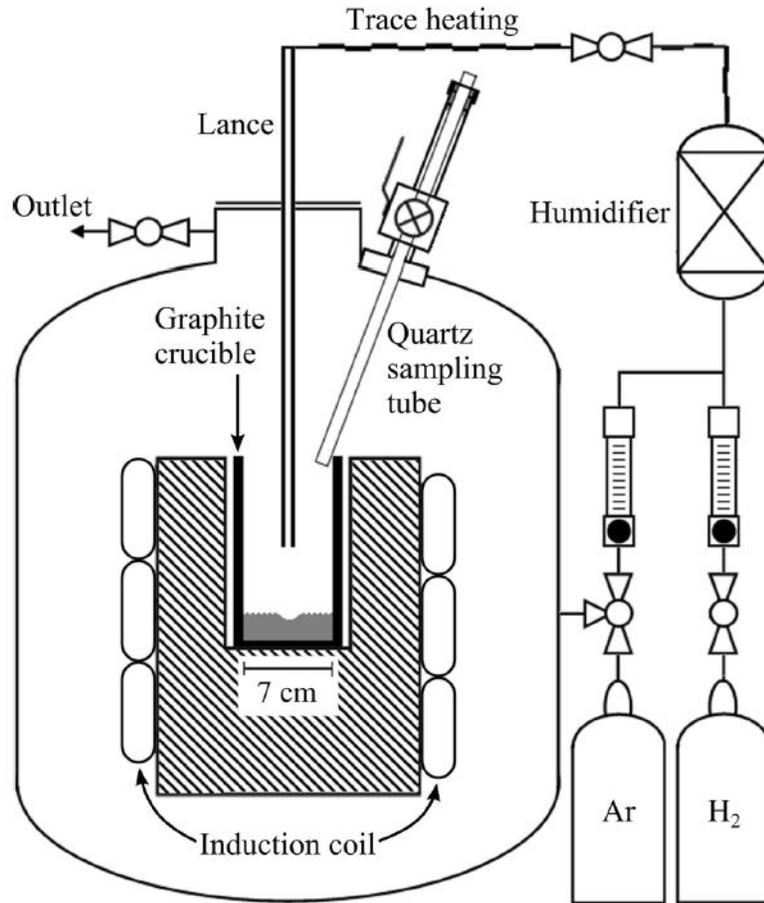


FIGURE 4.1 – Montage des expériences de purification Sortland. Source : Sortland [Sor15]

d	diamètre interne de la lance	4 mm
H	distance de la lance à la surface réactive	20 mm
d_c	diamètre du creuset	70 mm
m	masse de silicium dans le creuset	200 g

TABLE 4.1 – Paramètres géométriques communs aux expériences Q_X et H2O_X

4.1.0.1 La série des expériences Q_X

La série des expériences Q_X consiste à faire varier uniquement le paramètre débit de gaz, en gardant constante la composition du mélange en entrée et les autres paramètres du procédé (tableau 4.2). On peut en trouver les résultats dans la thèse Sortland [Sor15] et dans l'article Sortland et al. [ST14]. Elles

4.1. Expériences de purification gaz froid

sont particulièrement intéressantes parce qu'elles donnent à la fois des flux expérimentaux de bore et de silicium pour une même expérience.

Température Silicium (K)	P_{H_2O} (bar)	P_{H_2} (bar)	m(Si) (g)
1773	0.032	1.08	200

TABLE 4.2 – Paramètres communs à toutes les expériences de la série Q_X

La série des expériences modélisées reproduites depuis Sortland et al. [ST14] est présentée en tableau 4.3, où 1 litre normal l_n correspond au nombre de mols dans un litre de gaz à 293 K.

Gas Flow Rate	Q (l_N /min)	Time (min)	Initial [B] (ppmw)	Final [B] (ppmw)	$k_t \pm 2\sigma$ ($\mu\text{m/s}$)
Q_4	4.00	60.0	109 ± 7	4.5 ± 0.3	19.0 ± 0.8
Q_6	6.00	60.0	80 ± 11	2.4 ± 0.2	21.0 ± 1.3
Q_{8a}	8.00	60.3	106 ± 6	1.1 ± 0.08	28.1 ± 0.9
Q_{8b}	7.99	57.8	84 ± 6	1.3 ± 0.07	26.3 ± 0.9
Q_{10}	10.0	60.0	62 ± 4	0.8 ± 0.02	33.7 ± 1.5
Q_{12}	12.0	36.5	60 ± 6	0.8 ± 0.03	41.5 ± 2.1
Q_{14}	14.0	36	74 ± 10	0.8 ± 0.06	44.6 ± 2.9
Q_{16a}	16.0	35.7	36 ± 2	0.7 ± 0.03	40.8 ± 1.7
Q_{16b}	16.0	37.4	80 ± 3	0.6 ± 0.03	51.1 ± 1.8

TABLE 4.3 – Paramètres variant d'une expérience à l'autre pour la série des Q_X et résultats de mesures de flux de bore exprimés avec le coefficient de transfert k_t . Extrait de Sortland et al. [ST14]

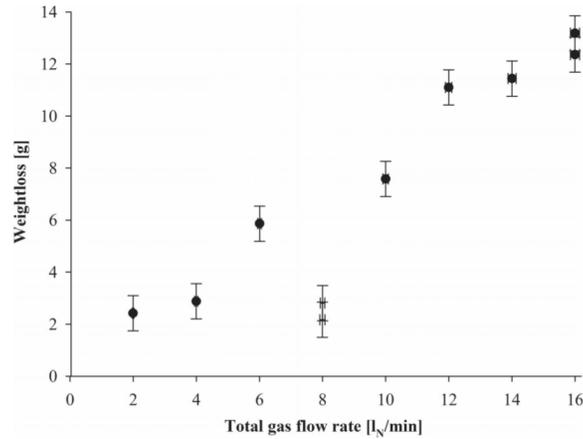


TABLE 4.4 – Résultats de mesures de pertes de masse de l'échantillon de silicium. Extrait de Sortland [Sor15]

4.1.0.2 La série des expériences H2O_X

La série des expériences H2O_X consiste à faire varier uniquement la concentration de H2O à l'injection, toutes choses égales par ailleurs. Elle diffère de la série des expériences Q_X par une température de surface de 200K plus élevée, des concentrations de H2O beaucoup plus grandes (jusqu'à 50% en fraction molaire) et une dilution dans de l'argon plutôt que du H2. Si le flux de bore peut être modélisé correctement, alors on peut obtenir une estimation plus précise de l'enthalpie de formation du bore et du coefficient d'activité du bore en complétant avec la modélisation de la série des Q_X. Cependant, malheureusement si les mesures de flux de purification sont exploitables, tel n'est pas le cas des mesures de perte de masse inexploitable selon l'auteur Sortland [Sor15].

Température	Q	
Silicium (K)	nL/mn	m(Si) (g)
1973	2	200

TABLE 4.5 – Paramètres communs à toutes les expériences de la série H2O_X

"H ₂ O" experiments	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ [bar]	Feedstock material	t_r [min]	Date [dd.mm.yyyy]
H ₂ O_03a	0.0317 ± 0.0002	UMG-Si	40.0	27.06.2014a
H ₂ O_03b	0.0317 ± 0.0002	FBR-Si	40.0	25.08.2014a
H ₂ O_09	0.0901 ± 0.0005	UGM-Si	40.1	26.06.2014
H ₂ O_15	0.1501 ± 0.0011	FBR-Si	41.0	19.08.2014
H ₂ O_20	0.1974 ± 0.0023	EG-Si	37.0	23.06.2014
H ₂ O_25	0.2506 ± 0.0011	FBR-Si	35.3	29.08.2014b
H ₂ O_30	0.3003 ± 0.0013	FBR-Si	38.0	21.08.2014
H ₂ O_35	0.3505 ± 0.0007	FBR-Si	38.0	28.08.2014b
H ₂ O_40	0.3993 ± 0.0050	EG-Si	39.3	24.06.2014
H ₂ O_50	0.4998 ± 0.0050	EG-Si	37.2	25.06.2014b
H ₂ O_60	0.5995 ± 0.0035	EG-Si	40.3	25.06.2014

TABLE 4.6 – Paramètres variant d'une expérience à l'autre pour la série des H2O_X. Extrait de Sortland [Sor15]

Experiment	k_t [$\mu\text{m/s}$]
H ₂ O_03a	0
H ₂ O_03b	0
H ₂ O_09	0
H ₂ O_15	2.07 ± 0.90
H ₂ O_20	3.3 ± 2.0
H ₂ O_25	3.6 ± 1.7
H ₂ O_30	4.0 ± 1.0
H ₂ O_35	6.5 ± 1.4
H ₂ O_40	9.9 ± 1.8

TABLE 4.7 – Résultats de flux de bore des expériences H2O exprimés à l'aide du coefficient de transfert k_t . Extrait de Sortland [Sor15]

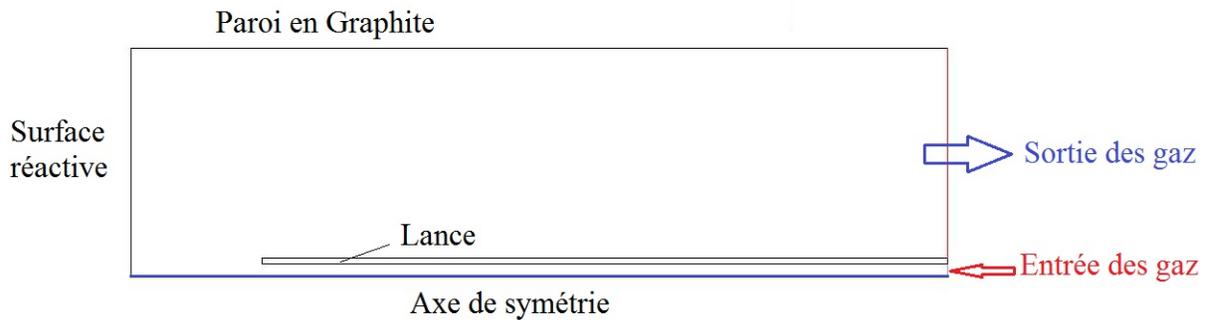


FIGURE 4.2 – Représentation du creuset dans le modèle CFD

Les expériences Sortland sont particulièrement intéressantes car elles mettent à disposition à la fois des mesures de flux de bore et des mesures de flux de silicium pour ce qui concerne la série des Q_X. Elles permettent de mesurer l'impact de concentrations élevées croissantes et de variations de débits sur les flux de bore.

4.2 Expériences de passivation en gaz froid

Dans cette partie on présente deux séries d'expérience qui ont pour but de mesurer quelle concentration d'oxydant il faut injecter pour voir apparaître de la silice. La concentration dite seuil de passivation est la concentration en deça de laquelle il n'y a pas d'apparition de silice en surface du silicium liquide et au-delà de laquelle il y a apparition de la silice en surface du silicium liquide. Il y a également une expérience de passivation pour du silicium en lévitation qui est présentée séparément à la section dédiée à cette série d'expériences en partie 4.4.4.

4.2.1 Expérience de passivation Sortland [Sor15]

4.2.1.1 Conditions expérimentales

Dans la thèse de Sortland [Sor15], des expériences d'oxydation du silicium liquide sont réalisées pour une pression partielle de H₂O à l'injection, unique à chaque expérience. La perte de masse est mesurée afin de déterminer l'efficacité de l'apport en atomes d'oxygène. On retient ensuite la valeur de la plus haute de pression partielle de H₂O pour les expériences sans silice en surface du silicium liquide (conditions actives) et la valeur la plus basse pour les expériences dans lesquelles on observe l'apparition de silice en surface (conditions passives). Pour les deux configurations expérimentales Pass_Ar et Pass_H₂, la perte de masse est mesurée (Pas pour l'expérience de passivation de la série H₂O). Le montage est identique à celui des expériences en conditions actives présentées dans le chapitre précédent.

Les paramètres expérimentaux sont présentés au tableau 4.8. Les expériences de passivation Pass_Ar et Pass_H₂ sont réalisées dans des conditions identiques à ceci près que dans le second cas, la vapeur d'eau est diluée dans du H₂ au lieu d'être diluée dans de l'argon. Ceci n'a sur le seuil de passivation aucun effet qui soit suffisamment important pour avoir été mesuré expérimentalement. H₂O désigne une série d'expériences, au cours desquelles est déterminé un seuil de passivation à l'aide de deux points H₂O_40 et H₂O_50, l'un étant en conditions actives, l'autre en conditions passives.

4.2. Expériences de passivation en gaz froid

Nom	Débit (mol/s)	Pression (bar)	Diamètre Lance (m)	Distance Lance-creuset (m)	T(surface) K
Pass_Ar	1.386 E-3	1.09 → 1.36	4.0E-3	2.0E-2	1773
Pass_H2	1.386 E-3	1.09 → 1.36	4.0E-3	2.0E-2	1773
H2O	1.386 E-3	1.36	4.0E-3	2.0E-2	1973

TABLE 4.8 – Paramètres des expériences de passivation gaz froid NTNU

4.2.1.2 Résultats expérimentaux

La théorie élaborée par Sortland [Sor15] est compatible avec les résultats expérimentaux [Sor15]. On rappelle que cette théorie décrite à la partie 2.5.2 dit que la pression partielle de H₂O(g) au seuil de passivation à l’injection est égale à la pression partielle de SiO(g) à l’équilibre avec SiO₂(s) et Si(l) divisée par la fraction de la quantité de H₂O parvenant à la surface réactive (efficacité) (tableau 4.9).

T (K)	Expérience	Obtention d’efficacité	P_{H_2O} (bar)	$P_{H_2O}^s = eff \times P_{H_2O}$ (bar)	P_{SiO}^{sat} (bar)
1773	Pass_Ar (act,pass)	exp [Sor15]	0.060(act)-0.065(pass)	0.026(act)-0.028(pass)	0.027
1773	Pass_H2 (act,pass)	exp [Sor15]	0.060(act)-0.065(pass)	0.026(act)-0.028(pass)	0.027
1973	H2O_40(act) - H2O_50(pass)	exp [Sor15]	0.4-0.5		0.231

TABLE 4.9 – Comparaisons du produit de l’efficacité d’apport en oxygène par la pression partielle de H₂O injectée $P_{H_2O}^s$ à la pression partielle de SiO à l’équilibre avec Si(l) et SiO₂(s) P_{SiO}^{sat} . L’indice (act) désigne l’expérience en conditions actives avec la pression partielle de H₂O(g) à l’injection la plus élevée. (pass) désigne l’expérience avec apparition de couche de silice avec la pression partielle de H₂O(g) à l’injection la plus basse. (exp : obtention expérimentale)

4.2.2 Expériences de passivation relatives au projet SNC

Dans le rapport interne d’expériences relatives au projet SNC [BG12], il y a des expériences visant à mesurer le seuil de passivation en utilisant la torche MAIA.

Parmi ces expériences, il y a des expériences avec injection d’un plasma Ar + gaz O₂, des expériences avec un plasma Ar+O₂ et des expériences avec injection de gaz froid Ar+O₂. La complexité des jets d’injection et la géométrie font que la plupart de ces expériences ne peuvent être interprétables qu’après réalisation d’un modèle CFD plasma.

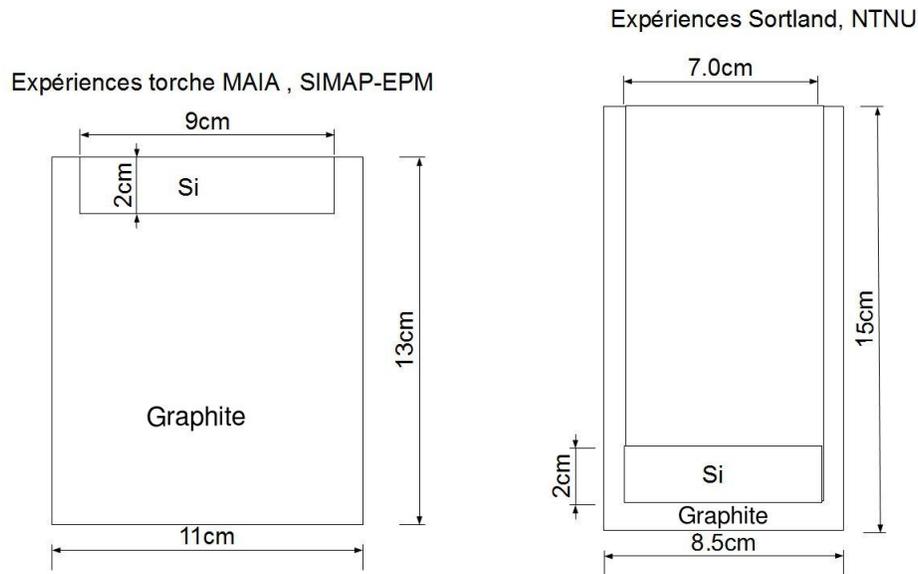


FIGURE 4.3 – Géométrie des creusets pour les expériences de passivation MAIA et Sortland

Nous disposons donc de données d'expériences de détermination du seuil de passivation en gaz froid pour des mélanges gazeux variés Ar-O₂, Ar-H₂O, H₂-H₂O et des montages différents. Ceci pour 11 expériences, avec des degrés variables de précision expérimentale.

4.2.2.1 Expériences du projet SNC relatives aux variations de température du silicium liquide

Les résultats des expériences relatives à l'influence des variations de température du silicium liquide sur le seuil de passivation sont illustrées au tableau 4.10. Il s'agit d'expériences faites par injection de mélange de gaz Ar-O₂, en augmentant progressivement le débit de O₂ injecté. Ces expériences montrent qu'une augmentation de température nécessite une quantité de O₂ augmentant de plus en plus avec la température, ce qui est compatible avec une augmentation exponentielle du seuil de passivation (tableau 4.10).

4.3. Expérience de purification avec une torche plasma

N° test	Puissance creuset MF (kW)	Température Silicium (°C)	Fraction O2 seuil mesurée (%)	Débit dans l'injecteur (Ar+O2) (Nm3/h)	Débit plasmagène (Ar) (Nm3/h)	Débit auxiliaire (Ar) (Nm3/h)	Remarques
1	15	1410	<3.55	1.2	6.8	0.39	Formation de SiO2 (Limite solidification)
2	20	1560	<7.06	1.3	6.8	0.39	Formation de la couche de silice
3'	25	1677	>19.07	1.4	6.8	0.39	Pas de couche de silice
3	30	>1800	>19.07	1.4	6.8	0.39	Pas de couche de silice

TABLE 4.10 – Rapport SNC : test de dépendance du seuil de passivation aux températures de surface du silicium liquide. Expériences réalisées en gaz froid

Un certain nombre d'expériences décrites dans le même rapport ont aussi été faites pour mesurer le seuil de passivation en injectant un plasma Ar-O2. Une interprétation directe n'est cependant pas possible en raison de la complexité de la géométrie et du système d'injection. Notons que certaines expériences tendent à montrer que le seuil de passivation ne serait pas modifié en ajoutant H2 à l'injection. Ceci confirme des résultats d'autres expériences en gaz froid de Sortland [Sor15] qui avaient aussi montré une absence d'influence notable de la concentration de H2(g) sur l'apparition du seuil de passivation.

4.2.2.2 Expériences SNC de variation de la vitesse d'injection

Dans les expériences SNC il y a un jet central d'Ar-O2 et autour un jet annulaire d'argon pur. On ne sait pas a priori comment les deux jets se mélangent. Dans le tableau 4.11, nous avons représenté à la fois les concentrations de O2 à l'injection dans le jet central (avant-dernière colonne) et les concentrations de O2 globales en prenant en compte le jet central d'Ar-O2 et le jet latéral d'Ar.

N° test	Puissance MF (kW)	Débit Ar à l'entrée de l'injecteur (Nm3/h)	Vitesse dans l'injecteur (m/s)	Fraction O2 seuil à l'injection (%)	Fraction O2 seuil après mélange Ar(pg) et Ar(aux) (%)
4	20	1	8.37	7.06	0.86
5	20	2	16.74	6.18	1.34
6	20	3	25.11	4.88	1.44
6'	20	4	33.48	3.86	1.38

TABLE 4.11 – Rapport SNC : test de dépendance du seuil de passivation aux vitesses d'injection. Expériences réalisées avec injection en plasma. (pg) désigne le débit via le circuit plasmagène et (aux) le débit via le circuit auxiliaire

4.3 Expérience de purification avec une torche plasma

Nous avons choisi de présenter ici une expérience de procédés plasma parmi plusieurs pour laquelle nous avons eu une convergence relativement satisfaisante du modèle numérique. Les procédés plasma

se distinguent des procédés gaz froid par la présence de divers radicaux (O,H, OH etc...) en quantités non négligeables ainsi que par des températures plus élevées qui pourraient éventuellement empêcher l'apparition d'aérosols de silice.

4.3.1 Fonctionnement de la torche plasma

Nous n'entrerons pas excessivement dans les détails du fonctionnement d'une torche plasma à pression atmosphérique qui peuvent être retrouvés dans la thèse de Pelletier [Pel06]. Un mélange d'argon, de H₂ et de O₂ est injecté dans la torche plasma, principalement constituée d'un tube refroidi largement ouvert vers le bas. Dans la torche, les molécules de gaz sont soumises à un champ magnétique intense. Le champ magnétique oscillant met en mouvement les électrons plus légers. La fréquence des collisions des électrons avec le milieu est beaucoup plus grande que la fréquence du champ. Un courant électrique est alors créé dans le gaz injecté. Les très fortes intensités du courant vont par effet joule faire monter la température au-delà de 10000K. De nouvelles espèces apparaissent dans le mélange telles que des radicaux O et H et des ions.

Le plasma ainsi généré sort de la torche par son extrémité inférieure, à vitesse d'autant plus grande que sa température est élevée donc sa densité faible (par conservation du débit). Ce jet chaud impacte la surface du silicium liquide alors qu'il est encore à plusieurs milliers de degrés, et interagit avec le silicium de manière similaire à ce qui se passe dans un procédé gaz froid. La couche limite réactive est cependant modifiée par le très fort gradient de température entre le silicium liquide (1700-2000K) et le plasma (3000-8000K), et par la présence de radicaux ou espèces atomiques (il n'y a plus beaucoup d'ions après la sortie de torche), qui peuvent accélérer la cinétique chimique.

Cependant, les réactions chimiques semblent être à l'équilibre pour les procédés plasma comme pour les gaz froids [Alt12], de sorte que la couche réactionnelle des procédés plasma diffère de celle des procédés gaz froids principalement par le gradient thermique, en particulier par l'effet de ce gradient de température sur l'apparition ou non d'aérosols de silice au sein de ces couches.

4.3.2 Expérience modélisée

L'expérience de purification du silicium par une torche plasma modélisée provient de la thèse de Jochen Altenberend [Alt12], p 174, "expérience de purification longue durée".

4.3.2.1 Paramètres expérimentaux

Dans les tableaux 4.12 et 4.13, nous n'avons représenté que les paramètres essentiels et les paramètres géométriques les plus importants (voir figure 4.4 et tableau 4.14).

Le tableau 4.13 montre des rapports aire/volume différents entre les expériences XXL et les expériences Altenberend, ce qui conduit à des temps caractéristiques assez différents (tableau 4.15).

4.3. Expérience de purification avec une torche plasma

TABLE 4.12 – Paramètres Expériences Plasma

	Puissance (KW)	Temp- érature				Diamètre Cible (mm)	Distance - Torche - Surface réactive (mm)	Distance Torche- Injecteur (mm)
		Si(l) (K)	Ar (Nm3/h)	H2 (Nm3/h)	O2 (Nm3/h)			
Altenberend	38.00	1687	7.33	0.31	0.06	120	60	67

TABLE 4.13 – Paramètres Creuset

	Aire Creuset A (m^2)	Masse Silicium m_{Si} (kg)	Volume Silicium V (m^3)	Rapport Aire/Volume m^{-1}
Altenberend	0.0113	2.9	0.00135	8.34

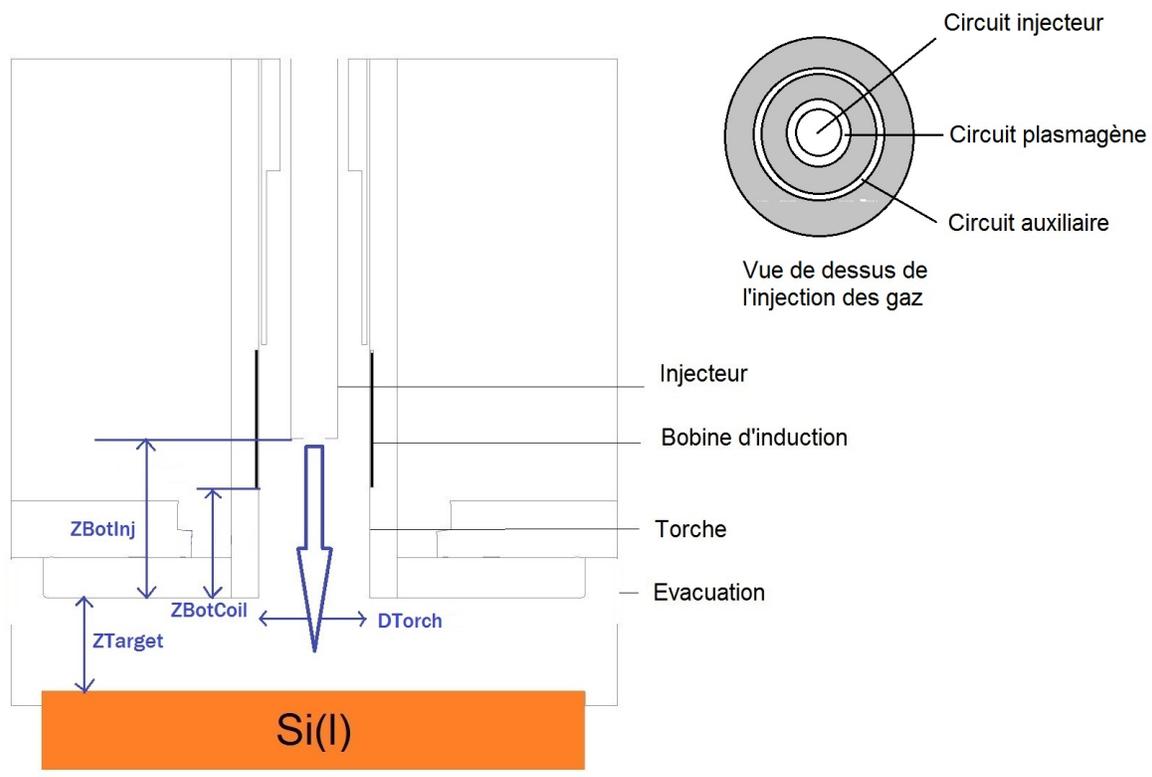


FIGURE 4.4 – Schéma de la torche MAIA utilisée pour les expériences étudiées. Voir tableau 4.14 pour les valeurs.

TABLE 4.14 – Valeurs des principaux paramètres géométriques

mm		
Largeur Torche	Dtorch	40
Largeur Creuset	Dtarget	120
Distance Creuset - Bas de la torche	Ztarget	60
Distance Bas de la torche - Injecteur	ZbotInj	67
Distance Bas de la torche - Bas de la bobine	ZbotCoil	55

4.3.2.2 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sont établis à partir de relevés expérimentaux de rapports de concentration B/Si dans les gaz en sortie de réacteur. En plus, pour l'expérience Altenberend des prélèvements réguliers de silicium liquide ont été analysés après coup pour valider la méthode d'analyse des gaz en ligne. L'analyse des gaz en ligne utilise la spectroscopie ICP (Inductively Couple Plasma), qui consiste [Alt12] à prélever des échantillons de gaz en sortie de réacteur à l'aide d'une pompe. Ensuite cet échantillon gazeux passe à travers la torche plasma d'argon de l'analyseur. Les espèces présentes dans l'atmosphère émettent alors du rayonnement dont le spectre est analysé par un spectroscope à réseau optique.

On exprime le transfert de bore sous la forme initiale avec $\tau_{1/2}$ et sous la forme avec k_t en utilisant la relation de l'équation 2.3 :

TABLE 4.15 – Résultats Expériences Plasma

	Temps caractéristique $\tau_{1/2}$ (mn/kg)	Coefficient de transfert k_t (m/s)
Altenberend	29	1.65E-5

4.4 Expériences d'oxydation du silicium sous lévitation

Le montage SPYCE de lévitation électromagnétique, de brassage et de chauffage d'échantillons de silicium peut permettre de faire un grand nombre d'expériences à des températures différentes où seront déterminées la vitesse d'oxydation et la vitesse de déboration, en utilisant une quantité réduite de silicium. L'atout principal des montages de lévitation de silicium est qu'ils peuvent permettre une étude sans contamination par un creuset. En effet, les creusets en graphite causent des contaminations par du carbone en phase gaz et en phase liquide, tandis que les creusets en silice causent des contaminations par de l'oxygène dissout dans le silicium liquide. Si les montages en creuset froid limitent les contaminations, ils ne sont utilisables qu'à la température de fusion du silicium tandis que la lévitation électromagnétique permet d'aller à des températures plus élevées.

Le dispositif SPYCE fut initialement conçu pendant la thèse de Mickael Beaudhuin [Bea09] avec des injections de CH₄ ou des injections de N₂ dans le cadre d'études de surfusion et de formation de grains SiC ou SiN₄. Il est actuellement utilisé pour l'étude du système Si-P lors de la thèse de Simon

Favre [FNC⁺16]. Ceci se fait dans le cadre de l'extraction du phosphore qui comme le bore est difficile à extraire par solidification du fait d'un coefficient de ségrégation proche de 1. Cette purification se fait sous vide tout comme l'étude thermodynamique du système Si-P qui se fait sous vide aussi. L'apport expérimental de cette thèse est que le dispositif a été adapté pour une étude sous un jet oxydant Ar-O₂, avec une possibilité future d'adaptation à un jet Ar-H₂O. En effet, l'injection d'oxydant sur la bille en lévitation a fait apparaître deux problèmes spécifiques qui ont été résolus techniquement lors de cette thèse. Le premier problème est la mesure en température malgré la présence d'aérosols. Le deuxième problème est le contrôle en température tandis que la réaction d'oxydation est très exothermique sur un échantillon avec un ratio surface sur volume élevé. De même, des pistes d'utilisations futures du dispositif sont proposées. Nous allons donc dans ce chapitre la faisabilité de différentes études thermodynamiques par lévitation de silicium sous jet oxydant.

L'enceinte en pyrex du dispositif de lévitation permet une grande aisance d'observation de l'ensemble de la surface du silicium, ce qui est particulièrement avantageux pour l'étude du seuil de passivation du silicium liquide. Nous allons donc utiliser ce montage pour examiner la validité de certaines formules prédictives du seuil de passivation. Il est possible d'utiliser le lévitateur en injectant Ar-H₂O ou Ar-O₂ mais pour des raisons de temps, nous n'avons eu le temps de faire une expérience de seuil de passivation que pour l'injection de Ar-O₂.

Nous allons également étudier la pertinence d'une approche expérimentale de lévitation de silicium pour l'étude de la solubilité de O dans Si(l). Nous allons aussi proposer des expériences alternatives pour préciser l'activité du bore dans le silicium liquide.

4.4.1 Description du dispositif de lévitation électromagnétique de silicium

Dans cette partie, nous décrivons les grandes lignes sur le principe de fonctionnement et les principales caractéristiques du dispositif SPYCE. Pour une étude détaillée, nous recommandons la thèse de Mickael Beaudhuin. [Bea09] entièrement dédiée à ce dispositif.

4.4.1.1 La lévitation électromagnétique

Préalablement à la lévitation, il faut que la température de la bille en silicium soit suffisamment élevée pour que la bille devienne suffisamment conductrice et puisse léviter. Le chauffage de la bille de silicium se fait par un suscepteur en quartz dans lequel est encapsulée une pastille en graphite chauffée par induction par les spires inférieures de la bobine. La capsule en graphite va alors chauffer la bille par rayonnement et par conduction (voir figure 4.5). Notons que la bille n'est pas directement posée sur le suscepteur mais sur un support en quartz posé sur le suscepteur pour le protéger.

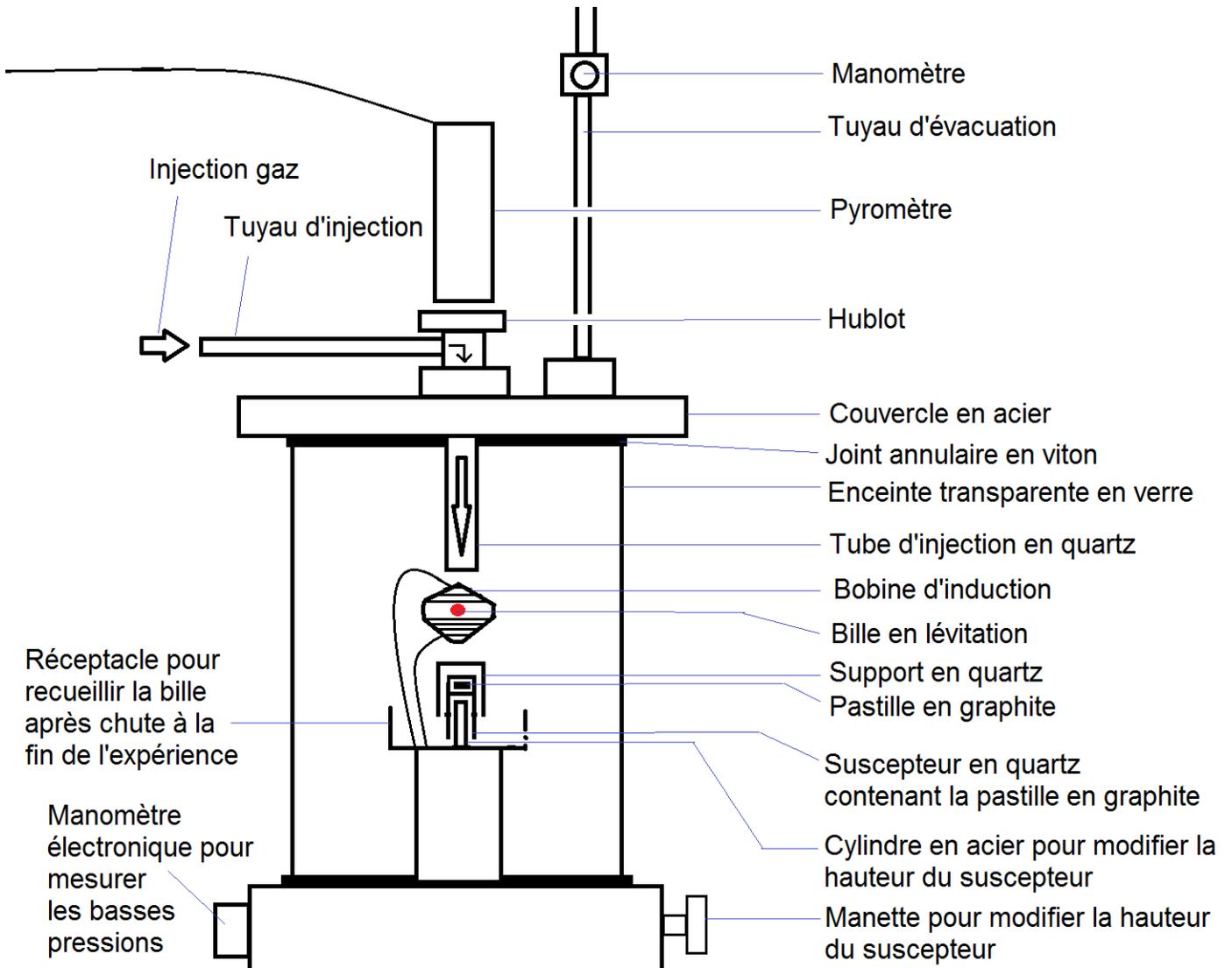


FIGURE 4.5 – Schéma du montage de lévitation

Le courant alternatif qui circule dans la spire crée un champ magnétique alternatif suivant l'équation de Maxwell-Ampère :

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (4.1)$$

Un champ électrique est alors créé au niveau de la bille suivant la loi de Maxwell-Faraday :

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (4.2)$$

L'expression de la force électromagnétique est la suivante :

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (4.3)$$

Cette force électromagnétique va mettre en mouvement les électrons au niveau de la bille de silicium. Ceci va créer un courant électrique dans la bille. Le champ magnétique alternatif crée alors un courant

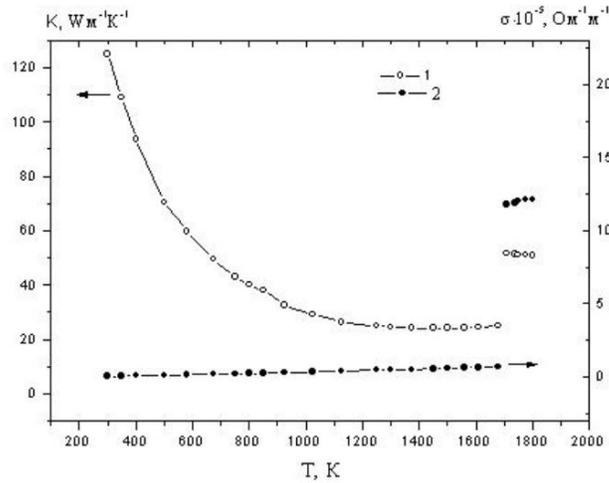


FIGURE 4.6 – Evolution de la conductivité thermique (1) et électrique (2) du silicium (source Magomedov et al. [Mag])

induit dans la bille qui s'oppose aux variations du champ électromagnétique primaire créé par la bobine suivant les équations de Maxwell. La bille en silicium préalablement chauffée va alors monter en température par effet joule et devenir de plus en plus conductrice puis léviter (voir graphique 4.6).

On voit dans la figure 4.7 que deux séries en sens opposés de spires créent deux champs magnétiques opposés. La force électromagnétique F_m créée par les spires inférieures compense la force électromagnétique F_m créée par les spires supérieures et la force gravitationnelle F_g ce qui stabilise la bille en lévitation.

Encore solide au début de la lévitation, la montée en température et en conductivité va se poursuivre et la bille va ensuite passer à l'état liquide. C'est alors que commence le brassage électromagnétique, effet mécanique provoqué par les forces électromagnétiques en plus de la lévitation (figure 4.8).

La vitesse maximale en surface de la bille est d'environ 0.5 à 2 m/s selon Mickael Beaudhuin pour une vitesse moyenne de l'ordre de 0.2-0.3 m/s [Bea09] (p102), ce qui pour une bille d'environ 1 cm de diamètre conduit à un temps caractéristique de brassage supérieur à $10^{-2}s$ et de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}s$.

Notons que les spires sont faites à partir d'un tube en cuivre à l'intérieur duquel circule de l'eau pour refroidir les spires sinon les spires fondraient.

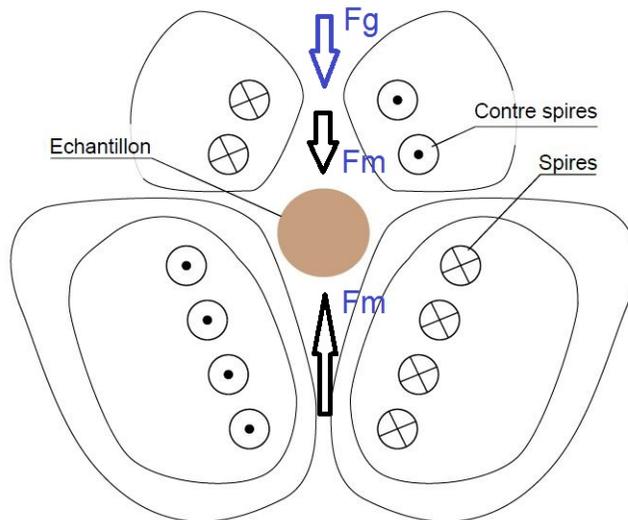


FIGURE 4.7 – Coupe transversale d'une spire avec lignes de courant électrique et lignes de champ magnétique, (image faite à partir d'une image de la thèse de Beaudhuin [Bea09])

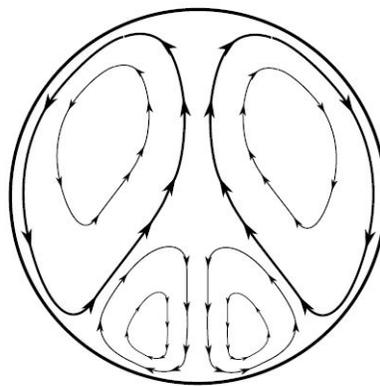


FIGURE 4.8 – Illustration du brassage électromagnétique à l'oeuvre dans la bille ([Sch09] in [Bea09])

4.4.1.2 Schéma du montage

Le montage de lévitation électromagnétique du silicium est présenté à la figure 4.5. Le mélange gazeux est injecté par un tube en quartz qui traverse le centre de l'enceinte supérieure jusque vers le haut de la bobine, et au-dessus de la bille, à environ 1cm de la bille en lévitation, près de l'orifice supérieur de la bobine. Le quartz a été choisi parce qu'il est non contaminant (il est fait uniquement d'atomes de Si et de O ce qui dans une atmosphère oxydante n'est pas un problème) et résistant à haute température, ce qui le protège d'une fonte due au rayonnement de la bille. Le quartz a aussi été choisi parce que c'est un matériau isolant qui ne sera donc pas affecté par le champ magnétique induit par la bobine (figure 4.5).

Le gaz d'injection passe sous le hublot et disperse les éventuels aérosols au-dessus de la bille. Ainsi le hublot est protégé de la pollution par des aérosols et la mesure par le pyromètre est permise par l'absence de polluant jusqu'à la surface de la bille.

Générateur	CELES, 50KW max, 135kHz, 500A
Pyromètre	IRCON 5R1810
Silicium	silicium électronique "Wacker polysilicon" "N>100 Ohm/cm, P>1000 Ohm/cm", qualité 6N
Hublot	hublot CF 40 en saphire , fenêtre 23.8 mm
Débitmètre Ar	Brooks SLA 5850S, échelle : 0-1 Nm ³ /H précision de la mesure : 1 % de 10% - 100 % échelle
Débitmètre O ₂	Brooks SLA 5850S, échelle : 0-1 Nm ³ /H précision de la mesure : 1 % de 10% - 100 % échelle

TABLE 4.16 – Liste du matériel utilisé pour les expériences SPYCE

4.4.1.3 Mesure de température par pyromètre bichromatique

Le pyromètre bichromatique IRCON 5R1810 mesure les intensités de rayonnement infrarouge pour deux bandes : $[0.85\mu m, 1.05\mu m]$ et $[1.0\mu m, 1.10\mu m]$.

La loi de Planck donne pour un corps noir, l'intensité radiative en W/m^3

$$I_{cn}(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}. \quad (4.4)$$

avec $h = 6.63 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, λ la longueur d'onde en m, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K$ la constante de Boltzmann, T la température en K.

Pour un corps quelconque, avec ϵ l'émissivité :

$$I(\lambda, T) = \epsilon(\lambda) I_{cn}(\lambda, T) \quad (4.5)$$

Ainsi, en combinant la pente d'émissivité E entre les deux bandes en fonction de la longueur d'onde, qui correspond au paramètre E-slope de l'appareil, et le rapport de signaux entre les deux bandes, l'appareil calcule la température.

Notons que le paramètre est rentré par calibration expérimentale, et prend en compte également le chemin optique à travers le hublot en saphire dont les propriétés sont décrites à la figure 4.9. On voit que le saphire, aux longueurs d'onde données, est largement transparent et que la pente est faible.

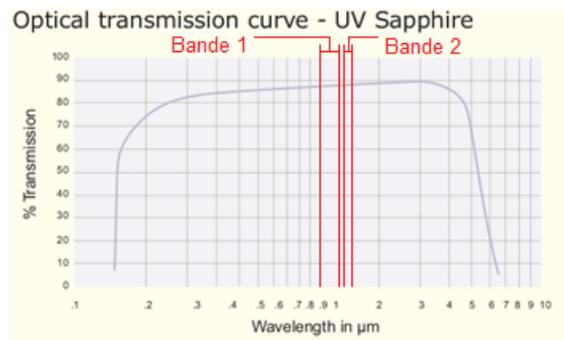


FIGURE 4.9 – Caractéristiques optiques de transmissivité en % du hublot en saphire CF40 en fonction de la longueur d'onde. Dessus on superpose les deux bandes de mesure d'intensité du pyromètre IRCON 5R1810 : 1 $[0.85\mu m, 1.05\mu m]$ et 2 $[1.0\mu m, 1.10\mu m]$

4.4.1.4 Dispositif de contrôle des pressions partielles

Le contrôle des pressions partielles d'oxydant dans l'enceinte nécessitent un dispositif étanche dans lequel on fait au préalable un vide de qualité suffisante avant d'injecter des gaz suffisamment purs à débit contrôlé.

Afin d'éviter des contaminations par l'air extérieur, il est nécessaire au préalable de faire un vide suffisant dans l'enceinte. La connaissance de la pression obtenue par pompage à vide permet de plus de vérifier l'étanchéité du dispositif.

Nous avons utilisé une pompe à membrane pour amener la pression en-dessous de 10mbar. Ensuite la pompe turbomoléculaire permet de créer un vide de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-3}$ mbar, valeurs élevées pour un vide secondaire mais qui suffisent pour l'application dont nous avons besoin. Il suffit en effet que ces pressions partielles soient faibles devant les pressions partielles de gaz réactifs à l'injection.

La pompe à membrane fonctionne avec des membranes qui oscillent, aspirant l'air dans une chambre puis le comprimant et l'expulsant. Une pompe turbomoléculaire fonctionne avec des disques à ailettes en rotation qui entraînent les molécules de gaz par paliers successifs jusqu'à expulsion. La pompe turbomoléculaire ne peut commencer à fonctionner que lorsque la molécule a le temps d'être entraînée par les ailettes avant d'entrer en collision avec une autre molécule, donc uniquement à pression suffisamment basse.

Ensuite, une fois un vide préalablement établi, on injecte le mélange de gaz immédiatement après avoir coupé la pompe turbomoléculaire ainsi que les instruments manométriques adaptés aux mesures de vide afin de les protéger. C'est quand la pression dans l'enceinte approche la pression atmosphérique qu'on coupe ensuite la pompe à membranes. Le contrôle des pressions partielles des gaz respectifs autour de la bille se fait par le contrôle des débits à l'injection à travers de débitmètres Brooks SLA 5850S pour l'argon et Brooks SLA 5850S pour O₂ (voir tableau 4.16 pour les détails concernant la précision).

4.4.1.5 Le refroidissement de la bille

Le refroidissement de la bille peut se faire de plusieurs manières. Lorsque la bille lévite dans du vide (pour des types d'expérience précédant l'étude actuelle), on va injecter de l'hélium pour refroidir rapidement la bille. Le choix de l'hélium se fait du fait de sa très grande diffusivité (gaz monoatomique de très faible masse molaire), de sa très faible densité (gaz parfait de faible masse molaire) pour une capacité calorifique ($C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2}nR$) proche de celle des gaz parfaits diatomiques ($C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{7}{2}nR$) qui permet des transferts thermiques rapides sans déséquilibrer la bille hors de sa zone de lévitation. Ainsi la bille peut se solidifier lorsqu'elle est encore en lévitation, ce qui aide à la récupérer entière, sans qu'elle se colle à des parois si sa chute se produisait à l'état liquide.

Toutefois, pour les expériences de lévitation de la bille sous jet oxydant, nous verrons plus loin que si on n'augmente pas la puissance, la température de la bille diminue d'elle-même. Baisser la puissance ou cesser l'injection d'oxydant (qui produit une réaction exothermique) peut suffire à refroidir la bille en lévitation, bille refroidie de surcroît par le jet d'argon.

4.4.2 Evaluation et calibration du dispositif

4.4.2.1 Calibration des pyromètres

Sans pyromètre, la température du silicium liquide ne peut être connue avec certitude qu'à la température de fusion avec la présence simultanée de phase solide et liquide. Le brassage est jugé suffisant pour que la température du silicium liquide soit homogène. Lorsque la bille est en lévitation, elle a des rotations rapides. La coexistence de domaines solides et liquides à la fusion, passant successivement dans le champ du pyromètre ainsi que la courte durée de la fusion ne permettent pas d'utiliser la calibration par fusion de la bille. Il est donc nécessaire de stabiliser la zone liquide sous le pyromètre.

C'est pourquoi nous avons placé un creuset graphite dimensionné pour le montage SPYCE. Alors que la masse d'une bille en lévitation est typiquement entre 2g et 5g, nous avons placé de l'ordre de 20g à 50 g dans ce petit creuset. La masse plus grande de silicium dans ce creuset graphite permet de ralentir les variations de température, et donc d'avoir un meilleur contrôle de la température à travers la puissance du générateur. De plus la surface découverte de silicium liquide étant plus grande, on pourra être certain que le pyromètre vise bien la zone liquide. En effet, l'orifice du pyromètre est de 5 mm alors que le diamètre du silicium en fusion est supérieur à 2 cm dans ce cas d'étude.

Le silicium solide près de la température de fusion a typiquement une émissivité plus élevée dans le visible que celle du silicium liquide pour les longueurs d'onde du pyromètre. Ceci aide donc à faire une vérification supplémentaire lorsqu'on passe de l'état solide à l'état liquide dans la zone de silicium visée par le pyromètre. Nous avons fait trois passages en température, de l'état solide à l'état diphasique solide-liquide à la température de fusion que nous illustrons dans les images 4.13, 4.14 et 4.15.¹

Les températures mesurées sont bien proches de la température de fusion de 1414°C avec des fluctuations entre 1400°C et 1425°C autour de la température de fusion qui est proche des moyennes de fluctuation. On peut donc considérer qu'il y a une incertitude de mesure d'environ $\pm 15^\circ\text{C}$ près de la température de fusion si on considère seulement les extrêmes de fluctuations, de quelques degrés sinon.

La conductivité thermique du graphite n'étant pas suffisante, nous ne pouvons pas explorer d'autres températures par introduction de thermocouple dans le creuset. Le graphique 4.10 tiré de Takasuka et al. [TTTK97] semble indiquer une émissivité du silicium indépendante de la température pour notre gamme de températures de travail, à savoir une bande de longueurs d'onde 900 nm -2600 nm et une longueur d'onde de 800nm proche des longueurs d'onde du pyromètre entre 850 nm et 1100 nm. La pente d'émissivité du silicium liquide semble être avec une pente en fonction de la longueur d'onde proche de 1 aux longueurs d'ondes qui nous intéressent à la température de fusion.

Dans l'étude de synthèse de Susa et al.[SE09] Takasuka semble confirmer la pente d'émissivité du silicium en fonction de la longueur d'onde proche de 1 (figure 4.11), sur l'intervalle 1553+1797K pour des longueurs d'onde proches de celles du pyromètre (intervalle 500 – 800 μm pour les mesures de l'auteur contre les bandes de mesure du pyromètre [0.85 μm , 1.05 μm] et [1.0 μm , 1.10 μm]). Cependant, d'autres auteurs divergent sur la question (figure 4.12).

1. La présence et la longueur de "deuxièmes plateaux" après la calibration est probablement due à la vitesse de refroidissement elle-même lié à la baisse de puissance fournie par le générateur.

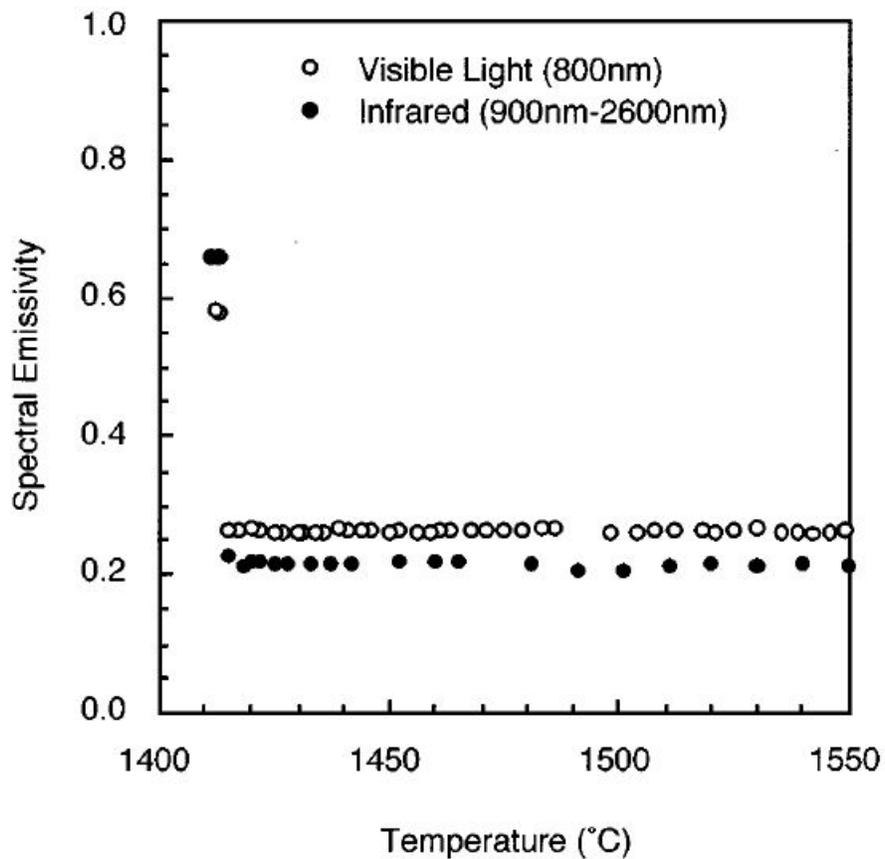


FIGURE 4.10 – Evolution de l'émissivité moyenne du silicium sur la bande de longueur d'onde 900 nm-2600 nm (extrait de Takasuka et al. [TTTK97])

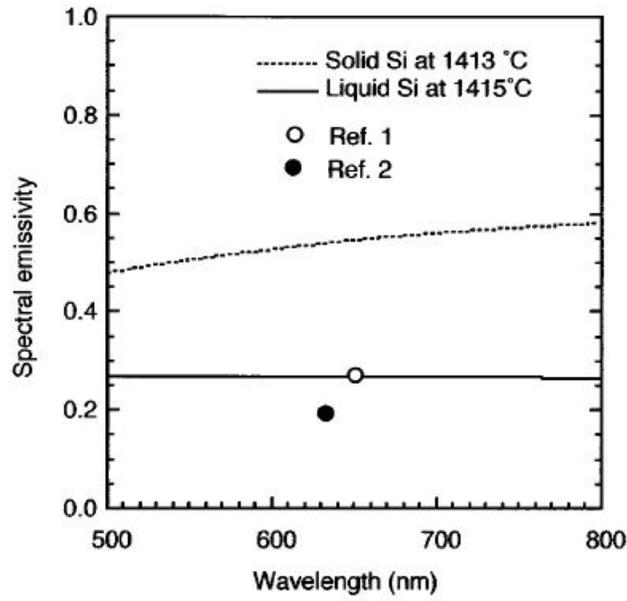


FIGURE 4.11 – Emissivité du silicium liquide à température de fusion en fonction de la longueur d'onde [TTTK97])

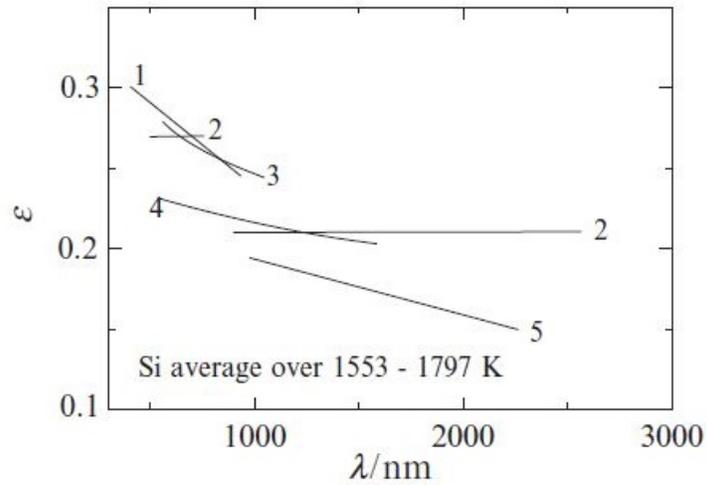


FIGURE 4.12 – Emissivité spectrale normale du silicium liquide à température de fusion en fonction de la longueur d'onde selon divers auteurs répertoriés par Susa et al. [SE09] (source Susa et al. [SE09])

4.4. Expériences d'oxydation du silicium sous lévitation

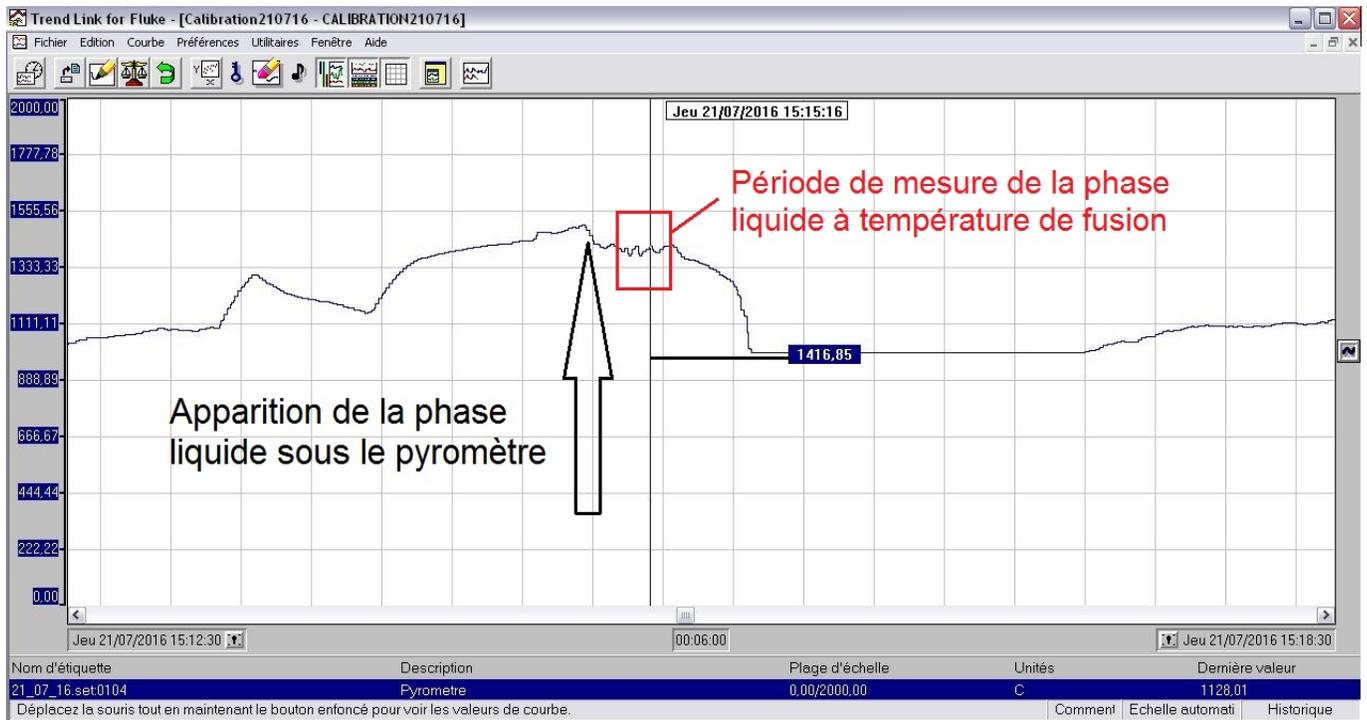


FIGURE 4.13 – Evolution temporelle de la température lors du premier passage en température de l'état solide à l'état liquide

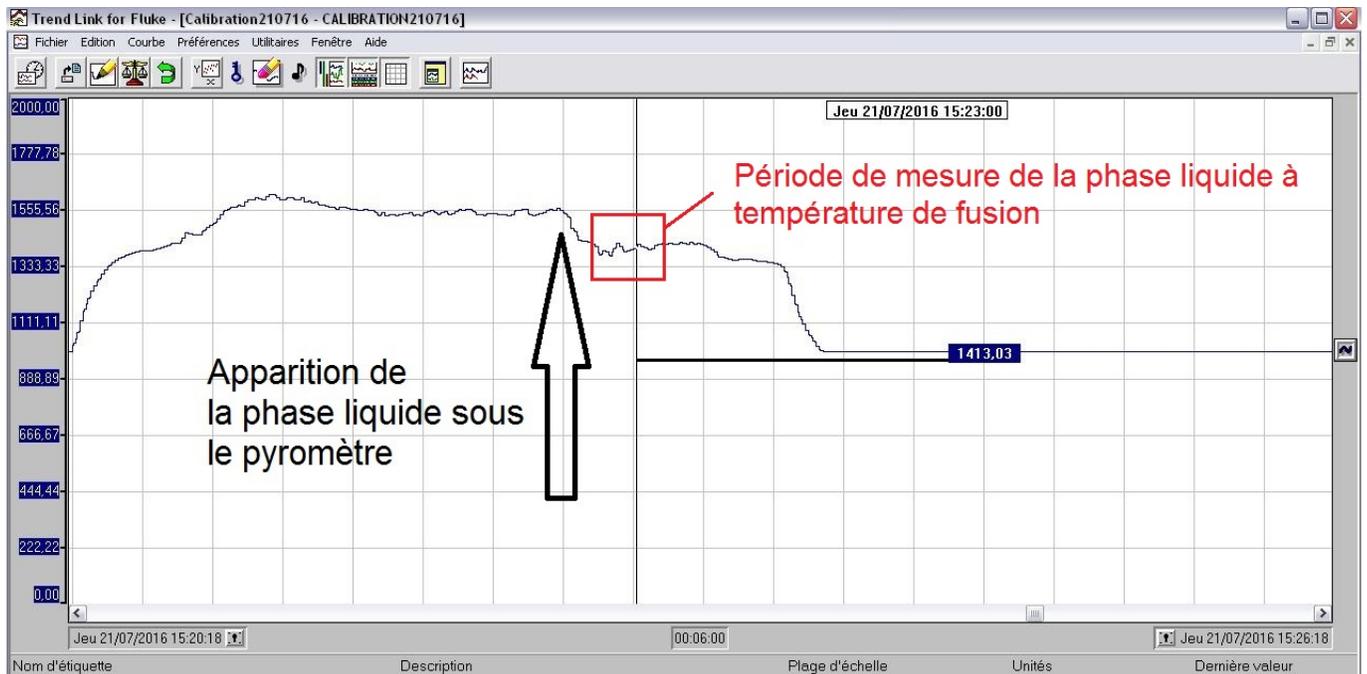


FIGURE 4.14 – Evolution temporelle de la température lors du deuxième passage en température de l'état solide à l'état liquide

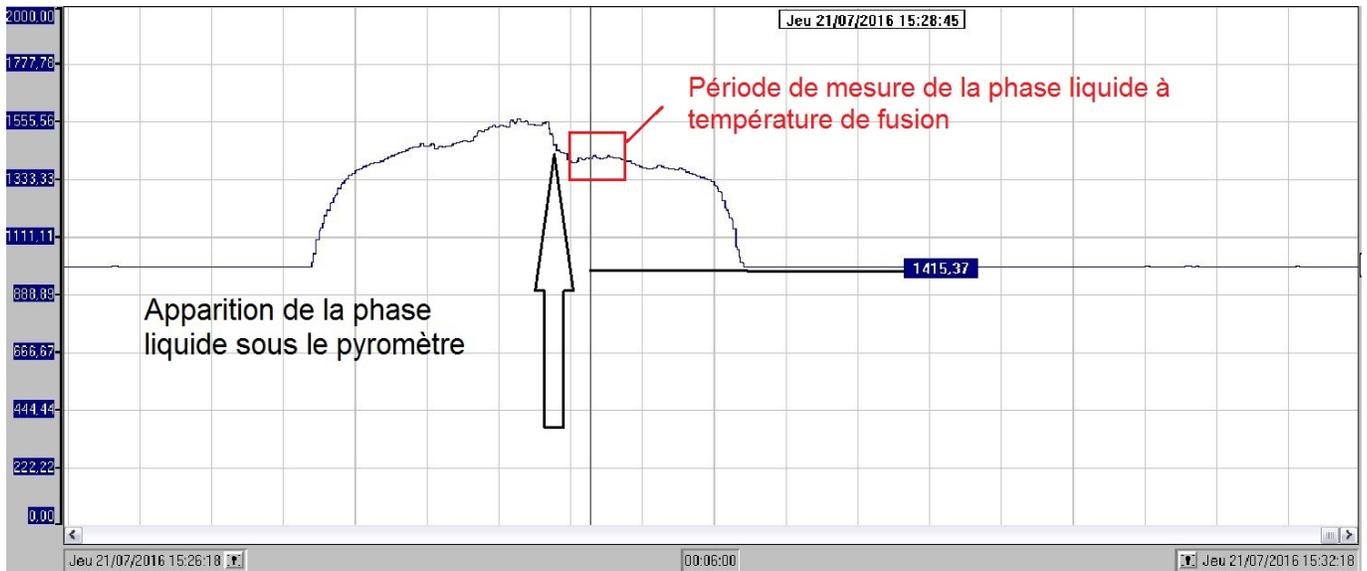


FIGURE 4.15 – Evolution temporelle de la température lors du troisième passage en température de l'état solide à l'état liquide

Pour le pyromètre MODLINE-5-R avec le hublot CF 40 en saphire, l'expérience de calibration nous conduit à recommander la valeur suivante pour la pente de l'émissivité en fonction de la longueur d'onde : 1.003 ($HEAD \rightarrow E-SL > 1.003$). Ceci est cohérent avec les données de Takasuka et al. [TTTK97]. Les données de Takasuka et al. sont également compatibles avec la conservation d'une telle pente de longueur d'onde à différentes températures.

La précision de mesure de températures est un inconvénient du montage SPYCE, par rapport à d'autres montages où les mesures se font par thermocouples.

4.4.2.2 Taille de la bille et température

Plus la taille de la bille est importante, plus une partie importante de la bille va être en dehors du creux magnétique (voir figure 4.7). Ceci va à la fois contribuer à stabiliser la bille, augmenter sa température, et rendre la température mieux contrôlable par la puissance du générateur. Si la bille devient trop lourde cependant, elle ne pourra pas léviter ou sera trop instable. On recommande une taille optimale entre 3g et 5g pour la configuration décrite à la tableau 4.16. Cependant, il reste aussi la possibilité de changer de spire ou de générateur si on désire une lévitation dans d'autres gammes de masses d'échantillon.

4.4.2.3 Problème de la mesure de masse de la bille

Lors du commencement d'une expérience, il arrive parfois que lorsque la bille se met à chauffer sur le suscepteur puis à léviter, un morceau de silicium reste sur le suscepteur et ne lévite pas.

De la même manière, lors du refroidissement de la bille, il arrive souvent que la bille éclate en un plus ou moins grand nombre de morceaux, plus ou moins faciles à récupérer. Le silicium liquide étant plus dense que le solide, et le refroidissement se faisant par la paroi de la bille, une croute solide va se former autour d'un coeur liquide qui va se dilater en se solidifiant. Le dernier liquide fissure la bille pour former

une excroissance en forme de virgule caractéristique. Un refroidissement trop rapide de la bille conduira à son éclatement.

On pourrait également envisager une mesure de l'évolution de la masse par traitement des images vidéo pour remédier aux expériences où les problèmes que nous venons de mentionner surviennent. Ceci serait cependant complexe du fait des déformations incessantes de la bille pendant la lévitation et de la géométrie non axisymétrique.

4.4.2.4 Problème de la stabilisation mécanique de la bille en lévitation sous un jet impactant

Pour une bille entre 2g et 5g, dans les conditions spécifiques de ce montage, il est expérimentalement difficile d'aller au-delà d'un débit injecté de 0.5 Nm³/h, un débit de l'ordre de 0.4 Nm³/h étant préférable. En effet, vers un débit de 0.5 Nm³/h, les oscillations de la bille commencent à être très grandes du fait de la vitesse importante et de la densité de l'argon, le fluide exerçant une pression dynamique de $\frac{1}{2}\rho v^2$ qui pousse la bille vers le bas. Si on augmente encore le débit, la bille tombe.

4.4.2.5 Problème de la stabilisation en température sous un jet impactant oxydant (O₂ ou H₂O)

Lors des expériences d'oxydation du silicium liquide, on stabilise d'abord la bille en température sous le jet d'argon. La réaction $2Si(l) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SiO(g)$ étant exothermique, l'ajout de O₂ au jet d'argon induit une montée en température (voir figure 4.16). Cependant progressivement, à puissance constante, la température de la bille se met à baisser malgré la réaction exothermique de surface. Ce qui nécessite d'augmenter constamment la puissance du générateur pour maintenir la bille dans une certaine gamme de températures (voir figure 4.16). Si on n'augmente pas constamment la puissance, la bille peut baisser vite en température, puis se solidifier et tomber.

On émet ici l'hypothèse que cette baisse de température est due à une perte de masse due à l'oxydation. Cette perte de masse a pour conséquence que la bille se déplace verticalement vers le haut, ayant alors une plus grande proportion de sa masse hors de lignes de champ, ce qui explique la baisse de température, la bille recevant alors proportionnellement à sa masse, une moindre quantité d'énergie électromagnétique convertie en effet joule.

4.4.3 Expériences d'oxydation active du silicium

La lévitation et la fusion d'échantillons de silicium liquide peut permettre d'étudier la vitesse d'oxydation du silicium liquide en fonction du temps d'exposition à l'atmosphère oxydante ainsi que des vitesses de réaction avec des impuretés. L'analyse se fait après l'expérience par pesée de la bille et par analyse des concentrations d'impureté. Elle peut aussi se faire pendant l'expérience par analyse de la concentration de l'atmosphère par un analyseur ICP. Les expériences présentées ici ont pour but d'étudier la faisabilité de telles expériences.

On va donc vérifier si on peut obtenir des conditions de mesure et de stabilisation suffisantes de la bille de silicium liquide sous un jet oxydant pour évaluer la faisabilité et le degré d'incertitudes d'expériences de mesures d'extraction d'impureté par oxydation du silicium liquide en lévitation.

Pour cela, en utilisant des corrélations et des résultats des deux premiers chapitres, nous allons dans un premier temps estimer la dépendance du flux de silicium total de l'échantillon J_{Si} en fonction de la vitesse du flux de mélange réactif sur la bille après avoir fait l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. Ensuite nous vérifions si la dépendance de la perte de masse en fonction vitesse d'injection donnée par les expériences correspond à une loi proche.

Au début de l'expérience, on stabilise la bille en lévitation sous un jet d'argon pur à 0.4 Nm³/h. Ensuite on injecte 0.008 Nm³/h d'O₂ ce qui représente une fraction molaire de 1.96 %. (Notons qu'en dessous de 0.1 Nm³/h, la précision à 1% de l'échelle pour le débitmètre O₂ n'est plus garantie). Au moment de l'injection de O₂, la puissance du générateur est de 15KW. La température monte alors de 1590°C à 1640°C. **On va durant cette expérience stabiliser la température entre 1620°C et 1640°C en montant la puissance de 0.5KW chaque fois que la température de la bille approche les 1620°C (figure 4.16).** On arrive ainsi à tenir l'expérience pendant environ 44 mn. A la fin de l'expérience, la puissance du générateur est d'environ 19.5 KW. On reste tout le temps en oxydation active. Remarquons de plus que nous avons réussi à récupérer la bille en entier (en plusieurs fragments) et à déterminer sa masse finale. Il peut y avoir cependant quelques incertitudes si des petits fragments de billes issus de l'explosion lors du refroidissement n'avaient pas été récupérés, nous pensons cependant que cette incertitude est faible (mais non évaluée).

Masse initiale de la bille	3.594 g
Masse finale de la bille	2.035g
Durée de l'oxydation	44 mn
Débit O ₂	0.008 Nm ³ /h
Débit Ar	0.4 Nm ³ /h
Pression	1.1 bar
Diamètre de l'injecteur	1.8 cm

TABLE 4.17 – Conditions expérimentales. Expérience 26.07.16

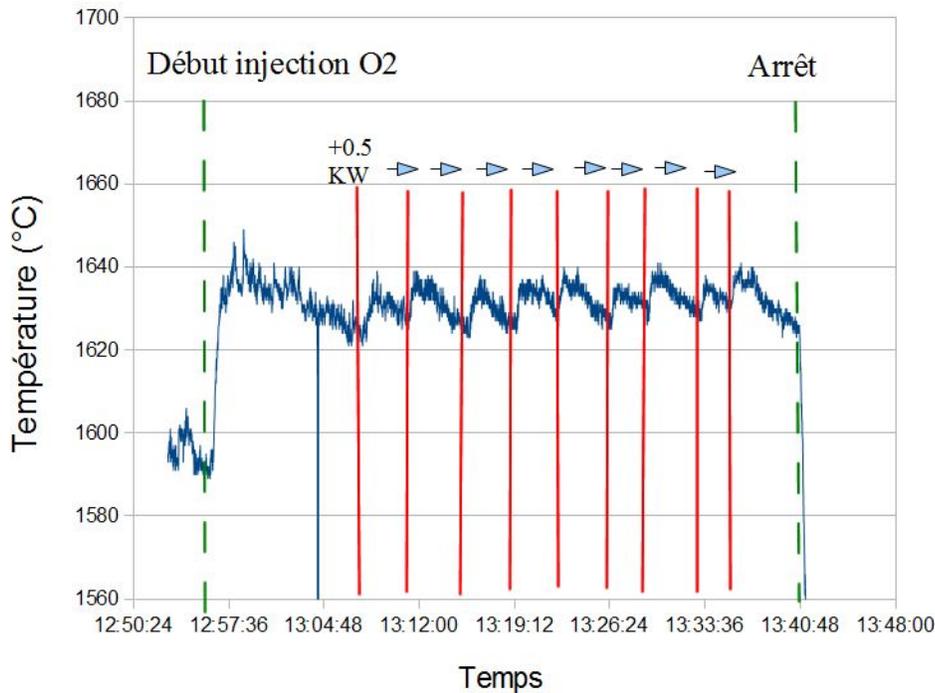


FIGURE 4.16 – Expérience de contrôle de température réussie en oxydation active (26.7.2016). A chaque repère avec une ligne rouge, la puissance est augmentée de 0.5KW

4.4.4 Expérience relative à l'étude du seuil d'apparition de la couche de silice passivante

L'expérience présentée ici a pour but de déterminer le seuil de passivation pour une bille en lévitation dans des conditions sans contamination par le creuset.

On injecte un mélange Ar-O₂ sur une bille de Si maintenue en lévitation électromagnétique (voir figure 7.2). La pression est maintenue à environ 110 000 Pa à l'aide d'une soupape. On maintient une légère surpression pour éviter les contaminations depuis l'atmosphère extérieure. Il y a cependant des variations légères de pression totale. A débit d'Argon constant et puissance constante, on augmente progressivement le débit de O₂ jusqu'à voir apparaître une couche de silice. On note alors la température juste avant l'apparition de la couche de silice et le débit injecté à cette couche. L'apparition de la couche de silice commence sous le jet. Le relevé du débit de O₂ injecté limite et de la température limite, se fait grâce à une vidéo qui enregistre simultanément les images de la bille, la puissance, l'évolution de la température et le débit de O₂ injecté.

Entre 0.026 et 0.028 Nm³/h de débit d'injection de O₂ (pour 0.4 Nm³/h d'Ar) il y a apparition de la couche de silice passivante à 1655°C de température du silicium liquide. Le tout se fait à une puissance de générateur de 12.5KW avec une bille de masse initiale 3.19g. Un morceau de la bille s'étant détaché lors du début de l'expérience avant injection de O₂(g), ce n'est pas la masse à laquelle la bille lévite. La masse de la bille après pesée est de 1.62g. Notons toutefois que la montée en oxygène se fait assez rapidement à partir de 0.023 Nm³/h (on est encore en conditions actives).

Notons que la précision maximale du débitmètre de O₂ est entre 0.1Nm³/h et 1Nm³/h. Selon le

commercial vendeur de l'équipement, en dessous de $0.1Nm^3/h$ la précision prépondérante est celle due à la pleine échelle ($1Nm^3/h$) c'est-à-dire 0,18% de la pleine échelle soit 0,0018 NM3/H d'erreur. Ainsi à un débit de 0,028 NM3/H, l'erreur relative possible est de $0,0018/0,028 = 6,4 \%$ du point.

Préalablement à la passivation, on a pu noter les augmentations de température de la bille suivante en raison du jet oxydant sur la bille, la réaction d'oxydation du silicium liquide étant exothermique :

Nm3/h(O2) avant augmentation débit O2	Nm3/h(O2) après augmentation débit O2	T(°C) avant augmentation débit O2	T(°C) après augmentation débit O2	Δ Nm3/h(O2)	Δ T
0.005	0.010	1550	1590	0.05	40
0.010	0.013	1590	1600	0.03	10
0.013	0.017	1600	1625	0.04	25
0.017	0.023	1625	1660	0.06	25

Il semblerait , avec toutes les réserves sur les incertitudes expérimentales que la montée en température relativement à l'augmentation du débit d'oxygène soit moins prononcée au fur et à mesure que le débit et la température augmentent. Ceci pourrait s'expliquer par les pertes par rayonnement qui augmentent au fur et à mesure que la température augmente.

4.4.5 Faisabilité de l'étude de la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide

Nous avons passé en revue dans la partie 2.1 les différentes études sur la solubilité de O dans Si(l). Ces études consistent pour la plupart en une configuration dans laquelle du silicium électronique est enserré dans une ampoule de quartz et chauffé à l'état liquide. Ensuite le traitement de l'échantillon n'est selon Schnurre [SGSF04] décrit que dans une étude de Hirata et al [HH90] . Il y est notamment décrit que la surface de silice est entièrement retirée par traitement HF (acide fluorhydrique) afin d'éviter que les résultats n'incluent des atomes d'oxygène non dissouts dans le silicium liquide à la température d'étude. L'auteur affirme avoir résolu le problème des atomes d'oxygène dissouts dans la phase liquide qui précipitent en surface sous la forme de silice par un test sur le contrôle des conditions de refroidissement. Pour cela il a fait des mesures à différentes vitesses de refroidissement et vérifier que les changements de vitesse de refroidissement n'avaient pas d'impact pour les domaines de vitesse concernés.

Comme nous avons vu à la partie 4.4.2.1, il y a d'importantes incertitudes concernant la mesure de température par pyromètre. Il y a également d'importantes incertitudes concernant l'influence du refroidissement. Cela rend donc ce procédé difficilement concurrentiel avec le procédé de Hirata tant qu'au moins le problème de mesure des températures n'a pas été résolu. Toutefois, il y a peut-être la possibilité d'explorer grâce à l'appareil SPYCE la solubilité de l'oxygène en présence d'hydrogène, un thème sur lequel nous n'avons trouvé aucune étude (système Si-O-H). On pourrait au préalable vérifier si on retrouve des valeurs de solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide proches de celles de Hirata [HH90] pour le système Si-O.

4.4.5.1 Méthode d'étude de la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide par oxydation des billes jusqu'à passivation

La méthode expérimentale ici présentée consiste à augmenter la quantité d'oxydant injecté jusqu'à voir apparaître une couche de passivation. Sortland [Sor15] a confirmé que la couche passivante empêche

le transfert d'espèces de la phase gazeuse vers la phase liquide. L'avantage de cette méthode est donc qu'une fois la couche passivante formée, les phénomènes de désorption ou d'absorption seraient a priori négligeable lors de la solidification de la bille.

Cependant, cette méthode a plusieurs inconvénients. Si on ne mesure pas l'émissivité de la silice, on ne peut retenir comme température que la température de la surface de silicium liquide au moment de l'apparition d'une couche de silice commençant à recouvrir le silicium liquide.

La phase de silice apparaîtrait d'abord sous le jet et donc sous le pyromètre. La passivation n'étant que partielle au début, pour pouvoir mesurer la température de la bille, il faut être en mesure de mesurer la température de la surface de silice avec le pyromètre. Pour cela, il faudrait faire une calibration au préalable avec un montage spécifique.²

Une fois ce problème, il reste le problème du contrôle de la température qui doit être surmonté une fois la couche passivante recouvrant toute la bille.

Il y a également d'autres problèmes liés aux atomes d'oxygène de la couche de silice. En effet nous ne connaissons pas l'épaisseur de la couche de silice recouvrant le silicium pendant le temps où il est à l'état liquide. Or les atomes d'oxygène de cette couche ne devraient pas être comptés. Analyser la bille avec sa couche de silice après refroidissement est donc exclu. L'autre méthode consiste à retirer la couche de silice par traitement HF comme dans l'étude Hirata et al. [HH90]. Dans ce cas, on risquerait de sous-estimer la quantité d'atomes d'oxygène dissouts en retirant de l'analyse des atomes d'oxygène qui précipiteraient éventuellement en direction de la couche passivante de silice lors de la baisse en température et de la solidification, ce qui provoquerait un épaississement de la couche surfacique de silice pendant le refroidissement. Faire plusieurs analyse à la même température à plusieurs vitesses de refroidissement pourrait permettre de vérifier si cette influence des atomes d'oxygène dissouts dans la phase liquide est importante ou pas. Au préalable, estimer la vitesse de refroidissement de la bille et utiliser les valeurs de coefficient de partition peut permettre d'évaluer ceci.

4.4.5.2 Méthode d'étude de la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide par oxydation active des billes

L'analyse de la solubilité de l'oxygène par la connaissance des pressions partielles gazeuses via des modèles et par l'analyse post-mortem des concentrations d'oxygène dans la bille est de note point de vue peu praticable pour deux raisons.

La première raison est que la bille a une forme complexe, avec des déformations et des mouvements qui rendent une modélisation numérique permettant de connaître les pressions partielles en surface avec précision assez difficile.

L'incertitude la plus importante cependant concerne l'évolution des concentrations d'oxygène dans la bille lors de la phase de refroidissement et les phénomènes de désorption durant cette phase. Pour valider les analyses, il faudrait que le refroidissement se fasse en un temps caractéristique plus petit que le temps caractéristique de désorption des atomes d'oxygène et d'hydrogène. En effet, on s'attend à ce que la désorption cesse si une couche passivante se forme.

2. On pourrait aussi envisager s'il existe des méthodes de mesure de la température dans la zone de surface du silicium liquide par d'autres moyens

Nous avons un temps caractéristique de brassage de l'ordre de $10^{-2}s$ (voir partie 4.4.1.1). Il faut évaluer la vitesse de désorption, sachant que la solubilité diminue rapidement avec la température. De plus l'hélium injecté tend à expulser le SiO de la surface de la bille, ce qui accélère la désorption. Le risque, serait qu'alors, la quantité d'atomes d'oxygène soit la quantité d'atomes d'oxygène présente au moment de la passivation due au refroidissement et non pas à la température souhaitée.

Il convient d'évaluer cette vitesse de désorption de manière conservatrice en prenant l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique en surface établi immédiatement.

On va regarder le flux à la température du temps $t=0s$ de l'injection d'hélium. On a SiO en équilibre en surface avec [Si] et [O] dans une atmosphère d'hélium. Pour être conservateur et faciliter les calculs, on suppose que SiO(g) est en équilibre avec SiO₂(s) et Si(l). On suppose la température à 1773K. $P_{SiO}^{eq} = 2.8 \times 10^3 Pa$ (2.8 %). En utilisant la corrélation de Whitaker, un flux de 10 m/s sur une bille de 1 cm de diamètre amène $1.5 \times 10^{-4} mol/s$ d'hélium sur la bille. Cela nous fait donc environ $0.028 * 1.5E \times 10^{-4} = 4. \times 10^{-6} mol/s$ d'atomes de O qui repartent sous forme de SiO. Selon Schnurre via Hirata, à cette température, la fraction molaire de O est d'environ 10^{-4} . Sachant qu'une bille de silicium de 1 cm de diamètre représente 0.12 mol, cela fait une quantité d'atomes d'oxygène d'environ $10^{-5} mol$ dans la bille. En ignorant l'atmosphère initiale, et à température constante, sous injection d'hélium, les atomes d'oxygène mettent de l'ordre de $\frac{10^{-5} mol}{4.10^{-6} (mol/s)} = 2.5s$ à quitter la bille en intégralité, ce qui est inférieur à la vitesse de refroidissement. En effet, rien que pour faire passer la bille à l'état solide, il faut au moins une bonne dizaine de seconde pour éviter un éclatement de la bille ou une chute trop rapide qui aurait pour conséquence que la bille se collerait à l'armature, voir pire au suscepteur en silice.

En conclusion, les phénomènes de désorption rendent difficiles l'étude des solubilités en conditions actives si la désorption est limitée par le transport d'espèces et non par la cinétique chimique.

4.4.5.3 Conclusion

Moyennant les difficultés évoquées concernant la mesure de température et les vérifications concernant la phase de refroidissement il y aurait peut-être possibilité d'étudier la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide dans le cadre du système Si-O-H. Ceci se produirait par injection d'un mélange Ar-H₂O(g) jusqu'à passivation de la bille.

4.4.6 Perspectives

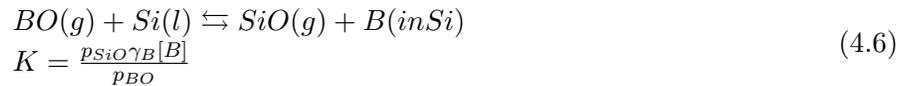
Nous avons expliqué l'expérience sur la passivation décrite à la partie 4.4.4. Les résultats sur la passivation peut s'interpréter par l'absence d'aérosols de silice sous le jet, ou par une influence peu importante d'une telle formation sur les concentrations. De tels résultats doivent cependant être confirmés car ne concernant qu'une seule expérience. Nous avons aussi émis l'hypothèse que l'apparition significative d'aérosols de silice dans des conditions similaires aurait peut-être lieu si à la place d'injecter un mélange Ar-O₂ on avait injecté un mélange Ar-H₂O. Il conviendrait donc de tester cette hypothèse en étudiant le seuil de passivation par injection d'un mélange Ar-H₂O.

Le montage SPYCE pourrait aussi être envisagé pour l'observation d'aérosols de silice près de la bille, afin d'évaluer l'évolution de leur taille. On pourrait imaginer des mesures par diffraction laser par exemple.

De plus, le montage SPYCE pourrait être utilisé pour l'évaluation de données thermodynamiques liées à la purification.

Le dispositif SPYCE permet ainsi d'étudier le système thermodynamique Si-O-B-H qui est l'objet de l'attention de cette thèse, de même que le transport de ces espèces. Une connaissance précise du coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide et de l'enthalpie de formation de HBO(g) est nécessaire pour optimiser le procédé. Pour cela l'étude de la perte de masse et du flux de bore pour différentes températures, serait intéressante. On pourra également analyser le rapport B/Si en temps réel par prélèvement d'échantillons de gaz de l'enceinte qu'on analyse avec l'analyseur ICP.

De la même manière, le dispositif SPYCE peut être utilisé pour l'étude du système Si-B-O. Pour mieux préciser le coefficient d'activité du bore dans le silicium on pourrait également étudier avec SPYCE le flux de bore et de silicium en soumettant une bille de silicium enrichi en bore à un flux Ar-O₂(g). On regarde ensuite l'équilibre thermodynamique de la réaction



A 1773K, on a pour la réaction 4.6, une enthalpie libre de réaction de -71.2 kJ soit $K=125$ Ceci donne pour un coefficient d'activité pour un coefficient d'activité de 3.26 selon Freis, un rapport $\frac{p_{SiO} [B]}{p_{BO}} = 38.5$. On pourra vérifier au préalable l'équilibre thermodynamique en essayant plusieurs concentrations de O₂ à l'injection à une même température. Ce rapport est suffisamment faible pour qu'on puisse observer, si équilibre thermodynamique il y a, un enrichissement de la bille en bore dans ces conditions.

Le dispositif SPYCE pourrait aussi être envisagé pour l'étude thermodynamiques d'impuretés dans le silicium autres que le bore et le phosphore qui sont actuellement l'objet d'études du dispositif SPYCE, en particulier l'étude thermodynamique de l'ensemble des systèmes Si-O-X paraît adaptée. Selon Philippe Rocabois [Roc93], l'étude thermodynamique du système Si-C-O-N qu'il a faite a des applications dans l'industrie, peut-être y a-t-il matière à préciser les données pour ce qui concerne ce système. La connaissance d'un tel système a également des applications dans l'industrie photovoltaïque où les impuretés C et O sont fréquemment rencontrées. Delannoy et al. [DHØP16] fait par exemple référence à de l'extraction d'impuretés par des gaz secs O₂ de Ca, Mg, Al, and Ti ainsi qu'à de l'extraction d'impuretés avec Cl₂. Il est également fait référence à de l'extraction de C avec SiO(g).

Si le dispositif de lévitation électromagnétique SPYCE peut être envisagé pour l'étude de données thermodynamiques, un appareil de lévitation électromagnétique permettant de résister à des débits impactants plus puissants que les 0.4 - 0.5 Nm³/h actuels pourrait peut-être permettre de mesurer des limitations cinétiques à des réactions surfaciques impliquant le silicium.

Pour ce qui concerne les matériaux autre que le silicium, le dispositif SPYCE est adapté aux matériaux suffisamment conducteurs et suffisamment peu denses pour permettre la lévitation. La thèse de Diarra [Dia16] a obtenu de bons résultats de mesures sur le nickel. D'autres métaux moins denses que le nickel pourraient par conséquent convenir.

4.4.7 Conclusion sur le dispositif de lévitation de silicium liquide SPYCE

Le montage SPYCE peut permettre d'évaluer des données thermodynamiques concernant l'extraction d'impuretés telles que le bore depuis le silicium liquide avec une incertitude de l'ordre de 15-20K sur la

mesure de températures, avec quelques inconvénients techniques. La stabilisation de température d'une bille en silicium liquide sous un jet oxydant avec le montage SPYCE est possible.

Le montage SPYCE a permis de confirmer certaines théories sur le seuil de passivation du silicium liquide ainsi qu'une observation complète de la configuration de la surface lors de l'apparition de ce seuil de passivation. Il tend notamment à montrer qu'il est probable que la formation d'aérosols de silice n'intervienne pas dans la phase gaz sous le jet lors de l'injection d'un mélange Ar-O₂ sur du silicium liquide dans certaines conditions sans doute en raison d'une cinétique de germination et croissance d'aérosols de silice trop lente. Il est possible que lors de l'injection d'un mélange Ar-H₂O, la formation d'aérosols de silice dans la phase gaz intervienne au contraire concernant le transport d'oxygène vers la surface de silicium liquide au niveau de la phase gaz sous le jet dans des conditions similaires. Ceci demande cependant des vérifications.

Un montage spécifique de SPYCE pourrait aussi être utilisé peut-être pour visualiser précisément la croissance d'aérosols de silice.

Le montage SPYCE pourrait être utilisé pour étudier la purification d'autres impuretés que le bore, par exemple pour ce qui concerne les procédés de purification de gaz secs comme O₂(g) ou Cl₂(g)

4.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons répertorié les différentes expériences dont nous utiliserons les résultats pour répondre aux questions de la thèse. Ces expériences servent à évaluer les modèles et les données de la littérature pour en vérifier la validité. Il y a deux catégories d'expériences, celles avec les gaz froids, et celles avec les plasmas. Il y a également deux catégories d'objectifs : certaines expériences mesurent les flux de silicium et de bore (questions Q2 et Q3) tandis que d'autres expériences mesurent le seuil de passivation (question Q4). Les expériences plasma aident plus spécifiquement à répondre aux questions des spécificités du plasma concernant les flux de silicium et de bore (questions Q5 et Q6).

Parmi les séries d'expériences décrites il y a une série d'expériences qui a été faite par l'auteur de cette thèse, il s'agit de la série d'expériences avec le silicium liquide en lévitation électromagnétique sous jet d'oxydant. Ceci s'est accompagné d'un travail important de modification de l'appareillage existant auparavant. Il s'agissait en effet de pouvoir mesurer la température malgré l'apparition d'aérosols de silice risquant de s'interposer entre la surface et la bille. Il s'agissait aussi de contrôler le flux d'oxydant et la température de la bille, la réaction exothermique d'oxydation du silicium liquide pouvant poser problème. Ces problèmes ont été résolus. Ceci a permis la mesure d'un seuil de passivation sous jet d'O₂ sans contamination et peut permettre de futures mesures thermodynamiques au sujet des impuretés dans le silicium liquide.

Chapitre 5

Modèles théoriques et numériques

Ce chapitre présente les différents modèles numériques permettant d'estimer les vitesses d'oxydation et de déboration dans les procédés d'injection de gaz froid et d'injection de plasma. On rappelle que les procédés gaz froids sont des procédés d'injection de gaz sur une surface de silicium liquide pour en extraire le bore. Les procédés plasma sont similaires aux procédés gaz froids sauf que les gaz sont chauffés à des températures très élevées (de l'ordre de 10 000K) et portés à l'état plasma par une torche plasma.

Nous présenterons d'abord les modèles monodimensionnels diffusifs-réactifs proposant deux structures de couche limite réactive : une structure dite homogène ou sans aérosols de silice et une structure dite hétérogène avec aérosols de silice. Dans les cas isothermes et non-isothermes, nous établirons un lien entre les vitesses d'oxydation dans les cas homogènes et hétérogènes. Ceci permettra alors des simplifications qui seront utiles aux modèles numériques CFD que nous présenterons.

Les modèles numériques CFD ("Computational Fluid Dynamics") que nous utilisons sont des modèles à deux dimensions représentant une géométrie axisymétrique, qui prennent en compte les phénomènes de diffusion, de réaction, de convection et de rayonnement. C'est à partir de ces modèles numériques et de certains résultats concernant les modèles monodimensionnels que nous donnerons des estimations de vitesse d'oxydation du silicium et d'extraction du bore. Le modèle CFD que nous utiliserons pour les procédés plasma présenteront certaines particularités par rapport aux modèles CFD pour les procédés gaz froid. Nous décrirons ces particularités dans une section appropriée.

5.1 Modèles monodimensionnels diffusifs-réactifs de l'oxydation active du silicium liquide

Cette section 5.1 décrit un modèle monodimensionnel de couche limite gazeuse d'oxydation du silicium liquide. Elle aidera à répondre à la question Q1 (partie 1.4) :

- Q1 : Quelle est la structure de la couche limite réactive et comment détermine-t-elle la vitesse d'oxydation du silicium ?

La thèse de Sortland [Sor15] a démontré par des mesures de perte de masse et de vitesse de purification que c'est la diffusion d'oxydants en direction de la surface réactive qui est limitante pour l'oxydation du silicium et du bore (voire partie 2.1). Le transport des espèces oxydantes vers la surface réactive est limité

par les phénomènes de transport dans la couche limite. C'est pourquoi des modèles diffusifs-réactifs sont nécessaires pour comprendre ces phénomènes.

Comme c'est le transport d'espèces oxydantes vers la surface réactive qui est limitant pour le procédé, nous allons définir comme couche limite réactive la couche limite diffusive dont l'épaisseur est définie par le coefficient de transfert de masse pour l'oxydant en direction de la surface réactive. Dans le cas de l'extraction de bore du silicium par :

$$\delta_{H_2O} = D_{H_2O}/k_{H_2O} \quad (5.1)$$

(Dans certains cas d'étude d'oxydation avec du silicium liquide sans purification, on peut remplacer dans cette équation H₂O par O₂).

Dans la partie 5.1.1, nous nous référerons à notre article Vadon et al. [VDC17] paru dans la revue Metallurgical and Material Transactions B. Les équations du modèle de Ratto [RRAC01] sont étendues dans cet article aux espèces H₂O(g) et H₂(g) en plus du modèle initial qui incluait les espèces Si(l),Si(s),SiO(g),SiO₂(g),SiO₂(s). A l'aide de notre modèle étendu, on peut analyser la structure de la couche limite réactive dans les conditions utilisées pour la purification (i.e. oxydation active avec présence d'hydrogène). On peut également quantifier le flux de silicium oxydé, si on se donne l'épaisseur de couche limite définie au paragraphe précédent.

Ensuite, la partie 5.1.2 va utiliser ce modèle étendu à l'hydrogène dans la perspective des simulations numériques, pour des fractions molaires d'oxygène injectées de l'ordre de quelques pour cent. On examinera alors dans quelle mesure le flux d'atomes de silicium depuis la surface dans le cas avec aérosols de silice (prédit par le modèle monodimensionnel) peut être approximé comme la moitié de ce qu'il serait sans aérosols de silice (modélisé par notre calcul CFD). Il en serait alors de même du flux d'atomes d'oxygène vers la surface qui compense exactement le flux de silicium oxydé lorsqu'il n'y a pas de flux net en surface. Ainsi on pourra plus tard déduire des simulations CFD en conditions homogènes (sans aérosols) le flux d'atomes d'oxygène en conditions hétérogènes.

Dans ce chapitre et contrairement aux modèles CFD, on suppose une dilution suffisante de façon à ce que les produits de réaction ou la consommation de réactants ne modifient pas de manière sensible les concentrations des autres composants par des phénomènes de dilution ni ne modifie les diffusivités des espèces étudiées dans le milieu. Cela correspond aux conditions expérimentales de la série d'expériences Q_X de Sortland [Sor15] mais pas aux conditions de la série des H₂O_X où la concentration d'oxydant à l'injection est très grande. (cf chapitre 4.1). On suppose également que la concentration d'oxydant en entrée n'est pas extrêmement faible, de façon à ce que l'espèce gazeuse majoritaire contenant du silicium soit SiO(g) et pas Si(g).

5.1.1 Modèle de Ratto de l'oxydation active du silicium liquide étendu au cas avec la présence d'hydrogène

Le modèle de Ratto [RRAC01] est un modèle monodimensionnel, diffusif, réactif avec une phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique. Notre modèle étendu conserve ces hypothèses mais ajoute les espèces hydrogénées H₂ et H₂O. Le détail du modèle est présenté dans l'article Vadon et al. [VDC17] dont on trouvera une copie en annexe. Le modèle étendu, comme le modèle d'origine, suppose que le flux

net d'atomes d'oxygène vers la surface réactive de silicium liquide est nul. Cette hypothèse sera remise en question dans le chapitre consacré à la modélisation de la passivation, mais elle est conservée pour le présent chapitre.

Les solutions numériques du modèle étendu montrent qu'à 1773K, une sous-couche limite hétérogène avec aérosols de silice apparaît lorsque la pression partielle effective d'oxygène au dessus de la couche dépasse quelques dixièmes de pascal (sans hydrogène) ou quelques dizaines de pascal (pour une pression partielle d'hydrogène de $10^5 Pa$). Aux conditions de purification (en gaz froid ou plasma), la quantité d'oxygène dépasse largement ce seuil donc on doit voir apparaître une sous-couche d'aérosols de silice.

Notre modèle étendu prévoit donc une situation similaire à la figure 2.6 illustrant le modèle de Ratto en présence d'aérosols de silice : à partir de la surface du silicium, on trouve une sous-couche limite homogène inférieure sans aérosols de silice, puis une sous-couche hétérogène intermédiaire avec aérosols de silice, dont la surface est en équilibre avec les gaz, et une sous-couche homogène supérieure sans aérosols de silice.

Cas isotherme

A partir des résultats de ce modèle étendu dans le cas isotherme, on peut exprimer le flux de silicium à partir des pressions effectives exprimées en pascal. On utilise la relation linéaire $p_{O_2}^{eff} - p_{Si}^{eff} = Az + B$ discutée et quantifiée dans Vadon et al. [VDC17]. On la dérive par rapport à z à la surface pour avoir les flux, et on utilise le fait que le flux net d'atome d'oxygène est nul à l'interface. Dans ces relations, les pressions effectives sont définies par $p_{O_2}^{eff} = \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}P_{H_2O} + \frac{1}{2}\Psi_{SiO}P_{SiO}$ lorsqu'on injecte un mélange Ar-H₂O et par $p_{O_2}^{eff} = p_{O_2} + \frac{1}{2}\psi_{SiO}P_{SiO}$ dans le cas où on injecte un mélange Ar-O₂ et $p_{Si}^{eff} = \psi_{Si}p_{Si} + \psi_{SiO}P_{SiO}$ où les ψ_i sont les rapports (tous voisins de 1) entre la diffusivité de l'espèce i et celle du dioxygène O₂.

$$J_{Si} = \frac{D_{O_2}}{RT} \left(\frac{(P_{O_2}^{eff})_{ext} - (P_{O_2}^{eff})_{surf} + (P_{Si}^{eff})_{surf}}{\delta} \right) \quad (mol/(m^2s)) \quad (5.2)$$

On néglige les flux de Si(g), ce qui permet de simplifier la formule 5.2. On justifiera plus loin cette hypothèse, mais à l'équilibre thermodynamique $P_{Si(g)} \ll P_{H_2O(g)}^{ext}$ et $P_{Si(g)} \ll P_{O_2(g)}^{ext}$ pour les cas où les oxydants H₂O(g) ou O₂(g) ne sont pas injectés en quantité infinitésimale. En effet, P_{Si}^{sat} reste inférieure à 10 Pa pour les températures de surface (1400-1700°C).

Dans le cas où l'oxydant injecté est H₂O(g), le flux molaire surfacique de silicium s'écrit :

$$\begin{aligned} J_{Si} &= \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{\Psi_{H_2O}P_{H_2O}^0 + \Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf} - \Psi_{H_2O}P_{H_2O}^{surf}}{2\delta} \quad (mol/(m^2s)) \\ &\approx \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{\Psi_{H_2O}P_{H_2O}^0 + \Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf}}{2\delta} \quad (mol/(m^2s)) \end{aligned} \quad (5.3)$$

En effet à l'équilibre thermodynamique $P_{H_2O} \ll P_{SiO}$ en présence de silicium liquide

Dans le cas où l'oxydant injecté est O₂(g), le flux molaire surfacique de silicium s'écrit :

$$\begin{aligned} J_{Si} &= \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{2P_{O_2}^0 + \Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf} - 2\Psi_{O_2}P_{O_2}^{surf}}{2\delta} \quad (mol/(m^2s)) \\ &\approx \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{2P_{O_2}^0 + \Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf}}{2\delta} \quad (mol/(m^2s)) \end{aligned} \quad (5.4)$$

De même à l'équilibre thermodynamique $P_{O_2} \ll P_{SiO}$ en présence de silicium liquide

Cas Non isotherme

En annexe 9.6.2, nous donnons l'expression du flux de silicium en présence d'aérosol dans le cas non isotherme pour le cas où l'oxydant injecté est $H_2O(g)$: (le cas où l'injectant est $O_2(g)$ peut être déduit aisément) :

$$J_{Si} = \frac{\frac{1}{2}\Psi_{H_2O}P_{H_2O}^0 + \frac{1}{2}\Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf} - \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y_{surf}}{R \int_0^\delta \frac{T(z')}{D_{O_2}(z')} dz'} \approx \frac{\frac{1}{2}\Psi_{H_2O}P_{H_2O}^0 + \frac{1}{2}\Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf}}{R \int_0^\delta \frac{T(z')}{D_{O_2}(z')} dz'} \quad (5.5)$$

On montre plus loin avec les simplifications de l'équation 5.51 appliquées à l'équation sur la diffusivité 5.24 que les variations de rapport des diffusivité $\Psi_X = D_X/D_{O_2}$ avec la température sont négligeables. Nous montrons aussi dans une application numérique à la partie 7.2.1 que les variations de $T(z)/D(O_2)(z)$ pourraient induire une différence pour le modèle isotherme quant à l'estimation des flux de l'ordre de 45 % par rapport au modèle non isotherme plus complexe. Cependant, on retrouve l'intégrale de $T(z)/D(O_2)(z)$ au dénominateur dans les expressions de J_{Si} avec et sans aérosols de silice donc cela n'impactera pas le rapport des expressions de J_{Si} avec et sans aérosol de silice.

5.1.2 Flux en conditions homogènes et flux en conditions hétérogènes - Cas isotherme

Dans cette partie, dans le cas isotherme, nous allons comparer les flux de silicium pour une couche homogène et une couche hétérogène.

Calculs de flux de silicium - Cas homogène

On écrit de nouveau la conservation des atomes d'oxygène avec flux net nul à l'interface.

$$p_{O_2}^{eff} = p_{O_2}^{eff,ext} \quad (5.6)$$

et la conservation des atomes de silicium toujours dans le cas homogène

$$p_{Si}^{eff} = A(z - \delta) \quad (5.7)$$

En surface, à $z=0$:

$$\begin{aligned} P_{Si}^{sat} &\ll P_{SiO}^{surf} & (1) \\ P_{SiO_2}^{surf} &\ll P_{SiO}^{surf} & (2) \\ P_{Si}^{eff} &\approx \Psi_{SiO}P_{SiO} & (3) \\ P_{H_2O}^{surf} &\ll P_{SiO}^{surf} & (4) \\ P_{O_2}^{surf} &\ll P_{SiO}^{surf} & (5) \\ P_{O_2}^{eff} &\approx \frac{1}{2}\Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf} & (6) \\ -A\delta &\approx 2P_{O_2}^{eff,ext} & (7) \end{aligned} \quad (5.8)$$

Justifications de 5.8 :

- (1) P_{Si}^{sat} de 5E-2Pa (1683K) 0.2Pa (1773K) à 38Pa (2200K) (source JANAF) Comme $P_{O_2}^{eff} = P_{O_2}^{eff,ext}$ est suffisamment élevé de l'ordre d'au moins 500 ou 1000Pa, et comme la constante d'équilibre de la réaction $Si(l) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO + H_2$ est de 10^7 à 10^8 (Pa) selon JANAF dans ce domaine de température, on peut faire l'assertion (1)
- (2) La constante d'équilibre de la réaction $Si(l) + SiO_2(g) \rightleftharpoons 2SiO(g)$ varie entre $2 \cdot 10^5$ et $5 \cdot 10^5$ (bar) entre 1683K et 2283K d'où l'assertion (2)
- (3) Conséquence de (1) et (2) puisque Ψ_{SiO} reste de l'ordre de l'unité

- (4) La constante d'équilibre de la réaction $Si(l) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO(g) + H_2(g)$ varie entre 5.10^7 et 3.10^8 (Pa) entre 1683K et 2283K Sachant que la pression partielle de $H_2(g)$ est au plus de 10^5 Pa, on peut ainsi justifier (4) par un rapport $P_{SiO}^{surf}/P_{H_2O}^{surf} > 1000$
 - (5) considérations similaires comme pour (4)
 - (6) conséquence de (4),(5) et (2)
 - (7) on applique 5.7 à $z=0$, on en déduit $-A\delta = P_{Si}^{eff}$, ensuite on applique (3) puis on applique (6) puis 5.6
- ce qui donne pour le cas où l'oxydant injecté est $O_2(g)$:

$$J_{Si} = -D_{O_2} \frac{P^\Phi}{RT} \frac{\partial P_{Si}^{eff}}{\partial z} \approx \frac{2D_{O_2}}{RT} \frac{P_{O_2}^{ext}}{\delta} \quad (5.9)$$

et pour le cas où l'oxydant injecté est $H_2O(g)$:

$$J_{Si} \approx \frac{D_{H_2O}}{RT} \frac{P_{H_2O}^{ext}}{\delta} \quad (5.10)$$

Comparaison cas homogène- cas hétérogène

Ainsi en reprenant les expressions précédentes des flux de silicium, on voit que le rapport des flux de silicium entre les cas hétérogènes et les cas homogènes est respectivement de $\frac{P_{H_2O}^{ext} + P_{SiO}^{surf}}{2P_{H_2O}^{ext}}$ dans le cas où l'oxydant est $H_2O(g)$ et de $\frac{P_{O_2}^{ext} + \frac{1}{2}P_{SiO}^{surf}}{2P_{O_2}^{ext}}$ dans le cas où l'oxydant injecté est $O_2(g)$.

Faisons une application numérique à l'aide du modèle monodimensionnel simplifié en annexe 9.6) à $T=1773K$, $P_{H_2O} = 0.032bar$, $P_{H_2} = 1.12bar$: $P_{SiO}^{surf} = 0.0025bar$. On trouve donc un rapport entre flux de silicium cas hétérogène et flux de silicium cas homogène de 0.54, assez proche de 1/2. La raison pour laquelle la concentration de $SiO(g)$ en surface est faible devant la concentration d'oxydant à l'injection est la formation d'aérosols qui entraîne des concentrations basses de $SiO(g)$ et $H_2O(g)$ à l'équilibre thermodynamique avec la silice. Notons qu'en annexe nous donnons une expression de la pression partielle de SiO en surface à l'équation 9.57 avec le modèle monodimensionnel simplifié. On trouve notamment que pour le cas où $H_2O(g)$ est injecté :

$$p_{SiO}^{surf} \propto \left(\frac{p_{H_2}^{eff,0}}{K_2} \right)^{1/2} \quad (5.11)$$

où K_2 est la constante d'équilibre de la réaction $SiO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO_2(s/l) + H_2(g)$. K_2 varie entre 0.5 et 13 entre 1683K et 2273K, si l'unité exprimée est le pascal. L'approximation suivant laquelle $oP_{SiO}^{surf} \ll P_{SiO}^{ext}$ sera alors d'autant meilleure en isotherme que la température est basse et que la pression partielle de $H_2O(g)$ à l'injection est haute. Cette approximation semble déjà satisfaisante à 1773K.

Une telle approximation permet de simplifier l'équation 5.2 :

$$J_{Si} \approx \frac{D_{H_2O}}{RT} \frac{1}{2} \frac{\Psi_{H_2O} P_{H_2O}^0}{\delta} \approx \frac{1}{2} J_{Si}^{cas\ homogene} \quad (5.12)$$

Ainsi avec une telle approximation, la formation d'aérosols de silice diviserait par deux le flux de silicium deux par rapport à ce que le flux de silicium serait s'il n'y avait pas d'aérosols de silice. Dans la perspective d'une application ultérieure de ce résultat à des modèles numériques CFD, examinons ce qu'il en serait dans le cas d'une couche limite gazeuse non isotherme.

5.1.3 Flux en conditions homogènes et flux en conditions hétérogènes - Cas non-isotherme

Dans le cas d'injection de gaz froid, donc avec un gradient thermique négatif en surface, la formation d'aérosols de silice est encore plus favorisée que dans le cas isotherme car les températures sont plus basses. La baisse de température va modifier les constantes d'équilibre de la formation d'aérosols de silice en diminuant les pressions partielles de SiO(g) et de H₂O(g) en surface. On pourra reprendre la formule 9.57 pour P_{SiO}^{surf} mais avec la valeur de K_2 correspondant à la température de la jonction entre la sous-couche homogène inférieure et de la sous-couche hétérogène, ce qui réduit la valeur de P_{SiO}^{surf} .

Nous avons réécrit en annexe 9.6 les valeurs de J_{Si} dans les cas homogène et hétérogène et trouvons un rapport entre ces deux flux identiques à celui du cas homogène.

Ceci va alors encore plus dans le sens de l'approximation d'un rapport de 1 à 2 entre flux de silicium avec et sans aérosols de silice suivant la relation 5.2 qui reste valide dans le cas non isotherme. En effet, on a alors une pression partielle de SiO(g) et une pression partielle en surface de H₂O(g) qui reste très inférieure à la pression de H₂O(g) en entrée.

5.1.4 Cas avec forte concentration d'oxydants

Les cas avec forte concentration correspondent au cas des expériences H₂O_X de Sortland [Sor15]. Il y a d'une part la réaction de formation de SiO₂(s/l) qui consomme une mole de gaz par mole de Si : $SiO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO_2(s/l) + H_2(g)$ et la réaction de formation de SiO(g) qui produit une mole de gaz par mole de Si : $Si(l) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO(g) + H_2(g)$. Si ces réactions se produisent en grande partie sur une couche limite fine où les gaz vont vite diffuser, en particulier H₂(g) qui est un gaz à grande diffusivité, il se pourrait que les phénomènes de dilution et de concentration jouent un rôle négligeable.

5.2 Modèles numériques pour les cas gaz froids

Dans la section précédente, nous avons utilisé des modèles monodimensionnels isothermes pour déterminer la structure de la couche limite réactive et certaines relations concernant les flux d'atomes d'oxygène et de silicium. Nous avons montré que la formation d'aérosols de silice divise par deux le flux d'atomes d'oxygène parvenant à la surface par rapport à ce que ce flux serait en l'absence d'aérosols de silice dans la couche limite en phase gaz.

La modélisation numérique CFD va permettre d'obtenir une estimation précise des flux de bore et de silicium qui seront ensuite comparés aux observations expérimentales. La visualisation de différentes données telles que les températures ou les flux suivant le point de la surface réactive permettront de mieux caractériser le procédé. Ceci permettra ensuite d'établir des analyses paramétriques de différents paramètres géométriques, de pression, de concentration, de débit etc...

La modélisation numérique dite "gaz froid" s'effectue sous Ansys fluent. Contrairement au modèle de Pelletier [Pel06], elle n'inclut pas les modules caractéristiques du plasma relatifs au rayonnement et au calcul de propriétés de transport pour des mélanges ions-électrons-neutres. Les espèces que nous utiliserons sont atomiques (Ar) ou moléculaires, à l'exclusion des radicaux, ions et électrons. Ces espèces sont de plus toutes à l'équilibre thermodynamique localement, ce qui a l'avantage d'une plus grande

rapidité de calcul et de nécessiter moins de données, parfois difficiles à obtenir. Ceci est approprié pour inclure les espèces comportant des atomes de silicium ou de bore dans les phases gazeuses. Ce modèle à l'équilibre est naturel pour les expérience gaz froid où les radicaux et espèces ionisées sont absents. Il permet aussi d'obtenir des résultats pour les expériences plasma en l'utilisant près de la surface du silicium de manière combinée avec le modèle plasma (qui lui fournit des données d'entrée).

Tous les méthodes de modélisation des cas de purification gaz froid présentées ici sont nouvelles et ont été élaborées lors de cette thèse à l'aide du logiciel Ansys Fluent ©.

Les équations utilisées pour la modélisation CFD supposent des conditions stationnaires, de fluide incompressible¹, en axisymétrique :

Equation de conservation de la masse :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (5.13)$$

Equation de conservation du moment : (\vec{F} les forces extérieures, dans notre cas la gravité, I est la matrice unité) :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}^T) = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\mu (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right] + \vec{F} \quad (5.14)$$

Equation de transport des espèces :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i \quad (5.15)$$

avec R_i le taux net de production des espèces i par réaction chimique, Y_i la fraction massique de l'espèce i . J_i le flux diffusif (en $kg.m^{-2}.s^{-1}$).

Nous présentons dans un premier temps le modèle CFD en conditions homogènes. Nous montrerons ensuite que la formation d'aérosols de silice peut être prise en compte par une opération simple effectuée sur les résultats de la modélisation CFD sans aérosols de silice. On obtient alors une correspondance satisfaisante entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux. Nous présenterons également quelques essais de modèles incluant directement la formation d'aérosols de silice dans la CFD.

5.2.1 Définition du facteur η

η caractérise l'influence relative du transport de HBO(g) par rapport à celui SiO(g) isolée de la concentration de ces mêmes espèces en surface. Si HBO(g) et SiO(g) avaient la même diffusivité et le même gradient relatif de concentration(ie gradient de concentration divisé par la concentration en surface), alors on aurait $\eta = 1$. Des hypothèses sur le facteur η contribueront à définir les modèles.

On définit le facteur η pour les flux molaires depuis la surface :

$$\begin{aligned} \eta &= \left(\frac{J_B}{J_{Si}} \right) / \left(R_{[Si(l)]}^{[B(l)]} \right) \\ &\approx \left(\frac{J_B}{J_{Si}} \right) / \left(\frac{P_{HBO}}{P_{SiO}} \right) \end{aligned} \quad (5.16)$$

où [B(l)] et [Si(l)] désignent les concentrations dans la phase liquide.

1. Mach number très bas

Dans le cas de pressions partielles de H₂ et d'un facteur η uniforme sur toute la surface, on écrit l'évolution de la quantité de bore dissout en fonction de l'évolution de la quantité de silicium liquide :

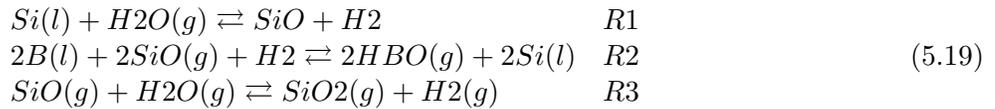
$$\frac{dn_B}{dt} = \eta R \frac{dn_{Si}}{n_{Si}} \quad (5.17)$$

ce qui donne :

$$\frac{n_B(t)}{n_B(0)} = \left(\frac{n_{Si}(t)}{n_{Si}(0)} \right)^{\eta R} \quad (5.18)$$

5.2.2 Réactions incluses dans le modèle

Les réactions R1 et R2 sont des réactions surfaciques tandis que la réaction R3 est une réaction volumique. La réaction R1 est la réaction d'oxydation du silicium liquide. La réaction R2 est la réaction servant à représenter l'équilibre thermodynamique pour les espèces principales impliquées dans la réaction de purification. La réaction R3 représente l'oxydation de SiO(g) en SiO₂(g). En pratique cette réaction jouera un rôle négligeable du fait des concentrations infinitésimales de SiO₂(g). Cependant, elle a été conservée car il a été jugé que les concentrations de SiO₂(g) pourraient peut-être contribuer plus tard à modéliser la formation d'aérosols de silice.



5.2.3 Résumé des choix du modèle CFD

Les choix présentés à la table 5.1 sont des choix parmi des options du logiciel Ansys Fluent. Ils vont être décrits et justifiés plus loin. Les descriptions des modèles ont toutes été prises de la documentation théorique d'Ansys Fluent [Flu12].

2 Dimensions	axisymétrique
Modèle Radiatif	Surface to Surface
Modèle d'écoulement	Modèle laminaire
Modèle de diffusion	"Full Multicomponent diffusion" Loi de Maxwell-Stefan
Modèle pour les réactions volumiques	"Relaxation to chemical Equilibrium" Relaxation à l'équilibre
Modèle d'Interactions Turbulences-Réactions	"Laminar Finite Rate"
Accélération de la chimie	ISAT

TABLE 5.1 – Résumé des choix du modèle CFD

5.2.4 Choix du modèle radiatif

Le modèle "surface-to-surface" suppose l'absence d'interaction entre le rayonnement et le milieu gazeux (donc pas d'absorption, ni émission, ni diffraction). C'est une hypothèse appropriée pour les gaz. Nous verrons plus tard en quoi cette hypothèse est acceptable malgré la présence des aérosols de silice.

Les échanges d'énergie entre les surfaces dépendent de la distance de séparation, de l'aire et de l'orientation. Les solides ont des surfaces de type corps gris, c'est à dire des corps dont l'émissivité, le coefficient d'absorption et de réflexion ne dépend que de la température et pas de la longueur d'onde. Lorsque le taux de réflexion est de zéro, on retrouve l'approximation corps noir. La valeur par défaut du coefficient de réflexion dans fluent est de zéro.

Le rayonnement est susceptible d'intervenir de manière significative surtout pour ce qui concerne les transferts vers la lance. Réchauffée par le rayonnement en provenance du silicium liquide et du creuset en graphite et les transferts conducto-convectifs, la lance en alumine fait monter la température des gaz à l'injection, ce qui modifie leur vitesse et leurs propriétés de transport, notamment la viscosité. Cela modifie le transport de la vapeur d'eau vers la surface réactive.

Nous avons étudié plus particulièrement l'impact du rayonnement sur l'expérience Q_16a. Le silicium liquide à 1773K supposé corps gris a une longueur d'onde pour laquelle l'intensité du rayonnement est maximal suivant la loi de Wien de $(0.0029/1773) = 1.64\mu m$, dans l'infrarouge. Selon Whitson et al. [WJ75], il semble que la réflectance soit de l'ordre de 0.9 dans cette gamme spectrale (autour de $1.64\mu m$) pour de l'alumine (Al_2O_3 amorphe) à 300K (figure 5.1). Cependant, nous n'avons pas trouvé d'étude pour de l'alumine amorphe à des températures beaucoup plus élevées à ces longueurs d'onde. De plus, la forme irrégulière du graphe de la réflectivité sur la longueur d'onde laisse à penser qu'une grande partie de l'énergie de rayonnement émise à des longueurs d'onde autres que la longueur d'onde maximale sera absorbée (voir figure.5.1). Ainsi, il est probable qu'une partie importante du rayonnement soit réfléchi par la lance en alumine, mais il est difficile de l'évaluer.

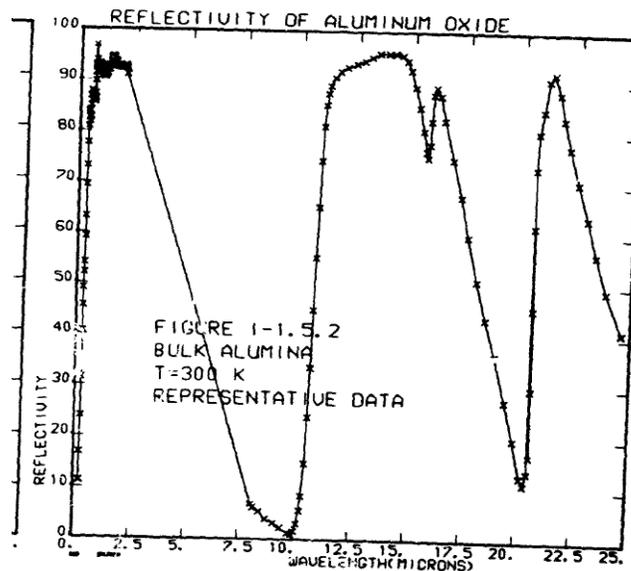


FIGURE 5.1 – Réflectivité de l'alumine amorphe à 300K (source : Whitson, Jr, Milo E. [WJ75])

Pour mesurer l'influence du rayonnement, nous avons relancé un modèle (expérience Q_16a) sans rayonnement et un modèle où la lance est en corps noir. Le tableau 5.2 montre ainsi que l'absorption du rayonnement par la lance tend à améliorer l'efficacité du procédé, mais modérément. Pour des raisons

	Sans rayonnement	Rayonnement corps noir
Température de mélange en sortie de lance (K)	718	1117
Vitesse moyenne (m/s)	61	95
Flux de Si (kg/s)	2.94E-6	3.01E-6
k_t (m/s)	6.38E-5	6.45E-5

TABLE 5.2 – Influence du rayonnement sur la température de mélange en sortie de lance, sur les flux de Si, expérience Q_16a

	Sans rayonnement	Rayonnement corps noir
Flux de Si (kg/s)	1.15E-6	1.17E-6
k_t (m/s)	2.44E-5	2.46E-5

TABLE 5.3 – Influence du rayonnement sur la température de mélange en sortie de lance, sur les flux de Si, expérience Q_6

d’ergonomie du logiciel, et au vu des incertitudes, les propriétés optiques par défaut ont été utilisées pour la lance, il s’agit de propriétés de corps noirs avec une réflectance nulle.

Pour l’expérience Q_6, dont le débit d’injection est de 6/16 de celui de Q_16 toutes choses égales par ailleurs, (sauf la concentration initiale de bore dans le silicium) on a des résultats similaires :

5.2.5 Choix du modèle d’écoulement

Nous avons choisi le modèle d’écoulement laminaire afin de raccourcir le temps de calcul. Ne disposant pas de données ni de temps suffisant pour les représenter, nous négligeons les éventuels frottements entre le silicium liquide et le jet pour simplifier. La surface est représentée comme statique dans le modèle CFD.

Nous choisissons le cas Q_16a qui est le cas avec la vitesse d’injection la plus grande. le Reynolds très bas en sortie de lance est un élément nécessaire mais non suffisant pour pouvoir appliquer le modèle laminaire. Le Reynolds Re_d calculé en sortie de lance en moyennant $\rho v d / \mu$ sur la surface donne une valeur relativement faible de 412 (d=4mm). L’échauffement de la lance en alumine conduit en effet à une température moyennée sur la surface de 1235 K ce qui augmente considérablement la viscosité dynamique μ (variant comme $T^{1/2}$) tandis que le produit $\rho v d$ ne dépend pas de la température.

Nous avons fait une simulation de ce cas Q_16a en utilisant le modèle $k - \Omega - SST$ qui sera décrit plus loin et nous trouvons un ratio de viscosité turbulente (μ_t / μ) en dessous de 0.05 dans tout le réacteur. (voir figure 5.2). Ce ratio de viscosité particulièrement bas incite à utiliser le modèle laminaire. En effet, cela montre que la viscosité turbulente induit un transfert de moment négligeable par rapport au transfert de moment diffusif induit par la viscosité moléculaire en utilisant l’analogie de Boussinesq. Remarquons également que pour le modèle de transfert de masse en zone de jet pariétal utilisé par Scholtz et al [ST63], l’hypothèse laminaire utilisée pour le modèle a été vérifiée expérimentalement jusqu’à des Reynolds en sortie de lance d’une valeur de 3000 (alors que la valeur usuelle de transition laminaire turbulent est pour un Reynolds de 2000-2300), soit des valeurs de Reynolds bien au dessus de celles qui nous concernent.

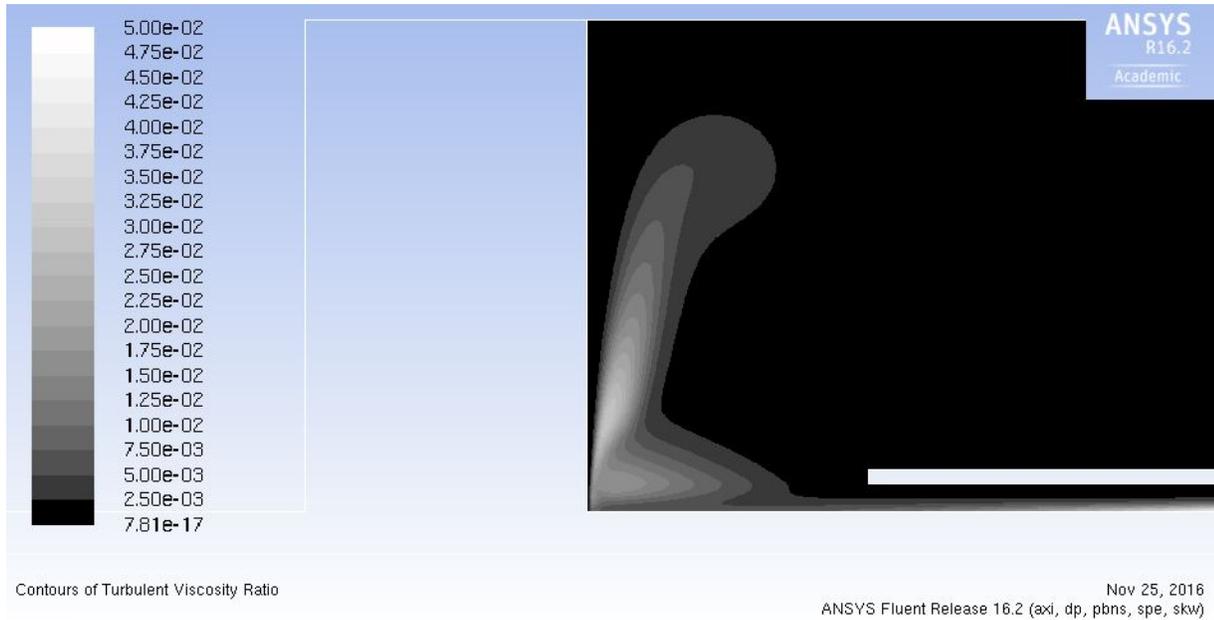


FIGURE 5.2 – Carte des ratios de viscosité turbulente : Cas Q_16a

Il se trouve également que la simulation du cas Q_16a avec les paramètres par défaut pour le modèle de turbulences $k - \Omega - SST$ donne des résultats de flux identiques au cas laminaire. Par conséquent, on va garder le modèle laminaire pour l'ensemble des simulations des séries Q qui ont toutes une vitesse inférieure au cas Q_16a à l'injection tout en conservant une composition identique.

5.2.6 Paramètres de Lennard-Jones servant au calcul des paramètres de transport

Ici on traite des paramètres de Lennard-Jones servant au calcul des paramètres de transport.

On a repris dans le tableau 5.4 les paramètres de Lennard-Jones σ et ϵ/k pour des espèces gazeuses tels que décrits dans Svehla et al [Sve62] qui servent dans les simulations numériques à calculer la diffusivité massique, la viscosité, la conductivité thermique. (Pour le calcul des formules de paramètres de transport à partir des paramètres de Lennard-Jones dans les simulations numériques, voir partie 5.2.7) . Parmi les espèces représentées, nous avons calculé nous-mêmes les données concernant HBO(g) en utilisant des formules empiriques données par Svehla.

Formule (12) (suivant la numérotation de Svehla) pour calculer σ de HBO(g) avec les données sur B2,H2,O2 :

$$\sigma_{triatomic} = \frac{5}{12} (\sigma_{A,diatomic} + \sigma_{B,diatomic} + \sigma_{C,diatomic}) - 0.55 \quad (5.20)$$

Formule (15) et (16) (suivant la numérotation de Svehla) pour calculer ϵ/k de HBO(g) avec les données sur H et BO :

$$\begin{aligned} (\epsilon/k)_{monoatomic} &= (\epsilon/k)_{diatomic} \\ (\epsilon/k)_{AB} &= \sqrt{(\epsilon/k)_{AA}(\epsilon/k)_{BB}} \end{aligned} \quad (5.21)$$

TABLE 5.4 – Paramètres de Lennard-Jones pour les différentes espèces étudiées. Source et explications plus en détails dans Svehla et al. [Sve62]

Espèce	σ ($10^{-10}m$)	Méthode	ϵ/k (K)	Méthode
Ar	3.542	Déterminé par la méthode des moindres carrés à partir de données sur la viscosité (1)	93.3	Déterminé par la méthode des moindres carrés à partir de données sur la viscosité (1)
SiO2	3.706	Formule empirique (12) à partir des données sur SiO et O2	2954	Température du point d'ébullition (8)
SiO	3.374	Formule empirique à partir des données sur O et Si (16)	569	Formule empirique à partir des données sur O et Si (16)
B	2.265	Correlation de Brandt(18)	3331	Température du point d'ébullition (8)
BO	2.944	Formule empirique à partir des données sur O et B (16)	596	Formule empirique à partir des données sur O et B (16)
HBO	3.081	Formule empirique (12) à partir des données sur H2,B2 et O2	148.5	Formule empirique avec (15) et (16) from à partir de données sur H et BO
B2	2.420	Formule empirique à partir des données sur B (14)	3331	Formule empirique à partir des données sur B (15)
O	3.050	Formule empirique à partir des données sur O2 (13)	106.7	Formule empirique à partir des données sur O2 (15)
O2	3.467	Déterminé par la méthode des moindres carrés à partir de données sur la viscosité (1)	106.7	Déterminé par la méthode des moindres carrés à partir de données sur la viscosité (1)
H	2.708	Déterminé graphiquement à partir de données expérimentales de viscosité (2)	37.0	A partir de formules de mécanique quantique (23)
H2	2.827	Déterminé par la méthode des moindres carrés à partir de données sur la viscosité (1)	59.7	Déterminé par la méthode des moindres carrés à partir de données sur la viscosité (1)

5.2.7 Calcul des paramètres de transport

Les paramètres de transport que sont la diffusivité, la conductivité thermique et la viscosité sont calculés par Ansys à l'aide du modèle cinétique ("kinetic model") à partir des paramètres de Lennard-Jones listés au tableau 5.4.

Équation pour la viscosité en kg/m-s :

$$\begin{aligned} \mu &= 2.67 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{M_w T}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \\ T^* &= \frac{T}{\epsilon/k_B} \\ \Omega_\mu(T^*) &= \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.77320T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Notons que la valeur $\Omega_\mu(T^*)$ n'est pas donnée dans le guide d'utilisateur d'Ansys. Nous donnons seulement la valeur dont elle est probablement calculée en se référant à Bird et al ([BSL07],p866).

Équation pour la conductivité thermique :

$$k = \frac{15}{4} \frac{R}{M_w} \mu \left(\frac{4}{15} \frac{C_p M_w}{R} + \frac{1}{3} \right) \quad (5.23)$$

Avec M_w masse molaire moyenne du mélange.

Équation pour la diffusivité massique binaire de l'espèce i dans l'espèce j :

$$\begin{aligned}
 D_{ij} &= 0.00188 \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_{w,i}} + \frac{1}{M_{w,j}} \right) \right]^{1/2}}{P_{abs} \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \\
 T_D^* &= \frac{T}{(\epsilon/k_B)_{ij}} \\
 (\epsilon/k_B)_{ij} &= \sqrt{(\epsilon/k_B)_i (\epsilon/k_B)_j} \\
 \sigma_{ij} &= \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \\
 \Omega_{D_{ij}} &= \frac{1.06036}{T^{*0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T^*)} \\
 &+ \frac{1.03587}{\exp(1.52996T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T^*)}
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

P_{abs} est la pression absolue

Ω_D est l'intégrale de collision de diffusion massique. Son mode de calcul n'est pas précisé dans la notice de Ansys. Nous supposons qu'elle est calculée suivant la formule de Bird ([BSL07],p866). Ces équations sont d'après le guide Ansys [Flu12] modifiées à partir de la formule de Chapman-Enskog [McG91].

5.2.8 Choix du modèle de diffusion

On a choisi le modèle le plus précis "Full multicomponent diffusion" qui décrit une diffusion suivant la loi de Maxwell-Stefan. C'est le modèle le plus précis qui est particulièrement approprié s'il se trouve des zones fortement concentrées en réactant ou en produit de réaction. La loi de Fick en est une approximation pour le cas dilué (faibles titres sauf pour l'espèce majoritaire). Les détails en sont donnés en annexe 9.2.

5.2.9 Calcul de la capacité calorifique C_p

La capacité calorifique C_p est calculée sous forme de polynôme dont nous avons calculé et rentré les coefficients.

5.2.10 Choix du modèle d'interactions turbulences-réactions

Le modèle Laminar Finite Rate suppose que dans le calcul des vitesses de réaction, l'impact des phénomènes de turbulence dans le transport d'espèces n'est pas limitant par rapport aux cinétique chimiques définies par la loi d'Arrhénius.

Cela donne l'expression suivante de vitesse de réaction pour une réaction réversible :

$$\begin{aligned}
 R_i &= M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_r} \widehat{R}_{i,r} \\
 \sum_{i=1}^N \nu'_{i,r} S p_i &\rightleftharpoons \sum_{i=1}^N \nu''_{i,r} S p_i \\
 \widehat{R}_{i,r} &= \Gamma \left(\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r} \right) \left(k_{b,r} \prod_{j=1}^N C_{j,r}^{\nu'_{j,r}} - k_{f,r} \prod_{j=1}^N C_{j,r}^{\nu''_{j,r}} \right)
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

Avec les notations suivantes :

N	nombre d'espèces chimiques dans le système	
$\widehat{R}_{i,r}$	taux molaire d'Arrhénius de création/destruction de l'espèce i pour la réaction r	$mol/m^3/s$
$R_{i,r}$	taux molaire d'Arrhénius global de création/destruction de l'espèce i	$mol/m^3/s$
$\nu'_{i,r}$	coefficient stoechiométrique pour le réactant i et la réaction r	1
$\nu''_{i,r}$	coefficient stoechiométrique pour le produit i et la réaction r	1
Sp_i	Symbole de l'espèce i	
$k_{f,r}$	coefficient de vitesse de réaction dans le sens \rightarrow	
$k_{b,r}$	coefficient de vitesse de réaction dans le sens \leftarrow	
$C_{j,r}$	concentration molaire de l'espèce	mol/m^3
$\eta'_{j,r}$	exposant de la cinétique de réaction pour le réactant j et la réaction r	1
$\eta''_{j,r}$	exposant de la cinétique de réaction pour le produit j et la réaction r	1

5.2.11 Choix du modèle pour les réactions volumiques

Le modèle "relaxation-to-equilibrium" modifie le modèle d'interaction turbulences-réaction préalablement choisi, en l'occurrence le modèle Laminar Finite Rate dans notre cas. Avoir choisi préalablement l'option "Laminar Finite Rate" signifie que les phénomènes de turbulence ne sont pas limitants par rapport à la cinétique chimique définie par la loi d'Arrhénius. Maintenant à la place, la vitesse de réaction i pour une réaction volumique sera définie différemment :

$$\begin{aligned}
 R_i &= \rho \frac{Y_i^{eq} - Y_i}{\tau_{char}} \\
 \tau_{char} &= \tau_{flow} + \tau_{chem} \\
 \tau_{chem} &= c_{chem} \min_f \left(\frac{Y_f}{dY_f/dt} \right)
 \end{aligned} \tag{5.26}$$

avec :

ρ	densité	kg/m^3
Y_i	fraction massique	
eq	dénote la valeur calculée à l'équilibre chimique	
τ_{char}	temps caractéristique	s
c_{chem}	constante du modèle choisie à 1 par défaut	

L'équation 5.26 signifie que la fraction massique de l'espèce i va atteindre sa concentration de l'équilibre thermodynamique au bout du temps τ_{char} qui désormais définira la vitesse de réaction à la place des constantes de vitesse de réaction.

L'indice f dans Y_f désigne une espèce caractérisée comme carburant. Dans notre cas, nous avons choisi l'espèce H₂O comme carburant uniquement.

Nous avons choisi le modèle de relaxation à l'équilibre car nous avons supposé que l'ensemble des espèces chimiques étaient à l'équilibre thermodynamique. Dans ce contexte, le modèle de relaxation à l'équilibre a l'avantage de contrôler mieux et simplement la convergence avec l'équilibre, avec un temps caractéristique de venue à l'équilibre qui est le même pour tous les espèces.

Le taux de changement dY/dt initial est calculé à partir de la cinétique des réactions chimiques fournies (source : service d'assistance d'Ansys). Ces cinétiques chimiques sont décrites par la loi d'Arrhénius (équation 5.34) et bien que s'appliquant à des réactions volumiques, sont calculées de manière similaires à celle des réactions surfaciques décrites à la partie 5.2.14 qui elles s'appliquent à toutes les itérations et pas aux premières itérations.

Dans la majorité des simulations CFD que nous avons faites (modèle 5.2.16.1 principalement utilisé, mais aussi 5.2.16.2), la seule réaction volumique incluse est $SiO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO_2(g) + H_2(g)$. Pour le modèle de la partie 5.2.16.3, c'est une autre réaction volumique avec une espèce fictive en produit de réaction que nous avons incluse à la place $SiO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO_2H_2(g)$. Pour le modèle de la partie 5.2.16.4 nous n'avons inclus aucune réaction volumique. Le choix de $H_2O(g)$ comme carburant est naturel étant donné qu'aux premières itérations, c'est la seule espèce qui est à la fois en grande quantité et dont la concentration est connue avec certitude dans certaines zones qui sont les zones d'injection au niveau de la lance.

L'algorithme permettant le calcul des concentrations et des températures à l'équilibre thermodynamique local suivant les lois choisies pour les réactions volumiques et surfaciques est décrit à la partie 5.2.12.

5.2.12 In-Situ Adaptive Simulation

La description de la méthode ISAT que nous faisons ici a pour source à la fois la notice de Ansys [Flu12] et l'article de S.B.Pope [Pop97]

La méthode ISAT sert à accélérer les calculs des fractions massiques des différentes espèces pour les cellules du maillage. La méthode par intégration directe pose des problèmes de lenteur de calcul et de raideur des équations différentielles. (On parle de raideur d'une équation différentielle lorsque les valeurs propres ont des ordres de grandeur très différents, en termes physiques, lorsqu'un phénomène physique avec des évolutions rapides tend lentement vers une position d'équilibre). La méthode ISAT permet après une première phase de calcul par intégration directe de garder en mémoire les résultats de calculs précédents. Ces calculs précédents resservent à des nouveaux calculs dont les paramètres de départ sont proches des paramètres pour lesquels un calcul a déjà été effectué. Cette méthode de calcul est pertinente car la région des états accédés par la physique de l'écoulement n'est qu'un très petit sous-domaine de l'ensemble des états théoriquement possibles.

On considère un point de l'écoulement avec N espèces. Il est caractérisé par un certain état avec les fractions massiques Y_i et les enthalpies massiques :

$$\hat{\Phi} = (Y_1, \dots, Y_N, h) \quad (5.27)$$

En ne gardant que les paramètres indépendants thermodynamiquement, cela se réécrit :

$$\Phi = (\phi_1, \dots, \phi_N) \quad (5.28)$$

On considère un état ϕ_q caractérisant une cellule dont on veut calculer l'état après un certain temps Δ_t au cours duquel se produisent des phénomènes de transfert de masse et de réactions qui vont modifier l'enthalpie du fluide dans la cellule ainsi que les différentes fractions massiques. Après le temps Δ_t la cellule passe de l'état initial ϕ_q à l'état qu'on estime ϕ_q^1 . L'algorithme va aider à estimer ϕ_q^1 .

On va chercher parmi les données issues de précédents calculs de la table ISAT un état initial ϕ^0 relativement proche de l'état initial ϕ_q , en parcourant les données de la table ISAT organisées sous forme d'un arbre binaire (voir figure 5.3). On part de la racine de l'arbre et ensuite, un algorithme permettra de choisir la suite du parcours à chaque nœud. Chaque nœud a deux branches. Les deux branches relient deux feuilles à une racine. Les deux feuilles sont séparées chacune par un plan défini par un scalaire a et un vecteur \mathbf{v} . Si $\mathbf{v}^T \phi > a$, alors on va chercher en poursuivant le chemin par la branche droite de l'arbre,

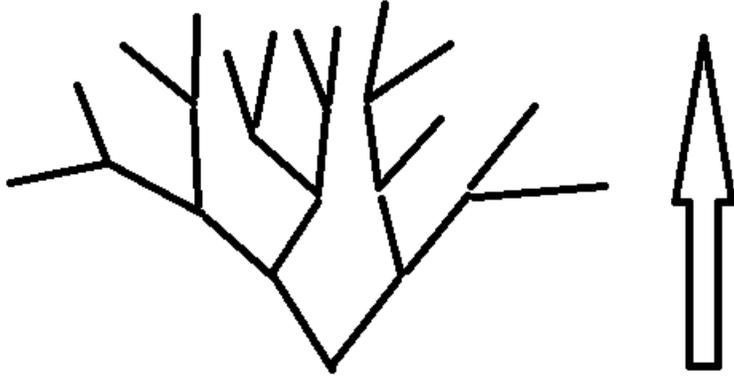


FIGURE 5.3 – Représentation d'un arbre binaire

sinon on va chercher à la branche gauche, sachant qu'il y a toujours au moins une des deux feuilles qui a une valeur égale à la valeur de la racine. Ce procédé garantit d'obtenir rapidement une valeur de ϕ_0 proche de la valeur ϕ^q mais ne garantit pas d'avoir la valeur la plus proche parmi toutes les valeurs de l'arbre.

Une fois que la valeur de ϕ^0 , analogue à l'état ϕ^q a été trouvée dans l'arbre binaire, il faut mentionner le fait que la table ISAT a également dans ses données une valeur ϕ^1 précalculée correspondant à l'état de ϕ^0 après le temps Δ_t . Pour l'option "laminar finite rate" qui est la nôtre, cette valeur est calculée après bilan de réaction à partir de la valeur ϕ^0 par intégration directe. En notant S le terme source qui comprend aussi bien le terme de transfert de masse que le terme du aux réactions :

$$\phi^1 = \phi^0 + \int_0^{\Delta_t} S dt = R(\phi^0) \quad (5.29)$$

En plus du vecteur ϕ^1 , il est associé au vecteur ϕ^0 une matrice gradient $A = \frac{\partial \phi^1}{\partial \phi^0}$ et ce qui est nommé EOA (ellipsoid of accuracy), une hyper-ellipse d'exactitude. Cette ellipse d'exactitude est le résultat d'un calcul impliquant une matrice A et une matrice B dite de "normalisation" à partir de ϕ^1 et ϕ^0 .

Pour calculer l'état ϕ_q^1 de la cellule initialement à l'état ϕ_q l'algorithme va procéder à une approximation linéaire des effets réactionnels et de transport de masse sur le vecteur ϕ_q :

$$R^l(\phi_q) = \phi^1 + A(\phi_q - \phi^0) \quad (5.30)$$

- Cas 1 : Si ϕ_q est à l'intérieur de l'hyperellipse d'exactitude, alors la valeur ϕ_q^1 est retenue comme résultat du calcul suivant l'équation 5.30 : $\phi_q^1 = R^l(\phi_q)$.
- Si ϕ_q n'est pas à l'intérieur de l'hyperellipse d'exactitude, alors une intégration directe $R(\phi_q)$ est réalisée sur ϕ_q
- Cas 2 : Si $|B(R(\phi_q) - R^l(\phi_q))| < \epsilon$ alors le résultat est $\phi_q^1 = R(\phi_q)$ et l'hyperellipse d'exactitude est agrandie pour inclure ϕ_q
- Cas 3 : Si $|B(R(\phi_q) - R^l(\phi_q))| > \epsilon$ alors le résultat est aussi $\phi_q^1 = R(\phi_q)$, mais cette-fois-ci une nouvelle entrée est ajoutée à la table ISAT. La feuille ϕ^1 devient un nœud avec deux nouvelles feuilles ϕ^1 et ϕ_q . Pour la nouvelle feuille ϕ_q , un nouvel EOA et une nouvelle matrice B seront calculés. Un nouvel hyperplan séparant ϕ^1 et ϕ_q sera calculé aussi.

Au début du calcul, après une première série de valeurs obtenues par intégration directe, le cas 3 sera le plus fréquent conduisant à étendre la table ISAT. Ensuite, les cas 2 et 1 deviennent plus fréquents.

Nous avons choisi les paramètres suivants :

- Tolérance d'erreur : $\epsilon = 0.001$
- Espèce carburant : H2O
- Flow iterations per Chemistry Update : 1
- Aggressiveness Factor 0.5

5.2.13 Géométrie et conditions aux limites

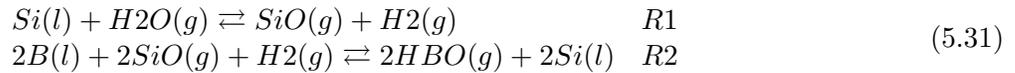
Pour faciliter la convergence et accélérer les calculs, nous avons choisi de ne représenter que la zone à l'intérieur du creuset et de ne pas représenter l'atmosphère à l'intérieur du tank en dehors du creuset. Au niveau de l'évacuation du creuset, les simulations ne montrent que peu de recirculations. Sachant que la diffusivité thermique dans les gaz est très faible, on peut donc affirmer que l'influence de la température à la sortie du creuset est négligeable. De la même manière, nous avons supposé que les gaz à l'évacuation étaient faits d'argon pur, sachant que le transport massique par convection est beaucoup plus importante que par diffusion à la sortie du creuset. La température de surface est uniforme et fixée.

5.2.14 Modélisation des réactions surfaciques

Le modèle de relaxation à l'équilibre ne s'applique qu'aux réactions volumiques et pas aux réactions surfaciques (source : assistance technique Ansys). Or différents résultats exposés à la partie 2.3.2, notamment les travaux de Altenberend [Alt12] montrent qu'il y a équilibre thermodynamique local entre Si(l), SiO(g), H2(g), B(l) à la surface, donc pour la réaction de purification. La représentation de l'équilibre thermodynamique pour les réactions surfaciques d'oxydation du silicium et de purification nécessite donc une méthode particulière.

En particulier, dans le cas de la réaction de purification R2 (voir équation 5.31), nous allons utiliser les équations a priori prévues pour des concentrations surfaciques de sites pour l'activité du bore dans le silicium liquide moyennant quelques traitements sur les données d'entrée.

Voici les deux réactions surfaciques modélisées :

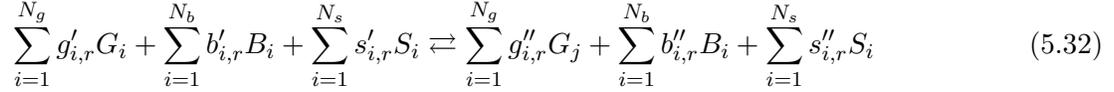


Présentation des équations dans Fluent relatives au réactions surfaciques

Dans Fluent, les espèces sont classées en trois catégories :

Symbole de l'espèce	Catégorie	Coefficient stœchiométrique
G_i	Espèces de la phase gaz	g_i
B_i	Espèces de phase solide ou liquide	b_i
S_i	Espèces de site	s_i

Les espèces "de site" ne sont présentes qu'à la surface et en quantité limitée (il peut s'agir d'intermédiaires réactionnels adsorbés ou d'espèces dissoutes dans la phase condensée), alors que les espèces de phase solide ou liquide constituent l'espèce majoritaire de la phase condensée, et ont donc une activité de 1. Dans notre cas, Le silicium liquide est une espèce de phase liquide (son activité vaut 1) alors que le bore dissout dans le silicium liquide est une espèce de site. Pour une réaction de surface (d'indice r) de la forme :



La vitesse de la réaction r s'écrit :

$$R_r = k_{f,r} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{surf}^{\eta'_{i,g,r}} \right) \left(\prod_{i=1}^{N_s} [S_i]_{surf}^{\eta'_{i,s,r}} \right) - k_{b,r} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{surf}^{\eta''_{i,g,r}} \right) \left(\prod_{i=1}^{N_s} [S_i]_{surf}^{\eta''_{i,s,r}} \right) \quad (5.33)$$

Notations :

\square_{surf}	concentration à la surface réactive
'	indice du coefficient stœchiométrique du réactant
''	indice du coefficient stœchiométrique du produit de réaction
$\eta_{i,g,r}$	ordre partiel de la réaction r pour le réactif i dans la phase gaz
$\eta_{i,s,r}$	ordre partiel de la réaction r pour le réactif i espèce de site en surface

Les espèces de phase liquide ou gaz ont une activité de 1 et ne sont donc pas représentées dans l'équation (5.33). Les constantes de vitesse de réaction $k_{f,r}$ sont calculées suivant la loi d'Arrhenius :

$$\begin{aligned} k_{f,r} &= A_r T^\beta e^{-E_r/RT} \\ k_{b,r} &= k_{f,r}/K_r \end{aligned} \quad (5.34)$$

Avec :

A_r	Facteur pré-exponentiel	
β_r	Exposant de température	1
E_r	Energie d'activation	(J/kmol)
K_r	Constante d'équilibre de la réaction r	

Choix des constantes de cinétique chimique avec la loi d'Arrhénius

Nous avons choisi $\beta_r = 0$, E_r à 0 J/kmol. A_r a été calibré de façon à ce que la cinétique chimique ne soit pas limitante par rapport au transport de réactants afin de simuler l'équilibre thermodynamique. Cependant, si A_r était trop grand ; le calcul ne convergerait pas. Donc nous avons au moyen de divers tests numériques choisi les valeurs suivantes pour les facteurs pré-exponentiels, sachant que nous n'avons pas connaissance des valeurs réelles :

R_1	$A_r = 10^7$
R_2	$A_r = 10^{14}$

- Unités des vitesses de réaction R_r : $kmol/m^2/s$
- Le choix des ordres de réaction sera expliqué ensuite :
 - Réaction R1 : H₂O(g) : 1 ; H₂(g) : 1 ; SiO(g) : 1
 - Réaction R2 : HBO(g) : 2 ; H₂(g) : 1 ; SiO(g) : 2 ; B(l) : 4
- Unités des coefficients de vitesse de réaction k_f et k_b :
 - Réaction R1 : k_f : $1 \times m^{-1}$; k_b : $(kmol/m^3)^{-1} \times m^{-1}$
 - Réaction R1 : k_f : $(kmol/m^3)^{-6} \times m^{-1}$; k_b : $(kmol/m^3)^{-3} \times m^{-1}$
- Ordres de grandeur des concentrations des espèces gazeuses en surface pour le cas Q_{16a} :
 - H₂O : $10^{-7} \rightarrow 10^{-4} kmol/m^3$ (valeur minimale sur les bords du creuset, maximale sous la lance)
 - SiO : $10^{-4} kmol/m^3$
 - H₂ : $10^{-3} \rightarrow 10^{-2} kmol/m^3$
 - HBO : $10^{-6} kmol/m^3$
 - B(l) : $10^{-2} \rightarrow 10^{-1} kmol/m^3$

Ceci donne les ordres de grandeur suivant pour les vitesses de réaction dans le sens \rightarrow avec les valeurs de A_r que nous avons choisies :

- Réaction R1 : $100 kmol/m^2/s$
- Réaction R2 : $10^{-1} kmol/m^2/s$ (si $[B] \approx 10^{-2} kmol/m^3$) $\rightarrow 10^3 kmol/m^2/s$ (si $[B] \approx 10^{-1} kmol/m^3$)

Le flux de H₂O(g) décrit dans les tableaux 4.3 et 4.6 pour les expériences Sortland donne des flux de H₂O(g) sortant depuis la lance inférieurs à $10^{-6} kmol/s$ dans tous les cas.

Paru ce qui est de la réaction R_1 d'oxydation du silicium, il faut comparer le flux surfacique maximal de silicium donné par le flux surfacique maximal de H₂O(g) sur la surface liquide à la vitesse de réaction. Une limite supérieure du flux molaire surfacique incident de H₂O(g) sur le silicium liquide est ce flux molaire divisé par la surface de la lance de $10^{-5} m^2$ ce qui donne $10^{-1} kmol/m^2/s$ comme flux surfacique maximal. Donc pour ce qui concerne la réaction R1, on voit que la vitesse réactionnelle donnée par la cinétique chimique de l'ordre de $100 kmol/m^2/s$ est supérieure aux flux surfacique maximal de H₂O(g) sur le silicium liquide.

Pour ce qui est du flux de bore, il faut comparer le flux surfacique maximal de bore depuis le silicium liquide donné par le transport et la thermodynamique à la vitesse réactionnelle. Le flux surfacique maximal de bore est donné par le flux maximal de H₂O(g) incident multiplié par le facteur d'enrichissement et la fraction molaire de bore dans le silicium. Pour une pression maximale de H₂(g) de 1 bar, le facteur d'enrichissement qu'on peut retrouver à la figure 7.8 est de l'ordre de 100. Les fractions molaires de bore dans le silicium données au tableau 5.5 sont de l'ordre de 10^{-4} . Cela donne alors un flux surfacique de bore maximal de $10^{-3} kmol/m^2/s$ par le transport. Ceci est largement inférieur à la vitesse de flux de bore donnée par la cinétique chimique de $10^{-1} kmol/m^2/s$ à $10^3 kmol/m^2/s$.

Choix des ordres de réaction

Il reste maintenant à choisir les ordres partiels des réactions surfaciques. Pour cela, on rappelle l'équation 5.33 et on introduit l'équation 5.35. Dans cette équation $\nu'_{i,k,r}$ et $\nu''_{i,k,r}$ représentent les coefficients stœchiométriques de l'espèce de site i pour le site de type k. La notation K_r dans la notice d'Ansys Fluent

et le fait que cela soit nommé constante d'équilibre pourrait faire croire qu'il s'agit d'une constante d'équilibre thermodynamique, cependant cela n'en est pas une.

$$K_r = \exp\left(\frac{\Delta S_r}{R} - \frac{\Delta H_r}{RT}\right) \left(\frac{P_{atm}}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{N_g} (\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r})} \prod_{k=1}^{N_{types}} (\rho_s)_k^{\sum_{i=1}^{N_{s,k}} (\nu''_{i,k,r} - \nu'_{i,k,r})} \quad (5.35)$$

$\nu'_{j,k,r}$, $\nu''_{j,k,r}$ désigne les coefficients stœchiométriques des espèces de site en tant que réactant et produit de réaction. ρ_s désigne la concentration de sites, entrée en $kmol/m^2$. Dans Fluent les sites sont habituellement utilisés pour les espèces adsorbées. Les sites peuvent contenir plusieurs espèces dont il faut mentionner les fractions respectives. Il peut y avoir plusieurs types de sites. Toutefois, nous utiliserons les équations en entrant les activités du bore dans le silicium liquide, en utilisant des concentrations en $kmol/m^3$ multipliées par le coefficient d'activité (voir le calcul à la partie 5.2.14.1). Nous avons dans notre cas un seul et unique type de site, des sites avec du bore donc $N_{types} = 1$ avec une seule espèce de site, le bore dissout B(l) qui est un réactant avec une stœchiométrie de 2 dans la réaction R2.

À l'équilibre thermodynamique, et en stationnaire, à l'équation 5.33, $R_r = 0$. On injecte l'équation 5.35 dans le rapport $k_{f,r}/k_{b,r} = K_r$ qu'on a à l'équilibre thermodynamique d'après la notice de Fluent :

$$\begin{aligned} k_{b,r} \exp\left(\frac{\Delta S_r}{R} - \frac{\Delta H_r}{RT}\right) \left(\frac{P_{atm}}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{N_g} (\nu''_{i,g,r} - \nu'_{i,g,r})} \prod_{k=1}^{N_{types}} (\rho_s)_k^{\sum_{i=1}^{N_{s,k}} (\nu''_{i,k,r} - \nu'_{i,k,r})} & \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{surf}^{\eta'_{i,g,r}}\right) \left(\prod_{i=1}^{N_s} [S_i]_{surf}^{\eta'_{i,s,r}}\right) \\ = k_{b,r} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{surf}^{\eta''_{i,g,r}}\right) & \left(\prod_{i=1}^{N_s} [S_i]_{surf}^{\eta''_{i,s,r}}\right) \end{aligned} \quad (5.36)$$

On va chercher à rentrer les bons ordres de réactions $\eta_{i,s,r}$ et $\eta_{i,g,r}$ conformément aux équations définies suivant la notice Fluent de façon à retrouver des concentrations d'espèces conformes à l'équilibre thermodynamique à l'issue des calculs. On écrit alors l'équilibre thermodynamique avec la "vraie" constante d'équilibre pour la réaction r :

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{\Delta S_r}{R} - \frac{\Delta H_r}{RT}\right) \\ = \left(\frac{P_{atm}}{RT}\right)^{-\sum_{i=1}^{N_g} (\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r})} (P_{atm})^{\sum_{i=1}^{N_g} (\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r})} & \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{surf}^{\nu''_{i,g,r} - \nu'_{i,g,r}}\right) \left(\prod_{i=1}^{N_s} [S_i]_{surf}^{\nu''_{i,s,r} - \nu'_{i,s,r}}\right) \end{aligned} \quad (5.37)$$

En injectant la relation 5.37 dans 5.36, pour les espèces gazeuses, on peut simplifier en entrant des ordres de réaction égaux aux coefficients stœchiométriques afin de retrouver des rapports de concentration correspondant à l'équilibre :

$$\begin{aligned} \eta'_{i,g,r} &= \nu'_{i,g,r} \\ \eta''_{i,g,r} &= \nu''_{i,g,r} \end{aligned} \quad (5.38)$$

Pour les espèces de site, ajouter l'hypothèse qu'il y a une seule espèce pour tous les types de sites et un seul type de site permet d'identifier ρ^s à $[S_i]$ dans l'équation 5.36

$$2(\nu''_{i,s,r} - \nu'_{i,s,r}) = \eta''_{i,s,r} - \eta'_{i,s,r} \quad (5.39)$$

Pour le bore dissout qui est la seule et unique espèce de site, intervenant seulement dans la réaction R2 pour laquelle il a le coefficient stœchiométrique de 2, cela donne pour la réaction R2 :

$$\eta'_{B(l)} = 4 \quad (5.40)$$

Donc cela amène au choix de l'ordre de réaction (tel que défini dans le logiciel Ansys) de 4 au lieu de 2 pour le bore dissout du fait de la définition particulière de la constante d'équilibre pour les espèces de site dans le logiciel Fluent.

5.2.14.1 Calculs visant à entrer les activités du bore dans Si(l) sous une forme compatible avec les équations fluent

Maintenant, il reste à remplir les valeurs correspondant dans Fluent aux concentrations de sites rentrée censée être déclarée en $kmol/m^2$. Cependant, nous allons rentrer l'activité du bore dans le silicium liquide égal à la concentration volumique en $kmol/m^3$ multipliée par le coefficient d'activité en utilisant les données de Dirkx et Spear[DS87] et Freis et Lukas [ADR98] sur l'activité (voir partie documentaire 3.3) :

$$a_B = [B](ppm)10^{-6} \frac{\rho_{Si}}{M_{Si}} / \gamma_B \simeq [B](ppm)10^{-9} \times 2527/0.028055 \quad 10^{0.1105 \times 10000/T - 0.1105} \quad (5.41)$$

Ceci nous a amené à entrer les paramètres suivants pour les expériences modélisées (tableau 5.5) :

Expérience	ppm	γ_B	Site-density
Q_4	283.1	3.0846	0.0829
Q_6	207.8	3.0846	0.0608
Q_8a	275.3	3.0846	0.0806
Q_8b	218.1	3.0846	0.0639
Q_10	161.0	3.0846	0.0471
Q_12	155.8	3.0846	0.0456
Q_14	192.2	3.0846	0.0563
Q_16-a	93.51	3.0846	0.0274
Q_16-b	207.8	3.0846	0.0608
PlasmaJochen	64.94	3.2466	0.0190

Expérience	ppmw	γ_B	Site-density
H2O_15	200.1	2.8155	0.0962
H2O_20	189.9	2.8081	0.1028
H2O_25	200.2	2.8118	0.0960
H2O_30	200.0	2.8100	0.0964
H2O_35	200.0	2.8155	0.0975
H2O_40	199.7	2.8100	0.1010

TABLE 5.5 – Paramètres rentrés pour la densité de sites de bore

5.2.15 Au sujet de l'évaporation de Si(g)

On va montrer dans cette partie que le flux de silicium sous forme de Si(g) peut être négligé.

En utilisant le modèle de Ratto modifié (chapitre 5.1) aux conditions d'injection des expériences Q_X, on trouve que les flux de Si(g) depuis la surface sont négligeables par rapport aux flux de SiO(g) : un rapport de l'ordre de 10^{-4} entre le flux de Si sous forme de Si(g) depuis la surface et le flux total de Si avec une température de surface $T=1773K$. Pour les cas H2O_X, avec une température de surface $T=1973K$, le modèle de Ratto étendu donne rapport entre flux de silicium sous forme de Si(g) sur le flux total de silicium depuis la surface de l'ordre de 10^{-3} .

Le flux de Si(g) est négligeable en raison de la faible pression partielle d'équilibre de Si(g) en présence de Si(l) (voir figure 5.4). En effet, nous avons établi une courbe de la pression partielle de SiO(g) à la surface et à l'équilibre thermodynamique en présence d'aérosols de silice à la figure 6.4 à $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ ne dépendant que de la pression partielle de H2(g) à l'exposant (1/2) et de la température. Cette courbe a été établie sous l'hypothèse d'une pression partielle en surface de Si(g) négligeable devant la pression partielle

de $\text{SiO}(\text{g})$. La pression partielle de $\text{SiO}(\text{g})$ a été calculée à partir de la pression effective d'oxygène en surface en rappelant qu'en présence de $\text{Si}(\text{l})$ à l'équilibre thermodynamique, la pression partielle de $\text{SiO}(\text{g})$ est grande devant la pression partielle de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Il s'ensuit que si la pression partielle de $\text{Si}(\text{g})$, qui prend les valeurs données à la figure 5.4 n'était pas petite devant celle de $\text{SiO}(\text{g})$, alors cela ne serait pas compatible avec le fait que la pression partielle de $\text{SiO}(\text{g})$ est grande devant la pression partielle de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ car l'oxygène en surface ne peut être présent que sous forme de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ou de $\text{SiO}(\text{g})$. (On parle de concentration de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ non infinitésimales en entrée).

Le fait que la pression partielle de $\text{Si}(\text{g})$ soit faible devant celle de $\text{SiO}(\text{g})$ à la surface conduit à un flux négligeable de $\text{Si}(\text{g})$ d'après l'équation 5.2.

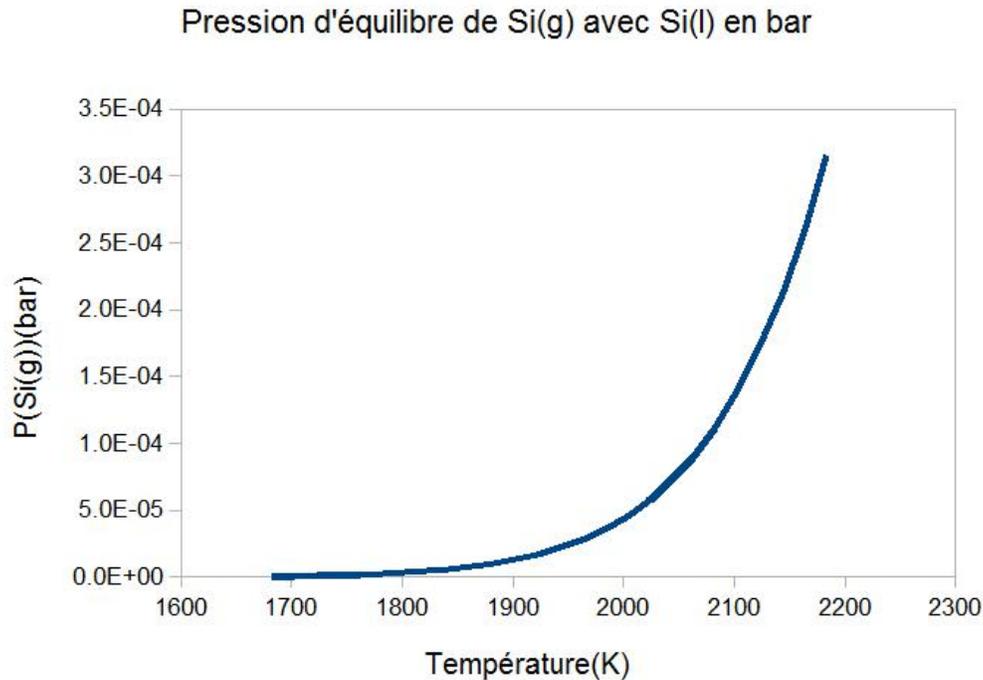


FIGURE 5.4 – Pression partielle de $\text{Si}(\text{g})$ en bar à l'équilibre avec $\text{Si}(\text{l})$

Pour les cas en conditions homogènes (éventuellement les cas plasmas) ou en conditions hétérogènes hors équilibre thermodynamique de la silice avec la phase gaz, les concentrations de $\text{SiO}(\text{g})$ en surface sont plus grandes que dans les cas Ratto étendu, donc les flux de $\text{Si}(\text{g})$ sont encore plus négligeables devant les flux de $\text{SiO}(\text{g})$.

5.2.16 Prise en compte de la formation d'aérosols de silice

Nous allons voir dans cette partie comment prendre en compte la formation d'aérosols de silice dans la sous-couche hétérogène mise en évidence par le modèle 1D. L'objectif étant de calculer les flux d'espèces chimiques vers et depuis la surface réactive, nous ferons la différence entre méthodes indirectes où les flux du modèle CFD en conditions homogènes sont corrigés pour prendre en compte la formation d'aérosols de silice, et méthodes directes incluant la formation d'aérosols de silice dans le modèle CFD.

5.2.16.1 Prise en compte indirecte dans le cas dilué (Modèle A)

Le cas dilué est celui où les titres molaires d'espèces réactives sont suffisamment faibles pour que les effets de dilution soient négligeables, et que les coefficients de diffusion ne dépendent pratiquement pas de ces titres. Parmi les cas expérimentaux que nous modéliserons, ceci est vérifié pour le procédé plasma et la série Q du procédé gaz froid, mais pas pour la série H2O de ces expériences gaz froid. Dans ce cas, le modèle monodimensionnel diffusif-réactif de la partie 5.1.2 nous a montré que le flux d'évaporation du silicium en conditions hétérogènes était la moitié du flux en conditions homogènes. En supposant que ce résultat reste vrai avec convection et en bidimensionnel, nous proposons alors la méthode suivante :

1. On calcule les flux de Si et de B avec un modèle CFD sans aérosols de silice
2. On divise ces flux par 2

Cette méthode pose pour hypothèse préalable que le facteur η réel est égal au facteur η sans nucléation. Il s'agit de voir si un tel choix permet d'obtenir des prédictions correctes des flux de bore.

La carte des concentrations de SiO calculée par le modèle sans aérosols de silice n'est alors pas réaliste (la formation d'aérosols de silice devrait consommer une bonne partie du SiO (g)), mais cela n'a pas d'impact sur le flux d'oxydant vers la surface réactive. En effet, le flux de SiO réel est la moitié du flux de SiO sans aérosol. D'autre part, le flux de HBO est proportionnel au flux de SiO via le facteur ηR qui ne dépend pas de la concentration surfacique de SiO suite aux hypothèses sur η (précipitation simultanée et conjointe du bore et du silicium). Cela permet alors de déduire le flux de HBO(g) réel en divisant par deux le flux de HBO(g) sans aérosol.

Notons que concernant le calcul du coefficient de transfert, il y a eu des problèmes d'interpolation concernant le calcul des valeurs de données thermodynamiques liées à la purification. On a donc procédé à une correction post-calcul afin que les flux de bore soient calculés suivant les valeurs thermodynamiques sélectionnées (voir annexe 9.4.1).

5.2.16.2 Prise en compte directe à l'aide du modèle de transport d'aérosols de Fluent

Nous avons fait une nouvelle tentative avec le modèle "Population Balance Model" qui est utilisé avec un modèle multiphase eulérien.² Malheureusement les résultats donnés sont identiques à ceux du modèle CFD en conditions homogènes. Il peut être cependant utile de poursuivre des essais avec cette option, le temps n'ayant pas suffi dans ce cas. Il s'agit probablement de l'option la plus à même de modéliser correctement les modèles de réaction avec forte concentration de vapeur d'eau.

Le modèle eulérien comprend une phase primaire et une ou plusieurs phases secondaires. A chaque cellule du maillage de la phase fluide est attribuée une fraction molaire de la phase secondaire. La phase primaire va interagir avec la phase secondaire par la réaction $SiO(g) + H2O(g) \rightleftharpoons SiO2(s/l) + H2(g)$ qui va conduire à la croissance ou à la dissolution de la particule. Il y aura également des phénomènes de scission ou d'aggrégation de la particule. Pour avoir plus de détails sur le modèle "Population Balance Model", les sources des paramètres et les études sur la germination et croissance de silice de divers auteurs, nous invitons à consulter la partie 2.6.

2. Notamment utilisation de l'UDF "DEFINE_PB_NUCLEATION_RATE"

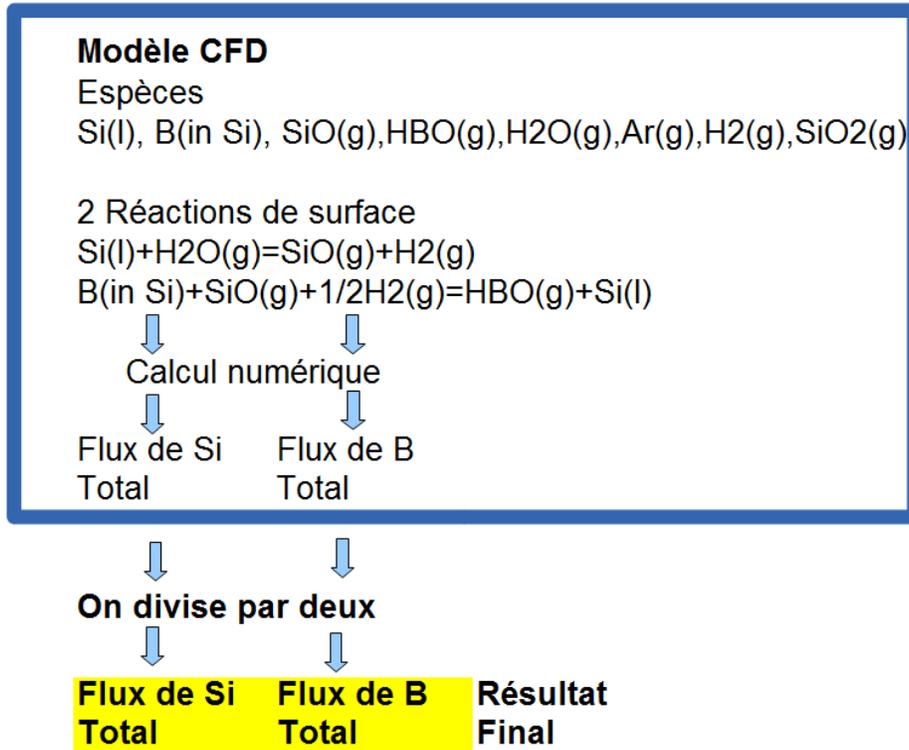
Modèle A

FIGURE 5.5 – Schéma du calcul des flux pour le modèle A, cas gaz froid

Nous avons choisi l'option "Méthode des moments quadratiques" car elle est censée être plus rapide en calcul et ne suppose pas une connaissance préalable de la taille des aérosols. Il suffit de préciser une taille minimale et une taille maximale (dans notre cas $10^{-8}m$ et $10^{-4}m$). Des distributions de taille de particule suivant des lois log-normales sont utilisées. Pour ce qui concerne les agrégations et les scissions, nous avons utilisé le modèle de Luo pour lequel il suffit de connaître la tension de surface.

Dans le modèle eulérien que nous avons utilisé, les aérosols de la phase secondaire ne modifient pas les propriétés du fluide de la phase primaire comme par exemple la viscosité et convient comme dans notre cas pour des fractions massiques de phase secondaire faible. Le transport se fait par l'écoulement du fluide de la phase primaire.

Nous avons notamment utilisé les données suivantes :

Nous avons utilisé l'équation donnant la tension de surface de Kingery [Kin59] :

$$\sigma = 0.307 + 0.000031 \times (T - 1800) \quad (\text{dyne.cm}^{-1}) \quad (5.42)$$

Nous avons également utilisé la formule de Girshick et al [GC90]

$$J = v_1 \left(\frac{2\sigma}{\pi m_1} \right)^{1/2} n_s^2 S \exp\left(\theta - \frac{4\theta^3}{27 \ln(S)^2}\right) \quad (5.43)$$

$$\theta = \frac{\sigma s_1}{kT}$$

Où :

J	taux de formation d'aérosols en $cm^{-3}s^{-1}$
v_1	volume d'un monomère en cm^3
n_s	concentration de monomères à la pression de saturation en cm^{-3}
n_1	concentration de monomères en cm^{-3}
$S = n_1/n_s$	
s_1	surface d'un monomère en cm^3

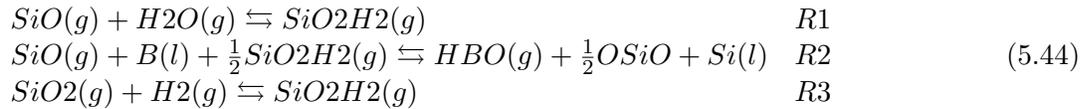
Ce modèle a d'intéressantes perspectives, cependant, pour des questions de temps, nous avons essayé d'autres modèles plus simples que nous allons présenter ensuite.

5.2.16.3 Prise en compte directe des produits de la réaction de formation d'aérosols de silice comme une espèce gazeuse unique

Nous créons une espèce fictive $SiO_2H_2(g)$ qui a la masse molaire de $H_2(g)$, la diffusivité de $H_2(g)$ et qui a l'enthalpie $H(SiO_2(s)) + H(H_2(g))$ et l'entropie $S(SiO_2(s)) + S(H_2(g))$. La masse molaire et les choix de paramètres de Lennard-Jones identiques à ceux de $H_2(g)$ permet d'obtenir pour $SiO_2H_2(g)$ une diffusivité identique à celle de $H_2(g)$. Cela a pour but d'avoir une meilleure connaissance du transport et des concentrations de $H_2(g)$ ce qui est intéressant en particulier pour estimer les flux de bore qui dépendent des concentrations de $H_2(g)$ en surface. Ainsi, comme on ne peut pas faire disparaître le $SiO_2(s)$, on l'assemble fictivement au H_2 , et on suppose qu'il est transporté comme le H_2 .

L'hypothèse concernant le transport comme le H_2 est acceptable dans la mesure où le seul impact des aérosols de silice est de fixer l'équilibre entre espèces gazeuses $SiO(g)$, $H_2(g)$ et $H_2O(g)$ en supposant l'équilibre thermodynamique. C'est ce que décrit la réaction R1

Pour prendre en compte le H_2 supplémentaire issu de la réaction de formation d'aérosols de silice, sur la réaction de purification, on crée la réaction R2 qui produit un gaz fictif $OSiO$ de mêmes propriétés thermodynamiques que $SiO_2(s)$. Ceci aboutit à des temps de calculs assez considérables et à



L'ancienne réaction R1 de formation de $SiO_2(g)$ disparaît car les concentrations de $SiO_2(g)$ sont négligeables. On ne souhaitait estimer les concentrations de $SiO_2(g)$ dans les anciens modèles que dans l'optique d'une application future à des modèles de formation d'aérosols de silice qui pouvaient en nécessiter la connaissance. Les résultats de ce modèle sont évoqués en annexe à la partie 9.8 et ne sont pas suffisamment satisfaisants actuellement en comparaison des autres méthodes pour ce qui est de la prédiction des flux.

5.2.16.4 Inclusion d'espèces et de réactions fictives (Modèle B)

Lorsqu'il y a des aérosols de silice, il y a la réaction $Si(l) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO(g) + H_2(g)$ qui produit une mole de gaz par réactant $H_2O(g)$ et la réaction $SiO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO_2(s/l) + H_2(g)$ qui absorbe une mole de gaz par réactant $H_2O(g)$. Nous avons donc fait un modèle simple pour estimer le flux de Si en concentré. Il s'agit simplement d'estimer le flux de $H_2O(g)$ vers la surface liquide en créant une espèce fictive $H_2'(g)$ issue de $H_2O(g)$ et une réaction fictive en surface $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2'(g)$ ³. $H_2'(g)$ a la

3. Pour des raisons logicielles- conservation des atomes- H_2' est rentré sous la forme HOH

diffusivité du $H_2(g)$ et servira à donner une évaluation des concentrations de $H_2(g)$ en faisant la somme $P_{H_2} + P_{H_2'}$.

La validité de cette méthode pour les flux de silicium dans les cas en concentré est confirmée à la partie 7.3.1.

Nous avons donné aussi une estimation des flux de bore sous l'hypothèse d'un facteur $\eta = 1$ quitte à corriger ensuite, on peut alors estimer des flux de bore. A la température de 1973K, $\gamma_B K = 55.1$ représentant un coefficient R théorique pour $P_{H_2} = 1bar$ à un bar. C'est cette valeur qui multipliée par la pression partielle estimée de $H_2(g)$ à la puissance 1/2 donne le facteur R estimé pour une expérience de la série H2O_X. Comme il n'y pas de $H_2(g)$ à l'injection pour la série des expériences H2O_X, nous supposons que la pression partielle de $H_2(g)$ est égale à la pression de l'espèce fictive H_2' calculée en surface, sous l'hypothèse que la majeure partie de l'hydrogène est produit près de la surface. Pour ce qui concerne les expériences H2O_X, nous avons validé le fait qu'on pouvait choisir un R global à la partie 6.1.4 du fait de faibles variations de R en surface. Pour l'expérience Q_16a que nous avons aussi estimée grâce à cette méthode dans des buts de validation, R est estimé en multipliant $\gamma_B K$ par $(P_{H_2} + P_{H_2'})^{1/2}$

5.2.17 Incertitudes sur les données thermodynamiques et les données de diffusivité

Le relevé expérimental et la modélisation des flux de silicium et de bore dans des conditions proches à plusieurs températures d'interface permet de préciser les paramètres de diffusivité et les paramètres thermodynamiques sur lesquels reposent les plus grandes incertitudes, notamment l'enthalpie de formation de $HBO(g)$, l'activité du bore dans le silicium liquide, les paramètres de Lennard Jones permettant de calculer la diffusivité de $HBO(g)$ pour citer les paramètres sur lesquels il y a plus de doute. Nous verrons un peu plus loin à la partie 7.5 que la connaissance précise de ces paramètres est nécessaire à l'optimisation du procédé. Dans cette partie est décrite la sensibilité aux paramètres avec les plus grandes incertitudes en fonction de la température pour ce qui concerne le rapport des flux de bore sur les flux de silicium. Le but est de permettre un ajustement statistique. Nous ne ferons pas ici directement d'ajustement statistique sur la température du fait du manque de données, mais nous aurons plus d'éléments pour choisir les paramètres les plus sensibles au sujet de la vitesse de purification.

On rappelle que les dépendances entre la vitesse d'oxydation et la vitesse de purification sont exprimées à la partie 2.1.2

5.2.17.1 Expression du facteur R en fonction de la température et des paramètres les plus incertains

$$R \simeq p_{H_2}^{1/2} \gamma_B K \quad (5.45)$$

On rappelle que K désigne la constante d'équilibre de la réaction $SiO(g) + \frac{1}{2}H_2(g) + B(l) \rightleftharpoons HBO(g) + Si(l)$. γ_B désigne le coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide à dilution infinie et P_{H_2} la pression partielle de H_2 en surface.

On écrit le coefficient d'activité sur le modèle des fonctions habituellement utilisées pour les coefficients d'activité (voir partie 3.3)

$$\gamma_B = 10^{A_0 + \frac{A_1 * 10^4}{T}} \quad (5.46)$$

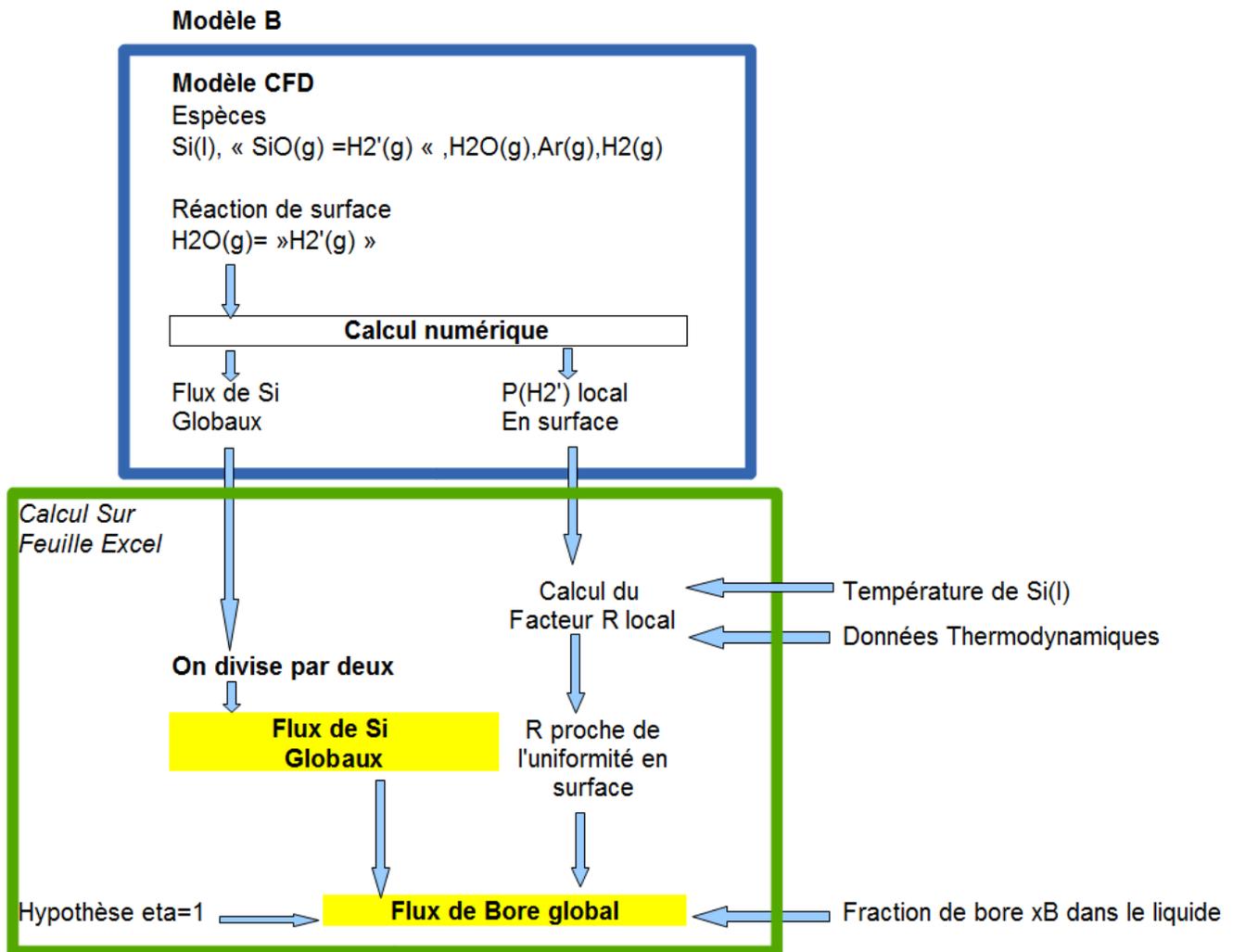


FIGURE 5.6 – Schéma du calcul des flux pour le modèle B, cas gaz froid

On écrit ensuite la fonction $X(T)$ qui est la constante d'équilibre de la réaction $B(l) + SiO(g) + \frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons Si(l) + HBO(g)$ corrigée d'un facteur avec l'enthalpie de formation de HBO(g) pour ne garder que les termes sur lesquels il y a peu d'incertitudes :

$$X(T) = K \times \exp(H_f^0(HBO(g))/RT) = \exp\left(-\frac{\int_{T_0}^T C_p dT - T \times S(HBO(g)) + G(Si(l)) - G(SiO(g)) - G(B(l)) - \frac{1}{2}G(H_2(g))}{RT}\right) \quad (5.47)$$

Où T_0 est la température standard 298.15K.

$$\begin{aligned} R &\simeq \exp\left(\log(10)A_0 + \frac{\log(10)10^4 A_1 - H_f^0(HBO(g)/R)}{T}\right) p(H_2)^{1/2} X(T) \\ &= \exp(B_1 + B_2/T) p(H_2)^{1/2} X(T) \\ &= Y(T) p(H_2)^{1/2} \end{aligned} \quad (5.48)$$

Une erreur de 10kJ sur l'enthalpie de formation de HBO(g) entraîne une erreur de $\exp(-10000/8.314/1683)=50\%$

sur la vitesse de purification.

De plus, le facteur R étant proportionnel à l'activité du bore dans le silicium liquide, la marge d'erreur de R est également proportionnelle à celle concernant l'activité du bore dans le silicium liquide.

5.2.17.2 Sensibilité des estimations de vitesse de purification en fonction des incertitudes sur les diffusivités

Pour ce qui concerne le facteur η , on suppose qu'il aura entre autres une dépendance au rapport de diffusité η' qu'on définit ainsi

$$\eta' = \frac{D_{HBO}}{D_{SiO}} \quad (5.49)$$

On a, toujours en gardant l'hypothèse diluée et en notant m le gaz de mélange, par exemple le H2 ou l'argon :

$$\eta' = \left(\frac{\frac{1}{M_{HBO(g)}} + \frac{1}{M_m}}{\frac{1}{M_{SiO(g)}} + \frac{1}{M_m}} \right)^{1/2} \left(\frac{\sigma_{SiO-m}}{\sigma_{HBO-m}} \right)^2 \frac{\Omega_{D_{SiO-m}}}{\Omega_{D_{HBO-m}}} \quad (5.50)$$

i/j	$(\epsilon/k)_{ij}$
HBO/Ar	117.7
SiO/Ar	230.4
HBO/H2	94.2
SiO/H2	184.3

Comme on est à haute température, supérieure à 1683K, on peut se permettre l'approximation suivante pour Ω_{SiO-m} et Ω_{HBO-m} près de la surface

$$\Omega_{D_{X-m}} \approx \frac{1.06036}{T^{*0.15610}} \quad (5.51)$$

Ce qui rend η' pratiquement indépendant de la température :

$$\eta \approx \left(\frac{\frac{1}{M_{HBO(g)}} + \frac{1}{M_m}}{\frac{1}{M_{SiO(g)}} + \frac{1}{M_m}} \right)^{1/2} \left(\frac{\sigma_{SiO-m}}{\sigma_{HBO-m}} \right)^2 \frac{(\epsilon_{SiO-m})^{*0.15610}}{(\epsilon_{HBO-m})^{*0.15610}} \quad (5.52)$$

Faisons l'application numérique avec les données calculées à la partie 5.2.6 en utilisant la méthode et les données de Svehla [Sve62] :

$$\begin{aligned} \eta(m = Ar) &= 1.37 \\ \eta(m = H2) &= 1.24 \end{aligned} \quad (5.53)$$

Notons qu'une erreur de 50% sur la valeur de ϵ_{HBO} entraîne une erreur de $1 - \sqrt{0.5} = 0.3$ sur ϵ_{HBO-m} et une erreur de seulement 5% sur η . Par conséquent le facteur η est assez peu sensible à ce paramètre. Ainsi les incertitudes sur la méthode assez indirecte pour estimer ϵ_{HBO} dans la partie 5.2.6 n'ont qu'un impact assez limité.

Une erreur de 20% sur σ_{HBO} entraîne une erreur de $20\%/2=10\%$ sur σ_{HBO-m} et une erreur d'environ 20% sur η donc ce paramètre a un peu plus d'impact. Notons cependant que l'examen des tableaux de coefficients σ dans Svehla [Sve62] montre une variation beaucoup plus faible qu'avec ϵ/k , entre 3 et 5 dans la plupart des cas.

Données expérimentales à disposition pour l'évaluation des paramètres incertains

Nous ne disposons de données expérimentales de perte de masse de silicium fiables que pour la série des Q_X, donc pour une seule température. Pour ce qui concerne la série des expériences H2O_X, il est théoriquement possible d'estimer les pertes de silicium à travers des modélisations CFD. On peut vérifier si ce modèle CFD est cohérent avec les expériences en utilisant le modèle de passivation en conditions hétérogènes dans le cas d'une étude Sortland de seuil de passivation avec forte concentration d'oxydant à l'injection qui fait partie des expériences H2O(g).

On dispose par contre en gaz froid de données de vitesse de purification pour les séries Q_X ($T_{surface} = 1773K$) et les séries H2O_X ($T_{surface} = 1973K$).

5.3 Modèles numériques pour les cas plasma

Les procédés plasma de déboration du silicium liquide sont similaires aux procédés gaz froid, mais les gaz réactifs sont injectés à très haute température, ce qui cause l'apparition d'une phase plasma avec des ions et des radicaux. Le passage au plasma augmente la consommation en énergie et souvent en gaz neutre (Argon) pour les besoins de la torche qui crée le plasma. Les comparer aux procédés gaz froid pourrait consister à étudier la vitesse de purification des différents procédés en fonction de leur consommation d'énergie et de gaz. Ceci permettrait alors d'évaluer l'intérêt économique d'utiliser un plasma.

Pour cela, on va utiliser des modèles CFD voisins de ceux mis en oeuvre pour les gaz froids. Dans un premier temps, on utilise un modèle plasma préexistant auquel on ajoutera quelques modifications pour calculer le flux de bore en fonction des paramètres du procédé.

Les flux de bore calculés par ces modèles seront alors comparés aux résultats expérimentaux et aux résultats de modèles précédents sur la purification par procédé gaz froid pour estimer l'impact du plasma sur la vitesse de purification. De plus, en comparant le flux de silicium oxydé aux résultats gaz froids, nous étudierons l'influence du plasma sur le transport d'atomes d'oxygène vers la surface réactive.

Le modèle utilisé pour modéliser les plasmas a été développé à partir du modèle conçu initialement par D.Pelletier et décrit dans sa thèse [Pel06]. Ce modèle conçu par D.Pelletier ne comprenait initialement que les plasmas Ar-O2. Il a été ensuite étendu pour modéliser les plasmas Ar-H2-O2 par Mickael Majchrzak (voir en annexe 9.5). Nous décrirons ici seulement les grandes lignes de ce modèle très complexe. Nous reproduisons en annexe des extraits d'un rapport interne produit par Majchrzak pour l'actualisation du modèle par rapport aux travaux de Pelletier.

On y trouve en particulier les données thermodynamiques relatives aux nouvelles espèces hydrogénées, les coefficients des intégrales de collision pour chaque nouveau couple d'espèces, afin de calculer les propriétés de transport, et les coefficients de cinétique chimique des nouvelles réactions introduites, ainsi que des courbes de propriétés en fonction de la température pour des compositions particulières à l'équilibre chimique.

5.3.1 Modèle de turbulence

Se basant sur une étude documentaire [EHMB89] [CB94], Pelletier pense qu'il peut y avoir des zones de turbulence près des parois, notamment près de la surface réactive, le reste de l'écoulement à plus haute température étant laminaire ($>5000K$). Pelletier affirme également avoir reconnu certaines structures turbulentes près de ces parois.

Nous avons cependant dans la présente étude repris un modèle de turbulence différent de celui de Pelletier, nous avons remplacé le modèle $k - \epsilon$ par le modèle $k - \omega - SST$, plus adapté à la modélisation d'écoulements pariétaux à Reynolds modéré selon le site CFD Online⁴.

5.3.2 Modèle de cinétique chimique

Les hautes températures atteintes par le plasma (de l'ordre de 10000K) ainsi que la pression atmosphérique permettent de faire l'hypothèse d'équilibre thermique. L'hypothèse d'équilibre thermique signifie que toutes les espèces (molécules, ions, électrons) sont à la même température en un point donné dont on peut ainsi définir une température unique. A haute température et à pression suffisante, le transfert d'énergie cinétique résultant de chocs élastiques entre électrons et particules lourdes sont en effet suffisants.

Dans ces conditions, plusieurs lois d'équilibre thermodynamique local peuvent être utilisées :

La loi de Maxwell définit la distribution des vitesses d'agitation thermique des particules d'une espèce en fonction de la température. Ce n'est que si cette loi est vérifiée pour toutes les espèces avec la même température (équilibre thermique) qu'on peut parler de température du mélange plasma.

La distribution de Boltzmann définit la distribution des niveaux d'énergie d'une espèce en fonction de la température. Une collision inélastique est une collision qui fait changer une des espèces considérées d'état d'énergie. Lorsque les collisions inélastiques sont suffisamment nombreuses, à haute température et pression suffisante, les espèces suivent la distribution de Boltzmann.

La loi de Saha est une loi qui donne la densité d'espèces ionisées et d'électrons en fonction de la température et de la pression. A l'état plasma, la température est suffisamment élevée pour que les collisions entraînent l'éjection d'électrons depuis les atomes. L'équilibre de Saha ne peut être appliqué qu'à des plasmas pour lesquels la densité d'ions est suffisamment faible de façon à ce que les espèces chargées n'impactent pas le transport des ions et des électrons par les autres ions et électrons⁵. Pour appliquer la loi de Saha, il faut également supposer que le taux de collision est suffisant.

Les trois lois que nous venons d'énoncer caractérisent un plasma dominé par les collisions entre espèces, pour lequel le parcours moyen des espèces est petit devant l'échelle des variations spatiales de température dues aux rayonnement et au transport. La possibilité d'utiliser ces trois lois sera regroupée sous le terme d'équilibre thermodynamique local [Pel06].

Dans le présent calcul, nous supposons que l'équilibre thermique et la loi de Maxwell sont vérifiées, mais pas forcément la loi de Saha. Les réactions d'ionisation ou de recombinaison, comme les autres réactions chimiques, seront décrites par des modèles de cinétique chimique basées sur la loi d'Arrhénius. Les données sur les cinétiques chimiques sont regroupées dans le tableau 9.8 de l'annexe 9.5. Il est ainsi possible que là où il y a un fort gradient de température, comme à la surface réactive, on soit hors équilibre chimique avec une présence importante de radicaux.

4. https://www.cfd-online.com/Wiki/SST_k-omega_model

5. https://en.wikipedia.org/wiki/Saha_ionization_equation

5.3.3 Modèle de rayonnement

L'intensité radiative I_ν pour une fréquence ν est donnée par l'équation du transport radiatif (ETR) :

$$dI_\nu = \epsilon_\nu ds - I_\nu k_\nu ds - I_\nu k_\nu ds \quad (5.54)$$

Avec I_ν l'intensité spectrale, puissance surfacique échangée pour une longueur d'onde et une direction données ($W.m^{-2}.Hz^{-1}.sr^{-1}$), ϵ_ν est l'émissivité spectrale, k_ν l'absorption spectrale, ds un élément de longueur suivant la direction considérée.

Les transferts par rayonnement ont été estimés par la méthode du Coefficient d'Emission Nette (Lacombe, [Lac08]). Un code de calcul mis au point par J.-G. Lacombe lors de sa thèse a été utilisé. Majchrzak a ajouté les données manquantes, que sont les raies de l'hydrogène atomique ainsi que la contribution du fond continu du rayonnement (voir annexe 9.5.3). La contribution d'une raie est due à la transition électronique entre deux orbitales d'un atome alors que l'énergie des deux niveaux initiaux et finaux est fixe. En réalité, il y aura un léger élargissement de raie dû à des perturbations par les charges environnantes du plasma. Le fond continu du rayonnement lui est dû non pas aux électrons liés à des atomes, mais aux électrons libres qui émettent ou absorbent des photons. Ces émissions se font suivant un continuum d'énergie et non pas par des niveaux discrets d'énergie.

On calcule l'émission nette d'un milieu de composition donnée en fonction de la température, en supposant que le même milieu à même température est présent sur un voisinage d'une taille fixée a priori. Il est alors facile de d'intégrer l'émission moins l'absorption par le voisinage sur toutes les longueurs d'ondes, pour trouver des pertes en W/m^3 fonction de T et de la composition. La taille imposée (fixée ici à 2cm) intervient peu pour les plasmas, car leur rayonnement est constitué de raies intenses fortement absorbées (en quelques μm) et de raies plus faibles très peu absorbées sur quelques cm. On suppose que les raies atomiques d'espèces différentes ne se recouvrent pas, et que le fond continu est pratiquement transparent, ce qui permet d'ajouter la contribution des espèces prises séparément. Les molécules, peu présentes dans les zones (très chaudes) qui rayonnent beaucoup, ne sont pas prises en compte.

des coefficients d'émission nette permet alors d'associer une émissivité totale (W/sr) intégrée suivant toutes les longueurs d'onde, pour une température et une composition donnée. La méthode du Coefficient d'Emission Nette est combinée avec l'hypothèse d'un plasma optiquement mince, c'est à dire que son absorption spectrale est supposée nulle. Ainsi on s'intéresse uniquement aux pertes par rayonnement du plasma. Le terme puis en W/m^3 est alors donné par :

$$P_R = 4\pi\epsilon_N(T) \quad (5.55)$$

Les coefficients d'émission net ont été calculés à partir de données du National Institute of Standard and Technology⁶. Les détails de ces calculs sont donnés dans la thèse de Jean-Gael Lacombe [Lac08].

5.3.4 Propriétés de transport

La particularité du plasma est qu'il comporte des espèces ionisées ainsi que des électrons qui interagissent entre eux et avec des molécules neutres. Les données de transport telles que la diffusivité massique, les conductivités thermiques et électriques, les viscosités sont calculées à partir d'intégrales de collision.

6. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

Les données pour les intégrales de collisions ont été compilées et programmées par Pelletier et présentées dans sa thèse [Pel06] pour les plasmas Ar-O. Ces données ont été ensuite enrichies par Majchrzak pour les plasmas Ar-H-O dans un rapport non publié que nous présentons en annexe 9.5. Contrairement aux modèles gaz froid qui utilisent les modules Ansys qui calculent les intégrales de collision à partir des coefficients de Lennard-Jones, ces modules spécifiques aux plasmas nécessitent que les intégrales de collision soient entrées directement. Nous utilisons ces données pour les plasmas Ar-H-O. Pour plus de détails concernant le calcul de ces données à partir des intégrales de collision, nous renvoyons à l'annexe D de la thèse de Pelletier [Pel06]. Notons que les intégrales de collision sont exprimées en fonction de polynômes de degré 4 de logarithmes de la température.

Il serait possible de perfectionner le modèle actuel de plasma Ar-H-O en ajoutant les espèces silicium et bore formées suites aux réactions de surface. Cependant, cela aurait un cout de calcul important puisque le modèle actuel calcule les interactions de toutes les espèces entre elles. Le cout de calcul est en effet en $O(n^2)$ où n représente le nombre d'espèces entrées. Néanmoins, cela pourrait avoir des applications intéressantes. Nous renvoyons alors à l'article de Neufeld [NJA72] pour un calcul empirique des espèces neutres à partir des coefficients de Lennard-Jones. On peut aussi trouver des informations sur l'énergie d'ionisation de SiO(g) dans Hildenbrand et al. [HM69]. L'étude de André et al. [ABR07] sur les coefficients de transport des plasmas Ag-SiO₂, qui est un des très rares articles traitant des plasma de silicium, peut également être utile.

5.3.5 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont décrites à la partie 9.5.4 de l'annexe. Ces propriétés interviennent en particulier dans le calcul des taux de réaction inverses de toutes les réactions chimiques à partir du taux de réaction direct, pour lequel on fournit une loi d'Arrhenius. Dans la même annexe, on trouve les méthodes et données permettant de calculer les propriétés de transport du mélange, en fonction de sa température et de sa composition, à l'aide d'une théorie cinétique des gaz qui généralise celle qu'on trouve dans Fluent, puisqu'elle part directement des intégrales de collision de chaque paire d'espèce au lieu d'utiliser des potentiels de Lennard-Jones pour chaque espèce. Ceci est particulièrement important pour les espèces ionisées dont les interactions ne suivent pas le potentiel de Lennard-Jones.

5.3.6 Reconstruction du flux de bore à partir du flux d'oxydant calculé

Nous décrivons dans la figure 5.7 comment les flux de bore sont calculés par la simulation CFD plasma.

L'équilibre d'interface dépend de la température et de la pression partielle en surface. Cet équilibre est décrit par le facteur R (voir partie 2.1.2). Le facteur R représente le rapport du ratio de concentrations atomiques B/Si dans la phase gaz et dans la phase liquide. Ce facteur R est calculé en chaque point de la surface réactive et dépend ainsi de la pression partielle locale de H₂(g). Il est ensuite multiplié par le flux local d'atomes d'oxygène et la fraction molaire de bore dans Si(l) pour donner le flux estimé de bore . La température de surface est fixée comme condition aux limites comme dans les cas gaz froid. Ce modèle suppose qu'il n'y a pas d'aérosols de silice, que HBO(g) et SiO(g) diffusent comme H₂O(g) (diffusivités identiques donc $\eta = 1$). On suppose aussi que les radicaux H réagissent en surface pour former H₂ de façon à compter une mole de H en surface comme une demie-mole de H₂(g). Il y a une sous-évaluation des flux de bore dans le modèle du fait d'une non-prise en compte du H₂(g) généré par les réactions de H₂O(g) avec le silicium, ce qui tend à sous-évaluer le facteur R. Le fait que $R \propto \sqrt{p_{H_2}^{surf}}$ limite cette erreur.

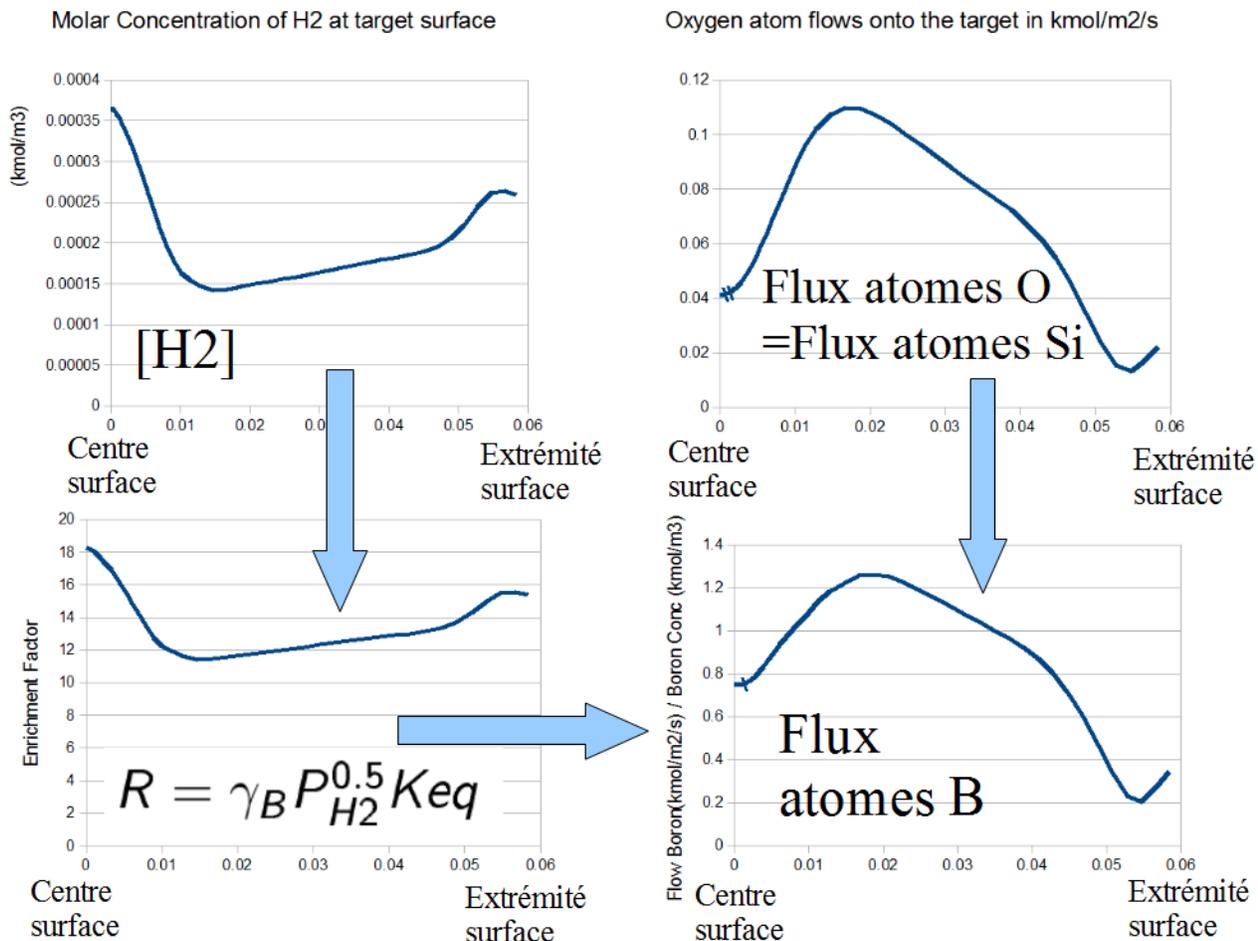


FIGURE 5.7 – Schéma du modèle plasma sans réaction de surface dans la simulation CFD

5.4 Conclusion du chapitre

Dans cette partie, nous avons présenté un modèle monodimensionnel qui permet de mieux comprendre la structure de la couche limite (question Q1) et de faire des simplifications quant à la modélisation CFD.

Pour les cas gaz froids, deux modèles proches convecto-diffusifs ont été élaborés en utilisant le logiciel Ansys Fluent. Les choix de modélisation et de simplification ont été explicités et justifiés. Un modèle est plus adapté pour la purification à concentration faible d'oxydant à l'injection, l'autre est plus adapté pour les concentrations fortes d'oxydant à l'injection. Ces deux modèles donnent des résultats proches pour les cas à faible concentration. Ces deux modèles prennent en compte les aérosols de silice seulement de manière indirecte grâce aux simplifications rendues possibles par le modèle CFD, ce qui améliore la vitesse de calcul, la convergence et le temps d'élaboration (Questions Q2, Q3). Toutefois, un modèle comprenant directement les aérosols de silice dans le calcul CFD, leur transport et leur formation, a aussi été commencé et mérite d'être développé. S'il aboutit il permettrait d'obtenir des bonnes évaluations des concentrations en surface du silicium liquide, ce qui pourrait servir pour l'étude du seuil de passivation (Question Q4). Le modèle plasma pré-existant a été étendu de façon à pouvoir estimer les flux de bore et de silicium (Questions Q5 et Q6).

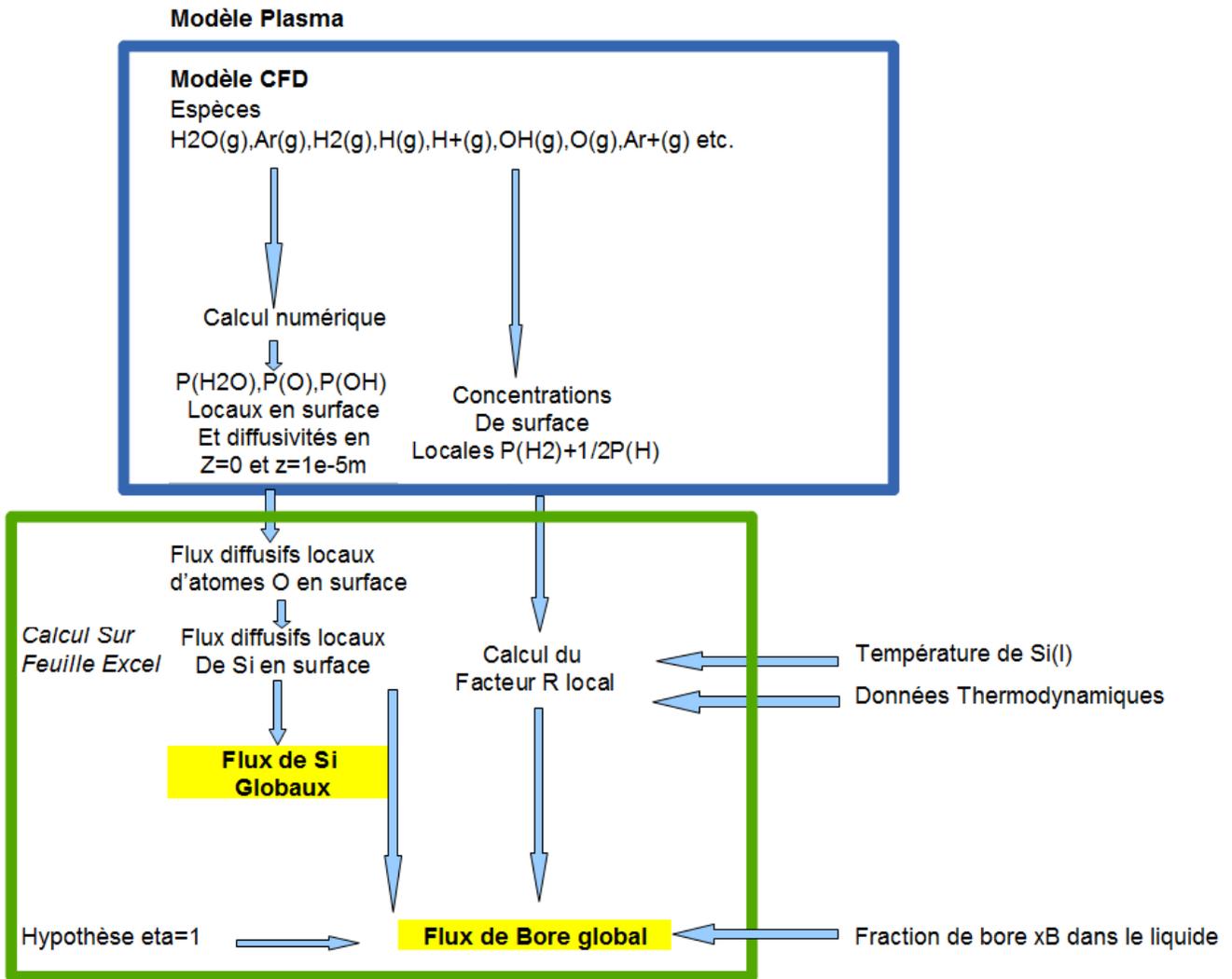


FIGURE 5.8 – Schéma du calcul des flux pour le cas plasma

Chapitre 6

Comparaison des modèles numériques aux expériences pour la purification

Ce chapitre aura pour but de répondre aux questions Q2,Q3,Q5 et Q6 exposées à la partie 1.4.

Questions procédés gaz froids :

- Q2 : Comment estimer la vitesse d'oxydation du silicium et quelle est l'influence des débits , de la géométrie,de la pression, de la température du silicium et des gaz, de la composition des gaz injectés sur les flux de silicium ?
- Q3 : Comment estimer les flux de bore et quelles données thermodynamiques choisir pour les réactions d'interface concernant le bore ?

Questions spécifiques aux procédés plasma :

- Q5 : Quelles sont les particularités du plasma par rapport au procédé gaz froid pour l'oxydation du silicium ?
- Q6 : Quelles sont les particularités du plasma par rapport au procédé gaz froid pour l'extraction de bore ?

On utilisera pour cela des comparaisons entre modèles numériques CFD et résultats expérimentaux concernant les vitesses d'oxydation et de purification en distinguant les types d'expériences suivant : les expériences avec injection de mélange gazeux H₂-H₂O ou Ar-H₂O, à forte concentration d'oxydant ou à faible concentration d'oxydant et les expériences avec injection de plasma Ar-O₂-H₂ à travers une torche à plasma. On regardera aussi la sensibilité numérique des vitesses de purification à certains paramètres comme la pression totale ou la largeur du creuset. On établira aussi la sensibilité des pertes thermiques d'une torche plasma aux concentrations de gaz réactifs O₂ et H₂ à l'injection dans dans la torche. Au sein des cas d'étude de procédés gaz froid, les cas avec forte concentration d'oxydant nécessitent un traitement spécifique en raison du rôle possible que peuvent avoir les phénomènes de dilution ou de concentration.

6.1 Cas gaz froid

6.1.1 Comparaison des résultats de modélisation aux expériences concernant les pertes de masse

Dans cette partie, on va comparer les pertes de masse, c'est à dire les flux de silicium, entre modèle numérique et expérience pour la série des expériences Q_X effectuée par Sortland et présentée à la partie 4.1.0.1.

On rappelle que les pertes de masse sont les pertes de silicium dues à l'oxydation et sont obtenues par pesée de l'échantillon avant et après l'expérience. Pour ce qui concerne le modèle numérique, il s'agit du modèle CFD pour les gaz froid expliqué à la partie 5.2 combiné avec la théorie sur le modèle monodimensionnel de Ratto étendu expliqué au chapitre 5.1. Plus précisément, à la partie 5.1.2, on explique que selon ce modèle monodimensionnel, la formation d'aérosols de silice divise par deux le flux de silicium oxydé par rapport à ce qu'il serait dans les mêmes conditions, sans formation de silice (modèle homogène). Dans cette partie, on utilise des modèles CFD "bruts" avant correction qui n'incluent pas la formation des aérosols de silice. Le flux de silicium estimé par le modèle après correction est le flux du modèle CFD brut divisé par deux.

Ce modèle est validé dans les expérience $Q_$ à la figure 6.1 qui représente les pertes de masse expérimentales en kg/s et les pertes estimées par le modèle numérique après correction. On retrouve une excellente correspondance entre les flux de silicium de ce modèle et les flux expérimentaux.

Cela vérifie également le fait que la cinétique de germination et croissance des aérosols de silice n'intervient pas, c'est à dire que les aérosols de silice sont formés suffisamment rapidement pour fixer les pressions partielles de SiO , H_2O et H_2 à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de formation des aérosols de silice.

Ainsi le silicium sera évacué essentiellement sous la forme d'aérosols de $SiO_2(s)$. La moitié des molécules de $H_2O(g)$ aura réagi pour former $SiO_2(s)$ avec $SiO(g)$ et l'autre moitié aura réagi pour former $SiO(g)$ avec $Si(l)$.

Ces résultats sont également représentés à la figure 6.2 sous la forme de l'efficacité d'oxydation ("steam supply fraction") qui est la fraction d'atomes d'oxygène ayant réagi pour former $SiO(g)$ à la surface sur l'ensemble des atoms d'oxygène injecté. Le nombre d'atomes d'oxygène ayant réagi à la surface est aussi le nombre d'atomes de silicium prélevés au liquide par la réaction d'oxydation. On trouve une diminution de cette efficacité en fonction de la vitesse comme dans la thèse de Sortland [Sor15]. Le maximum d'efficacité en présence d'aérosols de silice, est de 50 %, situation dans laquelle tout l'oxygène injecté forme du $SiO_2(s)$. On a une résistance de la couche limite au transfert de $H_2O(g)$ vers la surface. La diminution d'efficacité lorsque le débit de gaz (donc sa vitesse) s'accroît s'explique par le fait que la diffusion d'espèce au niveau de la couche limite évolue moins vite que la vitesse du jet. On retrouve cela pour les corrélations de jets impactant de Scholtz qui concernent des Reynolds plus élevés que ceux des présentes expériences (partie 9.13).

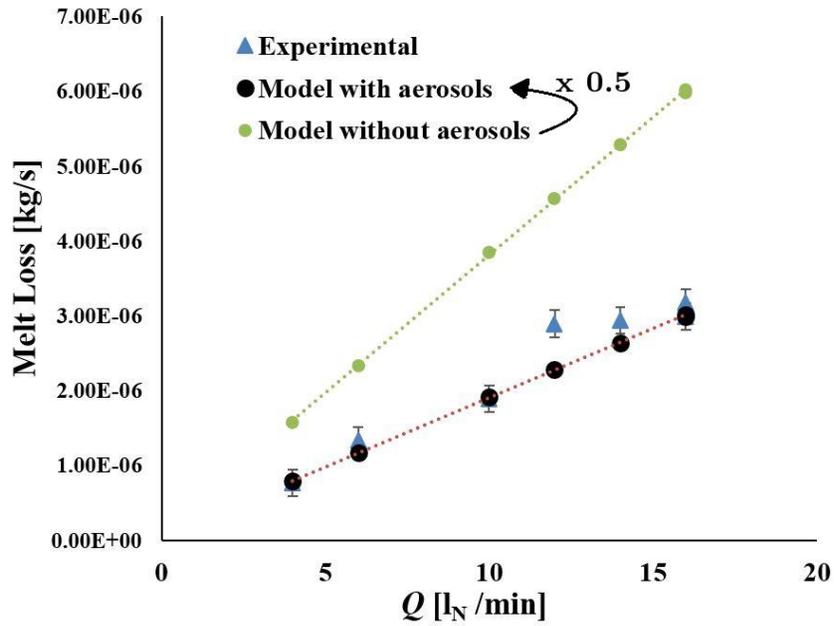


FIGURE 6.1 – Comparaison des pertes de masse de silicium pour la série des expériences Q_X entre les résultats expérimentaux et les résultats de la modélisation CFD corrigés de l’impact de la formation d’aérosols de silice sur les flux de silicium

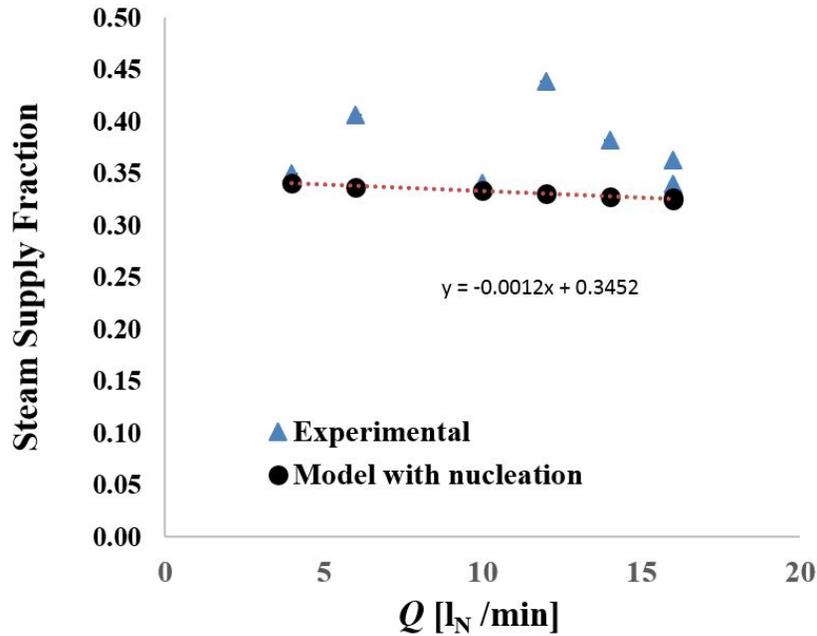


FIGURE 6.2 – Comparaison de l’efficacité pour la série des expériences Q_X entre les résultats expérimentaux et les résultats de la modélisation CFD corrigé de l’impact de la formation d’aérosols sur les flux de silicium

6.1.2 Discussion sur l'impact des aérosols de silice sur la vitesse de purification via le facteur η

Dans nos modèles présentés au chapitre 5, la vitesse de purification est donnée par le produit du facteur d'enrichissement R , qui décrit l'équilibre d'interface (équation 2.13), par le facteur η qui prend en compte les différences de diffusion des espèces gazeuses contenant le bore et le silicium, à cause de différences de gradients ou de diffusivité. Avant de passer à l'interprétation des résultats concernant les vitesses de purification, avec la comparaison entre modèle numérique et expériences, nous allons étudier les valeurs possibles que peut prendre η suivant les conditions.

En effet, il pourrait y avoir un impact différent des aérosols de silice sur les gradients de concentration pour $\text{SiO}(\text{g})$ et $\text{HBO}(\text{g})$. Il n'y a pas de relation évidente entre les concentrations de bore et les concentrations des autres espèces, sauf en surface. Ceci rend le flux de bore difficile à estimer. Une difficulté supplémentaire étant l'apparition d'un paramètre supplémentaire avec les activités des espèces condensées de bore, qui contrairement à l'activité de la silice, ne sont pas égales à un. Nous allons néanmoins dans cette partie estimer quelques ordres de grandeur concernant l'impact de la formation d'aérosols de silice sur les flux de bore.

On peut imaginer les trois configurations schématisées en figure 6.3 pour un même rapport $p_{\text{SiO}}^{\text{surf}}/p_{\text{SiO}}^{\text{HT}}$ (ce rapport est imposé par l'oxydation du silicium, indépendamment du bore) : (1) si le rapport $p_{\text{HBO}}/p_{\text{SiO}}$ est le même dans la couche hétérogène qu'à la surface du silicium, les gradients sont proportionnels aux concentration en surface et le facteur η se réduit au rapport des diffusivités (noté $\eta_{\text{sans nucleation}}$ et voisin de 1) ; (2) si le HBO ne s'intègre pas aux aérosols, sa distribution est linéaire à l'échelle de la couche limite toute entière (et non de la sous couche HI), et on a $\eta \ll \eta_{\text{sans nucleation}}$; (3) si la consommation de HBO par les aérosols est telle qu'elle supprime pratiquement tout le HBO gazeux dans la couche hétérogène, on a au contraire $\eta \geq \eta_{\text{sans nucleation}}$.

Selon Rockett et al. [RF65] (voir figure 2.8), le bore est très soluble dans la silice. De plus Sortland [Sor15] a analysé les particules de silice et a trouvé des teneurs très élevées en bore. Il semble donc plus probable qu'on ait $\eta \geq \eta_{\text{sans nucleation}}$ plutôt qu'une très faible valeur de η .

Il faut noter cependant qu'au début de leur formation, à l'intersection entre sous-couche homogène inférieure et sous-couche hétérogène, les particules de silice forment des nanoparticules aux propriétés thermodynamiques inconnues, qui ne sont pas celles des phases condensées.

La précipitation de $\text{HBO}(\text{g})$ sous forme de phase d'oxyde de bore, donc séparée de la phase de silice, n'est pas envisageable ni dans la sous-couche homogène inférieure, ni en présence de silice (voir discussion en annexe 9.11)

6.1.2.1 Facteur η - Cas couche limite gazeuse homogène

On a vu dans le paragraphe sur les corrélations 9.13, que le coefficient de transfert k (m/s) pour un jet laminaire impactant avec un Reynolds entre 1000 et 3000 était environ en $DS_c^{1/3} \propto D^{2/3}$. Dans les expériences étudiées, aussi bien en plasma qu'en gaz froid, nous avons cependant des valeurs de Reynolds inférieures à 1000. Cependant, si on était dans la configuration où les corrélations de Scholtz s'appliquent et qu'on utilisait les valeurs incertaines de la diffusivité de $\text{HBO}(\text{g})$ calculée précédemment, dans le cas

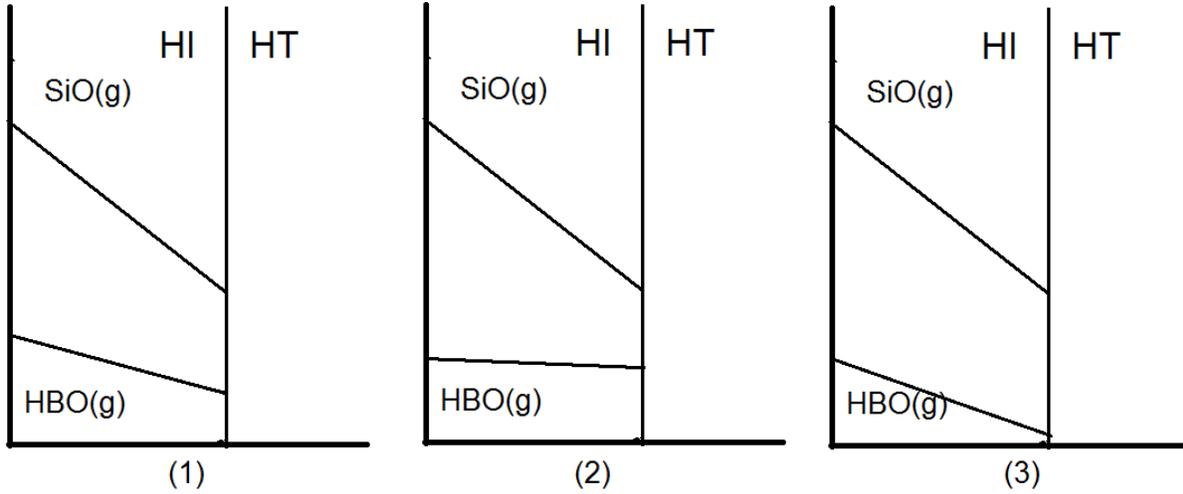


FIGURE 6.3 – Evolution de la pression partielle de SiO(g) et de HBO(g) dans la sous-couche homogène inférieure HI avec différentes configurations envisageables pour HBO(g). La sous-couche hétérogène est notée HT avec différentes configurations envisageables pour HBO(g). La sous-couche hétérogène est notée HT

entre la surface du silicium (à gauche de chaque figure) et la couche hétérogène HT. Les trois cas sont commentés dans le texte.

homogène pour des reynolds inférieurs à 1000 alors :

$$\eta \approx \left(\frac{D_{HBO}}{D_{SiO}} \right)^{2/3} \approx 1.2 \quad (6.1)$$

Cependant, il n'y a pas de justification rigoureuse à une telle extrapolation pour les expériences étudiées ici.

$$\eta_{sans\ nucleation} = \frac{D_{HBO}}{D_{SiO}} \frac{\delta_{SiO}}{\delta_{HBO}} \quad (6.2)$$

6.1.2.2 Facteur η avec aérosols de silice sans précipitation de bore

On pourrait théoriquement envisager que le bore ne précipite que dans les zones froides loin de la surface réactive. Regardons quel ordre de grandeur cela donnerait pour η . On reprend les calculs dans l'annexe sur le modèle simplifié de Ratto 9.6. On se place dans des conditions de pression d'hydrogène élevée en entrée.

$$\begin{aligned} p_{SiO}^{surf} &= 2 \left(\frac{p_{SiO_2}^s \Psi_{H_2O} p_{H_2}^{eff,0}}{K_1 \Psi_{SiO} \Psi_{H_2}} \right)^{1/2} \\ J_B &= D_{HBO} \frac{P^\Phi}{RT} (p_{HBO}^s - p_{HBO}^0) / \delta_{HBO} \approx D_{HBO} \frac{P^\Phi}{RT} R x_B p_{SiO}^{surf} / \delta_{HBO} \\ J_{Si} &\approx D_{O_2} \frac{P^\Phi}{RT} \frac{\frac{1}{2} \Psi_{H_2O} p_{H_2O}^0 + \frac{1}{2} \Psi_{SiO} p_{SiO}^{surf}}{\delta_{SiO}} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Où δ_{HBO} et δ_{SiO} sont les épaisseurs de couche limite données par la diffusion de HBO et de SiO respectivement, dans le cas homogène.

On remarque que la pression partielle de SiO en surface P_{SiO}^{surf} dépend de la pression effective d'hydrogène en entrée mais pas de la pression effective d'oxygène en entrée. Une augmentation de la pression partielle d'oxygène en entrée réduira l'épaisseur de la sous-couche homogène inférieure sans modifier la pression partielle de SiO(g) à la surface. La pression en surface de SiO est fixée par les conditions à la sous-couche homogène inférieure et donc par la température qui y règne.

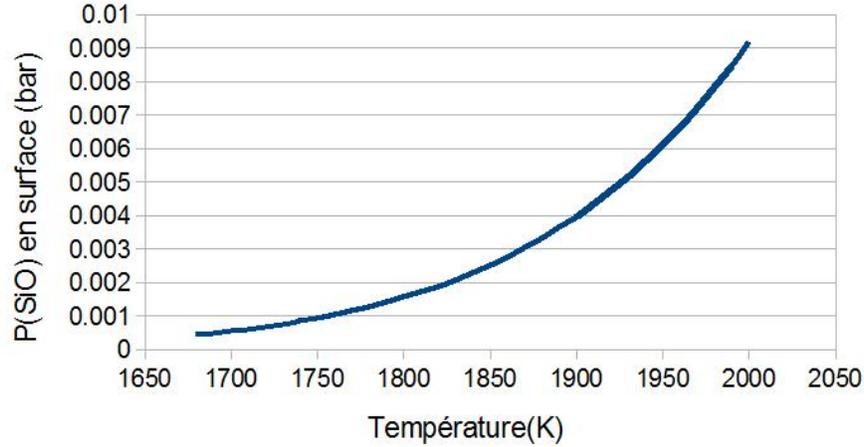


FIGURE 6.4 – Pression partielle de SiO en surface pour $P_{H_2} = 1bar$ et cas dilué

Ce qui donne :

$$\eta = \frac{2D_{HBO} \left(\frac{P_{SiO_2}^s \Psi_{H_2O} P_{H_2}^{eff,0}}{K_1 \Psi_{SiO} \Psi_{H_2}} \right)^{1/2}}{\frac{1}{2} D_{H_2O} P_{H_2O}^0 + D_{SiO} \left(\frac{P_{SiO_2}^s \Psi_{H_2O} P_{H_2}^{eff,0}}{K_1 \Psi_{SiO} \Psi_{H_2}} \right)^{1/2}} \frac{\delta_{SiO}}{\delta_{HBO}} \quad (6.4)$$

Application numérique : $T=1773K$, $P_{H_2O} = 0.032bar$, $P_{H_2} = 1.12bar$: $P_{SiO}^{surf} = 0.0025bar$ et $\eta = 0.079 \left(\frac{D_{HBO}}{D_{SiO}} \right)^{2/3} = 0.079 \times 1.38^{2/3} = 0.10$

Voici des valeurs de P_{SiO}^{surf} en surface à d'autres températures au tableau 6.1 :

T	P_{SiO}^{surf} (bar)
1683K	0.001
1773K	0.0025
1973K	0.016

TABLE 6.1 – Pressions partielles de SiO en surface selon le modèle monodimensionnel simplifié

6.1.3 Comparaison des vitesses de purification entre expériences et modèle. Cas des expériences Q_X

Dans cette partie, nous comparons les résultats du modèle CFD aux résultats expérimentaux concernant les vitesses de purification exprimées avec les coefficients de transfert qui permettent d'enlever les dépendances au volume de silicium liquide.

Les coefficients de transferts du modèle que nous montrons à la figure 6.5 sont calculés en divisant par deux les coefficients de transferts directement issus de la modélisation CFD afin de prendre en compte la formation d'aérosols de silice. Il s'agit de la méthode A décrite à la partie 5.2.16.1. Le facteur η correspond alors à un η de cas sans nucléation tel que calculé par la simulation numérique, pour une configuration pour laquelle il n'y a pas de corrélations disponibles. Cependant, nous avons vu par un test à la partie 5.2.16.4 que pour le cas Q16a, la différence n'était que de 5 % pour le coefficient de transfert entre la méthode A et la méthode B présentée à la partie 5.2.16.4 correspondant à $\eta = 1$.

En utilisant les résultats montrés à la figure 6.5, on trouve un rapport $k_t(\text{experimental})/k_t(\text{modele}) \approx 1$ pour les basses vitesses puis une diminution des valeurs expérimentales par rapport aux valeurs numériques. Cela pourrait par exemple être dû à des limitations de cinétique chimique de la réaction surfacique de purification par rapport au transport du fait de la grande vitesse d'injection. Cela pourrait aussi bien être dû à une dynamique différente de coprécipitation et oxydation de HBO(g) et SiO(g) modifiant le facteur η .

Cependant, les incertitudes sur les données thermodynamiques telles que l'enthalpie de formation de HBO(g) ou le coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide ne permettent pas de quantifier précisément η : notre comparaison calcul-expérience montre simplement que $\eta^{reel} \gamma_B^{reel} \exp(-\Delta H_f^{reel}(HBO)/RT) \leq \eta^{base} \gamma_B^{Freis} \exp(-250.8kJ/RT)$, et que l'écart entre les deux membres de cette inégalité est faible à bas débit mais augmente avec le débit. Dans le cadre de notre modèle, les variations avec le débit ne peuvent être imputées qu'à η , mais les valeurs absolues de η dépendent fortement de celles de $\Delta H_f^{reel}(HBO)$

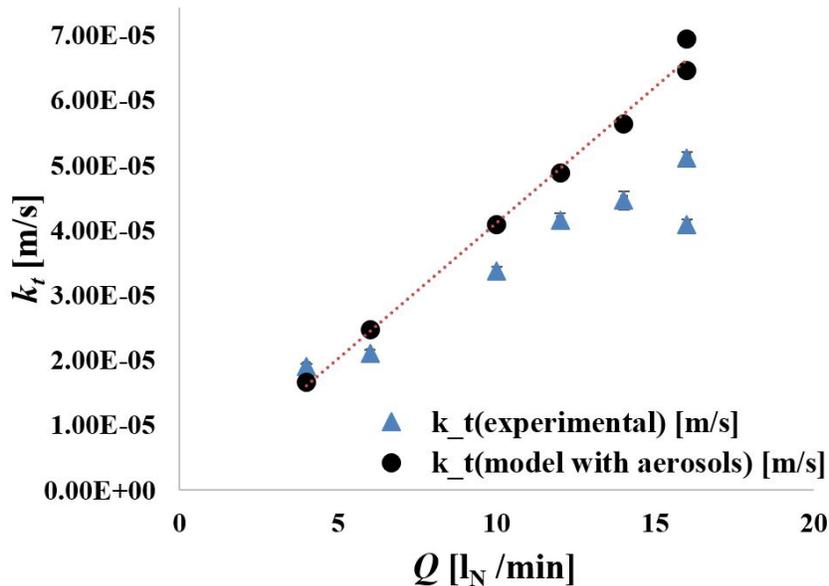


FIGURE 6.5 – Comparaison des coefficients de transfert k_t pour la série des expériences Q_X entre les résultats expérimentaux et les résultats de la modélisation CFD

Dans ces exemples précédents avec présence d'aérosols de silice, nous avons fait l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique dans la phase gaz. Cependant, la cinétique de formation des aérosols peut être lente, si bien qu'on pourrait avoir des pressions partielles en surface de SiO et de H2O plus grands

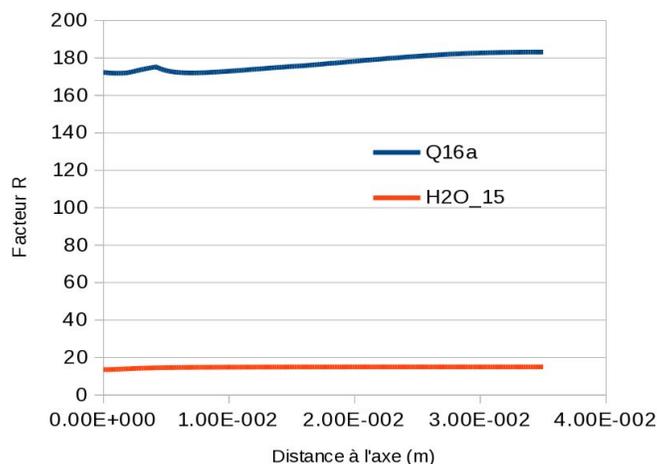


FIGURE 6.6 – Evolution locale du facteur R en surface, expériences Q16a et H2O_15

qu'à l'équilibre thermodynamique entre aérosols de silice et phase gaz. Il y a de surcroît le phénomène de thermophorèse qui dans le cas gaz froid éloigne les aérosols de la surface.

6.1.4 Comparaison des vitesses de purification entre expériences et modèle. Cas des expériences H2O_X

Pour les expériences H2O_X, on évalue différemment que précédemment les vitesses de purification du fait de la concentration élevée d'oxydant qui entraîne des phénomènes de dilution et de concentration. La méthode utilisée est celle décrite à la partie 5.2.16.4.

Pour information, les simulations numériques de flux de silicium suivant ce modèle incluant la formation d'aérosols de silice donnent une efficacité d'oxydation à peu près constante autour de 0.24. La méthode a été testée pour ce qui concerne le flux de silicium en concentré par l'évaluation du seuil de passivation (partie 7.3.1).

Pour ce qui concerne les flux de bore, la méthode a été validée sur l'expérience test sur Q16a en comparant le coefficient de transfert calculé numériquement avec la méthode précédente ($kt=2.87E-5$ m/s) avec le coefficient de transfert avec la présente méthode ($kt=3.03E-5$ m/s) soit 5% de différence. Une telle correspondance des résultats s'explique probablement par la haute diffusivité de l'hydrogène, dont les concentrations sont assez uniformes en surface et le fait que la réaction surfacique d'oxydation de Si(l) (qui conduit à une dilution) et la réaction volumique d'oxydation de SiO(g) en SiO2(s/l) se font à des distances très proches. Pour les cas H2O_X, nous avons calculé R moyenné suivant la surface pour le multiplier par le flux de silicium. A titre d'exemple, R pour le cas H2O_15, R varie seulement entre 13.6 au centre et 15 aux extrémités, égal à 15 sur une très grande partie de la surface (voir figure 6.6). R est donc très homogène, ce qui permet d'employer sa moyenne, mais sa valeur est beaucoup plus faible que dans les expériences Q_X du fait d'une température plus élevée (1973K au lieu de 1773K) et d'un taux de H2 plus faible (produits de réaction seulement, alors que H2 était le gaz porteur pour Q_X).

Nous avons représenté à la figure 6.8 le facteur d'enrichissement R moyen en surface pour les différentes concentrations d'oxydant des expériences H2O_X pour donner des ordres de grandeur.

Les résultats concernant les coefficients de transfert sont présentés à la figure 6.7. Ils montrent pour une température de surface de 1973K une correspondance assez bonne comme pour les résultats des expériences Q_X) une température de surface de 1773K. Ceci tendrait à montrer qu'en utilisant un facteur η proche de 1 et les données thermodynamiques sur HBO(g) et γ_B recommandés à la partie 3, on obtient une assez bonne prédiction des flux de bore.

Un tel résultat peut s'expliquer de deux manières possibles :

1. Les valeurs de la thermodynamique choisies sont fausses et η est en réalité éloigné de 1. C'est le hasard qui fait qu'on arrive à bien prédire ici.
2. Les valeurs de thermodynamique choisies sont proches des valeurs réelles et la précipitation de HBO(g) se produit à peu près conjointement avec celle de SiO₂(g) avec les mêmes particules dans la phase gaz. La thermodynamique des nanoparticules , ainsi que les interactions entre HBO(g) et les nanoparticules de silice sont mal connues. Les nanoparticules de silice croîtraient par adjonction de Bore et de Silice dans les proportions où ces espèces sont disponibles dans les gaz.

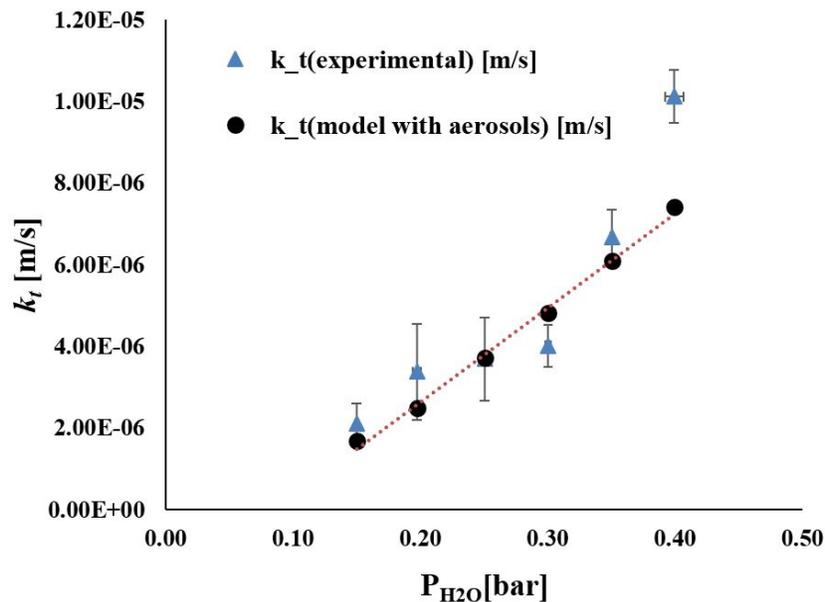


FIGURE 6.7 – Comparaison des coefficients de transfert k_t pour la série des expériences H2O_X entre les résultats expérimentaux et les résultats de la modélisation CFD

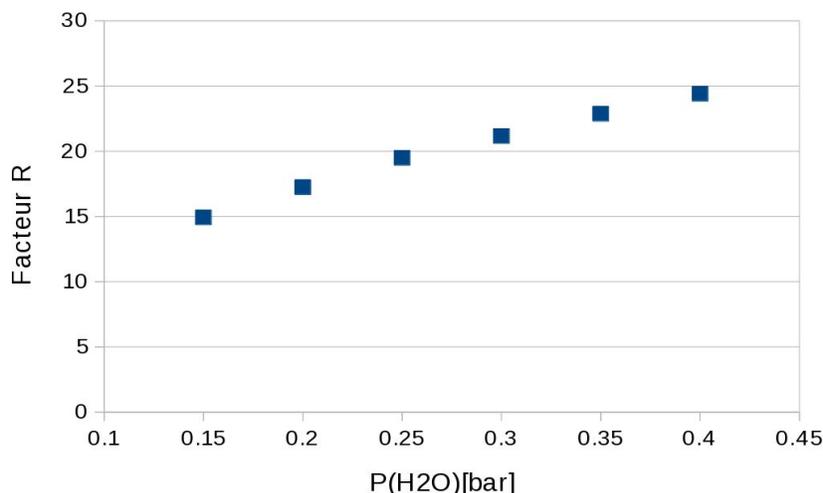


FIGURE 6.8 – Variation du facteur d'enrichissement R dans les différentes expériences

6.1.5 Impact de variations du diamètre du creuset

On a simulé l'influence du diamètre du creuset en la faisant varier à partir des conditions de l'expérience Q_16a. Le diamètre du creuset utilisé pour l'expérience Q_16a est de 7cm. On fait des simulations pour voir quel serait l'efficacité de l'apport en oxygène et le flux de HBO si le creuset avait pour diamètre respectivement 14 cm, 21 cm et 28 cm.

On observe dans la figure 6.10 une légère augmentation de l'efficacité d'oxydation, augmentation qui va en décélérant quand le creuset s'élargit. De la même manière, le flux de bore augmente en décélérant (figure 6.9), ce qui est normal étant donné la relation liant flux de bore et le flux de silicium, lui même proportionnel à l'efficacité puisque ces calculs sont faits pour un flux constant d'oxydant injecté.

Pour comprendre cette légère augmentation de l'efficacité, il faut regarder la théorie du transfert de masse pour des jets impactants exposée dans Scholtz et al. [ST63]. Il y est notamment fait état d'une longueur caractéristique en référence à Glauert [Gla57]. Ceci est exposé à l'équation 9.81. Dans le cas qui nous concerne Q_16a, on a un Reynolds en sortie de lance d'environ 400 qui est en dessous de la limite de validité des corrélations de Scholtz qui commence à 1000. Mais il est bon de savoir qu'au delà de cette longueur caractéristique, le coefficient de transfert diminue très vite et un élargissement du creuset ne rajoute pas beaucoup d'efficacité au procédé, ce qu'on retrouve sur les figures 6.9 et 6.10.

Ainsi, l'efficacité pour de très grands creusets ne semble pas tendre vers le maximum de 50%, ce qui est dû à des pertes d'oxydant par diffusion depuis le jet de paroi vers le haut du réacteur.

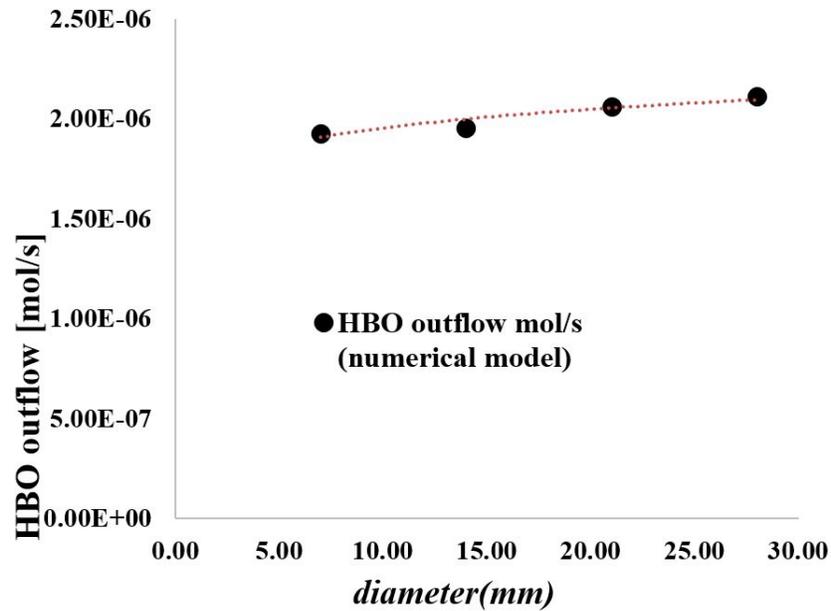


FIGURE 6.9 – Flux total de HBO en mol/s en fonction du diamètre du creuset dans les conditions de l'expérience Q_16a.

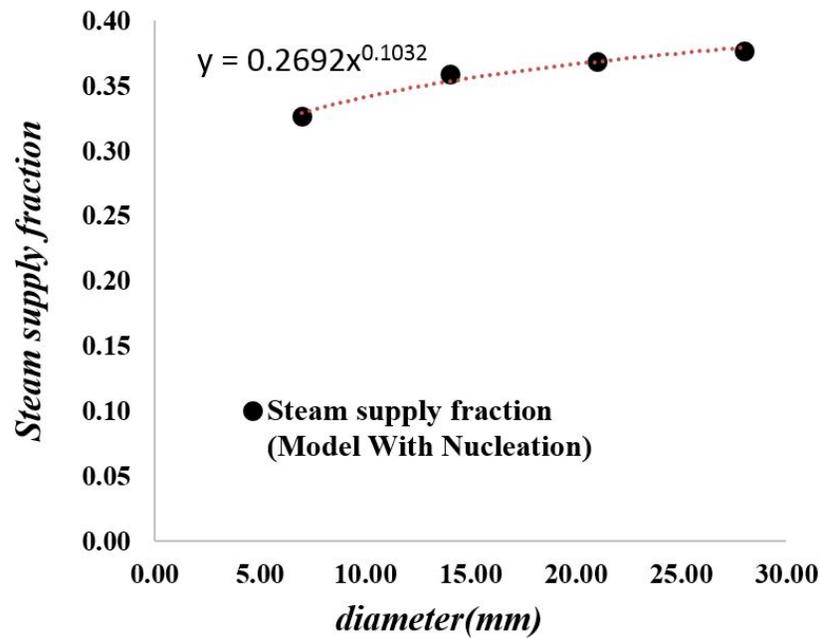


FIGURE 6.10 – Efficacité d'oxydation(ssf) en fonction du diamètre du creuset dans les conditions de l'expérience Q_16a

6.1.6 Impact de variations de pression

On a regardé l'impact de la pression à partir du cas Q_16a (injection de $16 l_N/mn$ de H₂, pression 111200 Pa). Il apparait dans la figure 6.11 qu'une augmentation de pression ne modifie pas l'efficacité d'oxydation. Par contre comme le H₂ est l'espèce majoritaire, sa pression partielle en surface est pratiquement égale à la pression. Le facteur d'enrichissement R va augmenter comme la racine carrée de la pression ainsi que le coefficient de transfert k_t va lui aussi augmenter comme la racine carrée de la pression.

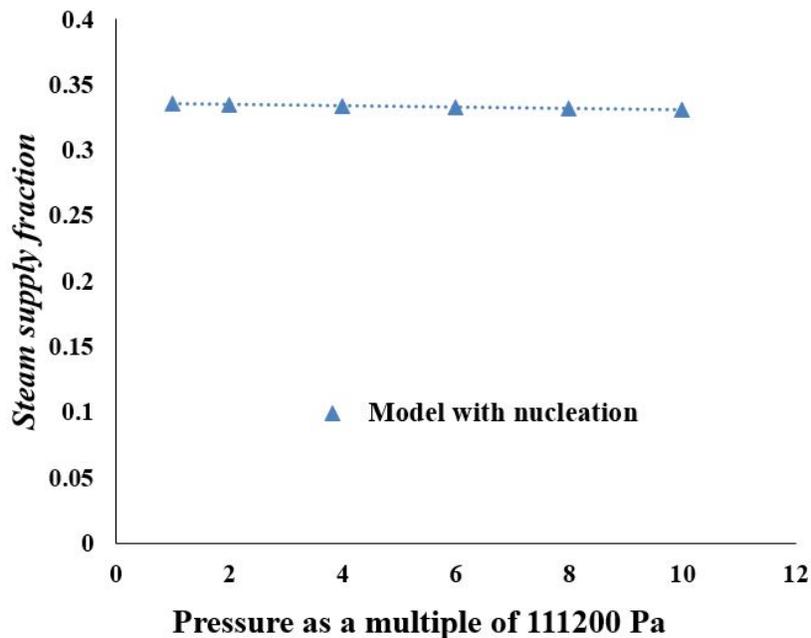


FIGURE 6.11 – Efficacité d'oxydation(ssf) en fonction de la pression totale avec les conditions de l'expérience Q_16a

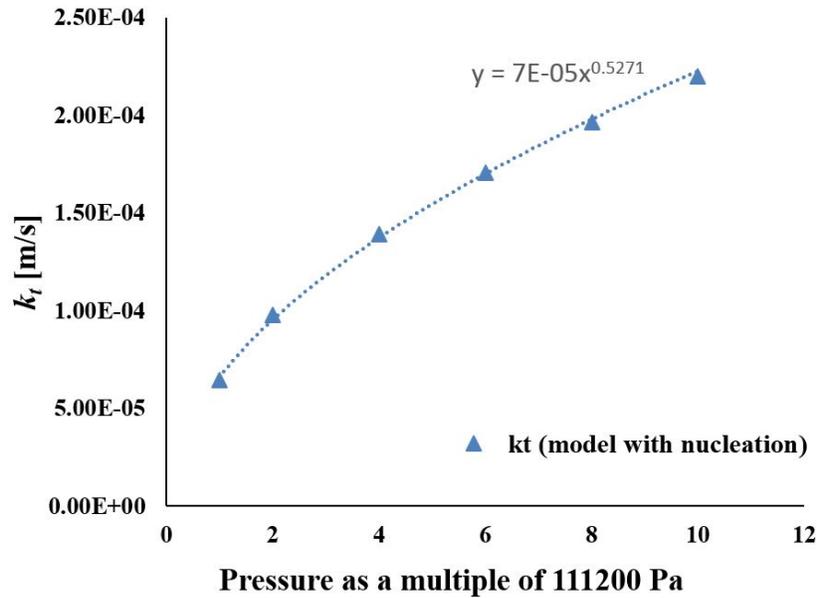


FIGURE 6.12 – Coefficient de transfert en fonction de la pression totale avec les conditions de l’expérience Q_16a

6.1.7 Comparaison du modèle numérique aux corrélations de transfert de masse pour un jet impactant

Dans cette partie, on regarde dans quelle mesure on peut retrouver certaines caractéristiques des modèles de Scholtz et Al pour le transfert de masse, respectivement pour la zone d’impact (Scholtz et al [ST70]) et pour la zone de jet pariétal (Scholtz et al [ST63]) à partir des simulations numériques.

6.1.7.1 Différences d’hypothèses entre le modèle de Scholtz et les modèles étudiés

Dans la table des Reynolds en sortie de lance 6.2, on voit que les Reynolds sont trop bas pour s’appliquer dans le cas des expériences Q_X. En effet, les corrélations de coefficient de transfert de masse pour les zones de jet pariétal sont fournies pour des Reynolds entre 1000 et 3000.

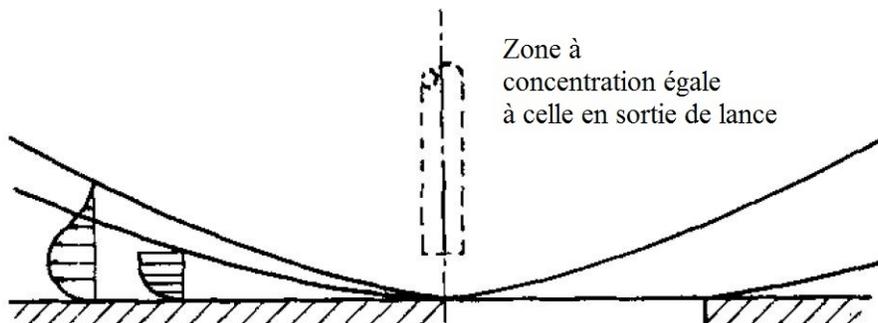
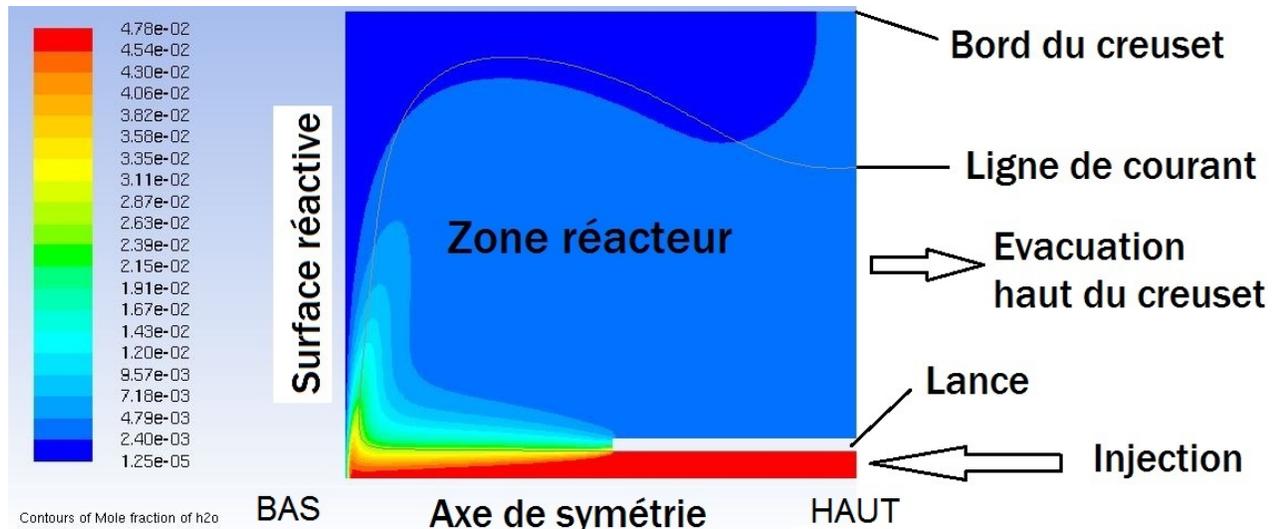


FIGURE 6.13 – Illustration d’après Scholtz et al [ST63] de la carte des concentrations correspondant à son modèle de corrélation

	Re sortie de lance calcul CFD
Q-4	85
Q-6	131
Q-10	234
Q-12	291
Q-14	351
Q-16-a	413

TABLE 6.2 – Reynolds calculés en sortie de lance pour la série des expériences Q_X

FIGURE 6.14 – Carte de la fraction molaire de H₂O pour le modèle CFD sans aérosols de silice. Expérience *Pass_{Ar}* (rotation à 90°, bas à gauche, haut à droite)

Une autre différence entre le modèle de Scholtz et la réalité du jet impactant dans une configuration avec parois latérales du creuset, est que la concentration d'oxydant (dans notre cas H₂O) est beaucoup plus basse dans la zone de réacteur située au dessus de la couche limite pariétale que dans la zone de jet (figure 6.14). Le modèle de Scholtz, lui, pour la couche limite pariétale fait l'hypothèse de concentrations au dessus de la couche limite, c'est à dire dans la zone dite réacteur, égale à celle en entrée (figure 6.13).

6.1.7.2 Rayon de la zone d'impact

On retrouve assez bien le rayon séparant la zone d'impact de la zone de jet pariétal égal à 0.6 fois le diamètre de la lance comme dans Scholtz et al. [ST63] [ST70]. Ceci est montré dans la figure 6.15 avec la série des expériences Q_X où la vitesse axiale près de la surface change de signe à 0.6d (soit une distance de 2.4 mm de l'axe puisque le diamètre interne de la lance vaut 4 mm). Lorsque la vitesse augmente, on se rapproche du domaine des Reynolds correspondant aux corrélations de Scholtz et al. [ST63][ST70] et le rayon de changement de zone rapproche encore plus de 0.6d.

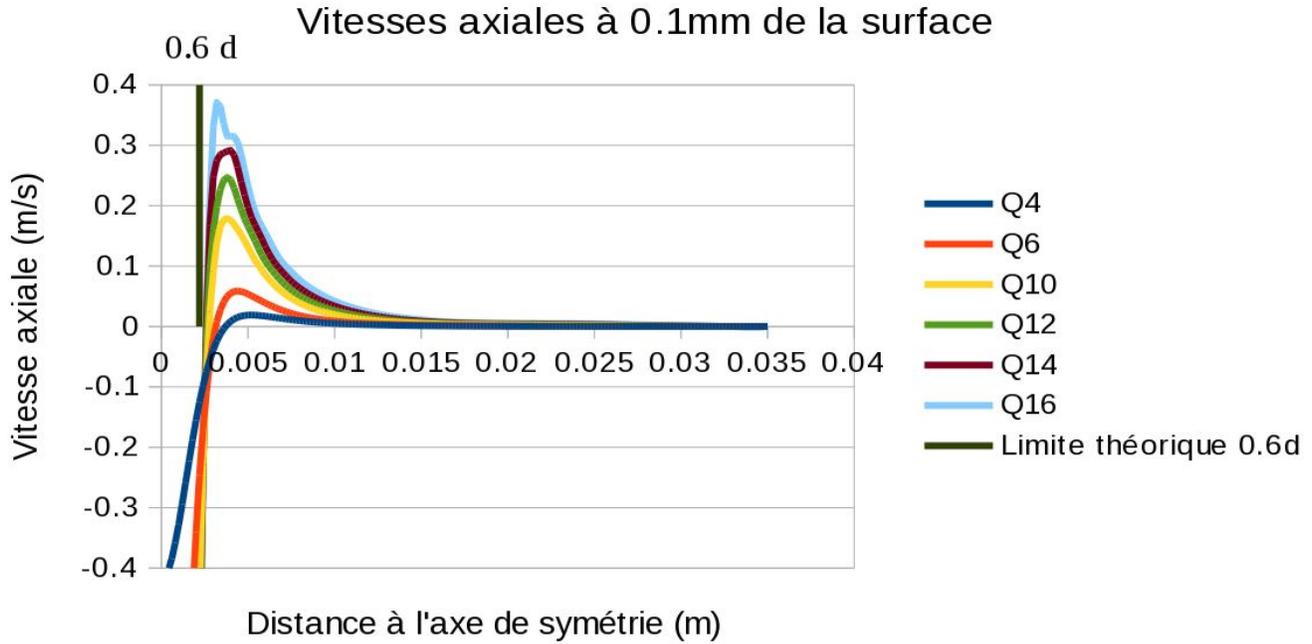


FIGURE 6.15 – Représentation des vitesses axiales pour les cas Q_4, Q_6, Q_10, Q_12, Q_14, Q_16a à 0.0001m de la surface avec la limite théorique du changement de signe de la vitesse axiale à 0.6d entre la zone d'impact et la zone pariétale

6.1.7.3 Distribution radiale de la densité de flux et influence de la vitesse du jet

Nous avons représenté la distribution de densité de flux de silicium en fonction du rayon pour le cas Q_4 dans la figure 6.16, puis le rapport entre les densités de flux des autres cas Q_X et celui du cas Q_4 dans la figure 6.17.

Pour ce qui est de la zone d'impact, nous devrions d'après la corrélation tirée de Scholtz et al. [ST70] (équation 9.82) avoir un rapport constant égal à $(Re_{Q_X}/Re_{Q_4})^{1/2}$ et $(Re_{Q_X}/Re_{Q_4})^{3/4}$ dans la zone d'impact (voir partie 9.13. Cela correspondrait alors dans la figure 6.17 à des lignes horizontales parallèles or on voit nettement qu'il y a des variations par rapport au rayon. Notons d'autre part que la frontière $r=0.6d$ entre la zone de jet impactant et la zone de jet pariétal se retrouve assez nettement. La partie proche des parois du creuset (r proche de 0.035) est impactée par la présence de la paroi et un possible décollement de la couche limite.

On montre dans la figure 6.18 l'évolution du Reynolds en sortie de lance en fonction du débit d'injection. Lorsque le débit augmente, la température de mélange diminue, car le gaz est chauffé moins longtemps par la lance en alumine chauffée par rayonnement. Or une augmentation de température induit une augmentation de viscosité en $T^{1/2}$ [BSL]. Ainsi une augmentation de débit augmente encore plus le Reynolds en sortie de lance qu'une telle augmentation de débit ne le ferait s'il n'y avait pas le chauffage par la lance (ce que suppose le modèle de Scholtz).

Nous avons trouvé dans tous les cas, un rapport de transfert de masse total entre la zone de jet

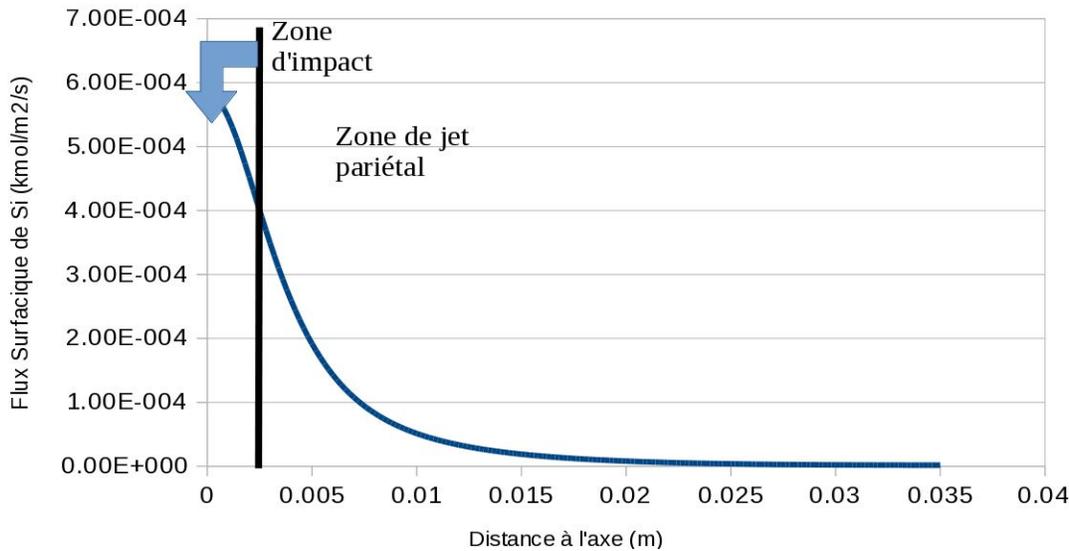


FIGURE 6.16 – Flux surfaccique de silicium dans le cas Q4 en fonction de la distance à l'axe

pariétal et la zone de jet impactant entre 6 et 7. Donc la majorité du transport se fait dans la zone de jet pariétal.

6.1.8 Possibilité de définir des coefficients de transfert de masse pour un jet impactant non isotherme, cas dilué

Notons que nous parlons ici des coefficients de transfert de masse lié à la concentration d'oxydant à l'injection et non pas du coefficient de transfert k_t lié à la purification.

Sachant qu'il n'existe pas de corrélations pour les jets impactants pour les Reynolds des expériences Q_X et H2O_X et que de surcroit on est dans la situation d'un jet non isotherme, avec des parois latérales et une composition dans la zone réacteur qui diffère de celle du mélange injecté dans la lance, il convient de vérifier pour la suite, que au moins pour les mélanges dilués, on peut définir des coefficients de transfert.

Nous avons repris les modèles pour les expériences H2O (partie 6.1.4) , car il s'agit d'une série d'expériences avec la concentration qui varie. Il y a cependant une modification : les flux diffusifs définis par la diffusivité dans l'argon au lieu de l'être par une diffusivité dans le mélange afin d'enlever les effets de variations de diffusivité dans un mélange à la composition qui varie. On veut aussi enlever les perturbations dues à des dilutions au sein des réactants et des produits de réaction, même si la partie 6.1.4 laisse à penser que ce phénomène joue un rôle réduit.

Dans la figure 6.19, il apparait que en tout point de la surface, il y a une proportionnalité entre le flux surfaccique et la concentration d'entrée. Ceci permet donc de définir en tout point un coefficient de transfert , qui multiplié par la concentration molaire, donne le flux molaire surfaccique.

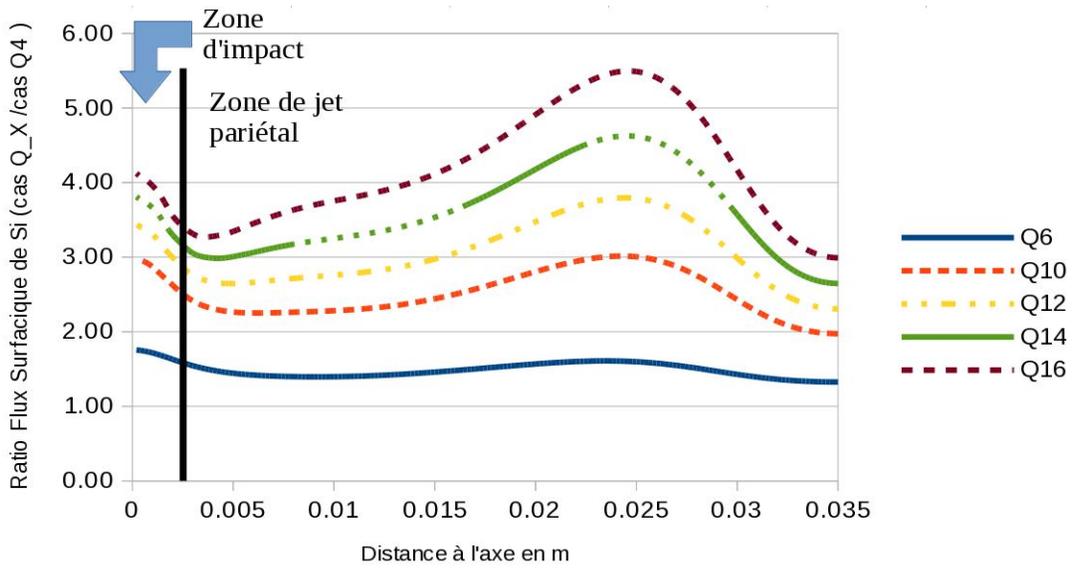


FIGURE 6.17 – Rapport en les flux surfacciques molaires de silicium dans les cas Q_6,Q_10 , Q_12 , Q_14 , Q_16 et les flux surfacciques de silicium dans le cas Q_4

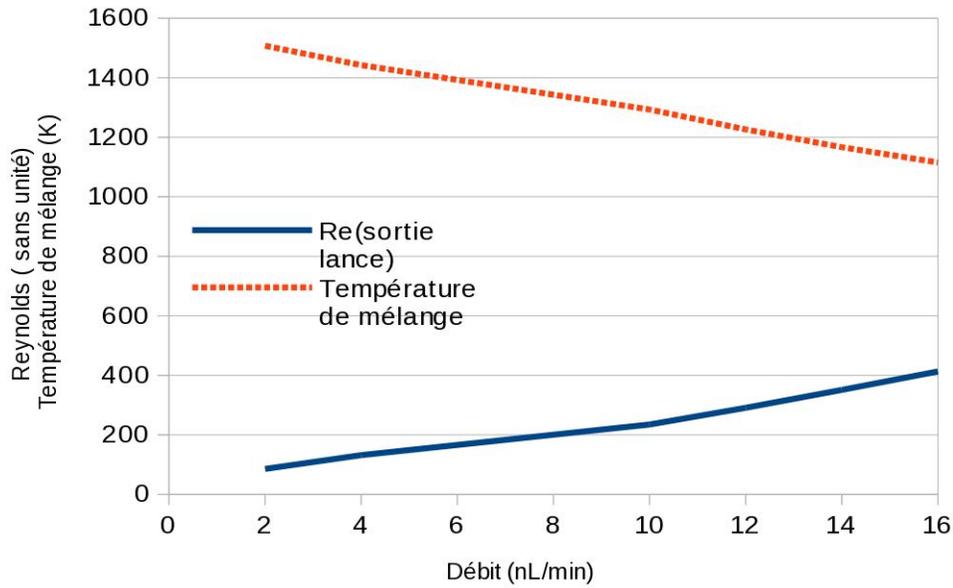


FIGURE 6.18

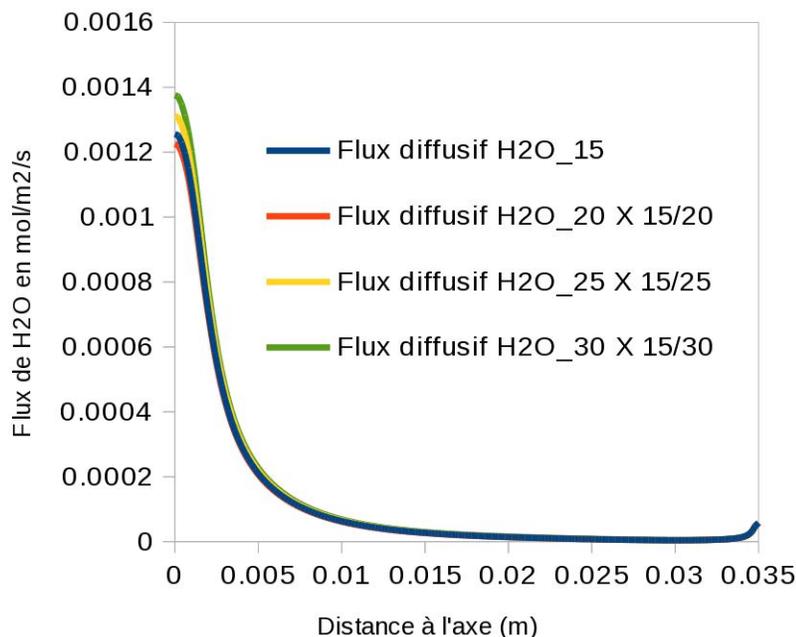


FIGURE 6.19 – Flux molaires surfaciques en fonction de la distance à l’axe rapportés à la concentration d’entrée

6.2 Cas Plasma

6.2.1 Comparaison modèle-expériences pour la vitesse de purification

Nous avons obtenu les résultats de la simulation en utilisant la valeur de $\Delta_{HBO(g)} = -250.8kJ$ comme dans les expériences gaz froid. On rappelle cependant que dans ces simulations plasma-là, le HBO(g) est supposé diffuser comme le SiO(g) ($\eta = 1$) comme dans la méthode B pour les simulations gaz froid. Nous avons cette fois-ci calculé les flux de bore et de silicium comme si on était dans le cas de couche limite homogène.

Nous avons calculé les flux de bore et de silicium dans le cas d’une couche limite homogène (modèle sans aérosols), puis dans le cas d’une couche hétérogène par simple division par deux (modèle avec aérosols). Les résultats (figure 6.20) sont voisins pour le modèle avec aérosols ($k_t = 1.4710^{-5} m/s$) et l’expérience ($k_t = 1.6510^{-5} m/s$). Ceci tend d’autant plus à accréditer la présence d’aérosols qu’il y a une légère sous-évaluation des flux de bore dans le modèle du fait d’une non-prise en compte du H2(g) généré par les réactions de H2O(g) avec le silicium, ce qui tend à sous-évaluer le facteur R.

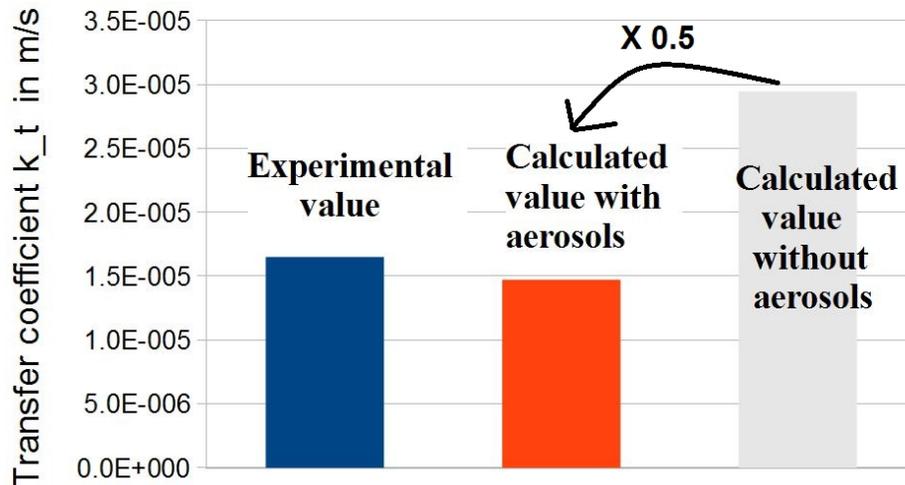


FIGURE 6.20 – Comparaison des coefficients de transfert expérimentaux avec les modèles avec et sans aérosols

La présence d'aérosols de silice dans un plasma est inattendue, mais reste possible extrêmement près de la surface, où les gaz sont à une température très proche de celle du silicium, compatible avec la stabilité de $\text{SiO}_2(l/s)$. Cependant, il faudrait poursuivre d'autres modélisations et expériences dans des conditions proches avant de faire des conclusions définitives. Nous devons également envisager les incertitudes suivantes :

1. Il existe peut être un effet de réchauffement local de la surface du silicium liquide qui conduit à une surestimation du facteur d'enrichissement R dans les simulations numériques et donc du coefficient de transfert. Selon Degoulange [Deg08] (voir partie 2.2.1) ce réchauffement est d'environ une dizaine de K , ce qui diminue le facteur d'enrichissement R d'environ 7 %. Ce réchauffement constitue l'incertitude sur la température de surface pour l'expérience en creuset froid (ie à température de fusion avec coexistence des phases solide et liquide) que nous avons simulée.
2. Dans l'argon, le rapport de diffusivité entre $\text{HBO}(g)$ et $\text{SiO}(g)$ est estimé à environ 1.34, ce qui en l'absence d'aérosols de silice conduit à un facteur η entre $1.34^{1/2} = 1.15$ et $1.34^{2/3} = 1.21$ en suivant les corrélations de Scholtz et al. [ST63] [ST70] . Cependant ces valeurs ne donnent qu'un ordre de grandeur étant données que les corrélations de Scholtz s'appliquent pour des Reynolds au-delà de 1000, ce qui n'est pas le cas ici et qu'il y a de grandes incertitudes sur les valeurs concernant la diffusivité de $\text{HBO}(g)$. En tout cas, si ces valeurs sont proches des valeurs réelles, il faudrait réévaluer d'environ 15-20 % les valeurs de coefficient de transfert calculées numériquement, pour représenter correctement le cas sans aerosols, qui donnerait donc un résultat encore plus surestimé.
3. L'effet des radicaux est encore mal connu. Cependant, les études de Safarian et al. [STHT14] (voir partie 2.3.1) ont montré que l'hydrogène dissout jouait probablement un grand rôle dans la purification auquel cas, l'approximation (suivant laquelle une mole de radical H en surface est comptée comme une demi-mole de H_2) serait la bonne. La cinétique de l'absorption de radicaux H par le silicium liquide a encore moins de raison d'être limitante que l'absorption de H_2 , qui a priori ne serait pas limitante étant donné l'équilibre thermodynamique entre H_2 et $\text{HBO}(g)$ constaté par Altenberend. La présence de radicaux a alors peu de chances de rendre la cinétique chimique limitante. [Alt12].

4. Enfin à 1687K , la thermodynamique de HBO(g) et γ_B présente quelques inconnues. Sachant qu'il y a une probable légère sous-évaluation du facteur R à 1973K (figure 6.7), une probable bonne évaluation du facteur R à 1773K (figure 6.5), il se pourrait que dans notre cas, il y ait une légère sur-évaluation du facteur R.

6.2.2 Graphiques de températures

Afin d'évaluer la présence ou l'absence d'aérosols de silice avec impact sur les flux d'oxydant, de mieux comprendre le rôle des radicaux, nous avons établi des graphiques de température entre la surface du liquide et 1 cm de la surface du liquide, à plusieurs positions radiales par rapport à l'axe du jet (figure 6.21).

On rappelle d'après la figure 3.3 que la silice pourrait être thermodynamiquement stable uniquement pour des températures inférieures à 3136 K. Cette température limite dépend cependant des proportions d'atomes de Si et de O et 3136K est un maximum. . Nous avons utilisé cette limite absolue de stabilité de la silice (représentée par une ligne horizontale sur la figure 6.21) pour déterminer la zone possible de précipitation de silice, sans tenir compte des concentrations réelles qui vont restreindre la précipitation thermodynamiquement possible à quelque chose de plus petit (et la cinétique de nucléation peut encore restreindre la zone hétérogène réelle). Cette zone, représentée en figure 6.22, est suffisamment large (par rapport à la couche limite et à fortiori aux sous couches mises en évidence par le modèle monodimensionnel) pour que la formation d'aérosols soit effectivement possible.

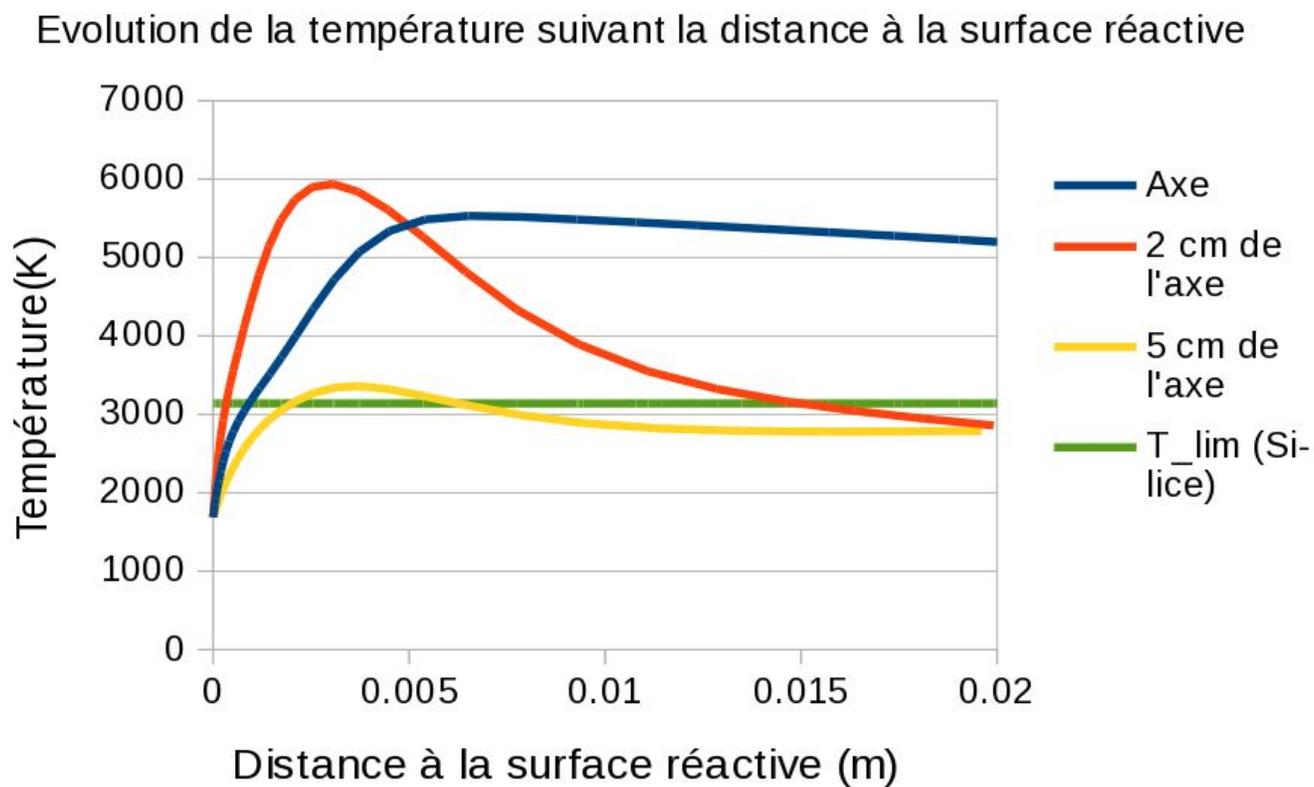


FIGURE 6.21 – Evolution de la température entre $z=0$ (surface du liquide) et $z=1\text{cm}$ au niveau de l'axe de symétrie

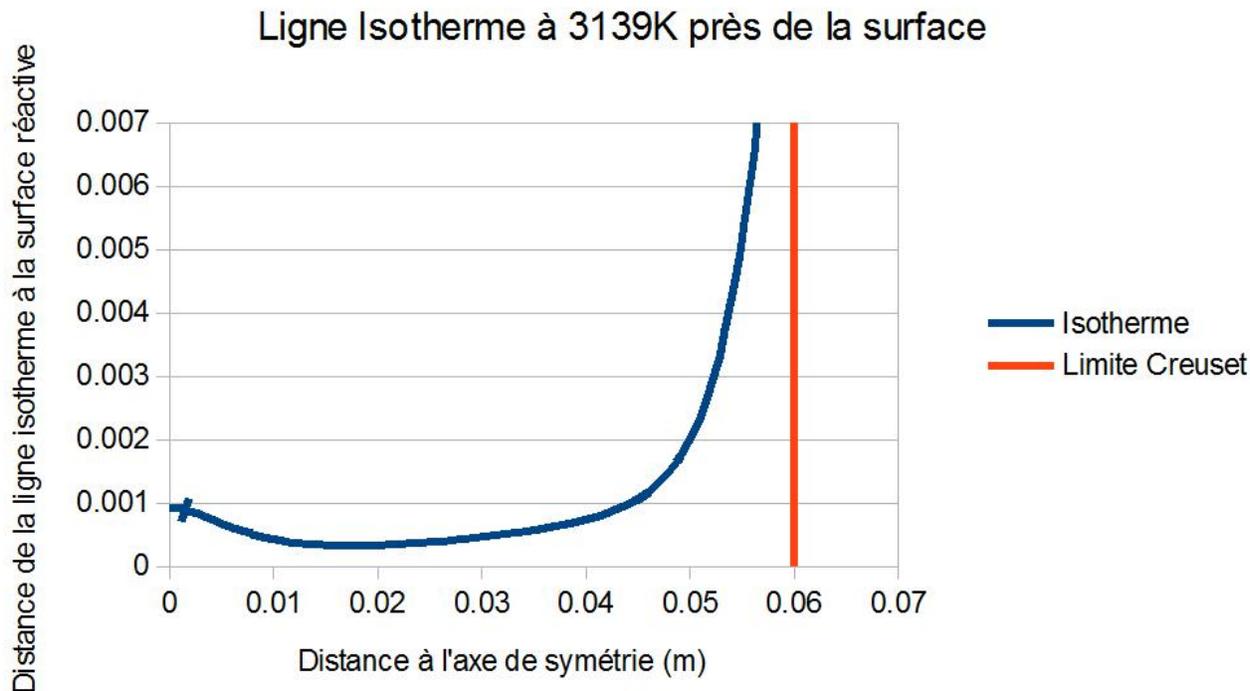


FIGURE 6.22 – Isotherme à 3139K données par la distance depuis la surface réactive en mètre en fonction de la distance à l’axe de symétrie

L’effet de la température sur la cinétique de germination n’est pas évident. D’après [GC90], il semblerait qu’une augmentation de température d’un côté favorise la fréquence des collisions et donc la cinétique de formation des aérosols de silice, de l’autre diminue la tension de surface, ce qui ne favorise pas l’agglomération des aérosols, avec globalement pour les espèces qu’il a étudiées, une cinétique de germination favorisée par l’augmentation de température. Cependant le fait qu’au delà d’une certaine température, la silice ne soit plus stable peut laisser penser que l’effet de la diminution de tension de surface devienne prédominant quand la température augmente.

Notons d’autre part que la non-observation des aérosols de silice en surface ou dans les gaz sortant du creuset près de sa paroi externe lors des expériences de purification plasma, n’est pas une indication fiable, les aérosols de silice étant souvent invisibles à l’œil nu.

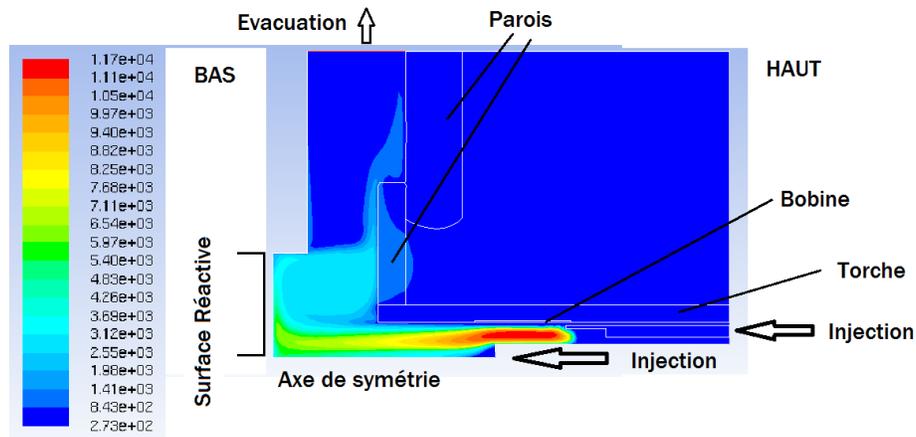
6.2.3 Contribution des radicaux

Les flux de radicaux sont les plus importants là où le gradient de température est le plus fort en surface, une température plus basse accélérant le retour à des formes plus stables.

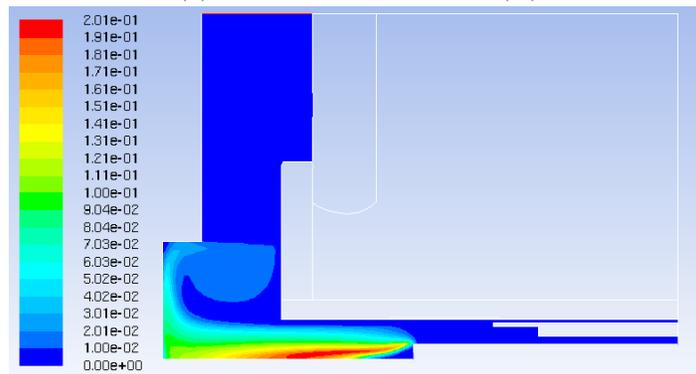
Le gradient important de température (figures 6.21 et 6.23a) implique un flux non négligeable de radicaux vers la surface. En effet, les radicaux sont beaucoup plus présents dans les zones à haute température (près de la torche) que dans les zones à basse température (près de la surface réactive) où ils ont des concentrations hors équilibre thermodynamique.

Nos calculs donnent une contribution de 20% de la part des radicaux H à la formation de HBO(g) contre 80% pour le H₂.

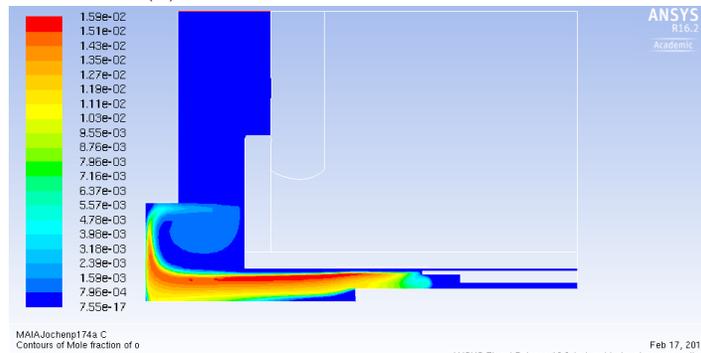
Nous donnons les fractions molaires moyennes de toutes les espèces à 0.01 mm de la surface réactive dans le tableau 6.3 pour notre calcul plasma. Si les quantités d'espèces réactives ionisées à la surface sont négligeables, les quantités de radicaux O et H ne le sont pas (par rapport au total des espèces oxygénées ou hydrogénées). On notera une quantité non négligeable d'électrons libres en surface qui correspondent à des ions Ar⁺, a priori sans influence sur les réactions chimiques puisqu'ils vont se recombiner pour former Ar. La chaleur apportée par la recombinaison de ces ions directement à la surface est sans doute significative (mais pas calculée).



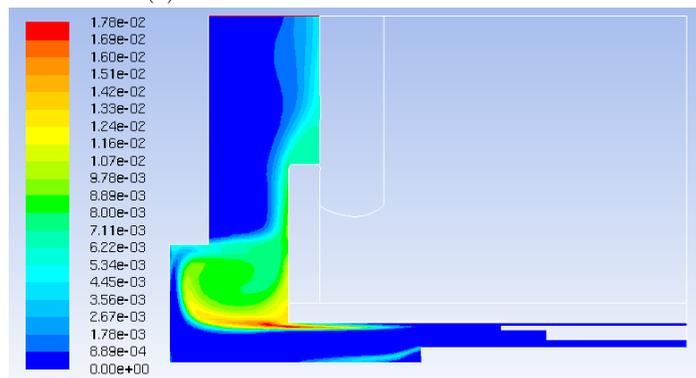
(a) Carte des températures (K)



(b) Carte des fractions molaires de H



(c) Carte des fractions molaires de O



(d) Carte des fractions molaires de H2O

FIGURE 6.23 – Cas Altenberend : Carte de fractions molaires pour différentes espèces et carte de températures

TABLE 6.3 – Fractions molaires moyenne de radicaux à 0.01 mm de la surface réactive

Cas	Altenberend
e-	4.49E-005
ar+	4.46E-005
o+	2.42E-008
h+	2.01E-007
h	2.66E-002
o	2.44E-005
oh	1.49E-005
h2o	5.57E-005
h2	3.04E-002
ar	9.43E-001

6.2.4 Estimation de l'efficacité d'apport en oxygène à la surface

On peut construire pour le procédé plasma une quantité analogue au "steam supply fraction" des procédés gaz froid en divisant le flux d'atomes de silicium oxydés (qui est aussi le flux d'atomes d'oxygène diffusés vers la surface) par le flux d'atomes d'oxygène injectés. Comme pour les procédés gaz froids, cette quantité brute doit être divisée par deux si on veut tenir compte d'une couche d'aérosols (non prise en compte dans le calcul CFD) qui consommerait la moitié du flux d'oxygène pour réoxyder SiO en SiO₂. Le tableau 6.4 présente le rapport des flux "bruts" (ie calculés sans aérosols) qui vaut 29%. L'efficacité, après correction liée aux aérosols, serait donc de 15%, bien plus faible que les 35 à 40% obtenus pour le "steam supply fraction" en gaz froids, et très loin du maximum théorique de 50% qu'on obtiendrait si tout l'oxygène servait à oxyder du silicium.

TABLE 6.4 – Taux d'impact des atomes d'oxygène injectés sur la surface

O2 Flow Experiment	Flux O injecté (Nm ³ /h)	Flux O injecté mol/s	Flux O vers la surface mol/s	Ratio Flux O (Surface) / Flux O injecté
Altenberend	0.06	1.49E-03	4.30E-04	0.29

6.2.5 Etude paramétrique de l'efficacité énergétique d'une torche Ar-H₂-O₂

Nous joignons en fin de thèse, un article [VDC15] qui est une étude des paramètres affectant l'efficacité énergétique d'une torche. Une partie de l'énergie utilisée par la torche est perdue par effet Joule dans les parties conductrices de la torche. L'autre partie est reçue par le plasma. L'énergie transmise au plasma sera en partie utilisée pour chauffer le plasma, une autre partie pour des réactions chimiques (notamment formation de radicaux O, H et OH à partir de H₂ et O₂), une dernière partie sera perdue par rayonnement du plasma sur les parois. L'efficacité énergétique est définie comme la fraction d'énergie transmise sous forme d'enthalpie et de rayonnement dans la zone réacteur qui est sous la torche.

On trouve que l'efficacité est plus grande lorsque la proportion de gaz réactifs O₂, H₂ injectée est plus grande. En effet la réaction de formation des radicaux O et H est très endothermique, ce qui limite la montée en température du plasma et donc les pertes par rayonnement. L'effet d'augmentation de l'efficacité est particulièrement important avec O₂. En revanche avec H₂, cet effet est compensé par la

forte diffusivité de l'hydrogène et de ses composés, ce qui diffuse plus la chaleur vers les parois de la torche.

Les ordres de grandeur pour la fraction de puissance plasma injectée vers le réacteur sont entre 50 % et 70 %. Pour ce qui concerne la fraction de puissance totale qui est injectée vers le réacteur, il faut diviser par deux ces valeurs pour prendre en compte l'effet joule dans la bobine d'induction.

Notons que cet article utilise des simulations pour lesquelles il y a des résultats interprétables concernant les paramètres thermiques, mais pour lesquels il y a une mauvaise convergence concernant les résultats de paramètres de transport, c'est la raison pour laquelle nous ne les avons utilisés que pour les paramètres thermiques.

6.3 Conclusion et perspectives

6.3.1 Résultats

Voici un résumé des quelques résultats établis concernant la purification.

Nous avons étudié trois catégories d'expériences, les expériences diluées en gaz froid, les expériences en gaz froid avec forte concentration d'oxydant, et le cas plasma. Nous rappelons les questions scientifiques suivantes

Questions procédés gaz froids :

Q2 : Comment estimer la vitesse d'oxydation du silicium et quelle est l'influence des débits , de la géométrie, de la pression, de la température du silicium et des gaz, de la composition des gaz injectés sur les flux de silicium ?

Nous avons établi une méthode A (partie 5.2.16.1) pour les injections d'oxydant à faible concentration et une méthode B (partie 5.2.16.4) pour les injections d'oxydant à forte concentration permettant de calculer les flux d'oxydant vers la surface. Ces méthodes utilisent des modèles CFD , permettent de prédire des résultats expérimentaux et établissent le fait que la formation d'aérosols de silice divise par deux le flux d'oxydant par rapport à ce que ces flux d'oxydant seraient en l'absence d'aérosols. Pour un cas à faible concentration, il y a moins de 5 % de différence entre les deux méthodes. La méthode A prend d'avantage en compte les différences de diffusivité entre H₂O et SiO tandis que la méthode B prend d'avantage en compte les phénomènes de concentration et de dilution. L'influence de variations de pression totale sur le flux d'oxydant est faible. De même, un élargissement de creuset pour l'expérience considérée conduit à des augmentations de flux d'oxydant faibles et décroissantes pour un cas étudié. .

Q3 : Comment estimer les flux de bore et quelles données thermodynamiques choisir pour les réactions d'interface concernant le bore ?

Le choix de données thermodynamiques liées à la purification (-250.8 kJ/mol pour l'enthalpie de formation) et les données de Freis [ADR98] (équation 3.30) ont permis avec la méthode A et la méthode B d'obtenir une bonne prédiction des flux de bore pour des températures différentes et des cas à concentrations faible et forte d'oxydant H₂O à l'injection. Les méthodes A et B ont une différence de moins de 5 % pour ce qui concerne la prédiction des flux de bore pour un cas à faible concentration. Ceci permet

de dire qu'il y a probablement peu de différences dans les mécanismes de diffusion des produits gazeux de réaction surfacique contenant le bore et le silicium. Il se pourrait que la raison soit dû à une précipitation simultanée et commune de HBO(g) au sein des aérosols de silice.

Cependant aux vitesses d'injection élevée, il commence à y avoir une surévaluation par le modèle des flux de bore jusqu'à environ 20% , ce qui peut s'expliquer aussi bien par une limitation par la cinétique de la réaction de purification que par une manière différente dont le bore précipite dans les particules de silice.

Il y a globalement une bonne capacité prédictive du modèle pour les flux de bore et de silicium, avec une méthode permettant des calculs relativement rapides et faciles à converger. Ceci devrait intéresser des industriels et expérimentateurs désirant dimensionner et optimiser ce procédé.

Questions spécifiques aux procédés plasma :

Q5 : Quelles sont les particularités du plasma par rapport au procédé gaz froid pour l'oxydation du silicium ?

Q6 : Quelles sont les particularités du plasma par rapport au procédé gaz froid pour l'extraction de bore ?

Une simulation CFD pour un cas de purification plasma montre qu'un modèle prenant en compte la présence d'aérosols de silice divisant par deux le flux d'oxydant vers la surface permet d'obtenir les meilleurs résultats concernant la prédiction des flux de bore pour la purification en cas plasma. Une telle formation d'aérosols ne serait alors possible que dans une couche très fine près de la surface du silicium liquide. Un tel résultat ne portant que sur une seule expérience doit cependant être confirmé par d'autres expériences et simulations.

Application :

Ce modèle d'estimation des flux de bore et de silicium permettra une optimisation du procédé, en testant le modèle pour différents choix de paramètres géométriques (largeur du creuset, distance de la lance au creuset, largeur de la lance etc...) et de débits d'espèces réactives. Il apparaît que, en prenant en compte les contraintes de sécurité, il y a tout intérêt à avoir une pression partielle de H₂ la plus grande possible à l'injection.

6.3.2 Perspectives

Pistes d'étude prioritaires :

- On pourrait envisager des expériences plasma où on essaye de mesurer la vitesse d'oxydation du silicium par mesure de pertes de masse du silicium dans le creuset pour vérifier la présence ou l'absence d'aérosols de silice. Des dispositifs de détection d'aérosols de silice près de la surface pourraient éventuellement être envisagés.
- Il conviendrait d'étudier l'effet de la formation d'aérosols de silice sur le transport de HBO(g). Les interactions des espèces avec bore et des espèce avec silicium sous forme de nanoparticules sont encore inconnues et il se pourrait que la condensation de ces espèces sous forme de particules

liquides ou solides consomme de manière simultanée les espèces gazeuses riches en bore et en silicium. On pourrait par exemple envisager d’approfondir les modèles numériques avec une meilleure représentation de la cinétique de germination et croissance des aérosols de silice.

- Pour ce qui concerne les études de purification par plasma, il y a une série d’expériences (rapport Fourmond, expériences XXL32, XXL33, XXL36) , pour lesquelles il y a à disposition des données satisfaisantes de vitesses de purification . Pour ces expériences, il y a des modèles numériques qui n’ont pas donné de résultats satisfaisants concernant les flux d’espèce et qui pourraient confirmer ou infirmer les résultats sur le plasma concernant la présence ou l’absence d’aérosols de silice (voir annexe 9.3). On pourrait par exemple améliorer la convergence de ces modèles en les simplifiant et en retirant des espèces.
- Des expériences supplémentaires de purification en gaz froid pourraient aider à infirmer ou confirmer le choix des données thermodynamiques et du rapport η des coefficients de transport du bore et du silicium à travers la couche gazeuse. Ces expériences pourraient utiliser des gaz froids ou un plasma, mais avec des températures de silicium, des pressions et concentrations des gaz injectés très variables et connues précisément. Entre autres d’autres expériences pourraient permettre de vérifier s’il y a certaines conditions de débit élevé d’oxydant dans les cas gaz froid pour lesquelles il y pourrait y avoir une limitation de la vitesse de purification par la cinétique des réactions de surface.

Chapitre 7

Modélisation de l'apparition de la couche de silice passivante

Ce chapitre a pour objectif de répondre à la question Q4 : Quelles sont les conditions d'apparition de la couche de silice passivante ? La question se pose pour les conditions de purification en plasma et en gaz froid.

Nous rappelons que le phénomène de passivation est un phénomène non souhaité au cours duquel une injection de mélange avec une concentration trop forte d'oxydant conduit à l'apparition d'une couche de silice en surface du silicium liquide (conditions de passivation). L'apparition d'une telle couche de silice empêche la purification en stoppant les échanges entre la phase liquide et la phase gaz. Comme un flux d'oxydant croissant augmente la vitesse de purification, on va chercher lors du procédé à avoir une concentration maximale d'oxydant à l'injection sans qu'il y ait d'apparition de silice en surface du silicium liquide (conditions actives).

Le seuil de passivation sera défini comme la concentration d'oxydant à l'injection correspondant à l'apparition des premières particules de $\text{SiO}_2(\text{s/l})$ en surface. En dessous de ce seuil, le silicium liquide n'a pas de silice en surface (conditions actives), au-dessus, il en a (conditions de passivation). Lors de la présente étude, nous étudierons exclusivement des cas stationnaires, à l'exclusion par exemple d'une situation transitoire pendant laquelle le silicium liquide se charge en oxygène avant la précipitation de silice.

D'abord nous présenterons le phénomène de passivation. Pour cela, nous décrirons les configurations de passivation à l'aide de photographies d'expériences et nous schématiserons la situation rencontrée au seuil de passivation.

Nous introduirons les modèles et formules déjà existants ayant pour but de prédire le seuil de passivation à une configuration donnée (températures, géométries, débits). Il s'agira du modèle de Wagner (configuration sans aérosols de silice dans la phase gaz) que nous étendrons aux cas non isothermes du critère empirique de Sortland, qui utilise la fraction du flux d'oxydant injectée effectivement pour l'oxydation ("steam supply fraction") mesuré par la perte de masse du bain liquide.

A l'aide de modèles numériques CFD, nous vérifierons dans des cas expérimentaux la validité des formules empiriques de Sortland de prédiction du seuil de passivation.

Nous décrivons ensuite la couche limite gazeuse au seuil de passivation à l'aide d'un modèle monodimensionnel local, dans des cas avec aérosols de silice dans la phase gaz. Nous montrerons alors que l'équilibre thermodynamique en phase gaz est impossible et qu'il va falloir introduire un paramètre d'écart à l'équilibre thermodynamique pour pouvoir prédire le seuil de passivation. Lorsque l'écart à l'équilibre thermodynamique devient très grand, on est dans une configuration homogène (ie sans aérosols de silice dans la phase gaz). Nous verrons si une configuration homogène est compatible avec certaines expériences observées.

Enfin nous présenterons la manière d'optimiser la vitesse de purification modifiant les conditions du procédé (en particulier la température du silicium), tout en restant à la concentration d'oxydant maximale admissible pour rester en régime d'oxydation active.

7.1 Présentation du phénomène

Dans cette partie nous décrivons d'abord le phénomène de passivation à l'aide de photographies puis nous proposerons une description du système au seuil de passivation.

7.1.1 Photographies de configurations d'apparition de la couche de silice

7.1.1.1 Expériences Sortland en gaz froid [Sor15]

Dans le cas de certaines expériences NTNU (figure 7.1), près du seuil de passivation, mais un peu au delà, on voit apparaître des dépôts de silice dans la zone située sous le jet. La couleur sombre de ces dépôts, alors que la silice en surface du liquide est habituellement plus brillante que le liquide, laisse à penser qu'il s'agit peut-être de dépôts au niveau de la lance. Une éventuelle couche de silice passivante, sur les bords du creuset, masquée par les dépôts de poussière sur le creuset, n'est pas à exclure.

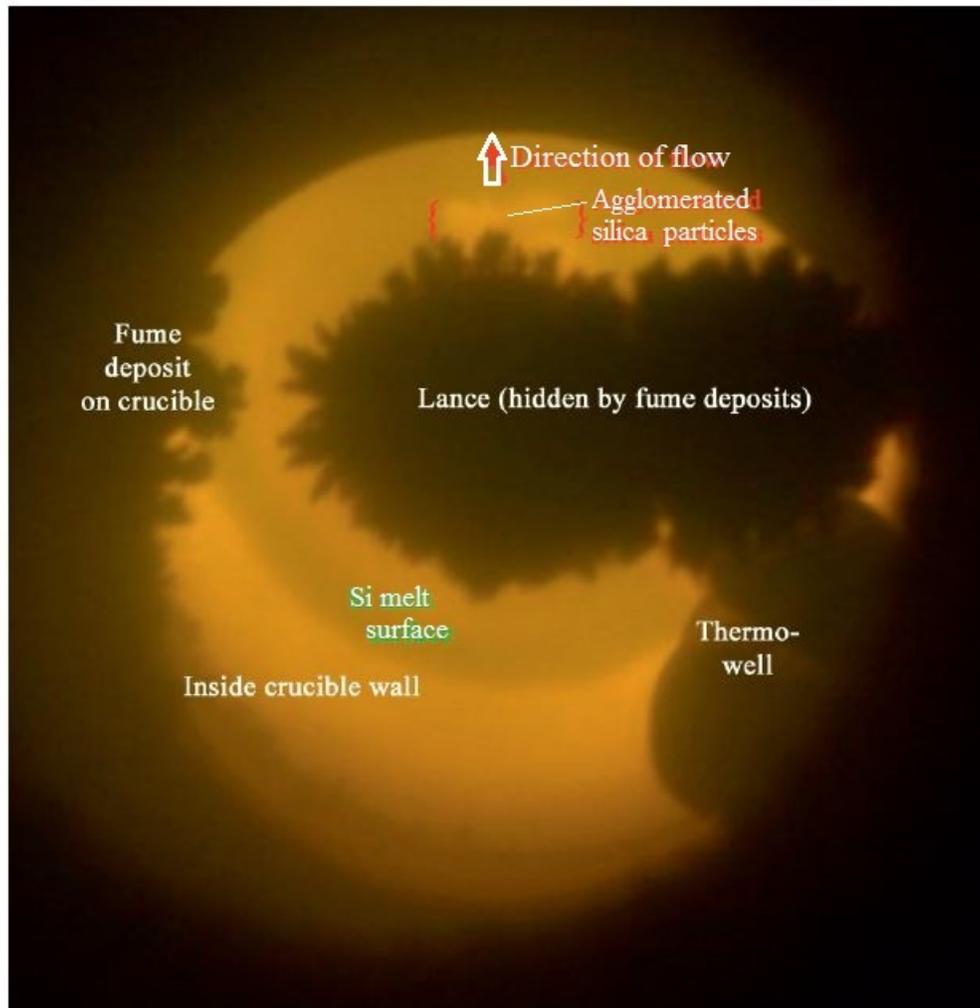


FIGURE 7.1 – Apparition de la couche de silice , expériences NTNU , extrait de la thèse Sortland [Sor15],p177

7.1.1.2 Expérience de lévitation du silicium liquide

Dans l'expérience de lévitation du silicium liquide (SPYCE) avec passivation, on observe une zone permanente de passivation sous le jet, avec dans la partie inférieure de la bille une zone non passivée. On observe des filaments dans les directions radiales suivant l'écoulement et perpendiculaires à l'écoulement (figure 7.2).

Il se pourrait que la zone de jet soit une zone sans aérosols de silice ou avec aérosols de silice en concentration très faible. Ceci s'expliquerait par une cinétique de formation des aérosols de silice lente. En effet, on n'observe pas de fumées d'aérosols de silice dans le jet. Mais il peut y avoir des aérosols invisibles du fait d'une taille réduite. Une cinétique de formation lente d'aérosols de silice ferait monter plus vite la pression partielle de $\text{SiO}(\text{g})$ en surface sous le jet. En effet d'une part, le flux d'atomes d'oxygène serait plus élevé vers la surface liquide, d'autre part, $\text{SiO}(\text{g})$ réagit moins pour former de la silice. Cette concentration plus élevée de $\text{SiO}(\text{g})$ et de $\text{O}_2(\text{g})$ en surface conduirait alors à formation de

filaments de silice en surface du silicium liquide, qu'on observe sur la photo. Ensuite, il semblerait que les zones de la surface du silicium plus éloignées du jet soient aussi des zones situées sous des fumées visibles d'aérosols de silice dont la formation diminuerait la pression partielle de SiO(g) en surface (du fait de la consommation d'oxydant en amont). Cela pourrait alors expliquer pourquoi ces zones latérales sont des zones dépourvues de filaments de silice.

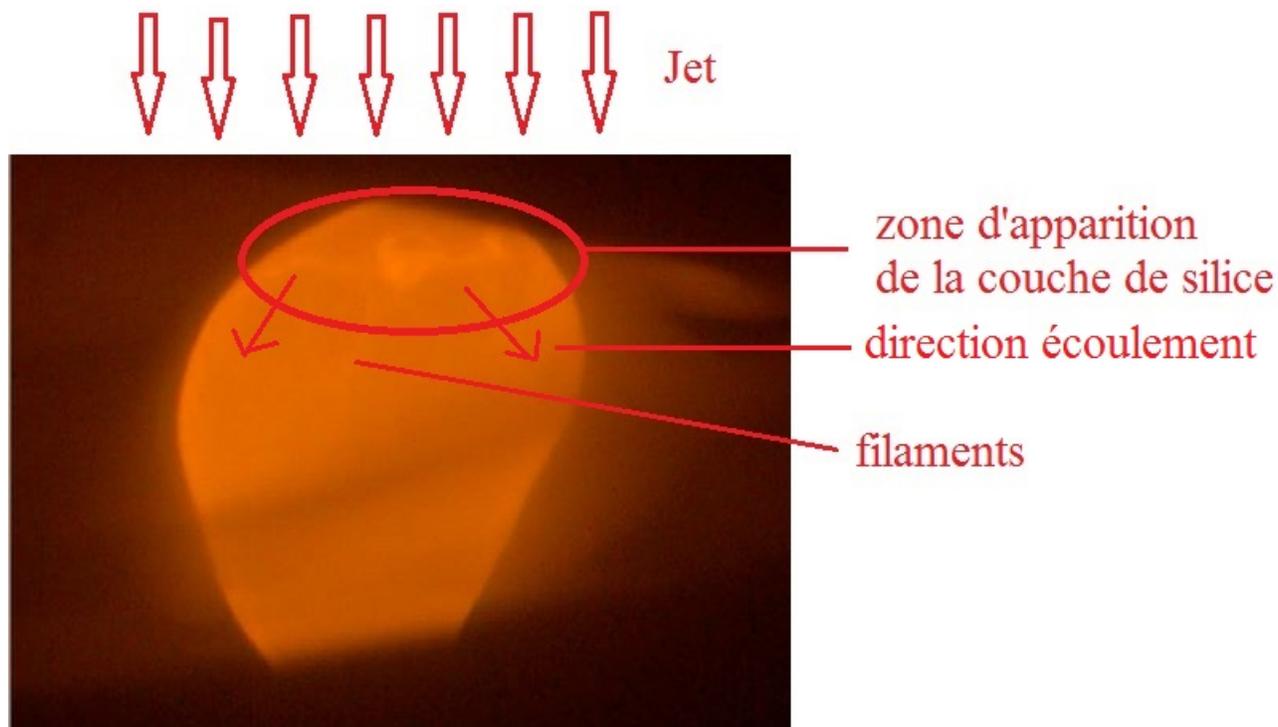


FIGURE 7.2 – Apparition de la couche de silice et de filaments de silice expérience de passivation de bille de silicium liquide en lévitation

7.1.1.3 Expériences SNC

Dans les expériences de passivation sous plasma Ar-O₂, au-delà du seuil de passivation, si on voit certes apparaître des filaments de silice sous le jet, la couche de silice passivante proprement dite est visible en bordure de creuset (voir figures 7.3 et 7.4). Ceci tend à accréditer l'hypothèse de filaments de silice qui se forment progressivement depuis le centre vers la surface avant d'être accumulés vers les bords.

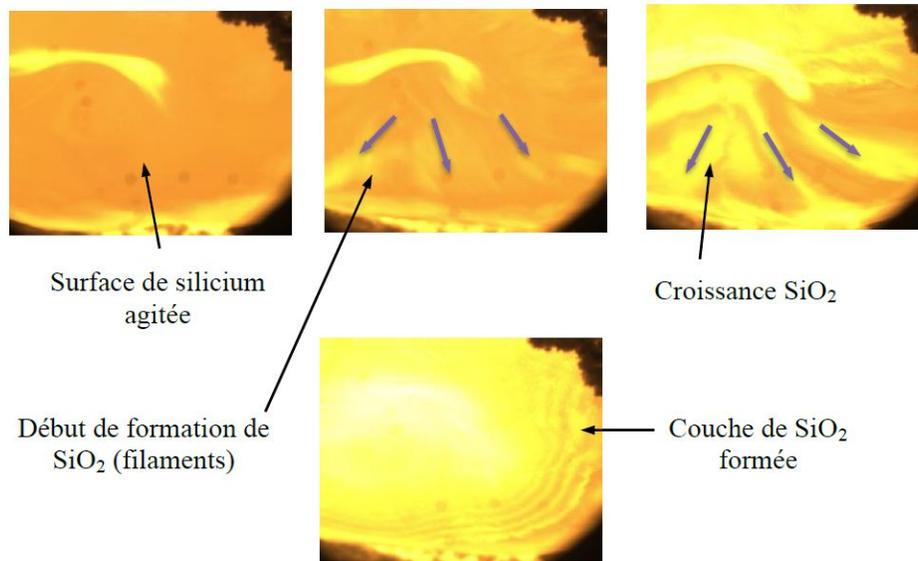


FIGURE 7.3 – SNC : Description de l'apparition de la couche de silice (test 6 : débit d'argon dans l'injecteur 3 Nm³/h, vitesse des gaz 25 m/s) (extrait du rapport [BG12])

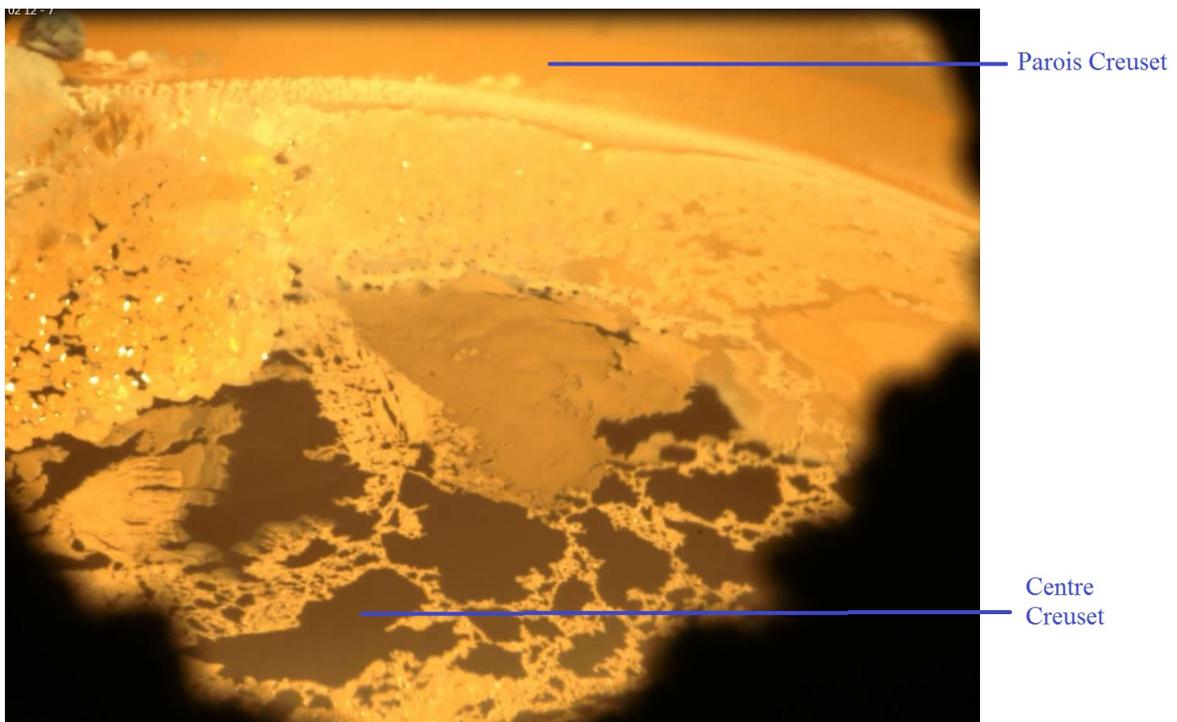


FIGURE 7.4 – Illustration des différents aspects de la silice surfacique dans un cas MAIA

7.1.2 Schéma explicatif de la configuration au seuil de passivation

Dans le procédé gaz froid, les molécules de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ injectées dans le jet vont soit ne pas réagir, soit former $\text{SiO}(\text{g})$ avec $\text{Si}(\text{l})$ soit $\text{SiO}_2(\text{s})$ avec $\text{SiO}(\text{g})$ soit des molécules adsorbées de silice à la surface du bain $\text{SiO}_2(\text{ad})$ (figure 7.5). Un raisonnement analogue s'applique au plasma avec O , O_2 ou H_2O comme oxydant, selon la température et la composition du jet.

On suppose que le brassage permet une homogénéité de la concentration en oxygène dans le silicium liquide. Lorsque le silicium liquide est saturé en oxygène, les atomes d'oxygène en surface ne vont plus être absorbés mais adsorbés sous forme de SiO_2 . Le bain déplace les molécules de SiO_2 adsorbées de l'axe de symétrie vers la périphérie. Ceci produit un équilibre thermodynamique entre $\text{Si}(\text{l})$, $\text{SiO}_2(\text{s/l})$, $\text{SiO}(\text{g})$ et l'oxydant en surface (figure 7.5). Dans la zone d'impact sous le jet, on suppose que les molécules adsorbées de $\text{SiO}_2(\text{s/l})$, les particules de $\text{SiO}_2(\text{s/l})$ et les filaments évacués sont aussitôt reformés. Notons que la silice peut être ainsi présente en surface aussi bien sous la forme de filaments visibles à l'œil nu que sous la forme de molécules adsorbées de $\text{SiO}_2(\text{s/l})$ et de nanoparticules qui peuvent ultérieurement s'agglomérer sous forme de filaments.

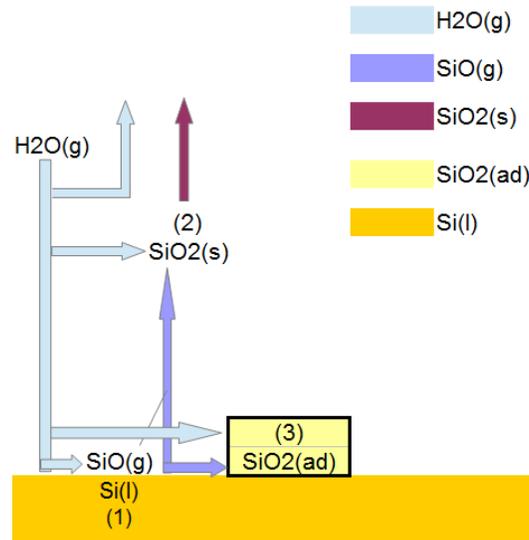


FIGURE 7.5 – Schéma des flux d'oxygène au seuil de passivation.

Sur la figure 7.6, on distingue au niveau de la surface la zone d'impact sous le jet et la zone de jet pariétal autour de la zone d'impact. Au niveau de la phase gaz, on distingue la zone coeur sous le jet (concentrations molaires de $X C_X^0$), la zone de surface (concentrations molaires de $X C_X^s$), la zone réacteur au delà de la couche limite et hors du jet (concentrations molaires de $X C_X^r$)

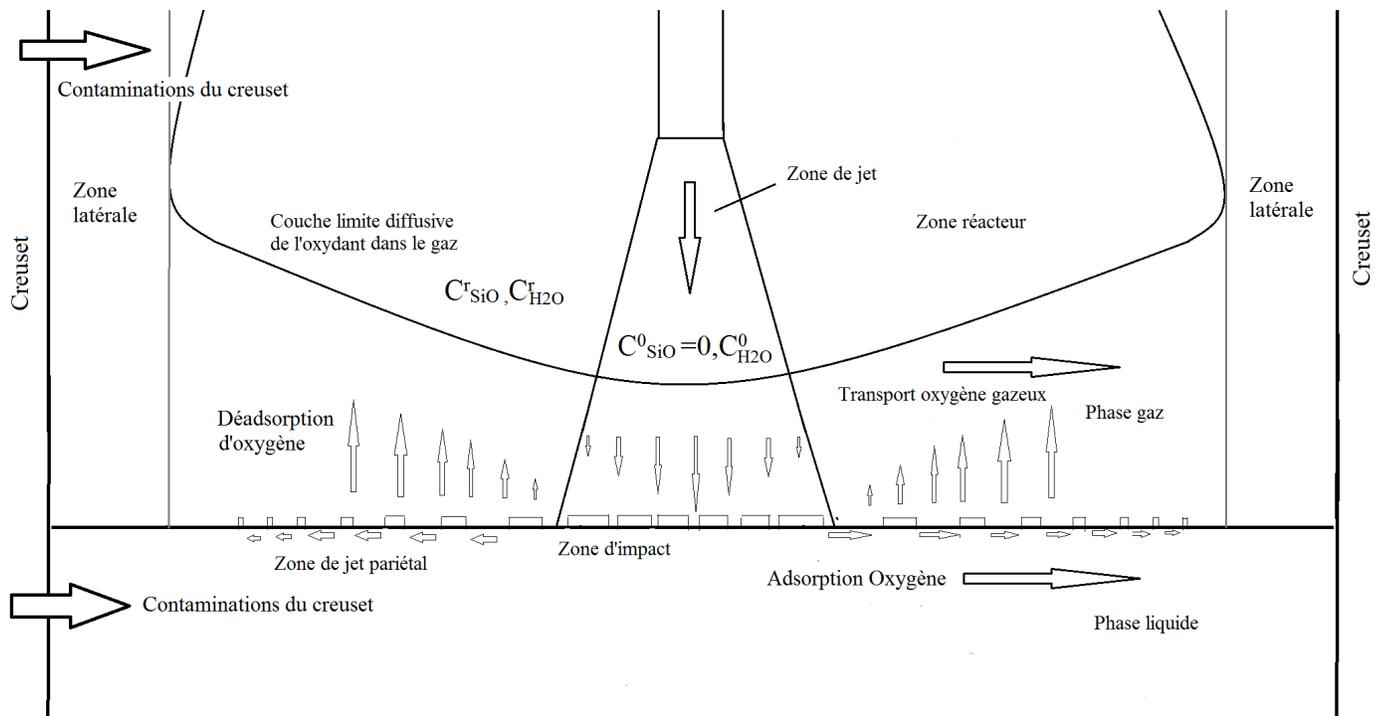


FIGURE 7.6 – Représentation des flux et de l'apparition de la couche de silice près du seuil de passivation

7.1.3 Flux global net d'oxygène en surface nul

La densité de flux nette d'oxygène en surface du silicium liquide est la différence des densité de flux molaires d'atomes d'oxygène transportés par l'oxydant de la phase gaz vers la surface par le SiO de la surface vers la phase gaz. Elle est nulle s'il n'y a ni absorption d'oxygène par le liquide ni adsorption sous forme de silice transportée par la surface. Le flux global net d'oxygène à la surface est l'intégrale de cette densité locale de flux net sur toute la surface du bain de silicium liquide.

En conditions actives, c'est à dire sans silice à la surface, le flux global net d'atomes d'oxygène en conditions stationnaires est nul, sinon il y aurait accumulation d'oxygène dans le silicium liquide jusqu'à saturation. En conditions transitoires, la quantité totale de silice présente à la surface est constante même si cette silice est produite sous le jet et disparaît à l'extérieur dans une zone où la concentration d'oxydant dans les gaz est plus faible. En conditions stationnaires (ce qui exclut le cas où la silice produite s'accumule peu à peu sur les parois du creuset), ce flux d'atomes d'oxygène est aussi nul.

En toute rigueur, le seuil de passivation désigne l'apparition des toutes premières particules de silice en surface. Le régime transitoire décrit ci dessus peut être obtenu pour plusieurs concentrations d'oxydant qui correspondent à une largeur plus ou moins grande de la zone de présence des filaments. En pratique, cette gamme de conditions semble étroite d'où l'utilisation du terme "seuil de passivation" dans la littérature (Sortland [Sor15]) et dans notre groupe de recherche lors des essais plasma pour ce régime transitoire dans la suite. Il peut par contre être nécessaire d'attendre assez longtemps (jusqu'à 1/2h) que la couche apparaisse pour une concentration légèrement supérieure au seuil, ce que nous attribuons au transitoire pendant lequel la silice s'accumule sur les bords du creuset.

7.2 Modèles et formules existants pour prédire le seuil de passivation

Nous allons dans cette partie présenter un modèle de prédiction de seuil de passivation dans les cas sans aérosol dans la phase gaz (Modèle de Wagner [Wag58]) et une formule empirique de prédiction de seuil de passivation dans le cas avec aérosol dans la phase gaz (Formule de Sortland [Sor15]).

7.2.1 Modèle de Wagner [Wag58] étendu aux cas non isothermes-Cas homogène

Le modèle monodimensionnel de Wagner décrit l'oxydation, sans flux local net d'oxygène en surface, par une couche stagnante sans aérosols, d'épaisseur imposée δ , à l'extérieur de laquelle la pression partielle $P_{H_2O}^0$ de vapeur d'eau est imposée et la pression partielle de SiO est nulle. À la surface, l'équilibre thermodynamique $Si(l) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO(g) + H_2(g)$ montre que $P_{H_2O}^{surf} \ll P_{SiO}^{surf}$ ce qui permet d'obtenir $P_{SiO}^{surf} = (D_{H_2O}/D_{SiO})(\delta_{H_2O}/\delta_{SiO})^{-1}P_{H_2O}^0$ par bilan de flux à l'interface. La couche passivante est obtenue lorsque cette pression de SiO en surface atteint la valeur P_{SiO}^{eq} donnée par l'équilibre avec Si(l) et SiO₂(g) via la réaction :



On va se placer dans une situation seuil de passivation, avec un flux local nul net d'oxygène en surface. Dans ce modèle, on étudie une couche limite de transfert de masse d'épaisseur δ_{H_2O} avec en haut de la couche limite, une pression partielle de H₂O, $P_{H_2O}^0$. En surface, à l'équilibre thermodynamique $P_{H_2O}^{surf} \ll P_{SiO}^{surf} = P_{SiO}^{eq}$. Toutes les molécules de H₂O(g) vont donc réagir avec Si(l) pour former SiO(g) et H₂(g). D'autre part, on suppose le flux net local d'atomes d'oxygène nul en surface.

Nous étendons ici ce modèle au cas homogène non isotherme en écrivant la loi de Fick en régime dilué pour l'espèce X sous la forme :

$$\begin{aligned} J_X^{mol} &= -D_X c \frac{\partial x_X}{\partial z} \\ &= -\frac{D_X}{RT} \frac{\partial P_X}{\partial z} \end{aligned} \quad (7.2)$$

Avec c la concentration molaire totale de gaz, x_X le titre molaire de l'espèce X et J_X^{mol} sa densité de flux algébrique, comptée positivement vers la phase gaz.

Or J_X est constant sur toute la couche par conservation de la matière, et la diffusivité de chaque espèce peut s'écrire $D_X = \Psi_X D_{O_2}$ où Ψ_X varie très peu avec la température. Par intégration, on peut alors relier le flux à la variation totale de p_X à travers la couche et écrire que les flux de H₂O et de SiO sont opposés (car le flux net est nul en surface), ce qui donne en introduisant en plus une épaisseur de couche δ_X différente pour chaque espèce :

$$\frac{P_{SiO}^{surf}}{\int_0^{\delta_{SiO}} RT(z)/D_{O_2}(z)dz} \frac{1}{\Psi_{SiO}} = \frac{P_{H_2O}^{surf}}{\int_0^{\delta_{H_2O}} RT(z)/D_{O_2}(z)dz} \frac{1}{\Psi_{H_2O}} \quad (7.3)$$

Lorsque les deux épaisseurs sont égales on retrouve le modèle de Wagner, même en non isotherme :

$$P_{SiO}^{surf} \frac{\delta_{SiO}}{\Psi_{SiO}} = P_{H_2O}^{surf} \frac{\delta_{H_2O}}{\Psi_{H_2O}} \quad (7.4)$$

Comme les modèles à couche stagnante sont en général utilisés avec une seule épaisseur de couche (le calcul de deux épaisseurs ne peut se faire qu'en introduisant de la convection), nous conservons la formule de Wagner même pour les cas non isothermes.

7.2.2 Formule empirique de Sortland- Cas avec aérosols de silice

La formule de Sortland a été calculée pour des expériences en gaz froid avec injection de H₂O(g). On rappelle la définition de l'efficacité comme le rapport du flux d'atomes de silicium sortant sur le flux d'atomes d'oxygène injecté. On note eff l'efficacité. La formule empirique proposée par Sortland [Sor15] est une formule globale pour la pression partielle de vapeur d'eau correspondant au seuil d'apparition de la couche passivante :

$$P_{H_2O}^0 = eff f^{-1} P_{SiO}^{eq} \quad (7.5)$$

Les données expérimentales ayant conduit à la proposition de cette formule sont données au tableau 4.9. Dans ces expériences l'efficacité est déterminée à l'aide de mesure de flux de silicium par pesée du creuset avant et après expériences.

7.3 Comparaison des formules de seuil de passivation avec les résultats expérimentaux

Les deux formules de prédiction du seuil de passivation présentées ci dessus donnent un seuil de passivation indépendant de la concentration d'hydrogène, et proportionnel à P_{SiO}^{eq} , qui augmente très vite avec la température du silicium. On retrouve ces deux caractéristiques dans les expériences SNC (tableau 4.10) et dans les expériences de Sortland (tableau 4.8), dans les deux cas par injection de gaz froid. Dans cette partie, nous allons présenter des comparaisons quantitatives de ces deux formules avec les expériences de Sortland [Sor15], utilisant un mélange Ar-H₂O et avec notre expérience de passivation d'une bille de silicium en lévitation avec injection de mélange Ar-O₂. Pour rendre prédictive la formule de Sortland, nous utiliserons l'efficacité calculée par notre modèle plutôt qu'une efficacité mesurée (qui n'est pas disponible pour notre expérience de lévitation).

7.3.1 Prédictions de seuil de passivation avec simulation numérique CFD et critère de Sortland pour des cas d'injection de gaz froid avec H₂O(g)

Les simulations des expériences Pass_Ar et Pass_H2 ont été faites en utilisant le modèle A (partie 5.2.16.1). Ces deux expériences diffèrent seulement par le fait que dans un cas l'Ar injecté est remplacé par H₂. La simulation des expériences H₂O_40 et H₂O_50 a été faite en utilisant le modèle B (partie 5.2.16.4). Pour rappel, le modèle A permet d'obtenir les flux de silicium en divisant par deux les valeurs données par un modèle CFD incluant dans la phase gaz les espèces SiO(g) (produit de réaction formé en surface) et H₂O(g) (réactant). Il a été validé à la fois par des mesures de vitesse d'oxydation et de vitesse de purification dans des cas dilués, auquel il est destiné. Le modèle B calcule les vitesses d'oxydation en introduisant une espèce fictive dans le but de mesurer les flux d'oxydant en surface. Il a été également validé dans des cas dilués. Dans les cas concentrés, il a été validé indirectement par des mesures de vitesse de purification. Cependant il n'a pas encore pu être validé dans les cas concentrés directement par des mesures de vitesse d'oxydation. Si les expériences Pass_Ar et Pass_H2 valident à la fois par le modèle numérique A et des mesures expérimentales, la théorie sur le seuil de passivation dans les cas couche mixte, alors une validation par le modèle B de la même théorie permet de confirmer à la fois la théorie sur le seuil de passivation et le modèle utilisé lui-même, sauf coïncidence improbable.

Les validations par les expériences Pass_Ar et Pass_H2 du seuil de passivation calculé par le modèle A et la formule de Sortland ne sont qu'une vérification de la validation de l'efficacité calculée par le modèle A, puisque la formule de Sortland relie les seuils de passivation mesurés aux efficacités pour ces mêmes

conditions expérimentales (faibles concentrations d'oxydant). Par contre, les validations de la passivation à forte concentration d'oxydant par le modèle B associé à la même formule est une réelle avancée, puisque l'efficacité n'a pas été mesurée dans ces conditions, qui ne font donc pas partie de la base expérimentale utilisée pour la formule de Sortland.

Le tableau 7.1 présente trois séries de simulations numériques d'expériences décrites précédemment (tableau 4.9). Comme on pouvait s'y attendre après les bons résultats de notre modèle (modèle A avec prise en compte des aérosols par un facteur deux) pour calculer l'efficacité, on retrouve le seuil de passivation mesuré sur les expériences à faible concentration en appliquant le critère de Sortland (qui dérive de ces mêmes expériences et d'une efficacité mesurée). Cette bonne prédiction de la passivation est de plus également obtenue pour la série d'expériences à forte concentration d'oxydant (couche obtenue entre H2O_40(act) - H2O_50(pass)). Notre modèle d'oxydation, discuté au chapitre 6, donnant à priori de bons résultats (y compris le modèle B qui recoupe les résultats du modèle A à faible concentration, et étend ses capacités à forte concentration), nous avons de bonnes raisons de penser que le critère de Sortland s'applique correctement aux cas à forte concentration également. Même si la validation stricte du modèle d'oxydation et du critère de passivation séparément n'est pas possible sans mesure du flux d'oxydation, nous avons montré ici que l'ensemble modèle d'oxydation + critère de Sortland permet de prédire le seuil de passivation y compris à haute température pour les fortes concentrations d'oxydant.

T (K)	Expérience	Valeur d'efficacité	P_{H_2O} (bar)	$P_{H_2O}^s$ (bar)	P_{SiO}^{sat} (bar)
1773	Pass_Ar	numérique \Leftrightarrow [Sor15]	0.060(a)-0.065(b)	0.027-0.029	0.027
1773	Pass_H2 (a,p)	numérique \Leftrightarrow [Sor15]	0.060(a)-0.065(b)	0.028(a)-0.029(b)	0.027
1973	H2O_40(a) - H2O_50(p)	numérique \Leftrightarrow [Sor15]	0.4(a)-0.5(p)	0.191(a)-0.239(p)	0.231

TABLE 7.1 – Comparaisons du produit de l'efficacité d'apport en oxygène par la pression partielle de H2O injectée $P_{H_2O}^s$ à la pression partielle de SiO à l'équilibre avec Si(l) et SiO2(s) P_{SiO}^{sat} . (a) représente la valeur à la de concentration de H2O à l'injection la plus élevée constatée en conditions actives et (p) représente la valeur à la concentration de H2O la plus élevée en conditions passives

7.3.2 Application du modèle de Wagner destiné au cas homogène à des cas expérimentaux

Le modèle de Wagner s'applique pour des écarts à l'équilibre thermodynamique suffisamment grands pour qu'il n'y ait pas de formation d'aérosols de silice (ou à des concentrations très faibles d'oxydant à l'injection mais ces cas-là ne s'appliquent pas à notre étude).

7.3.2.1 Expérience de silicium en lévitation

L'expérience de silicium en lévitation avec l'appareil SPYCE est différente des autres expériences de détermination de seuil de passivation en ceci qu'elle ne comporte pas de contamination par le creuset.

A 1928K, la pression partielle d'équilibre de SiO(g) avec SiO2(s) et Si(l) est de 14 700 Pa (JANAF). Or la pression partielle de O2(g) injecté au seuil d'apparition de la silice en surface est d'environ 7000Pa.

Si on suppose qu'il y a une présence d'aérosols de silice influant le transport d'atomes d'oxygène vers la surface, alors la formule 2.18 ($2P_{O_2}^{0,s} = eff^{-1} \times P_{SiO}^{eq}$) appliquée à O2 ne serait valide que si l'efficacité

d'apport de l'oxygène sur la bille est proche de 1, ce qui est totalement irréaliste. Les formules de Whitaker qui donnent le flux d'O₂ sur une sphère de dimensions proches de la bille donnent en effet une efficacité de l'ordre de 5% (voir partie 9.9) .

Les corrélations de Whitaker permettent d'estimer le transfert de masse pour une sphère en lévitation. Nous utiliserons cette formule en approximant la bille comme une sphère. Les détails de la formule de Whitaker sont donnés en annexe (équation 9.75 partie 9.9). Si on suppose qu'on est dans le cas homogène, en utilisant le modèle de Wagner en appliquant la formule de Whitaker, on peut estimer la pression partielle de O₂ à l'injection au seuil de passivation, sachant que l'oxygène est très majoritairement sous forme de SiO(g) en surface du silicium liquide et en appliquant la conservation des flux d'oxygène (flux net nul d'oxygène entre le silicium liquide et la phase gaz) :

$$\begin{aligned}
 Sh &= 2 + \left(0.4Re^{1/2} + 0.06Re^{2/3}\right) Sc^{0.4} \left(\frac{\mu_\infty}{\mu_s}\right)^{1/4} \\
 3.5 &< Re < 76000 \\
 0.71 &< Sc < 380 \\
 Sh_X &= \frac{k_X}{D_{X-Ar}/L} \\
 Sc_X &= \frac{\mu}{\rho D_{X-Ar}} P_{O_2}^0 \\
 Sc_X & \\
 P_{O_2}^0 &
 \end{aligned}
 \qquad
 \begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \frac{D_{SiO}}{D_{O_2}} \frac{Sh_{SiO}}{Sh_{O_2}} \times P_{SiO}^{eq} \\
 &= \frac{\mu}{\rho D_{X-Ar}} \\
 &= \frac{1}{2} \left(\frac{D_{SiO}}{D_{O_2}}\right)^{0.6} \times P_{SiO}^{eq}
 \end{aligned}
 \tag{7.6}$$

avec k_X le coefficient de transfert et L le diamètre de la sphère (voir notations section 0.5).

Avec une température de mélange à $(298 + 1923) \times 0.5 = 1110K^1$, , ceci conduit pour une apparition de couche passivante se produisant à un débit entre 0.025Nm³/h et 0.028Nm³/h à une pression de SiO(g) en surface comprise entre 13800Pa et 15300Pa en conditions homogènes, ce qui inclut donc les 14200Pa de pression d'équilibre de SiO(g) avec SiO₂(s) et Si(l).

A l'inverse, la formule empirique de passivation de Sortland ($2P_{O_2}^{0,s} = eff^{-1} \times P_{SiO}^{eq}$) appliquée à O₂ ne serait valide que si l'efficacité d'apport de l'oxygène sur la bille est proche de 1, ce qui est totalement irréaliste (voir aussi annexe 9.9).

Il est donc possible que la passivation par injection de O₂(g) dans ces conditions-là se soit déroulée sans impact de la formation d'aérosols de silice sur transport de l'oxygène vers la surface. Nous émettons donc l'hypothèse que injecter du H₂O(g) pourrait favoriser la formation d'aérosols de silice. Nous pensons aussi possible qu'une telle formation d'aérosols de silice n'ait pas eu lieu ou en moindre quantité si O₂(g) avait été injecté à la place avec une concentration comparable d'atomes d'oxygène. Ceci serait dû à des phénomènes de cinétiques de germination et croissance des aérosols de silice accélérée dans une atmosphère humide.

Il se pourrait aussi qu'une cinétique plus lente de germination et croissance des aérosols de silice soit aussi en partie due à l'absence de carbone et de bore dans le système étudié (absence de CO(g) et de CO₂(g)) , la présence d'impuretés pouvant peut-être favoriser la germination et croissance d'aérosols de silice.

1. $D_{SiO} = 1.34 \times 10^{-4} m^2/s, D_{O_2} = 1.65 \times 10^{-4} m^2/s$

La non-contamination dans l'étude du silicium en lévitation pourrait également occasionner une sur-saturation du silicium en oxygène (on rappelle qu'il s'agit de fusion de silicium électronique). Ceci aurait alors tendance à élever le seuil de passivation par rapport aux cas avec contamination.

Notons également que le débitmètre est conçu pour fonctionner avec une précision optimale de 1% au-delà de $0.1 \text{ Nm}^3/h$. Il peut donc y avoir quelques incertitudes sur les valeurs de débit d'O₂ injecté. Notons tout de même qu'à la lecture, les valeurs affichées sont stables. Selon le commercial vendeur de l'équipement, en dessous de $0.1 \text{ Nm}^3/h$ la précision prépondérante est celle due à la pleine échelle ($1 \text{ Nm}^3/h$) c'est-à-dire 0,18% de la pleine échelle soit 0,0018 NM³/H d'erreur. Ainsi à un débit de 0,028 NM³/H, l'erreur relative possible est de $0,0018/0,028 = 6,4 \%$ du point.

7.3.2.2 Expériences Sortland [Sor15]

A l'inverse de l'expérience de billes en lévitation, pour ce qui concerne les expériences Sortland, on constate qu'un modèle supposant l'absence d'aérosols de silice ne fonctionne pas. Si on utilise les corrélations de Scholtz [ST70] [ST63] (voir partie 9.13) alors on devrait avoir :

$$P_{H_2O}^0 = (D_{SiO}/\delta_{SiO}) (D_{H_2O}/\delta_{H_2O})^{-1} P_{SiO}^{sat} \approx (D_{SiO}/D_{H_2O})^{-2/3} P_{SiO}^{sat} \quad (7.7)$$

Le modèle de Wagner donne pour les expériences *PassAr* et *H₂O* du tableau 7.1 respectivement des seuils de passivation de 0.02 bar et 0.17 bar alors que les expériences donnent des seuils de passivation au-delà de 0.06 bar et 0.4 bar soit plus du double.

7.3.2.3 Expériences SNC

La géométrie des expériences SNC est complexe et ne peut pas être interprétée efficacement sans simulation CFD. En effet, il y a un jet central d'Ar-O₂ et autour un jet annulaire d'argon pur. On ne sait pas a priori si les deux jets se mélangent bien donnant des concentrations homogène dans le jet près de la surface ou si les deux jets se mélangent mal. D'autre part, il s'agit d'un jet de plasma, donc il pourrait y avoir absence d'aérosols de silice impactant le transport du fait des températures très élevées dans le jet. Dans le tableau 4.11, il y a à la fois les concentrations de O₂ à l'injection dans le jet central (avant-dernière colonne) et les concentrations de O₂ globales en prenant en compte le jet central d'Ar-O₂ et le jet latéral d'Ar.

Si on prend en compte uniquement les concentrations dans le jet central, on constate une diminution du seuil de passivation quand la vitesse augmente, ce qui correspondrait plutôt à un cas avec aérosols de silice. Si on prend en compte uniquement les concentrations calculées sur la globalité du jet, le seuil de concentration est assez stable et correspondrait plutôt à une configuration homogène.

Nous avons utilisé les corrélations Scholtz pour appliquer le modèle de Wagner, bien que les Reynolds y soient plus bas. Nous trouvons

$$P_{O_2}^0 = \frac{1}{2} (D_{O_2}/D_{SiO})^{0.361-1} = 0.0078 \text{ bar} \quad (7.8)$$

Cette valeur de seuil de passivation est inférieure aux valeurs expérimentales. En effet, si on considère un mélange parfait du jet d'Ar et du jet d'Ar-O₂, on trouve expérimentalement plutôt dans les 0.015 bars. Si on regarde uniquement les valeurs du jet central, on trouve des valeurs beaucoup plus élevées encore.

On ne peut en l'état pas tirer de conclusion au sujet des expériences SNC.

7.4 Etude locale à l'aide du modèle monodimensionnel

Dans cette partie, nous allons montrer à l'aide d'un modèle monodimensionnel que l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique des aérosols de silice avec la phase gaz n'est pas réaliste. Ensuite nous introduirons un paramètre α d'écart à l'équilibre thermodynamique dans la phase gaz. Puis nous estimerons à l'aide d'expériences les valeurs possibles de ce paramètre α .

7.4.1 Les contradictions d'un modèle monodimensionnel à l'équilibre thermodynamique

Il s'agit de modèles monodimensionnels diffusifs-réactifs, avec une couche stagnante d'épaisseur δ imposée censée approximer la couche limite à la surface du silicium liquide. Ces modèles monodimensionnels permettent de représenter la couche limite avec l'évolution des concentrations et des flux en fonction de la distance à la surface réactive.

Dans ces modèles monodimensionnels, on suppose de nouveau l'équilibre thermodynamique en surface et dans la phase gaz, comme au chapitre 5.1, ce qui a pour conséquence que les pressions partielles sont contraintes par la réaction de formation des aérosols de silice. Au seuil de passivation, il y a apparition des toutes premières particules de silice en surface, donc on suppose un équilibre thermodynamique en surface réactive entre $\text{Si}(l)$, $\text{SiO}_2(s-l)$ et $\text{SiO}(g)$.

Ce modèle diffère du modèle monodimensionnel d'oxydation active du chapitre 5.1 par la présence de $\text{SiO}_2(s/l)$ en surface. Ceci enlève un degré de liberté. Ainsi à une température donnée de la surface du silicium, ne correspond qu'un seul équilibre possible entre $\text{Si}(l)$, $\text{SiO}_2(s/l)$ et $\text{SiO}(g)$, c'est à dire une seule valeur possible de la pression partielle de SiO (cette valeur est tracée en fonction de la température en figure 2.7). Une autre différence est la disparition de la couche limite homogène inférieure du fait que les conditions de présence d'aérosols de silice se trouvent déjà dans le gaz en contact avec la surface réactive.

Par "oxydant", on désignera l'espèce H_2O lorsque la passivation se produit par injection de H_2O ("cas H_2O "), et par O_2 lorsque l'oxydation se produit par injection de O_2 seul ("cas O_2 ").

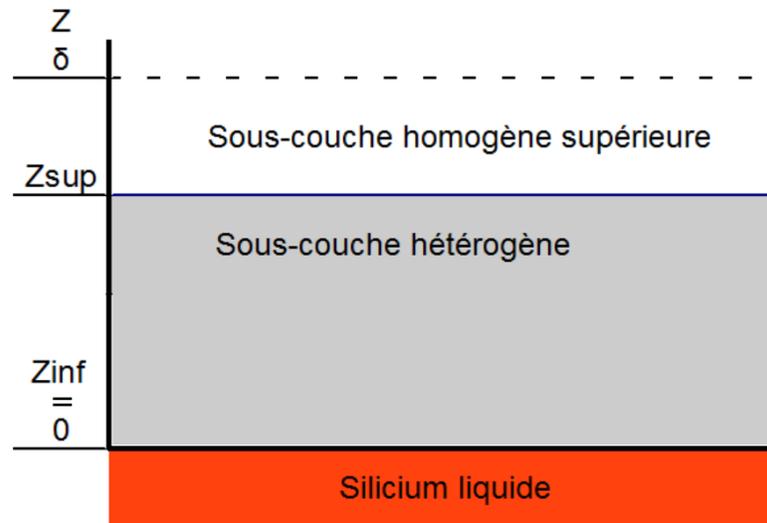


FIGURE 7.7 – Schéma de la couche limite à l'équilibre thermodynamique au seuil de passivation

7.4.1.1 Modèle monodimensionnel à flux nul

Nous allons dans cette partie regarder si le modèle monodimensionnel à l'équilibre thermodynamique au seuil de passivation est compatible avec des pressions partielles d'oxydant réalistes en haut de la couche limite.

Le modèle isotherme à flux d'oxygène nul en surface donne des flux de silicium nuls et des concentrations uniformes sur toute la couche limite, concentrations fixées par la surface et ne dépendant que de la température. Cela est dû au fait qu'en rajoutant une phase au niveau de la surface, on a perdu un degré de liberté, si bien qu'à une température donnée, on a des concentrations uniformes fixées par l'équilibre de surface. Les détails du calcul sont données en annexe 9.7.1.

Plus précisément, à l'intérieur de la phase hétérogène, les concentrations de toutes les espèces dépendent uniquement de la concentration d'oxydant qui elle-même dépend uniquement de la pression effective d'oxygène. Ainsi un gradient nul d'atomes d'oxygène à la surface, induit un gradient nul de concentrations pour toutes les espèces à la surface car cette fois-ci la surface réactive est située dans la zone hétérogène. En effet, en présence simultanée de $\text{Si}(l)$, de $\text{SiO}_2(s/l)$ et de gaz en surface, il y a une phase en plus et donc un degré de liberté en moins par rapport au cas d'oxydation active. Le gradient nul d'espèces en surface induit un flux nul d'atomes de silicium à la surface. Une telle situation n'est possible que lorsqu'il y a des concentrations uniformes sur toute la couche limite. En effet, comme la différence entre le flux d'atomes de silicium et deux fois le flux d'atomes d'oxygène est constante (formation d'aérosols de silice) dans toute la couche limite, cette différence est nulle sur toute la couche limite (Faire le bilan de masse sur une tranche entre z et $z+dz$). Donc le flux d'atomes d'oxygène est nul aussi partout. Ce modèle ne serait donc capable de décrire la passivation que dans une situation d'équilibre avec un jet en entrée contenant du $\text{SiO}(g)$. Il s'agit d'une absurdité. En effet nous cherchons à modéliser la configuration obtenue expérimentalement où la passivation apparaît sous un jet de gaz qui ne contient pas de $\text{SiO}(g)$.

On va donc remettre en cause successivement les hypothèses suivantes :

- Température constante sur toute la couche
- Flux d'atomes d'oxygène nul en surface
- Enfin, l'équilibre thermodynamique dans la phase gaz entre aérosols de silices et espèces gazeuses sera discuté.

Le détail des calculs pour le cas non isotherme à flux d'oxygène nul en surface est donné en annexe 9.7.2. Dans un cas gaz froid, on a un gradient négatif de température en surface. Ce gradient négatif de température modifie la constante de réaction de formation de la silice de façon à créer une consommation supplémentaire d'atomes d'oxygène par rapport au cas isotherme. Il faut alors apporter plus d'atomes d'oxygène par rapport au cas isotherme en surface car sinon la quantité d'oxygène en surface devient insuffisante et la silice disparaît. Cependant comme $\text{SiO}(\text{g})$ est l'espèce dominante au niveau de la surface, ces atomes d'oxygène supplémentaires ne peuvent être apportés au niveau de la surface que sous la forme de $\text{SiO}(\text{g})$. Cela implique un flux de silicium vers la surface et donc un apport de silicium depuis l'extérieur, ce qui est absurde.

Ainsi, lever l'hypothèse de non-isothermie en gardant le flux d'oxygène nul en surface tout en gardant l'hypothèse d'équilibre thermodynamique ne suffit pas à avoir un modèle monodimensionnel diffusif-réactif réaliste du seuil de passivation.

7.4.1.2 Modèle monodimensionnel à flux d'oxygène non nul en surface

Nous allons donc lever l'hypothèse de flux nul, car il peut y avoir des flux, éventuellement transitoires, d'adsorption et de désorption par l'interface silicium/gaz, en particulier sous forme de filaments de silice, ou d'absorption ou desorption par le silicium liquide, sous forme d'oxygène dissout. Du fait du brassage du liquide, cet oxygène dissout ou cette silice flottant à la surface vont être emportés depuis le point considéré vers d'autres zones du creuset, occasionnant ainsi un transport d'oxygène..

Les détails du calcul concernant les le cas isotherme à flux d'oxygène non nul en surface sont donnés en annexe à la partie 9.7.3. Ces calculs montrent que comme $\text{SiO}(\text{g})$ est l'espèce dominante en surface, les flux d'oxygène ne peuvent être que sous la forme de $\text{SiO}(\text{g})$. La conséquence est que dans les zones d'absorption et d'adsorption d'oxygène sous le jet, il y a nécessaire un flux de silicium net vers la surface, ce qui est absurde.

Ce modèle est problématique car il dit que le seuil de passivation ne peut survenir que dans les zones de désorption d'oxygène. Ce problème peut être résolu si on lève l'hypothèse d'équilibre thermodynamique dans la phase gaz. Dans ce cas là, il y a moins d'oxydant qui est consommé pour former $\text{SiO}_2(\text{s/l})$ avec $\text{SiO}(\text{g})$ en provenance de la surface. On peut alors imaginer un équilibre thermodynamique de $\text{Si}(\text{l})$ avec $\text{SiO}_2(\text{s/l})$ en surface compatible avec une adsorption d'oxygène par la surface du silicium liquide.

7.4.2 Introduction d'un paramètre sur la cinétique de formation des aérosols de silice

Il se pourrait donc que les cinétiques de formation des aérosols de silice soit si lentes que l'équilibre entre silice et espèces réactives dans la phase gaz ne soit pas toujours atteint. On va donc ici abandonner l'hypothèse d'équilibre thermodynamique des aérosols avec la phase gaz sans pour autant supposer qu'on est dans le cas homogène, car il va tout de même y avoir des zones hétérogènes dans la phase gaz qui vont faire baisser les concentrations de $\text{SiO}(\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ sans pour autant les baisser autant que dans le cas d'équilibre thermodynamique de la phase gaz avec des aérosols de silice.

Afin de se relier à notre modèle monodimensionnel présenté à la partie 5.1, on pourrait supposer l'existence d'une sous-couche homogène à la surface dans la configuration avec aérosols de silice. Ceci se justifie par le fait qu'il existe un temps minimum pour que les molécules de SiO(g) en provenance de la surface du silicium liquide ne réagissent avec H₂O(g), d'autant plus que la concentration de H₂O(g) est particulièrement faible près de la surface.

Pour les expériences en gaz froid les phénomènes de thermophorèse qui ont tendance à éloigner les aérosols de la surface plus chaude que la phase gaz pourraient accroître l'épaisseur de cette sous-couche homogène. A l'inverse, dans les procédés plasma, la thermophorèse pourrait réduire l'épaisseur de la sous-couche homogène inférieure.

Tandis qu'on lève l'hypothèse d'équilibre thermodynamique dans la phase gaz, on pourrait par contre continuer à supposer l'équilibre thermodynamique en surface au seuil de passivation, car la probabilité de collision entre molécules de phase gaz et molécules de phase condensée est plus grande que la probabilité de collision entre molécules de phase gaz entre elles.

On peut donc supposer que dans le cas réel, les pressions partielles de SiO(g) et de H₂O(g) dans la sous-couche hétérogène sont supérieures à celles données par la thermodynamique. On reprend alors l'expression de P_{SiO}^{surf} donnée à l'équation 6.3 en utilisant une nouvelle pression $P_{SiO_2}^*$ à la place de la pression de saturation donnée par la thermodynamique $P_{SiO_2}^s$. La pression partielle de SiO₂(g) réelle aura probablement une évolution complexe, que nous remplaçons dans notre modèle par une pression partielle $P_{SiO_2}^*$ uniforme qui donnerait lieu aux mêmes pressions partielles en surface que la sous-couche hétérogène réelle. Appliqué aux cas d'oxydation active, ce modèle ne change que très peu le flux de silicium oxydé tant que la couche hétérogène existe (cette couche consomme toujours la moitié de l'oxygène diffusé vers la surface). Appliqué au seuil de passivation expérimental, ce modèle permet d'estimer la pression moyenne de SiO₂(g) dans la couche (que nous assimilons à la valeur de $P_{SiO_2}^*$ nécessaire pour ajuster le seuil de passivation). On notera α , le paramètre d'écart à l'équilibre thermodynamique dans la phase gaz, égal à 1 lorsqu'on est à l'équilibre thermodynamique :

$$\alpha = \frac{P_{SiO_2}^*}{P_{SiO_2}^s} \quad (7.9)$$

On donne les formules pour l'épaisseur de la sous-couche limite inférieure et la pression partielle de SiO en surface P_{SiO}^{surf} selon le modèle simplifié (partie 9.6) isotherme qui néglige les flux de SiO₂(g), espèce très minoritaire. On peut voir ainsi leur dépendance en fonction de $P_{SiO_2}^*$, notamment une croissance de p_{SiO}^{surf} en $\alpha^{1/2}$. Il s'agit d'un modèle isotherme à flux net nul d'oxygène en surface. En pratique, pour les cas non-isothermes avec gradients négatifs de température (cas gaz froid), P_{SiO}^{surf} est calculé avec la valeur de la constante de réaction K_1 (équation 7.10) à la jonction entre la sous-couche homogène inférieure et la sous-couche hétérogène, ce qui donne une valeur inférieure à celle présentée ici. La raison étant que la baisse de la température en phase gaz fait précipiter une plus grande quantité d'atomes d'oxygène sous forme de silice.



$$\frac{z_{inf}}{\delta} = \frac{2 \left(\frac{\Psi_{H_2O} \Psi_{SiO} P_{H_2}^{eff,0} p_{SiO_2}^*}{K_1 \Psi_{H_2}} \right)^{1/2}}{\Psi_{H_2O} p_{H_2O}^0 + \Psi_{SiO} P_{SiO}^{surf}} \quad (7.11)$$

$$p_{SiO}^{surf} = 2 \left(\frac{p_{SiO_2}^* \Psi_{H_2O} p_{H_2}^{eff,0}}{K_1 \Psi_{SiO} \Psi_{H_2}} \right)^{1/2} \propto \alpha^{1/2} \quad (7.12)$$

Nous allons donner dans ce paragraphe un encadrement des flux de silicium dans les deux cas extrêmes d'un équilibre thermodynamique dans la phase gaz et d'une absence d'aérosols de silice. Si on note $p_{SiO}^{surf,eq}$ la pression de surface dans un cas d'équilibre thermodynamique dans un cas général d'oxydation active, alors la pression réelle de SiO(g) en surface est encadrée par $p_{SiO}^{surf,eq}$ et la pression en surface donnée par le cas homogène (modèle de Wagner).

$$p_{SiO}^{surf,eq} \leq p_{SiO}^{surf} \leq \frac{D_{H_2O}}{D_{SiO}} \left(\frac{\delta_{H_2O}}{\delta_{SiO}} \right)^{-1} p_{H_2O}^0 \quad (7.13)$$

L'encadrement du flux de silicium net s'en déduit, pour le cas de flux net nul d'oxygène en interface :

$$\frac{D_{H_2O} P_{H_2O}^0 + D_{SiO} P_{SiO}^{surf,eq}}{2RT \delta_{H_2O}} \leq J_{Si} \leq \frac{D_{H_2O} P_{H_2O}^0}{RT \delta_{H_2O}} \quad (7.14)$$

S'il y avait toujours l'équilibre thermodynamique dans la phase gaz, il n'y aurait jamais de formation de silice en surface du liquide, donc il n'y aurait jamais de passivation. Cela permettrait d'envoyer des flux à des concentrations élevées d'oxydant et donc des flux élevés d'oxydant en surface sans avoir de passivation, ce qui aurait été intéressant pour un industriel.

7.4.2.1 Hypothèse lien entre seuil de passivation et vitesse d'injection

Dans le modèle monodimensionnel de couche limite, pour les fortes concentrations d'hydrogène, nous avons donné l'équation 7.15 qui donne une dépendance à la pression de SiO en surface en $(P_{SiO_2}^*)^{1/2}$ et en $(P_{H_2}^{eff})^{1/2}$ où $P_{SiO_2}^*$ représente l'équivalent d'une pression de saturation "réelle" de SiO₂(g). Il pourrait y avoir un lien entre efficacité d'apport en oxygène et pression en surface si la vitesse d'injection impacte $P_{SiO_2}^*$. Si la vitesse augmente, l'efficacité augmente et comme SiO(g) a moins de temps pour former des aérosols de silice avec l'oxydant qui arrive alors $P_{SiO_2}^*$ augmente aussi. De même une atmosphère riche en H₂O(g) pourrait accélérer la formation d'aérosols et faire baisser $p_{SiO_2}^*$.

En conclusion, une estimation précise du seuil de passivation nécessite une connaissance précise de la dynamique de germination et croissance des aérosols de silice ainsi que de nombreuses autres expériences de seuil de passivation, notamment en faisant varier la vitesse du jet impactant.

7.4.2.2 Rôle des impuretés dans la passivation

La purification du silicium se déroule fréquemment dans des creusets en graphite qui peuvent occasionner des contaminations en carbone dans le silicium liquide et dans la phase gaz. Ces contaminations se font d'une part par de la dissolution de carbone dans le silicium liquide, d'autre part, par la possible formation de SiC dans la phase liquide, en particulier près du creuset. Ces contaminations de carbone dans la phase liquide peuvent favoriser la germination de particule de silice en surface et ainsi abaisser le seuil de saturation par rapport à une situation sans contamination. À l'inverse, une configuration sans contamination pourra peut-être occasionner de la sursaturation du silicium en oxygène. De la même manière, un creuset en graphite peut occasionner de la dispersion de gaz CO(g) et CO₂(g) dans la phase gaz, ce qui pourrait jouer un rôle dans la germination et la croissance d'aérosols de silice.

7.4.3 Evaluation expérimentale du paramètre d'écart à l'équilibre thermodynamique

Nous allons faire une application numérique pour comparer $P_{SiO_2}^*$ à $P_{SiO_2}^s$ avec les conditions de l'expérience Pass_H2. On utilise pour cela les formules de la partie 6.1.2.2, notamment l'équation 6.3 qui donne la pression de SiO(g) en surface P_{SiO}^{surf} en conditions d'oxydation active en fonction de la pression de saturation $P_{SiO_2}^s$. En oxydation active avec aérosols de silice à l'équilibre thermodynamique, p_{SiO}^{surf} ne dépend pas des valeurs d'oxygène en entrée. On va ensuite mettre $p_{SiO_2}^*$ à la place de $p_{SiO_2}^s$ dans l'équation 6.3, ce qui donne l'équation 7.15. On va ensuite chercher quelle valeur de $p_{SiO_2}^*$ donne $p_{SiO}^{surf} = p_{SiO}^{eq}$. Enfin, afin de vérifier si cette valeur de $p_{SiO_2}^*$ est vraisemblable, on va vérifier si on est toujours en conditions hétérogènes (ie avec présence d'aérosols de silice dans la phase gaz). Pour cela, on va vérifier si l'épaisseur de la sous-couche homogène inférieure recalculée avec $p_{SiO_2}^*$ à la place de $p_{SiO_2}^s$ est inférieure à l'épaisseur totale de la couche.

$$p_{SiO}^{surf} = p_{SiO}^{eq} = 2 \left(\frac{p_{SiO_2}^* \Psi_{H_2O} p_{H_2}^{eff,0}}{K_1 \Psi_{SiO} \Psi_{H_2}} \right)^{1/2} \quad (7.15)$$

$$\alpha = \frac{P_{SiO_2}^*}{P_{SiO_2}^s} \quad (7.16)$$

Paramètres :

- T=1773K
- Cas Pass_H2
- $P_{SiO}^{eq} = 0.027 \text{ bar}$
- $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$
- $D_{H_2O} = 1.62E - 3 \text{ m}^2/\text{s}$
- $D_{SiO} = 1.26E - 3 \text{ m}^2/\text{s}$

A 1773K, les données JANAF donnent $P_{SiO_2}^s = 2.85E - 9 \text{ bar}$ et $P_{SiO_2}^s/K_1 = 1.09E - 6 \text{ bar}$ ($p_{SiO_2}^s/K_1$ correspondant à la constante d'équilibre de la réaction $SiO_2(s/l) + H_2(g) \rightleftharpoons SiO(g) + H_2O(g)$) On a alors en équilibre thermodynamique $P_{SiO}^{surf,eq} = 0.00236 \text{ bar}$ Donc $\alpha = \left(P_{SiO}^{eq}/P_{SiO}^{surf,eq} \right)^2 = 130$ si on se place dans le cas d'une phase gazeuse isotherme. Comme il y a un gradient de température négatif depuis la surface, on a en réalité $\alpha > 130$ (voir Annexe) car une baisse de température favorise la précipitation en silice.

On calcule alors le rapport z_{inf}/δ avec le modèle de Ratto et $P_{SiO_2}^*$ à la place de $P_{SiO_2}^s$ pour vérifier qu'on est toujours en conditions hétérogènes. C'est à dire qu'on va vérifier que $z_{inf}/\delta < 1$ même lorsqu'on remplace dans la formule permettant le calcul de z_{inf} , $P_{SiO_2}^s$ par $P_{SiO_2}^*$ avec $P_{SiO_2}^*$ correspondant à la valeur $P_{SiO}^{surf} = P_{SiO}^{eq}$.

Les équations de calcul de z_{inf} avec flux nul (équation 7.11) et avec flux non nul (équation 9.65) semblent indiquer une dépendance en $\alpha^{1/2}$ dans le premier cas, et une dépendance inférieure en $(A+B\alpha)^{1/2}$ dans le second cas. Donc pour qu'on puisse rester en conditions hétérogènes, dans des conditions de seuil de passivation, en prenant la valeur calculée précédemment de α de l'ordre de 100, il suffit qu'on ait une augmentation de 10 fois l'épaisseur de la sous-couche homogène inférieure par rapport aux mêmes conditions en équilibre thermodynamique et sans passivation.

Sachant que à flux nul $z_{inf} \propto \delta \left(\frac{p_{H_2}^{eff,0}}{K_2} \right)^{1/2} / p_{H_2O}^0$ (équation 7.11), cela donne à 1773K (en bar et en m) $z_{inf} \propto 10^{-3} \delta \left(p_{H_2}^{eff,0} \right)^{1/2} / p_{H_2O}^0 \ll \delta$ donc on reste en conditions hétérogènes.

En pratique, du fait du gradient thermique négatif, la valeur de P_{SiO}^{surf} est inférieure à celle de P_{SiO}^{surf} dans le cas isotherme donc α est encore plus grand.

7.5 Optimisation de la vitesse de purification

Considérons un flux molaire j_{mol} de gaz fixé et une pression fixée. Nous allons chercher à maximiser la vitesse de purification en fonction de la température, en choisissant le flux d'atomes d'oxygène maximal vers la surface réactive juste en dessous du seuil de passivation.

Si on suppose le seuil de passivation proportionnel à P_{SiO}^{eq} pression partielle de SiO à l'équilibre avec Si(l) et SiO₂(s/l), et le flux de silicium au seuil de passivation dépendant de P_{SiO}^{eq} (voir formule 5.5) en surface alors il faut maximiser RP_{SiO}^{eq}/T .

En effet, considérons une purification juste en-deça du seuil de passivation. On écrit le flux de bore :

$$J_B = \eta R \times x_B \times J_{Si} \quad (7.17)$$

On rappelle ensuite le critère de Sortland (ou de manière générale on suppose le seuil de passivation proportionnel à P_{SiO}^{eq} en remplaçant eff^{-1} par autre chose) :

$$P_{H_2O}^{0,max} = eff^{-1} \times P_{SiO}^{eq} \quad (7.18)$$

On écrit ensuite l'équation sur le flux de silicium issue du modèle monodimensionnel pour la pression partielle $P_{H_2O}^{0,max}$ à partir de l'équation générale du modèle monodimensionnel 5.3 :

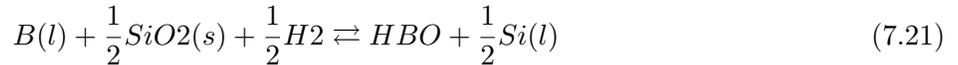
$$J_{Si,max} = \frac{D_{H_2O} P_{H_2O}^{0,max} + D_{SiO} P_{SiO}^{eq}}{2\delta RT} \quad (7.19)$$

On trouve alors qu'il faut maximiser RP_{SiO}^{eq}/T .

$$RP_{SiO}^{eq}/T = \frac{p_{H_2}^{1/2}}{T} \gamma_B \exp \left(-\frac{\Delta H_{purif} + \frac{1}{2} \Delta H_{sat} - T(\Delta S_{purif} + \Delta S_{sat})}{RT} \right) \quad (7.20)$$

où ΔH_{purif} représente l'enthalpie de la réaction $B(l) + SiO + \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons HBO + Si(l)$ et ΔH_{sat} l'enthalpie de la réaction $Si(l) + SiO_2(s) \rightleftharpoons 2SiO$.

Ce qui est dans l'exponentielle correspond à la constante d'équilibre de la réaction (voir figure 7.9) :



Il s'agit de maximiser la fonction (représentée à la figure 7.9 :

$$f_{vmax} = \gamma_B \exp \left(-\frac{\Delta H_{purif} + \Delta H_{sat} - T(\Delta S_{purif} + \Delta S_{sat})}{RT} \right) / T \quad (7.22)$$

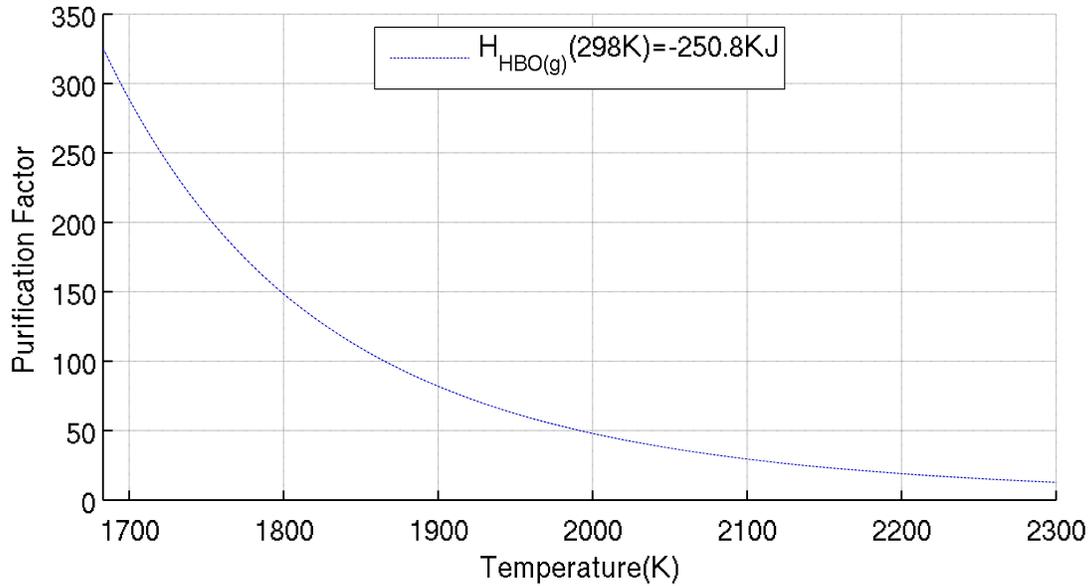
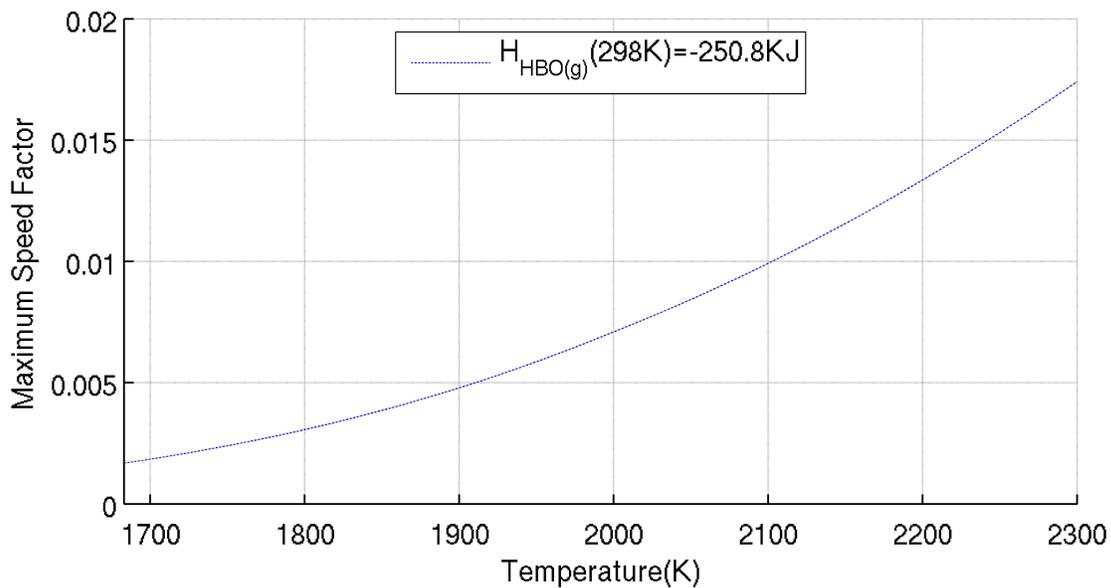


FIGURE 7.8 – Facteur de purification R (sans unité)

FIGURE 7.9 – Facteur Vitesse Maximale f_{vmax} (équation 7.22) (sans unité)

Ainsi, si on ne prenait pas en compte les pertes de silicium, on aurait intérêt à avoir la température la plus élevée possible pour avoir la vitesse d'oxydation et de purification la plus élevée possible en injectant un maximum d'oxydant sans que la passivation n'ait lieu. Pour choisir la température du silicium liquide, un industriel va choisir la température la plus élevée possible, dans le domaine où la perte de silicium fixée par le facteur d'enrichissement est acceptable. Ensuite il injecte la vapeur d'eau un peu en-dessous du seuil de saturation. Notons cependant que d'autres paramètres peuvent rentrer en

compte dans le choix de la température du silicium liquide. Ainsi si la température devient trop élevée, il se pourrait qu'une trop grande quantité de carbone aille dans le bain depuis le creuset en graphite.

Nous avons utilisé les données thermodynamiques JANAF, pour toutes les espèces qui ne sont pas du bore. Pour ce qui est de HBO(g), nous avons utilisé l'entropie recommandée à la partie documentaire 3.1. Pour l'activité du bore dans le liquide, nous avons utilisé la valeur recommandée à la partie 3.3.

7.5.1 Application numérique

Un industriel fait la purification en gaz froid à pression atmosphérique sous hydrogène pur. Il peut se permettre une perte maximale de silicium de 5 % de la masse totale. Il a du silicium métallurgique à 35.7 ppm / 13.73 ppmw de bore. Il veut qu'il soit à 0.78 ppm / 0.3 ppmw de bore pour avoir la qualité solaire (les valeurs d'impuretés sont prises de Safarian et al. [STT12]).

On note :

- t le temps de purification
- $\alpha(t) = \frac{n_B(t)}{n_B(0)}$ le rapport de réduction de bore
- $pe(\text{Si})$ la fraction de perte molaire de Si

L'industriel veut donc un rapport de réduction de bore : $\alpha(t) = 0.78/35.7 = 0.0218$. Il va alors déterminer le facteur R minimum correspondant au niveau de perte tolérable :

$$R = \frac{\ln(\alpha(t))}{\eta \ln(1 - pe(\text{Si}))} \quad (7.23)$$

On va supposer $\eta = 1$ suite aux simulations numériques CFD concernant la purification. En reprenant l'équation 7.23, et en supposant un taux de perte acceptable de 5 %, cela correspond à un facteur d'enrichissement de 75.

En choisissant la valeur de l'enthalpie de formation de HBO(g) de -250.8KJ et le coefficient d'activité de Freis pour l'enthalpie de formation de HBO(g), ceci correspond à une température d'environ 1920K en regardant le graphique 7.8. De là, l'industriel va chercher à injecter à la pression partielle maximale de H₂O(g) correspondant au seuil de passivation.

7.6 Conclusion et perspectives

Nous avons décrit un modèle de seuil de passivation et montré que l'équilibre thermodynamique dans la phase gaz avec les aérosols de silice était improbable. Nous avons proposé un paramètre permettant d'ajuster cet écart à l'équilibre thermodynamique dans notre modèle monodimensionnel. Il se pourrait que dans certaines expériences d'injection de mélange Ar-O₂, la cinétique de germination et croissance soit tellement lente qu'il y ait absence d'impact d'aérosols de silice. Le critère de passivation de Sortland fonctionne bien pour les cas d'injection d'Ar-H₂O, y compris ceux où le flux d'oxydation est tiré de nos modèles numériques. L'analyse locale de la couche limite au seuil de passivation nous conduit à penser que ce seuil dépend de la cinétique de germination et croissance des aérosols de silice, et donc de la vitesse d'injection.

Il serait utile de faire plus d'expériences de mesure de seuil de passivation, avec creuset en graphite (donc avec des contaminations carbone) ou par des appareillages de lévitation de silicium liquide (sans contamination carbone). En particulier, il serait intéressant de mesurer l'influence de la vitesse d'injection sur le seuil de passivation.

Nous recommandons également une modélisation théorique du phénomène de germination et de croissance de silice afin de pouvoir mieux connaître l'impact de ces phénomènes sur le seuil de passivation.

Chapitre 8

Conclusion et suites

8.1 Réponse aux questions de la thèse

Nous allons reprendre les questions posées à la partie 1.4. Nous faisons la distinction entre procédés gaz froid et procédés plasma. Les questions Q1 à Q4 abordent la question des procédés gaz froid. Les questions Q5 et Q6 abordent la question des spécificités des procédés plasma par rapport aux procédés gaz froid.

Q1 : Quelle est la structure de la couche limite réactive et comment détermine-t-elle la vitesse d'oxydation du silicium ?

En partant des travaux de Ratto [RRAC01], nous avons utilisé un modèle monodimensionnel diffusif-réactif à l'équilibre thermodynamique en ajoutant les espèces $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$ aux espèces $\text{SiO}(\text{g})$, $\text{SiO}_2(\text{g})$, $\text{SiO}_2(\text{s/l})$ et $\text{O}_2(\text{g})$. Nous avons également établi une version simplifiée du modèle, en enlevant les espèces $\text{Si}(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$, pour le cas où l'oxydant injecté est $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Ce modèle donne une couche limite pour les concentrations d'oxydant non infinitésimale en entrée avec une sous-couche homogène inférieure (ie sans aérosols de silice), une sous-couche hétérogène intermédiaire (avec aérosols de silice) et une sous-couche homogène supérieure.

Le modèle simplifié permettant d'exprimer de manière analytique les concentrations en surface. Un changement de la teneur en oxydant au-dessus de la couche limite à l'entrée de la couche limite va faire varier l'épaisseur relative de la sous-couche homogène inférieure mais ne fera varier les pressions partielles en surface que de façon négligeable.

L'étude de cas de passivation (expérience SPYCE de passivation sous O_2 et usage du modèle monodimensionnel dans le cas avec H_2O) semble indiquer que le modèle d'équilibre thermodynamique des aérosols de silice avec la phase gaz n'est pas réaliste et que la cinétique de germination et croissance des aérosols de silice joue un rôle dans la structure de la couche limite.

Des modèles monodimensionnels isothermes et non-isothermes ainsi que la comparaison de modèles CFD avec des résultats expérimentaux montrent que la formation d'aérosols de silice divise par deux la vitesse d'oxydation du silicium par rapport à ce qu'elle serait si on était en conditions homogènes (ie sans aérosols de silice). Tant que la formation d'aérosols de silice se produit de manière significative, un tel effet n'est pas remis en cause par l'absence d'équilibre thermodynamique de la silice avec les autres espèces dans la phase gaz au niveau de la couche limite.

Q2 : Comment estimer la vitesse d'oxydation du silicium et quelle est l'influence des débits , de la géométrie, de la pression, de la température du silicium et des gaz, de la composition des gaz injectés sur les flux de silicium ?

La vitesse d'oxydation du silicium peut être estimée par un modèle CFD ne représentant pas les aérosols de silice et où la vitesse estimée d'oxydation sera la moitié de la vitesse d'oxydation calculée par le modèle CFD à condition de diviser par deux le flux de silicium calculé par le modèle CFD pour représenter les aérosols de silice en post-traitement.

La limitation de la vitesse d'oxydation par le transport d'oxydant vers la surface liquide est confirmée par la comparaison de vitesses expérimentales et de vitesses calculées par ce modèle CFD.

Notons que les cas où la concentration d'oxydant est forte nécessitent un modèle spécifique pour prendre en compte les phénomènes de concentration de gaz dus à la réaction de formation d'aérosols de silice, qui fait disparaître une mole de gaz par mole de $H_2O(g)$ réagissant avec $SiO(g)$ (réaction $SiO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO_2(s/l) + H_2(g)$). Ce modèle simplifie en faisant, dans le modèle CFD, comme si cette réaction de formation d'aérosols de silice se déroulait à la surface, ce qui suppose de manière réaliste que ces réactions dans la phase gaz se produisent très près de la surface. Ce modèle a pu être confirmé directement dans des cas à faible concentration, et indirectement dans des cas à forte concentration par une estimation des flux de bore .

Pour ce qui concerne l'étude paramétrique, l'influence du débit sur la vitesse d'oxydation a pu être retrouvée par la comparaison des calculs CFD corrigés (pour prendre en compte les aérosols de silice) aux résultats expérimentaux. Il semble a priori dans une série d'étude qu'il y ait une évolution linéaire de la vitesse d'oxydation en fonction du débit. D'autre part, pour un certain nombre de cas étudiés, l'élargissement du creuset ne semble pas avoir d'impact important sur la flux de silicium. Nous n'avons pas trouvé d'influence de la pression sur la vitesse d'oxydation pour des calculs allant d'environ 1 à 10 fois la pression atmosphérique. L'influence de la température du silicium n'a pas été évaluée isolément mais elle est prise en compte dans le modèle numérique.

Q3 : Comment estimer les flux de bore et quelles données thermodynamiques choisir pour les réactions d'interface concernant le bore ?

Nous avons précisé un certain nombre de données incertaines concernant la purification par des analyses d'articles scientifiques sur la thermodynamique du gaz $HBO(g)$, que nous pensons être l'espèce dominante gazeuse en bore dans la couche limite, et sur le coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide (voir question Q6). De la même manière nous avons proposé des coefficients de Lennard-Jones pour ce qui concerne la diffusivité du bore.

Nous avons défini un facteur η qui représente le rapport entre les flux de bore et de silicium gazeux, divisé par le rapport entre les concentrations de HBO et de SiO gazeux à l'interface. Il représente l'impact à la fois des différences de diffusivités et de gradients relatifs (ie divisés par la concentration en surface) de $HBO(g)$ et de $SiO(g)$ en surface.

La comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles semble indiquer qu'avec les paramètres thermodynamiques choisis, un facteur η proche de 1 semble une bonne approximation. Ce résultat doit être confirmé, par d'autres expériences. Une raison à cela pourrait être une précipitation commune et simultanée de $HBO(g)$ et $SiO(g)$ sans que nous puissions en donner l'explication.

Pour ce qui concerne les cas concentrés, le modèle à cas concentré permet de donner une bonne approximation des flux de bore expérimentaux en utilisant les flux diffusifs d'oxydant en surface et le calcul de pression partielle locale de H₂ en surface. Ainsi les phénomènes de dilution due à la réaction surfacique $Si(l) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO(g) + H_2(g)$, et de concentration due à la réaction volumique $SiO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO_2(s/l) + H_2(g)$ se compensent car se produisant à distance suffisamment faible et près de la surface.

Activité du bore à dilution infinie calculée à l'aide de données Freis et Lukas (in [ADR98]) données à l'équation 9.5 que nous reproduisons ici :

$$\log_{10}(\gamma_B^\infty) = 1105/T - 0.1105 \quad (8.1)$$

Enthalpie de formation de HBO(g) : -250.8 kJ/mol

Q4 : Quelles sont les conditions d'apparition de la couche de silice passivante ?

L'expérience SPYCE a permis de faire apparaître une configuration pour une bille en silicium liquide en lévitation sous un flux de Ar-O₂ compatible avec une absence d'impact d'aérosols de silice dans le transport d'oxydant vers la surface. La cinétique de formation des aérosols de silice est peut-être beaucoup plus rapide avec l'injection de mélanges Ar-H₂O ou H₂-H₂O qu'avec l'injection de mélange Ar-O₂.

Une formule empirique faisant appel à l'efficacité (ie fraction d'oxydant qui réagit avec Si(l)) avait déjà été vérifiée expérimentalement par Sortland [Sor15]. Cette formule a été confirmée par des modèles CFD sur une autre expérience grâce à une évaluation de l'efficacité qui n'avait pas pu être mesurée expérimentalement.

D'après une étude à l'aide de notre modèle monodimensionnel, même en non isotherme ou avec consommation d'oxygène par le bain liquide ou sa surface, l'apparition d'une couche passivante ne semble possible que par une situation de non-équilibre thermodynamique dans la phase gaz entre SiO(g) et SiO₂(s/l). C'est l'écart à l'équilibre entre les aérosols et la phase gaz, dépendant de la cinétique de germination et de croissance des particules de silice qui va définir la pression partielle de SiO en surface et donc le seuil de passivation. Cette cinétique de formation des aérosols de silice est elle-même dépendante des vitesses et des pressions partielles d'oxydant à l'injection

Si le souci est d'accélérer le procédé pour économiser de l'énergie, alors on a intérêt à maximiser la température et le débit de H₂O(g) juste avant le seuil de passivation. Cependant, l'augmentation de température augmentera aussi les pertes relatives de silicium par diminution du facteur d'enrichissement, qui conditionne le rapport entre le flux de bore extrait et le flux de silicium oxydé.

Q5 : Quelles sont les particularités du plasma par rapport au procédé gaz froid pour l'oxydation du silicium ?

Q6 : Quelles sont les particularités du plasma par rapport au procédé gaz froid pour l'extraction de bore ?

L'étude des champs de température montre que dans les cas plasma, les aérosols de silice ne sont thermodynamiquement stables que dans une couche très fine en surface. Cependant, une étude unique de comparaison de vitesse de purification entre modèle et expérience, laisse à penser qu'il y aurait peut-être de la formation d'aérosols de silice impactant le transport d'oxydant vers la surface. On ne peut ainsi pas exclure que des aérosols de silice se forment très près de la surface du silicium liquide. Ce sont cependant des résultats très incertains qui demandent des confirmations sur d'autres expériences. Il est par contre certain que dans un procédé plasma, les aérosols ne sont pas stables dans le coeur du réacteur (loin de la surface), à cause de températures de gaz très élevées. Le flux de silicium est donc transporté sous forme de $\text{SiO}(\text{g})$, ce qui facilite sans doute son évacuation sans dépôts indésirables.

Nous avons montré aussi qu'il y avait probablement des flux en surface non négligeables de radicaux H et O sans qu'on ait pu montrer un impact important sur la vitesse de purification. Ceci confirmerait que la cinétique des réactions de surface n'est pas limitante, ce qui est cohérent avec la limitation que nous trouvons dans nos modèles, par la diffusion d'oxydant vers la surface.

8.2 Perspectives

Certaines pistes d'étude pourraient conduire à confirmer s'il y a formation d'aérosols de silice ou pas dans les cas de purification plasma :

- Faire converger des simulations pour une série d'expériences plasma déjà faites (Rapport interne Fourmond [Fou03])
- Chercher des moyens de détecter des aérosols de silice près de la surface du silicium liquide (laser ?)
- Faire des mesures de perte de masse pour mesurer la vitesse d'oxydation
- Faire des mesures de seuil de passivation avec un plasma Ar-H₂O injecté de manière uniforme dans toute la torche.

D'autres pistes de recherche pourraient consister à résoudre la question de la diffusion et de la formation du $\text{HBO}(\text{g})$:

- Comprendre d'un point de vue théorique, la précipitation simultanée de silice et de $\text{HBO}(\text{g})$ en aérosols
- Faire de nouvelles expériences de purification en gaz froid à d'autres températures, par exemple avec l'appareillage SPYCE

Concernant la prédiction du phénomène de passivation :

- De nouveaux modèles CFD prenant en compte la cinétique de germination et croissance des aérosols de silice pourraient aider à mieux décrire la structure réelle de la couche limite en particulier les concentrations réelles en surface.
- Il est nécessaire de faire plus d'expériences de détermination de seuil de passivation dans d'autres conditions, afin de confirmer le critère de Sortland et d'acquies des données sur la cinétiques de germination et de croissance de silice en présence de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ et de $\text{SiO}(\text{g})$.

Le mécanisme réactionnel de la purification n'est toujours pas clair et pourrait faire l'objet d'une étude théorique.

D'un point de vue industriel, envisager des montages sécurisés de purification à haute pression de $H_2(g)$ pour économiser de l'énergie, du silicium et du gaz.

Il se pourrait que la présente étude de couche limite avec aérosols de silice puisse servir dans d'autres domaines de la métallurgie, avec d'autres métaux ou semi-conducteurs.

L'appareillage SPYCE pourrait peut-être aider à faire une étude thermodynamique pour d'autres impuretés (notons qu'il est déjà utilisé pour l'étude du phosphore). On pourrait penser par exemple à l'étude de l'extraction d'impuretés par des gaz secs $O_2(g)$ ou $Cl_2(g)$ (voir Delannoy et al. [DHØP16])

Un montage spécifique de SPYCE pourrait aussi être utilisé peut être pour visualiser précisément la germination et croissance d'aérosols de silice.

Bibliographie

- [ABR07] Pascal Andre, William Bussiere, and David Rochette. Transport coefficients of ag-sio2 plasmas. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27(4) :381–403, 2007.
- [ACD17] Jochen Altenberend, Guy Chichignoud, and Yves Delannoy. Study of mass transfer in gas blowing processes for silicon purification. *Metallurgical and Materials Transactions E*, 4(1) :41–50, 2017.
- [ADR98] I Ansara, AT Dinsdale, and MH Rand. Cost 507 definition of thermochemical and thermophysical properties to provide a database for the development of new light alloys : Thermochemical database for light metal alloys. *Office for Official Publications of the European Communities*, 1998.
- [AEV09] Jacques Aubreton, Marie-Françoise Elchinger, and JM Vinson. Transport coefficients in water plasma : part i : equilibrium plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 29(2) :149–171, 2009.
- [AIE14] Technology roadmap solar photovoltaic energy. Technical report, International Energy Agency, 2014.
- [Alc94] L V Gurvich ; I V Veyts ; C B Alcock. *Thermodynamic properties of individual substances. Vol. 3, Elements B, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, Ba and their compounds, Part 1, Methods and computation*. Boca Raton : CRC, Â©1994., Reading, Massachusetts, 1994.
- [Alt12] Altenberend. *Kinetics of the plasma refining process of silicon for solar cells experimental study with spectroscopy*. PhD thesis, Grenoble-INP,France, 2012.
- [ANS15] Ansys fluent advanced add-on modules. Technical report, Ansys,Inc. Canonsburg, PA,USA, 2015.
- [ATP+02] Catherine Alemany, Christian Trassy, Bernard Pateyron, K-I Li, and Yves Delannoy. Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma. *Solar energy materials and solar cells*, 72(1) :41–48, 2002.
- [BCD+02] CW Bale, P Chartrand, SA Degterov, G Eriksson, K Hack, R Ben Mahfoud, J Melançon, AD Pelton, and S Petersen. Factsage thermochemical software and databases. *Calphad*, 26(2) :189–228, 2002.
- [Bea09] Mickael Beaudhuin. *Etude experimentale et numerique de la precipitation d'impuretes et de la formation des grains dans le silicium photovoltaique*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009.
- [Bel88] Shcheretskii A.K. Vitusevitch V.T. Schumikhin V.S. Beletskii, A.K. Enthalpy of formation of si-b melts. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.,1988, no.3,pp66-68*, (3) :66–68, 1988.
- [BG12] Saadi B and Chichignoud G. Projet solar nano crystal , sous lot 1.1 : Rapport intermediaire contrat 2012 cnrs ferropem. Technical report, INPG , SIMAP EPM, September 2012.

- [BHM93] Martin Boike, Klaus Hilpert, and Franz Müller. Thermodynamic activities in $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts at 1475 K. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11) :2809–2812, 1993.
- [BJ17] William C Breneman and Stein Julsrud. 5 from conventional polysilicon Siemens process to low-energy fluidized bed processes using silane. *Solar silicon processes : technologies, challenges, and opportunities*, page 199, 2017.
- [BM60] Cyrill Brosset and Bengt Magnusson. The silicon-boron system. *Nature*, 187 :54–55, 1960.
- [BSL] R Bird, W Stewart, and E Lightfoot. Transport phenomena—second edition, 2002.
- [BSL07] R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. Wiley International edition. Wiley, 2007.
- [CB94] Kaiyi Chen and Mather I Boulos. Turbulence in induction plasma modelling. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 27(5) :946, 1994.
- [Cha86] Malcolm W Chase. JANAF thermochemical tables. *JANAF thermochemical tables, by Chase, MW Washington, DC : American Chemical Society ; New York : American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, c1986.. United States. National Bureau of Standards.*, 1, 1986.
- [CN13] C Chatillon and I Nuta. Mass spectrometric studies of non-equilibrium vaporizations in Knudsen cells : A way to the determination of the nature of kinetic processes. *ECS Transactions*, 46(1) :1–22, 2013.
- [CP12] Bruno Ceccaroli and Sergio Pizzini. Processes. *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications*, pages 21–78, 2012.
- [DAL⁺02] Yves Delannoy, Catherine Alemany, K-I Li, P Proulx, and Christian Trassy. Plasma-refining process to provide solar-grade silicon. *Solar energy materials and solar cells*, 72(1) :69–75, 2002.
- [Dal13] HALVOR Dalaker. Thermodynamic computations of the interaction coefficients between boron and phosphorus and common impurity elements in liquid silicon. *Computer Methods in Materials Science*, 13(1-3) :407–411, 2013.
- [Deg08] Julien Degoullange. *Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2008.
- [DHØP16] Yves Delannoy, Matthias Heuer, Eivind Øvrelid, and Sergio Pizzini. Chapter 3 conventional and advanced purification processes of mg silicon. In *Solar Silicon Processes : Technologies, Challenges, and Opportunities*, pages 83–140. CRC Press, 2016.
- [Dia16] Alimata Diarra. *Mesures de propriétés thermiques des métaux par procédé électromagnétique*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [DLPS99] X Duan, DP Linder, M Page, and MR Soto. Structures and thermochemistry of B_nH_m and several xybo compounds at the g-2 level of theory. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 465(2) :231–242, 1999.
- [DS87] RR Dirkx and KE Spear. Optimization of thermodynamic data for silicon borides. *Calphad*, 11(2) :167–175, 1987.
- [DSP75] J-D Dill, P v R Schleyer, and JA Pople. Molecular orbital theory of the electron structure of organic compounds. xxiv. geometries and energies of small boron compounds. comparisons with carbocations. *Journal of the American Chemical Society*, 97(12) :3402–3409, 1975.

- [EHMB89] M El-Hage, J Mostaghimi, and MI Boulos. A turbulent flow model for the rf inductively coupled plasma. *Journal of Applied Physics*, 65(11) :4178–4185, 1989.
- [Eur16] Solar Power Europe. Global market outlook for solar power/2016–2020. *Solar Power Europe : Bruxelles, Belgium*, page 32, 2016.
- [FF69] M Farber and MA Frisch. Thermodynamics of several light element high temperature species. In *pp 443-56 of Proceedings of the First International Conference on Calorimetry and Thermodynamics. Warsaw Polish Scientific Publishers (1969)*. Space Sciences, Inc., Monrovia, Calif., 1969.
- [Flu12] Ansys Fluent. 14.5 theory guide. *Canonsburg, PA, USA : ANSYS Inc*, 2012.
- [FM80] RJ Fruehan and LJ Martonik. The rate of absorption of nitrogen into liquid iron containing oxygen and sulfur. *Metallurgical Transactions B*, 11(4) :615–621, 1980.
- [FNC⁺16] Simon Favre, Ioana Nuta, Guy Chichignoud, Kader Zaïdat, and Christian Chatillon. Removing phosphorus from molten silicon : A thermodynamic evaluation of distillation. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(3) :P129–P137, 2016.
- [Fou03] Erwann Fourmond. Rapport d’avancement sur la purification par plasma du silicium umg. Technical report, EPM, 2003.
- [GC90] Steven L Girshick and Chia-Pin Chiu. Kinetic nucleation theory : A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor. *The journal of chemical physics*, 93(2) :1273–1277, 1990.
- [GE91] S.V. Gorokhov, L.N. and Polisadin and A.M. Emelyanov. *XII AllUnion Conference on calorimetry and chemical thermodynamics, 1991, Krasnoyarsk, Theses of the reports*, (1) :58, 1991.
- [GEMP08] Norma Yadira Mendoza Gonzalez, Mbark El Morsli, and Pierre Proulx. Production of nanoparticles in thermal plasmas : a model including evaporation, nucleation, condensation, and fractal aggregation. *Journal of thermal spray technology*, 17(4) :533, 2008.
- [Gla57] MB Glauert. Symposium uber grenzschichtforschung, edited by h. gortler, 1957.
- [Her67] Martin Hersch. Hydrogen-oxygen chemical reaction kinetics in rocket engine combustion. 1967.
- [HG76] JW Hinze and HC Graham. The active oxidation of si and sic in the viscous gas-flow regime. *Journal of the Electrochemical Society*, 123(7) :1066–1073, 1976.
- [HH90] Hiroshi Hirata and Keigo Hoshikawa. Oxygen solubility and its temperature dependence in a silicon melt in equilibrium with solid silica. *Journal of crystal growth*, 106(4) :657–664, 1990.
- [HM69] Donald L Hildenbrand and Edmond Murad. Dissociation energy and ionization potential of silicon monoxide. *The Journal of Chemical Physics*, 51(2) :807–811, 1969.
- [ILBD13] Frank P Incropera, Adrienne S Lavine, Theodore L Bergman, and David P DeWitt. *Principles of heat and mass transfer*. Wiley, 2013.
- [IYM03] Gen Inoue, Takeshi Yoshikawa, and Kazuki Morita. Effect of calcium on thermodynamic properties of boron in molten silicon. *High Temperature Materials and Processes*, 22(3-4) :221–226, 2003.
- [Jac01] Nathan Jacobson. Use of tabulated thermochemical data for pure compounds. *J. Chem. Educ.*, 78(6) :814, 2001.
- [JM11] Nathan S Jacobson and Dwight L Myers. High-temperature vaporization of b₂o₃ (l) under reducing conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(45) :13253–13260, 2011.

- [KB58] W Kaiser and J Breslin. Factors determining the oxygen content of liquid silicon at its melting point. *Journal of Applied Physics*, 29(9) :1292–1294, 1958.
- [Kin59] WD Kingery. Surface tension of some liquid oxides and their temperature coefficients. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(1) :6–10, 1959.
- [KK57] W Kaiser and PH Keck. Oxygen content of silicon single crystals. *Journal of Applied Physics*, 28(8) :882–887, 1957.
- [KM02] VG Kudin and VA Makara. Thermodynamic properties of metal–boron alloys. *Inorganic materials*, 38(3) :216–219, 2002.
- [KMT⁺13] Christoph Kost, Johannes N Mayer, Jessica Thomsen, Niklas Hartmann, Charlotte Senkpiel, Simon Philipps, Sebastian Nold, Simon Lude, Noha Saad, and Thomas Schlegl. Levelized cost of electricity renewable energy technologies. *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE*, 2013.
- [Kon08] Alexander A Konnov. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion. *Combustion and flame*, 152(4) :507–528, 2008.
- [Kře08] Petr Křenek. Thermophysical properties of h₂o–ar plasmas at temperatures 400–50,000 k and pressure 0.1 mpa. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28(1) :107–122, 2008.
- [Lac08] Jean-Gaël Lacombe. *Transferts radiatifs dans les plasmas thermiques*. PhD thesis, Thèse INP Grenoble, 2008., 2008.
- [LRW97] M L RIGHTLEY and FA Williams. Structures of co diffusion flames near extinction. *Combustion Science and Technology*, 125(1-6) :181–200, 1997.
- [LZVK79] SV Lukin, Vi I Zhuchkov, NA Vatolin, and Yu S Kozlov. The physicochemical properties of si-b alloys. *Journal of the Less Common Metals*, 67(2) :407–413, 1979.
- [Mag] Gadjiev Magomedov. Thermal and electrical conductivities of silicon in solid and liquid states. Technical report.
- [McG91] Henry A McGee. *Molecular engineering*. McGraw-Hill, 1991.
- [Mor16] Kasuki Morita. 6 thermodynamic research for the development of solar grade silicon refining processes. *Solar Silicon Processes : Technologies, Challenges, and Opportunities*, page 231, 2016.
- [MS81] G Male and D Salanoubat. Phase riche en bore dans le systeme bore-silicium. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract*, 18 :109–120, 1981.
- [NBSK04] Naomichi Nakamura, Hiroyuki Baba, Yasuhiko Sakaguchi, and Yoshiei Kato. Boron removal in molten silicon by a steam-added plasma melting method. *Materials Transactions*, 45(3) :858–864, 2004.
- [NJA72] Philip D Neufeld, AR Janzen, and RA Aziz. Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\omega(l, s)^*$ for the lennard-jones (12–6) potential. *The Journal of Chemical Physics*, 57(3) :1100–1102, 1972.
- [NMMI95] T Narushima, K Matsuzawa, M Mamiya, and Y Iguchi. Oxygen solubility in liquid si–x (x= sb, b, p and as) alloys. *Materials Transactions, JIM*, 36(6) :763–769, 1995.
- [NOAT14] Mari K Næss, Jan Erik Olsen, Stefan Andersson, and Gabriella Tranell. Parameters affecting the rate and product of liquid silicon oxidation. *Oxidation of Metals*, 82(5-6) :395–413, 2014.
- [NRE15] 2015 renewable energy data book. Technical report, US Department of Energy, 2015.

- [NSTS94] Ryouji Noguchi, Kichiya Suzuki, Fumitaka Tsukihashi, and Nobuo Sano. Thermodynamics of boron in a silicon melt. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25(6) :903–907, 1994.
- [NT12] Erlend F Nordstrand and Merete Tangstad. Removal of boron from silicon by moist hydrogen gas. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(4) :814–822, 2012.
- [NYZ⁺12] Mari K Næss, David J Young, Jianqiang Zhang, Jan Erik Olsen, and Gabriella Tranell. Active oxidation of liquid silicon : Experimental investigation of kinetics. *Oxidation of Metals*, 78(5-6) :363–376, 2012.
- [OA84] RW Olesinski and GJ Abbaschian. The b- si (boron-silicon) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 5(5) :478–484, 1984.
- [Out] Outotec , hsc chemistry. <https://www.outotec.com/en/Products-services/HSC-Chemistry/>. Accessed : 2015-07-28.
- [Pag89] Michael Page. Multireference configuration interaction study of the reaction hydrogen+ boron monoxide. fwdarw. atomic hydrogen+ oxoborane (hbo). *The Journal of Physical Chemistry*, 93(9) :3639–3643, 1989.
- [Par89] Chul Park. Assessment of two-temperature kinetic model for ionizing air. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 3(3) :233–244, 1989.
- [PDT10] D Pelletier, Y Delannoy, and C Trassy. Numerical study of the reactive species. *High Temperature Material Processes (An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes)*, 14(3), 2010.
- [Pel06] David Pelletier. *Modélisation de la cinétique chimique dans les plasmas inductifs*. PhD thesis, 2006.
- [Pop97] Stephen B Pope. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation. 1997.
- [PPC00] JH Park, E Pfender, and CH Chang. Reduction of chemical reactions in nitrogen and nitrogen–hydrogen plasma jets flowing into atmospheric air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 20(2) :165–181, 2000.
- [Pre98] Othmar Preining. The physical nature of very, very small particles and its impact on their behaviour. *Journal of Aerosol Science*, 29(5) :481–495, 1998.
- [RB03] A Renoux and D Boulaud. Physique des aérosols, partie 1, techniques de l’ingénieur, traité sciences fondamentales. *Vol. AF4., No. AF3612*, pages 1–15, 2003.
- [RF65] TJ Rockett and WR Foster. Phase relations in the system boron oxide–silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(2) :75–80, 1965.
- [Roc93] Philippe Rocabois. *Stabilité thermochimique des composites céramiques base SiC approche thermodynamique et expérimentale du système Si-O-C-N*. PhD thesis, 1993.
- [RRAC01] M Ratto, E Ricci, E Arato, and P Costa. Oxidation of metals with highly reactive vapors : Extension of wagner theory. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32(5) :903–911, 2001.
- [Sch09] Pascal Schetelat. *Modelisation et simulation de la calorimetrie modulee inductive*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009.
- [SE09] Masahiro Susa and Rie K Endo. Emissivities of high temperature metallic melts. In *High-Temperature Measurements of Materials*, pages 111–129. Springer, 2009.

- [SGSF04] SM Schnurre, J Gröbner, and R Schmid-Fetzer. Thermodynamics and phase stability in the si–o system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336(1) :1–25, 2004.
- [SM06] NK Srinivasan and JV Michael. The thermal decomposition of water. *International journal of chemical kinetics*, 38(3) :211–219, 2006.
- [Sor15] Øyvind Sunde Sortland. Boron removal from silicon by steam and hydrogen. 2015.
- [ST63] MT Scholtz and Olev Trass. Mass transfer in the laminar radial wall jet. *AIChE Journal*, 9(4) :548–554, 1963.
- [ST70] Myndert Trevor Scholtz and Olev Trass. Mass transfer in a nonuniform impinging jet : Part ii. boundary layer flow-mass transfer. *AIChE Journal*, 16(1) :90–96, 1970.
- [ST14] Øyvind Sunde Sortland and Merete Tangstad. Boron removal from silicon melts by h₂o/h₂ gas blowing : mass transfer in gas and melt. *Metallurgical and Materials Transactions E*, 1(3) :211–225, 2014.
- [STHT14] Jafar Safarian, Kai Tang, Kjetil Hildal, and Gabriella Tranell. Boron removal from silicon by humidified gases. *Metallurgical and Materials Transactions E*, 1(1) :41–47, 2014.
- [STT12] Jafar Safarian, Gabriella Tranell, and Merete Tangstad. Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solar grade silicon. *Energy Procedia*, 20 :88–97, 2012.
- [Sve62] Roger A Svehla. Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures. Technical report, National Aeronautics and Space Administration. Lewis Research Center, Cleveland, 1962.
- [SW06] Priyank Saxena and Forman A Williams. Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide. *Combustion and Flame*, 145(1) :316–323, 2006.
- [TANT12] Kai Tang, Stefan Andersson, Erlend Nordstrand, and Merete Tangstad. Removal of boron in silicon by h₂-h₂o gas mixtures. *JOM*, 64(8) :952–956, 2012.
- [TBP01] S Tsantilis, H Briesen, and SE Pratsinis. Sintering time for silica particle growth. *Aerosol Science & Technology*, 34(3) :237–246, 2001.
- [TFY98] M Tanahashi, T Fujisawa, and C Yamauchi. Activity of boron in molten silicon. *JOURNAL-MINING AND MATERIALS PROCESSING INSTITUTE OF JAPAN*, 114 :807–812, 1998.
- [TGD63] ET Turkdogan, P Grieveson, and LS Darken. Enhancement of diffusion-limited rates of vaporization of metals. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(8) :1647–1654, 1963.
- [TØTT09] Kai Tang, Eivind J Øvrelid, Gabriella Tranell, and Merete Tangstad. Thermochemical and kinetic databases for the solar cell silicon materials. In *Crystal growth of Si for solar cells*, pages 219–251. Springer, 2009.
- [TTTTK97] Eiryō Takasuka, Eiji Tokizaki, Kazutaka Terashima, and Shigeyuki Kimura. Emissivity of liquid silicon in visible and infrared regions. *Journal of applied physics*, 81(9) :6384–6389, 1997.
- [UR82] Gail D Ulrich and John W Rieh. Aggregation and growth of submicron oxide particles in flames. *Journal of Colloid and Interface Science*, 87(1) :257–265, 1982.
- [US77] GD Ulrich and NS Subramanian. Iii. coalescence as a rate-controlling process. *Combustion Science and Technology*, 17(3-4) :119–126, 1977.

- [VDC15] M Vadon, Y Delannoy, and G Chichignoud. Prediction of the energy efficiency of an ar-h2-o2 plasma torch with ansys fluent. In *8th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials*, 2015.
- [VDC17] Mathieu Vadon, Yves Delannoy, and Guy Chichignoud. Active oxidation of liquid silicon in the presence of hydrogen : Extension of the ratto model. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 48(3) :1667–1674, 2017.
- [Wag58] Carl Wagner. Passivity during the oxidation of silicon at elevated temperatures. *Journal of Applied Physics*, 29(9) :1295–1297, 1958.
- [War77] CA Ward. The rate of gas absorption at a liquid interface. *The Journal of Chemical Physics*, 67(1) :229–235, 1977.
- [Whi72] Stephen Whitaker. Forced convection heat transfer correlations for flow in pipes, past flat plates, single cylinders, single spheres, and for flow in packed beds and tube bundles. *AIChE Journal*, 18(2) :361–371, 1972.
- [WJ75] Milo E Whitson Jr. Handbook of the infrared optical properties of al2o3. carbon, mgo and zro2. volume 1. Technical report, DTIC Document, 1975.
- [Y13] Delannoy Y. Vadon m, projet solar nano crystal , sous lot 1.1 livrable 3.2.6.4 (t0+60) : " application du modele cinetique d'extraction du bore au pilote de laboratoire et a l'installation photosil. validation du modele ", 2013.
- [YAH⁺01] N Yuge, M Abe, K Hanazawa, H Baba, N Nakamura, Y Kato, Y Sakaguchi, S Hiwasa, and F Aratani. Purification of metallurgical-grade silicon up to solar grade. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 9(3) :203–209, 2001.
- [YM05] Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita. Thermodynamic property of b in molten si and phase relations in the si-al-b system. *Materials transactions*, 46(6) :1335–1340, 2005.
- [ZK01] A.I. Zaitsev and A.A. Kodentsov. Thermodynamic properties and phase equilibria in the si-b system. *Computer Methods in Materials Science*, 22(2) :126–135, 2001.

Chapitre 9

Annexes

9.1 Analyse détaillée des données thermodynamiques sur le coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide

9.1.1 Freis et Lukas dans [ADR98] (volume 2, pp 126-128)

Les données de Freis et Lukas [ADR98] et Lukas ont été recueillies à partir de coefficients de Redlich-Kister (que nous expliquerons plus loin) donnés dans le recueil COST507 [ADR98] et calculés à partir d'une optimisation. Les données expérimentales sur lesquelles se basent cette optimisation ne sont pas mentionnées.

L'enthalpie libre molaire partielle d'excès traduit l'écart entre l'enthalpie libre du mélange réel et l'enthalpie libre du mélange idéal. Elle s'écrit :

$$G^{\Phi,E} = x_i x_j \sum_{\nu=0} L_{i,j}^{\nu,\Phi} (x_i - x_j)^\nu \quad (9.1)$$

où les x_i représentent les fractions molaires.

Les coefficients L sont les coefficients de Redlich-Kister :

$$\begin{aligned} & (J/mol) \\ L_{B,Si}^{0,liquid} &= 17631.92 - 1.76321T \\ L_{B,Si}^{1,liquid} &= -3526.99 + 0.3527T \end{aligned} \quad (9.2)$$

En mélange binaire en notant x la fraction molaire de bore dans le silicium et en allant jusqu'au degré 1 pour les coefficients de Redlich-Kister, l'équation de l'enthalpie libre molaire partielle d'excès

$$G^{\Phi,E} = x(1-x)(L_{i,j}^{0,\Phi} + L_{i,j}^{1,\Phi}(1-2x)) \quad (9.3)$$

On déduit ensuite le coefficient d'activité à dilution infinie à partir du calcul de l'enthalpie libre molaire d'excès. Pour cela, on fait le calcul du coefficient d'activité pour différentes fractions molaires de bore suffisamment basses, afin de s'assurer que les variations de γ_B sont suffisamment faibles. Ensuite, on choisit la fraction molaire de γ_B suffisamment faible de 10^{-5} pour calculer l'enthalpie de mélange.

9.1. Analyse détaillée des données thermodynamiques sur le coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide

Puis ensuite, en dilué, on obtient l'activité chimique par la formule :

$$\begin{aligned} G^E &= RT((1-x)\ln(\gamma_{Si}) + x\ln(\gamma_B)) \approx xRT\ln(\gamma_B) \\ \ln(\gamma_B) &= \frac{G^{\Phi,E}}{xRT} \end{aligned} \quad (9.4)$$

$\ln(\gamma_{Si}) = 1$ car le mélange suit la loi de Raoult.

Ceci donne le résultat après notre calcul :

$$\begin{aligned} \log_{10}(\gamma_B^\infty) &= 1105/T - 0.1105 \\ \ln(\gamma_B^\infty) &= 2544/T + 0.2544 \end{aligned} \quad (9.5)$$

9.1.2 Olesinski et Abbaschian [OA84]

Les données de Olesinski et Abbaschian [OA84] ont été établies à partir d'une optimisation sur des mesures que les auteurs jugent eux-même trop peu nombreuses et avec des incertitudes trop grandes.

$$\begin{aligned} RT\ln\gamma_B &= -235000 + 30513 - 24.18T + 1.552TLN(T) + 3.556E - 5T^2 - 4830000/T \quad (J/mol) \\ RT\log_{10}\gamma_B &= -102060 + 13251 - 10.50T + 0.674TLN(T) + 1.544E - 5T^2 - 2097642/T \quad (J/mol) \end{aligned} \quad (9.6)$$

9.1.3 Dirkx et Spear [DS87]

Dirkx et Spear [DS87] donne les valeurs suivantes pour les polynomes de Redlich-Kister :

$$\begin{aligned} L_{B,Si}^{0,liquid} &= -20172 + 17T \\ L_{B,Si}^{1,liquid} &= -6563 + 0.452T \end{aligned} \quad (9.7)$$

NB : dans l'article, la valeur initialement donnée pour $L_{B,Si}^{1,liquid}$ est $L_{B,Si}^{1,liquid} = -6563 + 452T$ cependant, la valeur de 452 n'est pas jugée réaliste et résulte probablement d'une erreur de frappe. Nous avons donc remplacé par 0.452. Ceci donne des incertitudes grandes sur les valeurs du document.

Les valeurs des coefficients des polynomes de Redlich-Kister ont été optimisées à partir des données expérimentales sur les courbes de liquidus ([BM60] et [MS81]) regroupées dans l'article de Olesinski et Abbaschian [OA84]. L'optimisation a été faite à partir de données sur le liquidus (équilibre entre une phase liquide et une phase solide) et de données sur les points invariants (équilibres trois phases dont une liquide). Le diagramme de phase est très proche de celui trouvé par Olesinski et Abbaschian [OA84] selon Dirks et al.

Une interpolation donne l'équation :

$$\begin{aligned} \ln\gamma_B &= -1396/T + 0.91157 \\ \log_{10}\gamma_B &= -606.2/T + 0.395 \end{aligned} \quad (9.8)$$

9.1.4 Noguchi et al. [NSTS94]

Un bloc de silicium est fondu dans un creuset en BN sous différentes pressions partielles de N₂ dans un mélange Ar-N₂. Le mélange est plongé à l'état liquide à température constante pendant 18h. Ensuite le refroidissement est fait sous argon après retrait rapide du dispositif chauffant. Le contenu de bore est ensuite analysé par analyse ICP.

Les auteurs considèrent ensuite l'équilibre thermodynamique pour la réaction :



avec la constante d'équilibre :

$$K = \frac{a_{BN}}{a_B a_N} = \frac{1}{\gamma_B x_B \gamma_N x_N} \quad (9.10)$$

Notons que les auteurs écrivent l'activité avec des fractions massiques (exprimées en pourcentage) multipliées par le coefficient d'activité alors que la convention veut que cela se fasse avec des fractions molaires multipliées par le coefficient d'activité. Le coefficient d'activité appliqué à des fractions massiques, s'écrit alors selon les auteurs :

$$\log_{10}(\gamma_B^\infty) = -\frac{1.11 \times 10^4}{T} + 5.82 \quad (9.11)$$

Notons tout d'abord que la relation d'équilibre entre le B dissout, le N dissout et BN n'est pas certaine, car une couche de Si₃N₄ ou de SiB₃ pourrait se développer à l'interface entre Si(l) et le creuset et masquer BN.

Nous avons regroupé les valeurs d'après 4 catégories :

- **"Noguchi (Author formula)"** γ_B^∞ selon la formule originale de la publication
- **"Noguchi (Si -BN eq)"** Recalcul à partir des mesures de l'auteur dans les tableaux I et II de l'article en utilisant $\epsilon_B^N = 240$ recommandé par l'auteur et en considérant l'équilibre thermodynamique entre le creuset en BN et Si(l) ainsi qu'avec la phase gaz.
- **"Noguchi (Evap coeff 1)"** Recalcul à partir des mesures de l'auteur dans les tables I et II de l'article en utilisant un coefficient d'évaporation de 1
- **"Noguchi (Evap coeff 0.002)"** Recalcul à partir des mesures de l'auteur dans les tables I et II de l'article en utilisant un coefficient d'évaporation de 0.002

Explications sur le calcul de "Noguchi (Si -BN eq)", "Noguchi (Evap coeff 1)" et "Noguchi (Evap coeff 0.002)".

Sur recommandation de Chatillon, les interactions avec le N₂(g) de la phase gaz ont été explorées. Nous avons d'abord fait l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique BN-N₂-B(in Si) à la surface en supposant un coefficient d'évaporation de 1. C'est à dire que la pression de N₂(g) appliquée est celle qui participe effectivement aux réactions.

Si par contre, on ne suppose pas l'équilibre thermodynamique BN-N₂-B(in Si) mais qu'on connaît le coefficient d'évaporation de BN qui forme le gaz N₂(g), alors on peut retrouver aussi le coefficient d'activité chimique qui aura alors une valeur plus grande que celle où on suppose l'équilibre thermodynamique (BN-N₂(g)) (Valeurs **"Noguchi (Evap coeff 0.002)"** dans le tableau). Ce coefficient d'évaporation $\alpha = (\text{pression N}_2(\text{g}) \text{ observée} / \text{pression N}_2(\text{g}) \text{ à l'équilibre thermodynamique})$ est défini comme le rapport de pression N₂(g) mesuré et la pression de N₂(g) théorique à l'équilibre thermodynamique.

A ce titre Chatillon et Nuta [CN13] recommandent la valeur de 0.002 pour le coefficient d'évaporation, qui s'expliquerait peut-être par la formation de précipités de B en surface du cristal de BN (tandis que N est vaporisé) ou tout au moins une influence due aux interactions avec B en excès à la surface. Il y a ainsi des incertitudes importantes sur cette valeur du fait de cette accumulation de bore en surface. Chatillon et Nuta recommandent ainsi d'autres mesures utilisant un spectromètre de masse pour mieux préciser le coefficient d'évaporation.

9.1. Analyse détaillée des données thermodynamiques sur le coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide

On considère la réaction.



On a alors :

$$a(B) = (\alpha p_{N_2})^{-1/2} K^{-1} \quad (9.13)$$

- "Noguchi (Si -BN eq)", "Noguchi (Evap coeff 1)" :coefficient d'évaporation $\alpha = 1$ (équilibre $N_2(g)$ - $Si(l)$ - $N(l)$)
- "Noguchi (Evap coeff 0.002)" :coefficient d'évaporation $\alpha = 0.002$

$$\gamma_B = a_B / X_B \quad (9.14)$$

- "Noguchi (Evap coeff 1)" et "Noguchi (Evap coeff 0.002)" : $\gamma_B^{\text{inf}} = \gamma_B$
- "Noguchi (Si -BN eq)" $\gamma_B^{\text{inf}} = \gamma_B - \epsilon_B^N x_N$ on a repris l'équation 3.13 pour le système Si-B-N avec la valeur de $\epsilon_B^N = 240$ recommandée par l'article

Le but de ces calculs est plus d'obtenir un encadrement de valeurs possibles pour γ_B qu'une valeur exacte. Ceci aidera à la sélection finale de la valeur retenue pour γ_B .

9.1.5 Inoue et al. [IYM03]

L'auteur Inoue et al. [IYM03] donne les résultats de concentration de B et de N pour une série d'expériences consistant à fondre du silicium puis un alliage Si-B dans un creuset en Si_3N_4 à 1723K (expériences E01 à E07) dans une atmosphère de $N_2(g)$. Il étudie également le système lorsqu'on y ajoute l'élément Ca mais nous n'en parlerons pas ici. Les expériences Si-N nous permettent d'estimer grâce à la relation d'équilibre entre Si_3N_4 et N(in Si) le coefficient d'activité chimique de N dans Si à dilution infinie.



Notons que pour ce calcul l'hypothèse d'équilibre thermodynamique du système $N_2(g)$ - $Si_3N_4(s)$ - $Si(l)$ a été faite, mais elle est peut-être discutable tout comme précédemment l'hypothèse d'équilibre thermodynamique BN - N_2 - B (in Si) était discutable aussi.

Ensuite, on peut trouver le coefficient d'interaction entre B et N grâce aux expériences dans Si_3N_4 avec en plus du bore : (X_N est très bas donc $X_N \epsilon_B^N$ est négligeable)

$$\epsilon_B^N = -\frac{1}{X_B} \left(\ln(\gamma_N^\infty) + \ln X_N + \frac{3}{4} \ln X_{Si} - \ln K_p \right) \quad (9.16)$$

Ensuite on regarde les expériences, toujours dans un creuset en $Si_3N_4(s)$ où en plus il y a une saturation en BN après ajout de $BN(s)$ dans le silicium liquide afin d'avoir un équilibre triphasé ($BN(s)$ - $Si_3N_4(s)$ - $Si(l)$) pour en déduire γ_B^∞ :

$$\ln(\gamma_B^\infty) = -\ln(K_p) - X_N \epsilon_B^N - \ln(X_B) + \frac{3}{4} \ln(X_{Si}) \quad (9.17)$$

L'auteur propose un coefficient d'activité chimique à dilution infinie ("Inoue original") :

$$\ln(\gamma_B^\infty) = 2.27 \quad (9.18)$$

Nous trouvons un coefficient

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_B^\infty) &= 1.03 \\ \log_{10}(\gamma_B^\infty) &= 0.45 \end{aligned} \quad (9.19)$$

L'origine de cette différence n'a pas pu être établie et les deux valeurs ont été représentées. Notons cependant que c'est la valeur que nous avons calculé nous-mêmes qui est la plus proche de celle trouvée pour l'optimisation de Freis et Lukas [ADR98]. De la même manière, ces résultats que nous avons recalculé sont proches de ceux de Yoshikawa et al [YM05].

9.1.6 Tanahashi et al. [TFY98]

Les calculs de Tanahashi sont faits à partir d'équilibres $N_2(g)$ - $Si_3N_4(s)$ - $Si(l)$, $N_2(g)$ - $BN(s)$ - $Si(l)$, $N_2(g)$ - $BN(s)$ - $Si_3N_4(s)$ - $Si(l)$ aux températures de 1723K et 1773K. En présence de $N_2(g)$, la pression partielle de $N_2(g)$ est imposée, ce qui peut être source de non équilibre thermodynamique de la phase gaz avec les autres phases. Les concentrations de B et de N sont analysées pour chacune des expériences.

On procède ensuite de façon similaire à celle utilisée pour Inoue et al. [IYM03]. L'équilibre Si_3N_4 - Si permet de donner les activités de N dans Si puis les coefficients d'activité chimique de l'azote dans le silicium liquide (analyse des concentrations d'azote). Ceci combiné avec la connaissance des concentrations de bore dans Si permet d'obtenir les paramètres d'interaction bore-azote B-N et le coefficient d'activité chimique du bore à dilution infinie. Puis ensuite, la connaissance de ces paramètres permet de calculer le coefficient d'activité chimique du bore pour les expériences où il y a l'équilibre $N_2(g)$ - $BN(s)$ - $Si(l)$ ou $N_2(g)$ - $BN(s)$ - $Si_3N_4(s)$ - $Si(l)$. Cependant, les données ainsi trouvées (Tanahashi by us) ne permettent pas de retrouver les évaluations des coefficients d'activité chimique du bore dans le silicium liquide par l'auteur. L'article étant écrit en japonais (les figures sont en anglais), nous ne pouvons pas en donner les raisons.

9.1.7 Yoshikawa et Morita [YM05]

Yoshikawa et Morita [YM05] donnent la formule :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_B^\infty &= 1.19(\pm 0.25) + \frac{289 \pm 450}{T} \\ \log_{10} \gamma_B^\infty &= 0.517(\pm 0.11) + \frac{125.5 \pm 195}{T} \end{aligned} \quad (9.20)$$

La paramètre d'interaction ϵ_B^N est évalué expérimentalement pour le système $Si(l, B \text{ in } Si)$ - Si_3N_4 :

$$\begin{aligned} \frac{3}{4} Si(l) + N(in \quad Si) &\rightleftharpoons \frac{1}{4} Si_3N_4(s) \\ \Delta G^0 &= -RT \ln \frac{a_{Si(l)}^{3/4} a_N}{a_{Si_3N_4(s)}^{1/4}} \\ \Delta G^0 &= -RT (\ln(a_{Si(l)}^{3/4}) + \ln(X_N) + \epsilon_N^N X_N + \epsilon_N^B X_B) \end{aligned} \quad (9.21)$$

Les auteurs disent ensuite travailler à partir d'un équilibre ternaire Si - Si_3N_4 - BN en utilisant une méthode similaire à celle que nous avons vue pour Inoue et al. [IYM03]. Cependant, selon certains avis experts¹, l'équilibre ternaire Si - Si_3N_4 - BN n'est pas certain, il se pourrait que le système n'ait pas été à l'équilibre thermodynamique, qui aurait plutôt conduit à un équilibre Si_3N_4 - Si . Notamment il est probable qu'il n'y ait pas non plus d'équilibre thermodynamique avec la phase gaz. Il serait sans doute

1. christian.chatillon@simap.grenoble-inp.fr

préférable d'éviter les expériences avec une phase gaz N2 ou autres et de réaliser plutôt ainsi les prochains équilibres triphasés.

Notons que dans une des figures de l'article, des valeurs "réévaluées" de Noguchi et al [NSTS94] sont représentées à des valeurs très différentes de la formule originale, ce qui tend à confirmer qu'elles sont fausses. Ces valeurs "réévaluées" sont très voisines de celles de Yoshikawa ainsi que de l'optimisation choisie par Freis et Lukas [ADR98]. Selon l'auteur les valeurs de Noguchi et al [NSTS94] ont été réévaluées par l'hypothèse d'un équilibre ternaire Si-Si3N4-NBN.

Les valeurs de Tanahashi et al. [TFY98] représentées ne semblent pas être celles correspondant à la formule de Tanahashi et al. [TFY98] ni aux résultats de Tanahashi et al. [TFY98]. Les valeurs de Tanahashi et al. [TFY98] telles que représentées dans Yoshikawa [YM05] sont aussi très voisines de celles de Yoshikawa.

9.1.8 Tang et al. [TØTT09]

Tang et al. [TØTT09] ont réalisé une optimisation. Ils disent qu'ils se sont basés principalement sur les données de Freis et Lukas [ADR98] tout en intégrant dans leur optimisation les données de Yoshikawa et Morita [YM05] Zaitsev et Kodentsov [ZK01], et Noguchi et al. [NSTS94] sans spécifier comment.

9.1.9 Dalaker [Dal13]

Dalaker a réalisé à l'aide du programme FACT (Centre de Recherche en Calcul Thermochimique de Montréal) une optimisation à partir de la base de données de Tang et al. [TØTT09]. Il effectue d'abord un calcul en binaire

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_B) &= \ln(\gamma_B^\infty) + \epsilon_B^B X_B \\ \ln(\gamma_B^\infty) &= -0.25 + 2444/T \\ \epsilon_B^B &= 0.99 - 7301/T \end{aligned} \tag{9.22}$$

L'auteur donne également des coefficients d'interaction avec P et N pour des calculs en ternaire :

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_B) &= \ln(\gamma_B^\infty) + \epsilon_B^B X_B + \epsilon_B^i X_i \\ \epsilon_B^N &= -3.73 + 5510/T \end{aligned} \tag{9.23}$$

Même si l'équation est différente de celle qu'on trouve avec Freis, les résultats sont très proches pour le domaine de température qui nous intéresse (1683K-2500K). Il est donc possible que la base de donnée de Tang utilise les résultats de Freis et Lukas [TØTT09]. Ou alors que les données ajoutées dans la base de données ne modifient pas significativement l'équilibre Si(l)-B à dilution infinie de B.

9.1.10 Lukin et al. [LZVK79]

Lukin et al. [LZVK79] font des mesures de densité et de volume molaire à partir du traitement informatique d'images d'une goutte. Du silicium en fusion est mélangé à du bore à différentes concentrations à 1823K. La chaleur de la réaction de mélange est déterminée à l'aide d'un calorimètre.

Une solution régulière est une solution caractérisée par une entropie d'excès nulle lors d'un mélange de deux constituants comme pour un mélange idéal. Dans une solution régulière, la distribution du soluté dans la solution est non ordonnée.

9.1. Analyse détaillée des données thermodynamiques sur le coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide

Les mesures de volume en fonction des fractions molaires de bore et de silicium à température constante ont donné une fonction linéaire du volume en fonction du produit des fractions molaires de silicium et de bore ($x(1-x) \approx x$). Ceci conduit l'auteur à affirmer que la solution est régulière "pour une approximation d'ordre zéro". Il donne alors deux séries d'activité, une première série donne les activités à partir des variations des volumes molaires, une seconde série donne les activités à partir des mesures calorimétriques. Les activités dues aux variations de volume molaire sont vraisemblablement dues aux entropies de mélange, mais l'auteur n'explique pas comment il les a calculées.

Nous avons dans ce cas calculé les coefficients d'activités chimiques comme s'il s'agissait d'une solution régulière, cependant il y a des incertitudes sur l'hypothèse de régularité de la solution.

Notons que les mesures de tensions de surface ont permis à l'auteur de trouver une différence de concentration de bore entre le coeur du métal fondu et la surface, cette dernière étant inférieure, ce qui rajoute encore des incertitudes.

$$\log_{10}(\gamma_B) \approx -0.04 \quad (9.24)$$

9.1.11 Kudin et Makara [KM02] et [Bel88]

Si en s'appuyant sur Lukin et al. [LZVK79], on reprend l'hypothèse de solution régulière, on peut déduire le coefficient d'activité chimique directement à partir de la mesure de l'enthalpie de mélange par calorimétrie effectuées par l'auteur. On trouve alors une valeur :

$$\log_{10}(\gamma_B) \approx -0.61 \quad (9.25)$$

Ce document fait également mention des données calorimétriques de Beletskii [Bel88] que nous avons aussi représentées.

9.1.12 Zaitsev et Kodentsov [ZK01]

Les analyses de Zaitsev et Kodentsov [ZK01] ont été faites à l'aide d'un spectromètre de masse utilisant des cellules d'effusion de Knudsen. Un écoulement de Knudsen est un écoulement de gaz à basse pression (10^{-1} à 10^{-8} Pa²) où les collisions entre molécules de gaz et parois dominent les collisions de molécules entre elles. Une cellule de Knudsen est une enceinte chauffée dans laquelle une phase condensée est en équilibre avec divers gaz. Un orifice dont la surface doit être moins de 1% de la surface de l'échantillon produit un flux de molécules sans collisions qui va être en partie dirigé par des diaphragmes vers la source d'ions d'un spectromètre de masse. Les molécules de gaz sont ensuite soumises à un rayonnement ionisant (typiquement un jet d'électrons) (³). Les molécules ainsi ionisées sont accélérées et déviées par un champ magnétique. Leur position finale dépendra alors à la fois de leur charge et de leur masse, ce qui permet ainsi de déterminer leur nature. La répartition isotopique des masses permet de connaître la composition de l'ion. L'analyse du comportement des ions en fonction de l'énergie des électrons ionisants permet de remonter à la composition des molécules issues de la cellule d'effusion. Différents systèmes de calibration permettent de remonter à la pression partielle dans la cellule d'effusion.

Dans ses analyses, Zaitsev place les échantillons d'alliage Si-N dans un creuset en ZrO₂ ou TiB₂. Les échantillons ont été préparés dans des creusets en BN si bien que des contaminations par N ne sont pas à exclure. L'analyse à partir des données expérimentales à différentes fractions molaires de bore à 1850K donnent $\log_{10}\gamma_B^\infty = -5.65E - 4$.

2. www.cas.manchester.ac.uk/resactivities/aerosol/methods/lab/KEMS/

3. <https://sites.google.com/site/kemsonline/the-technique>

9.2 Modèle Full Multicomponent Diffusion

Cette formule est valable pour les gaz à basse densité (par rapport à la densité critique) ce qui est notre cas. Le terme de droite prend en compte la diffusion due aux gradients de température. Dans notre cas, les forces extérieures s'exercent de la même manière sur toutes les espèces et la pression est uniforme. Le flux de diffusion massique s'écrit alors

$$\begin{aligned}
 J_i &= - \sum_{j=1}^{N-1} \rho D_{ij} \nabla Y_j - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \\
 D_{ij} &= [A]^{-1} [B] \\
 M_{w,m} &= \left(\sum_{i=1}^N \frac{Y_i}{M_{w,i}} \right) \\
 A_{ii} &= - \left(\frac{X_i}{D_{iN}} \frac{M_{w,m}}{M_{w,N}} + \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{X_j}{D_{ij}} \frac{M_{w,m}}{M_{w,i}} \right) \\
 A_{ij} &= X_i \left(\frac{X_i}{D_{ij}} \frac{M_{w,j}}{M_{w,N}} - \frac{X_j}{D_{ij}} \frac{M_{w,m}}{M_{w,N}} \right) \\
 B_{ii} &= - \left(X_i \frac{M_{w,m}}{M_{w,N}} + (1 - X_i) \frac{M_{w,m}}{M_{w,i}} \right) \\
 B_{ij} &= X_i \left(\frac{M_{w,m}}{M_{w,j}} - \frac{M_{w,m}}{M_{w,N}} \right)
 \end{aligned} \tag{9.26}$$

X_i fraction molaire de l'espèce i
 $D_{i,j}$ Diffusivité binaire massique de l'espèce i dans l'espèce j
 D_T Coefficient de diffusivité thermique
 Avec $[D]$ Matrice des coefficients de diffusivité
 \mathbf{J}_i vecteur flux de diffusion massique de l'espèce i
 $M_{w,i}$ Masse molaire de l'espèce i
 m indice désignant la masse molaire moyenne du mélange
 Coefficient de diffusivité thermique :

$$D_{T,i} = -2.59 \times 10^{-7} T^{0.659} \left(\frac{M_{w,i}^{0.511} X_i}{\sum_{j=1}^N M_{w,j}^{0.511} X_j} - Y_i \right) \left(\frac{\sum_{j=1}^N M_{w,j}^{0.511} X_j}{\sum_{j=1}^N M_{w,j}^{0.489} X_j} \right) \tag{9.27}$$

Cette équation signifie aussi que les molécules plus légères diffusent plus rapidement que les molécules plus lourdes

9.3 Relevés expérimentaux de rapport B/Si des expériences plasma

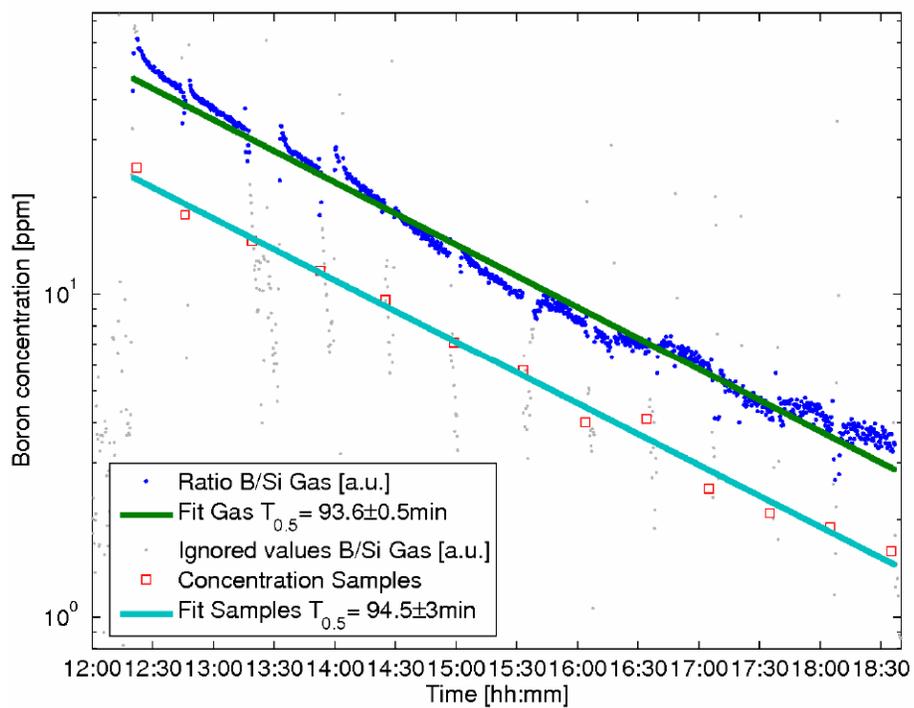


FIGURE 9.1 – Expérimentation purification longue durée Altenberend [Alt12] avec MG-Si

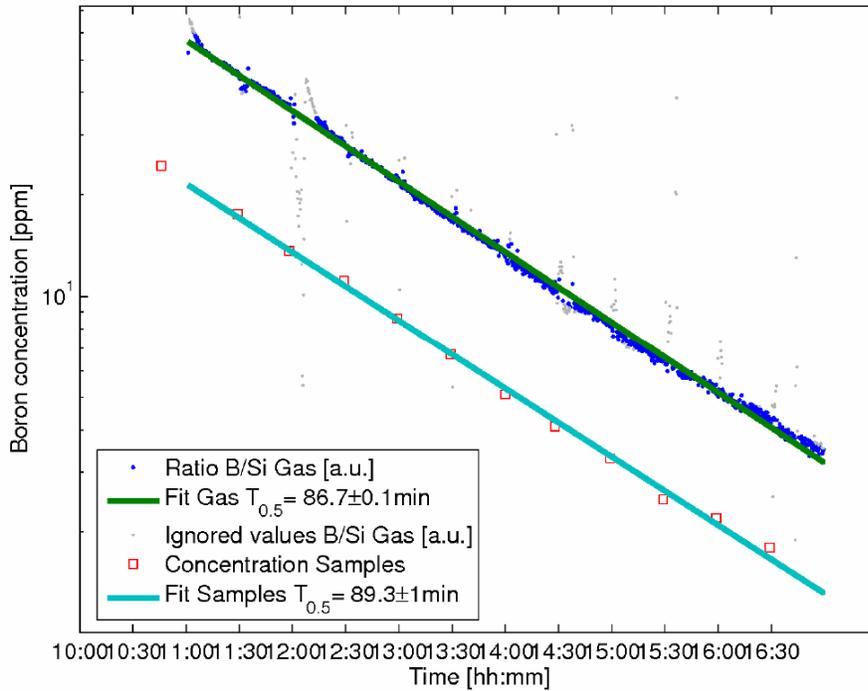


FIGURE 9.2 – Expérimentation purification longue durée Altenberend [Alt12] avec EG-Si

9.4 Données thermodynamiques simulations de purification de procédés en gaz froid

Nous donnons dans les tableaux qui suivent les données thermodynamiques que nous avons utilisées pour les simulations ansys fluent de procédés en gaz froid ainsi que les sources utilisées. On donne l'entropie moléculaire et l'enthalpie de formation à la température de référence et un polynôme pour la capacité calorifique. Notons que les fonctions données pour la capacité calorifique dans les bases de données référencées comportent des termes en T^{-n} avec $n > 0$ et en $\log(T)$ qui ne sont malheureusement pas disponibles dans la version de Fluent 16.2 que nous avons utilisée, si bien que nous avons dû faire les interpolations nous-mêmes pour obtenir une forme polynomiale compatible. Les capacités calorifiques sont données en polynômes par morceaux, fonctions de la température, dont on donne les intervalles de température pour chaque morceau.

Les unités données dans le tableau sont celles exigées par Fluent, à savoir les J/kmol pour les enthalpies, J/kmol/K pour les entropies et les J/kg/K pour les capacités calorifiques.

Les données thermodynamiques ont été établies à l'aide du logiciel Factsage @en utilisant les données de la base Fact PS.

9.4.1 Problèmes de choix de coefficients d'interpolations et correctifs apportés

Nous proposons pour de nouvelles simulations d'essayer les valeurs suivantes pour l'interpolation des valeurs de HBO(g).

TABLE 9.1 – SiO(g)

SiO(g)	Base de données	FTDemo	JANAF			
	$\Delta H_f(298.15K)$	-1.0042E+08	J/Kmol			
	$S^0(298.15K)$	2.1147E+05	J/Kmol/K			
	Masse molaire	0.04408	kg/mol			
		Cp	J	kg	K	
intervalle ↓	Exposant →	0	1	2	3	4
T_{inf}	T_{sup}					
298	700	7.2310E+02	-8.4538E-01	3.5322E-03	-4.6630E-06	2.1390E-09
700	3800	7.1925E+02	9.1232E-02	-1.3983E-05		
3800	6000	9.4159E+02	-4.9280E-02	7.5955E-06		

TABLE 9.2 – Si(g)

Si(g)	Base de données	FactPS				
	$\Delta H_f(298.15K)$	4.5000E+08	J/Kmol			
	$S^0(298.15K)$	1.6787E+05	J/Kmol/K			
	Masse molaire	0.0280855	kg/mol			
		Cp				
intervalle	Exposant →	0	1	2	3	4
T_{inf}	T_{sup}					
298	1500	9.6742E+02	-9.7271E-01	1.6157E-03	-1.1776E-06	3.1374E-10
1500	3505	6.5706E+02	8.2719E-02	-1.0360E-05		
3505	6000	7.9738E+02	9.2548E-03	-8.2194E-07		

TABLE 9.3 – SiO2(g)

SiO2(g)	Base de données	JANAF			
	$\Delta H_f(298.15K)$	-3.0543E+08	J/Kmol		
	$S^0(298.15K)$	2.2898E+05	J/Kmol/K		
	Masse molaire	0.0600843	kg/mol		
		Cp			
intervalle	Exposant →	0	1	2	3
T_{inf}	T_{sup}				
298.15	1000	429.6157565287	1.3300779072	-0.0011683585	3.78468252105791E-07
1000	6000	874.6344719003	0.1246681745	-3.16222374230872E-05	2.48317780185506E-09

TABLE 9.4 – HBO(g)

HBO(g)	Base de données (Cp)	JANAF			
	$\Delta H_f(298.15K)$	-2.5020E+08	J/Kmol		
	$S^0(298.15K)$	2.0262E+05	J/Kmol/K		
	Masse molaire	0.02781834	kg/mol		
		Cp	J/kg/K		
intervalle	Exposant →	0	1	2	3
T_{inf}	T_{sup}				
298	1000	7.4862E+02	2.1439E+00	-1.4882E-03	4.4647E-07
1000	2000	9.9476E+02	1.3344E+00	-5.6438E-04	8.7424E-08
2000	6000	1.7279E+03	3.0211E-01	-6.8300E-05	5.4748E-09

TABLE 9.5 – Si(l)

Si(l)	Base de données	FactPS				
		$\Delta H_f(298.15K)$	5.0200E+07	J/Kmol		
		$S^0(298.15K)$	4.8612E+04	J/Kmol/K		
		Masse molaire	0.0280855	kg/mol		
		Densité	0	kg/m3		
	Cp	J/kg/K				
intervalle	Exposant →	0	1	2	3	4
T_{inf}	T_{sup}					
298.15	1685	1.8548E+02	2.8281E+00	-4.4336E-03	3.1509E-06	-7.9363E-10
1685	4500	9.6835E+02				

TABLE 9.6 – B(l)

		B(l)	SGTS	NI				
			H	298.15	50200000	J/Kmol	0.010811	kg/mol
			S	298.15	27280	J/Kmol/K		
		Cp	J	kg	K			
		0	1	2	3	4		
298.15	1100	-1874.359	15.7125	-0.02547	1.9798E-005	-5.8497E-009		
1100	2348	776.256	2.708946	-0.00160	4.756E-007	-5.4012E-011		

9.4. Données thermodynamiques simulations de purification de procédés en gaz froid

D'autre part, pour ce qui concerne B(l), nous avons utilisé par erreur la base SGTS qui ne donne pas de référence dans Factsage quant aux sources sur lesquelles l'interpolation a été faite. La base Fact-PS donne des valeurs assez différentes. Il convient en effet d'utiliser des données en provenance d'une seule et même base de données.

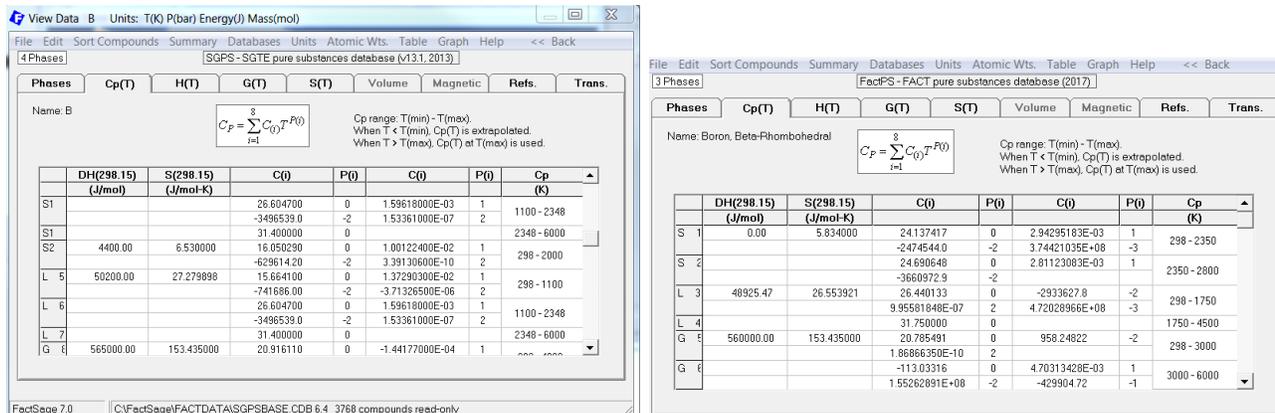


FIGURE 9.3 – A gauche : Données utilisées dans Fluent avec la base de données SGTS. A droite : Données FactPS qui auraient dû être utilisées à la place dans Fluent

Concernant les correctifs dus aux problèmes d'interpolation, nous avons fait un programme Matlab utilisant exclusivement des données avec des coefficients d'interpolation de la base de données Fact PS avec correction pour l'enthalpie de formation de HBO(g) et les données du coefficient d'activité du bore dans le silicium liquide qui calcule le facteur R en fonction de la concentration en hydrogène. Les données de ce programme sont représentées à la figure 7.8. Nous avons ensuite calculé le facteur R tel que représenté dans les simulations à partir des fractions molaires au niveau de la surface à partir du ratio $\frac{P_{HBO}}{P_{SiO}} \cdot x_{B(l)}$. Nous avons ensuite constaté que pour les cas Q_16a et H2O_15 la fraction molaire de H2 était uniforme en surface.

Nous avons, alors trouvé en surface pour Q_16a un facteur R d'après la simulation Fluent compris entre 76 (près du centre) et 81 (hors du centre). Nous avons retenu la valeur de 81 car c'est celle qui est présente sur la plus grande partie de la surface, la valeur de 76 au centre s'expliquant peut-être par des problèmes de maillage à un endroit où la couche limite est particulièrement fine. Ensuite nous avons calculé la valeur du facteur R en utilisant Matlab à partir des coefficients donnés par la base de donnée FactPS et de nos correctif pour HBO(g) et γ_B et les valeurs de pression partielle de H2 en surface pour trouver 182. Ceci nous a alors conduit à appliquer un facteur correctif de $182/81=2.24$ pour les valeurs de coefficients de transfert de la figure 6.5.

9.5 Données sur les plasmas Ar-H-O

Reproduction modifiée du rapport SNC "Modélisation de la cinétique chimique dans les plasmas réactifs : Fourniture des données physiques de base" par Mickael Majchrzak .

9.5.1 Introduction

Afin de décrire au mieux le comportement d'un plasma réactif, il est primordial de lui affecter les propriétés physiques et chimiques les plus précises possibles. Ces propriétés sont notamment les propriétés de transport, telles que la conductivité thermique, la conductivité électrique, la viscosité ainsi que les paramètres cinétiques (réactions chimiques et paramètres d'Arrhenius), les propriétés thermodynamiques (chaleur spécifique, enthalpie et entropie) et les pertes par rayonnement. Les propriétés de transport peuvent être calculées par l'intermédiaire des intégrales de collision des différents couples d'espèces présentes dans le plasma, les propriétés thermodynamiques et les paramètres cinétiques peuvent être, directement obtenues à partir de la littérature existante et les pertes par rayonnement peuvent être estimées par la méthode du coefficient d'émission nette (Lacombe, 2008, [Lac08]). Dans ce rapport nous présenterons donc les propriétés physiques nécessaires à la modélisation d'un plasma Ar-O₂-H₂, que nous avons calculées ou recherchées dans la littérature. Enfin, nous présenterons également quelques données concernant la réactivité à l'interface entre le plasma et le silicium.

9.5.2 Composition du mélange

Dans un premier temps, il est nécessaire de s'intéresser aux espèces qui composeront ce plasma. Lors de sa thèse, D. Pelletier [Pel06] a étudié un plasma Ar-O₂ et les espèces qu'il a retenu sont : Ar, Ar⁺, O₂, O, O⁺, O₂⁺ et e⁻. Dans cette tâche, le plasma Ar-O₂-H₂ est étudié, et le logiciel T& TWinner [T& TWinner, 2006]⁴ a été utilisé pour déterminer les espèces les plus stables dans un mélange Ar-O₂-H₂ dans la gamme de température qui nous intéresse.

La quantité de matière des espèces présentes dans un tel mélange en fonction de la température est présentée en Figure 9.4 et Figure 9.5. Changer les proportions de Ar, H ou O ne change pas les conclusions ci-dessous.

Seules les espèces les plus présentes ont été retenues, et parmi ces espèces, l'espèce qui est la moins représentée est O₂⁺. Or on observe sur la Figure 1, que la concentration de cette espèce est fortement négligeable devant les autres (courbe non distinguable du zéro), elle et ne sera donc pas prise en compte. Ainsi les espèces chimiques qui sont finalement retenues pour la description d'un plasma réactif Ar-O₂-H₂ sont : Ar, Ar⁺, O₂, O, O⁺, H₂, H, H⁺, OH, H₂O et e⁻ soit 11 espèces.

Dans de nombreuses publications (Aubreton et al. [AEV09], Hersch et al. [Her67], Srinivasan et al. [SM06]), on trouve que ces espèces sont toujours les plus représentées dans un mélange H₂-O₂ (ou Ar-H₂O). Enfin, certains auteurs prennent également en compte les espèces H₂O₂ et HO₂ dans la description d'un mélange H₂-O₂. cependant ces espèces apparaissent en proportion encore plus négligeable que O₂⁺ et nous verrons plus loin, que ces espèces auront une importance négligeable dans la réactivité du plasma avec le bore.

4. T& TWinner, Logiciel de calcul thermochimique, Université de Limoges, 2006 (ttwinner.free.fr)

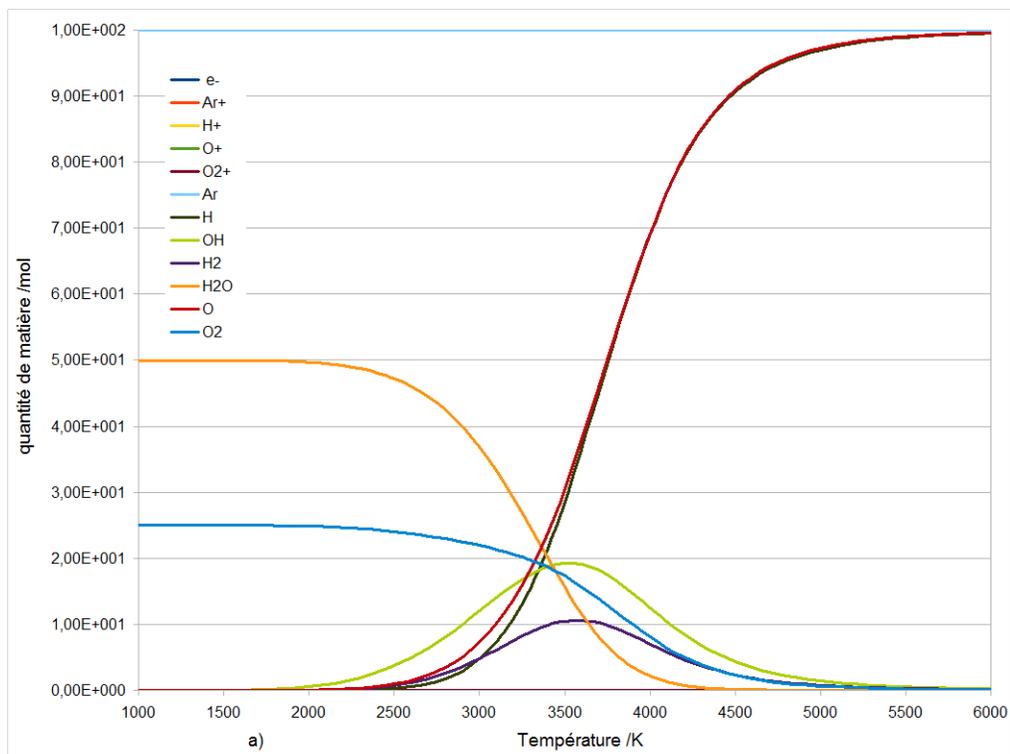


FIGURE 9.4 – Quantité de matière des différentes espèces composant un mélange Ar-O₂-H₂ en fonction de la température (100 moles Ar + 100 moles O + 100 moles H)

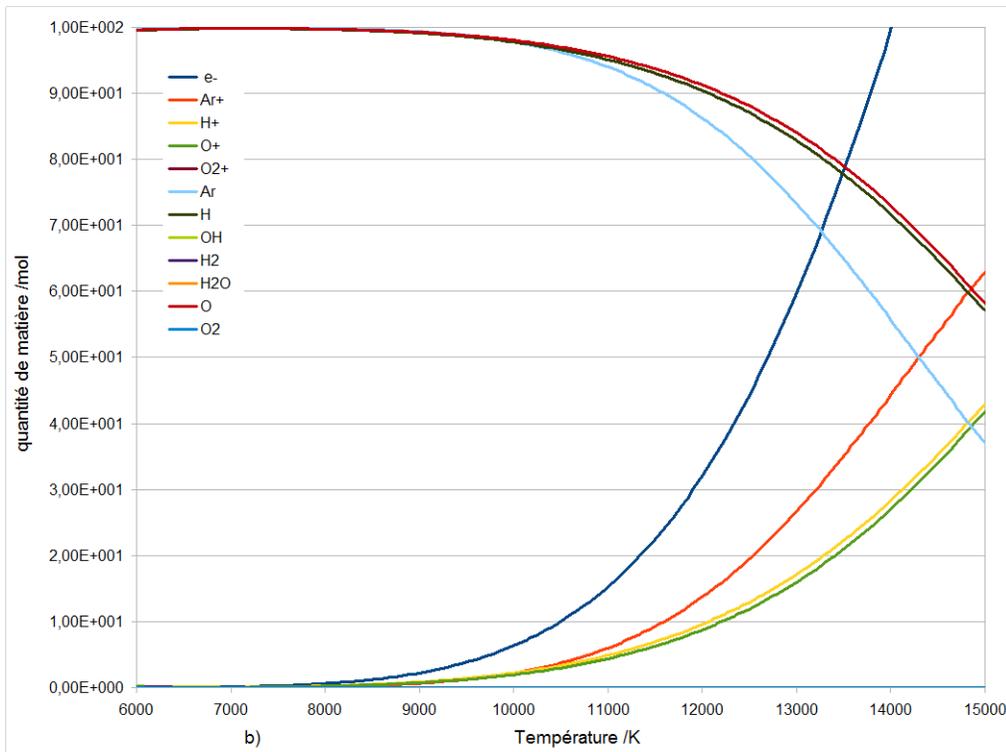


FIGURE 9.5 – Détail de la Figure 1 pour $T > 6000\text{K}$

9.5.3 Pertes par rayonnement

Les pertes par rayonnement peuvent être estimées par la méthode du CEN (Lacombe, [Lac08]). Pour cela, nous allons utiliser un code de calcul mis au point par J.-G. Lacombe lors de sa thèse, en y ajoutant les données manquantes, que sont les raies de l'hydrogène atomique ainsi que la contribution du fond continu du rayonnement. Ceci nous permettra donc de modéliser au mieux le refroidissement d'un plasma Ar-H₂-O₂ par transfert radiatif.

9.5.4 Données thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont calculables à l'aide de la thermodynamique statistique et ces valeurs ont déjà été calculées à de nombreuses reprises. Dans notre cas, les propriétés thermodynamiques ont été tabulées à partir des valeurs fournis par la NASA [NASA], qui représente une base de données très sûres et très souvent utilisées. Nous avons repris les méthodes de calcul et données de base utilisées par D. Pelletier lors de sa thèse [Pel06] pour les espèces Ar, Ar⁺, O₂, O, O⁺ et e⁻, et nous avons complété les données de base pour pouvoir calculer les propriétés des espèces additionnelles, H₂, H, H⁺, OH, H₂O présentées ci-dessous (chaleur spécifique en Figure 3, enthalpie et entropie de formation au Tableau 2)

TABLE 9.7 – Enthalpie et entropie de formation des espèces chimiques à 298K [NIST-Baulch, 2005]

Espèces chimiques	DfH0 (kJ/mol)	S0 (J/mol/K)
Ar	0	154,72
Ar+	1526,77	166,4
O2	0	205,03
O	249,16	161,06
O+	156,87	154,96
H2	0	130,68
H	217,97	114,72
H+	153,62	108,95
OH	37,17	183,71
H2O	-241,82	188,84
e-	0	208,58

9.5.5 Données sur les cinétiques de réaction

TABLE 9.8 – Paramètres cinétiques des réactions prises en compte pour modéliser la chimie du plasma Ar-O2-H2

Réactions chimiques	A (cm ³ /mol/s)	n	Ea (kJ/mol)	réf
1. $Ar + M \rightarrow Ar + e + M$	3,06E+013	0,5	1120	[Hoffert, 1967]
2. $O2 + M \rightarrow 2O + M$	2,00E+021	-1,5	490	[Park, 2000]
3. $O2 + e \rightarrow O + O + 2e$	3,19E+014	0,9	493,55	Park, 1989 [Par89]
4. $O + e \rightarrow O + 2e$	3,91E+033	-3,78	1320	Park,2000 [PPC00]
5. $H2 + M \rightarrow 2H + M$	2,23E+012	0,5	390	Park,2000 [PPC00]
6. $H + e \rightarrow H + 2e$	1,51E+031	-3	1313,7	Park,2000 [PPC00]
7. $O + H2 \rightarrow OH + H$	5,06E+004	2,7	26,3	Rightley,1997 [LRW97]
8. $H + O2 \rightarrow OH + O$	3,52E+016	-0,7	71,4	Rightley,1997 [LRW97]
9. $O + H + M \rightarrow OH + M$	4,71E+018	-1	0	Saxena, 2006 [SW06]
10. $H + OH + M \rightarrow H2O + M$	4,00E+022	-2	0	Saxena, 2006 [SW06]
11. $OH + OH \rightarrow H2O + O$	3,34E+004	2,42	-8,06	Konnov, 2008 [Kon08]
12. $H2 + OH \rightarrow H2O + H$	1,17E+009	1,3	15,2	Rightley,1997 [LRW97]

Pour les réactions comprenant une espèce catalytique M, il faut multiplier la constante de réaction par la concentration de M obtenue à partir des coefficients d'efficacité des corps considérés :

Pour 1	$[M] = 0,444E-7 [Ar] + 1 [e]$
Pour 2	$[M] = 5 [O] + 5 [O+] + 5 [H] + 5 [H+] + 45,19 [e] + 5 [Ar] + 1 [autres]$
Pour 5	$[M] = 3,848 [H+] + 1155,5 [H] + 18,4 [H2O] + 14,75 [e] + 1 [autres]$
Pour 9	$[M] = 0,75 [Ar] + 2,5 [H2] + 12 [H2O] + 1 [autres]$
Pour 10	$[M] = 0,38 [Ar] + 2,5 [H2] + 12 [H2O] + 1 [autres]$

Les réactions prises en compte sont donc, une réaction d'ionisation de l'argon, pour l'hydrogène et l'oxygène, nous avons des réactions de dissociation et d'ionisation. Ensuite, nous avons trois réactions

impliquant la formation du radical OH par l'intermédiaire des radicaux précédemment formés, et finalement trois réactions de formation de la molécule d'eau par l'intermédiaire du radical OH précédemment formé, soit un total de 12 réactions chimiques. Nous disposons désormais de la composition des espèces présentes dans le plasma ainsi que des paramètres cinétiques qui décriront la réactivité de ce plasma.

9.5.6 Propriétés de transport

Le calcul des propriétés de transport nécessite la connaissance des intégrales de collision [Bottin, 1999]. Ces données ont été recherchées, tabulées et utilisées pour calculer les propriétés présentées ci-dessous. Les intégrales de collision pour un plasma Ar-O₂ ont déjà été tabulées [Pelletier, 2006], celles du mélange Ar-H₂ sont les mêmes que celles de [Murphy, 2000]. Murphy a publié de nombreux articles sur le calcul des propriétés de transport pour différentes sortes de plasma, ses résultats sont parmi les plus précis que l'on puisse trouver dans ce domaine et nous servirons de référence dès que possible. Pour les intégrales de collision concernant les espèces présentes dans un mélange H₂-O₂, très peu de données sont disponibles et les valeurs utilisées sont celles de Svehla [1964]. Les propriétés de transport pour un plasma d'argon pur ainsi qu'un plasma d'oxygène ont déjà été validées [Pelletier, 2006] par comparaison avec celles de

Murphy. La validation en trois étapes afin de bien vérifier isolément les interactions.

Plasma H ₂ pur
Plasma Ar-H ₂
Plasma Ar-H ₂ -O ₂

9.5.6.1 Plasma H₂

Conductivité thermique

La conductivité thermique totale résulte de la somme de trois composantes que sont la conductivité thermique interne, translationnelle et réactionnelle. Dans notre cas, la contribution apportée par la conductivité thermique réactionnelle sera calculée par le logiciel Fluent et ne sera donc pas représentée ici.

La conductivité thermique de translation peut aussi être séparée en deux composantes que sont la conductivité thermique de translation des espèces lourdes, molécules, atomes et ions (représentée ici par « Translation ») et la conductivité thermique de translation des électrons (représentée ici « Électronique »).

La conductivité thermique interne résulte elle-même de la somme de plusieurs composantes dues aux contributions des chaleurs spécifiques internes de translation, de rotation, de vibration et électronique. Aux fortes températures, ces contributions deviennent complexes à calculer à cause des couplages possibles entre les différents modes. Cependant, nous verrons que cela n'aura pas une grande influence sur la conductivité thermique totale.

La Figure 9.6 représente les différentes composantes de la conductivité thermique pour l'hydrogène en fonction de la température et les compare aux valeurs obtenues par Murphy. On observe une très bonne correspondance entre nos résultats et ceux de Murphy, mis à part l'augmentation de la conductivité thermique interne à partir de 10000K. Cependant cet écart à haute température reste négligeable devant la bonne correspondance de la conductivité thermique totale.

La viscosité

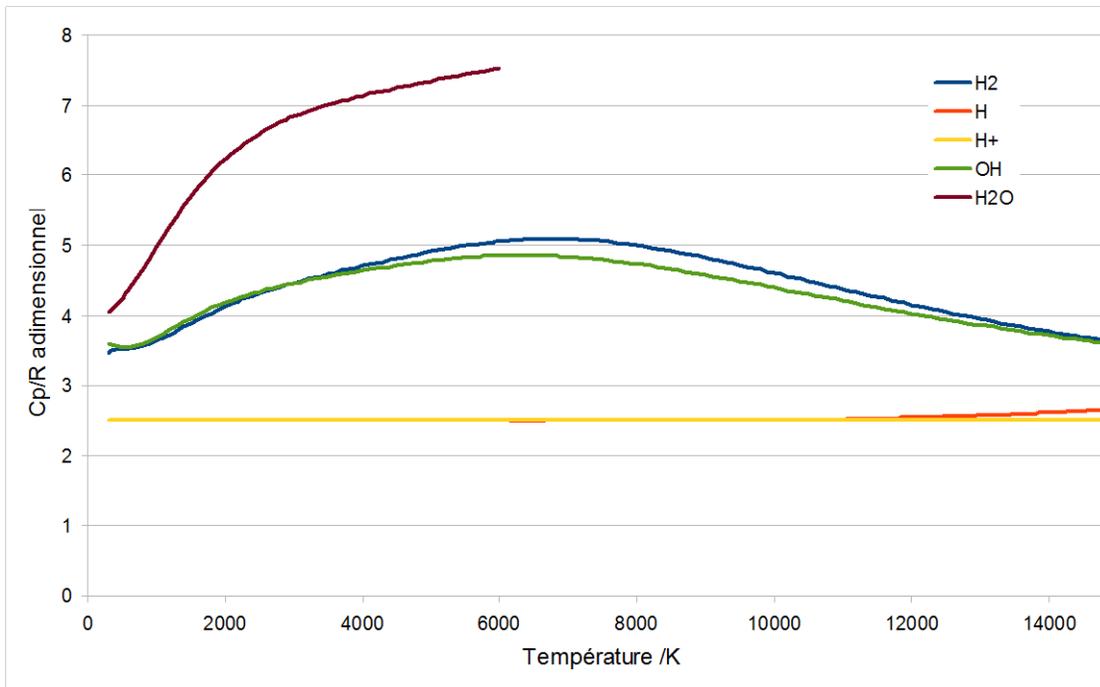


FIGURE 9.6 – Chaleur spécifique adimensionnelle pour différentes espèces en fonction de la température (H₂O est défini jusque 6000K uniquement)

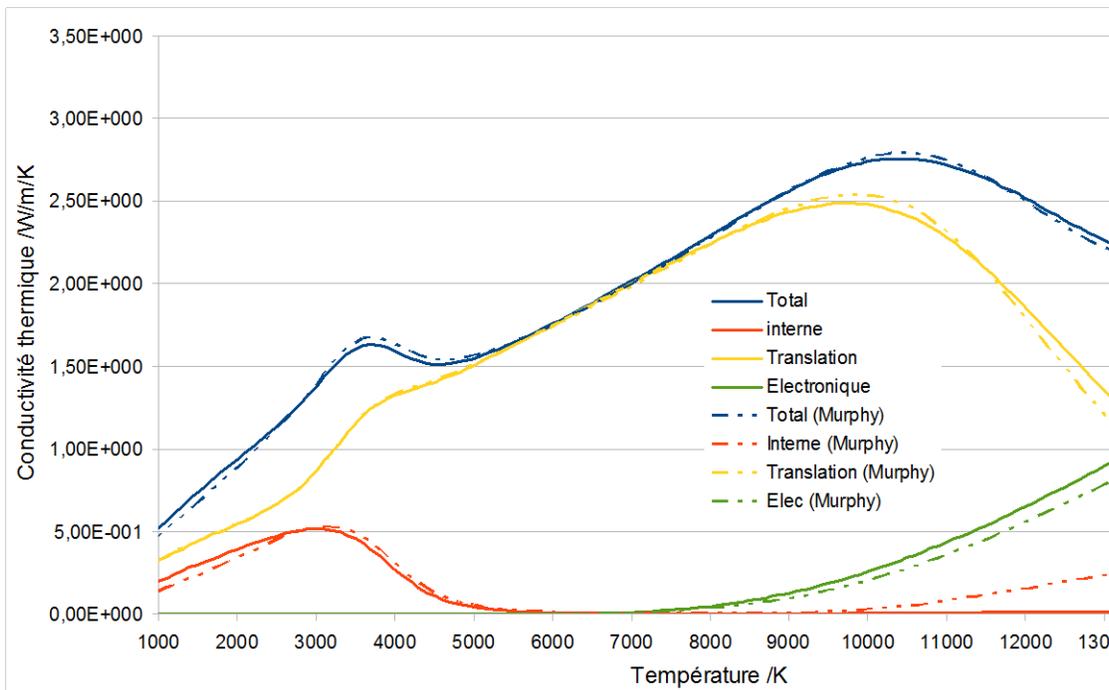


FIGURE 9.7 – Conductivité thermique totale en fonction de la température pour l'hydrogène pur

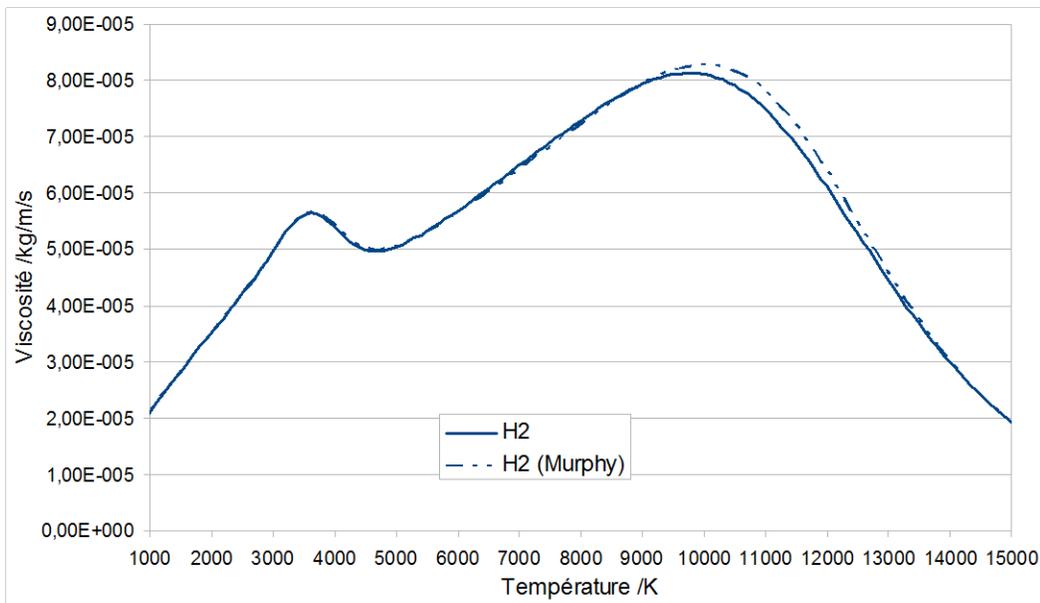


FIGURE 9.8 – Viscosité en fonction de la température pour l’hydrogène pur

La viscosité résulte de la contribution des électrons et des particules lourdes. Il a été montré [Devoto, 1967] que la contribution des électrons peut être négligée. La Figure 9.8 représente les valeurs de viscosité obtenues en fonction de la température ainsi que celle de Murphy. On observe une très bonne correspondance entre les deux courbes.

La conductivité électrique

La conductivité électrique ne va dépendre que de la contribution due aux électrons. En effet, Devoto a montré que la contribution des ions est négligeable devant celle des électrons. La Figure 9.9 montre les valeurs que nous obtenons pour la conductivité électrique en fonction de la température ainsi que celle de Murphy. Une nouvelle fois, nos résultats sont proches de ceux de Murphy.

Nous pouvons ainsi calculer les propriétés de transport pour un plasma comprenant les espèces hydrogénées H_2 , H et H^+ à n’importe quelle composition chimique. Il est maintenant utile de s’intéresser aux valeurs obtenues pour un mélange Ar- H_2 , qui pourront être comparées aux données de Murphy.

9.5.6.2 Plasma Ar- H_2

La Figure 9.10 présente les valeurs de conductivité thermique obtenue pour un mélange Ar- H_2 à différentes compositions, ainsi que les valeurs de Murphy. On remarque une très bonne correspondance pour toutes les compositions présentées, avec un écart maximal pour le mélange 25%Ar-75% H_2 de l’ordre de 7% à 12000K.

La Figure 9.11 et la Figure 9.12 montrent respectivement la conductivité électrique et la viscosité que nous obtenons en fonction de la température pour différentes compositions de plasma ainsi que les valeurs de Murphy.

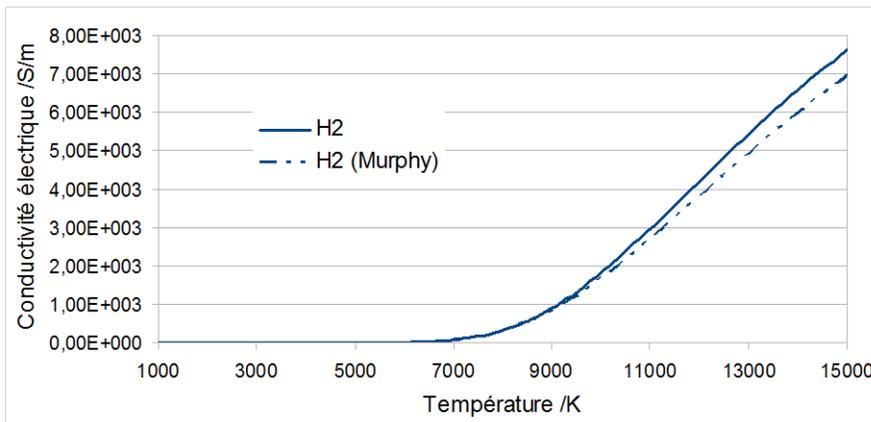


FIGURE 9.9 – Conductivité électrique en fonction de la température pour l’hydrogène pur

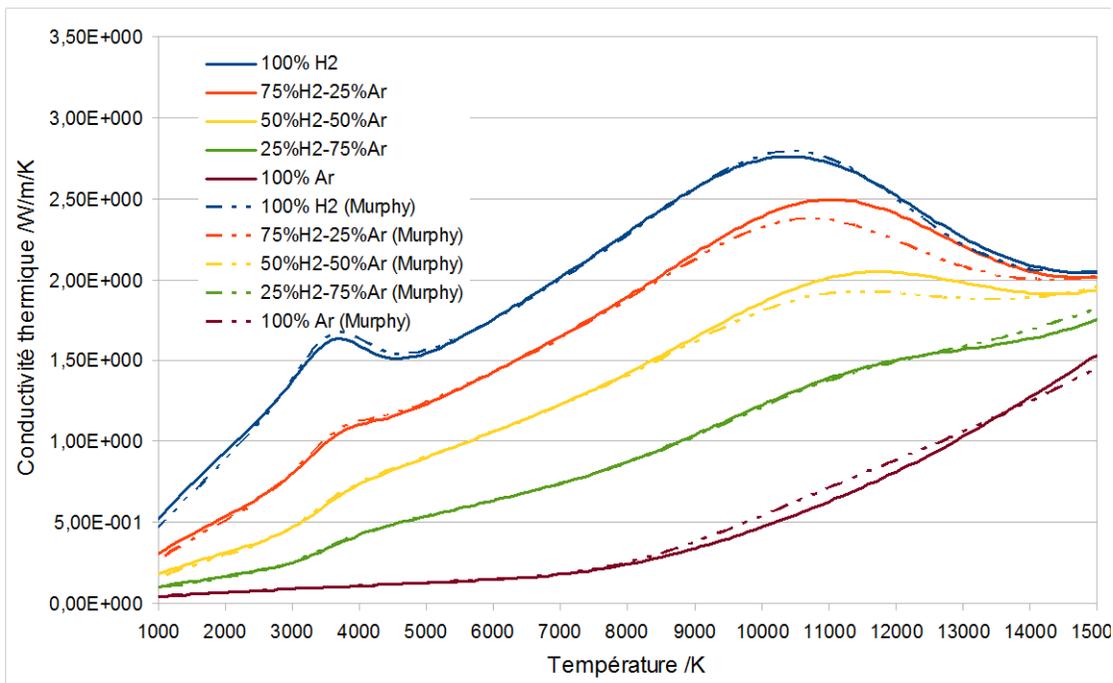


FIGURE 9.10 – Conductivité thermique de différentes compositions de mélange Ar-H2 en fonction de la température

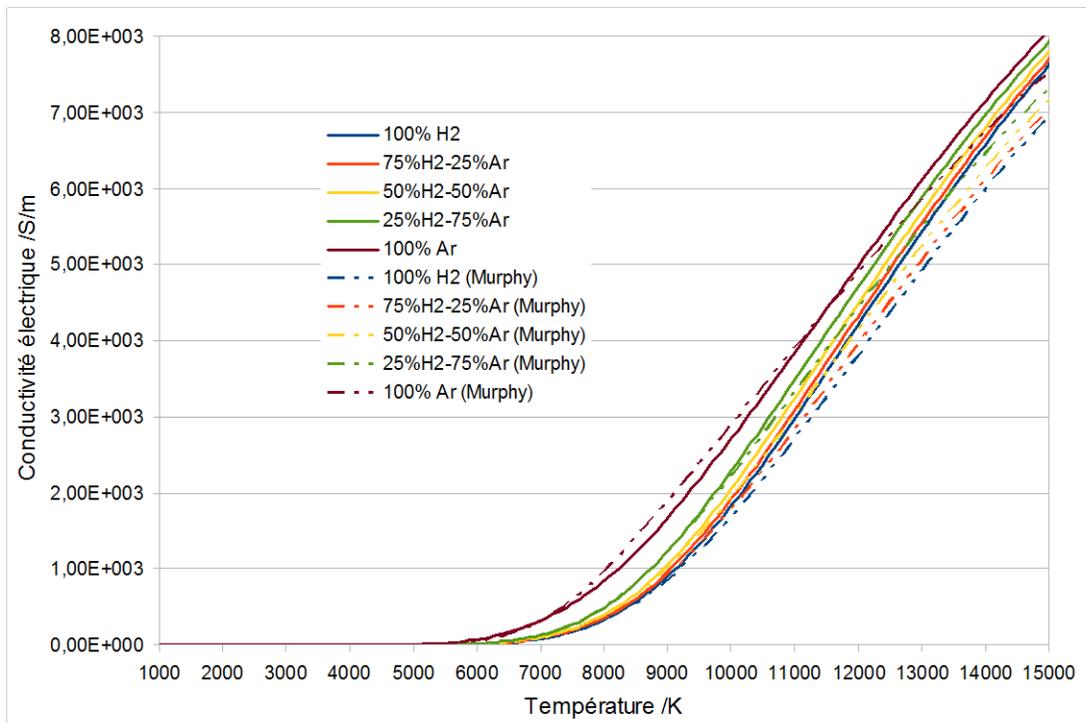


FIGURE 9.11 – Conductivité thermique de différentes compositions de mélange Ar-H₂ en fonction de la température

Dans les deux cas, nous pouvons observer une bonne correspondance entre nos résultats et ceux de Murphy. Nous pouvons maintenant modéliser un plasma Ar-H₂ avec des valeurs de propriétés de transport calculées avec précision. Nous pouvons maintenant nous intéresser au cas d'un mélange Ar-O₂-H₂.

9.5.6.3 Plasma Ar-H₂-O₂

A notre connaissance, il n'existe que deux publications traitant d'un plasma H₂O ou Ar-H₂O (Aubreton, 2009, [AEV09] Krenek, 2008 [Kře08]) avec lesquelles nous pouvons avoir un élément de comparaison. Il se trouve que nos résultats concordent avec les résultats publiés dans ces articles. En effet, en termes de viscosité, Krenek et Aubreton et al observent un maximum aux alentours de 11000K, d'une valeur de $2E-04$ kg/m/s pour Aubreton et al et $1,5E-04$ kg/m/s pour Krenek. De notre côté, nous observons pour ce maximum une valeur de $1,8E-04$ kg/m/s et les profils de courbes sont très similaires sur toute la gamme de température. Pour la conductivité électrique, les valeurs sont également proches. Aubreton et al ont calculé une valeur de conductivité électrique à 15000K aux alentours 7500 S/m contre 7700 pour nous. Quant à la conductivité thermique, il est assez difficile de comparer, puisque Krenek et Aubreton et al proposent une conductivité thermique totale qui inclut la conductivité thermique réactionnelle que nous ne calculons pas. Cependant pour avoir une idée, il est possible de regarder les valeurs de conductivité thermique totale aux alentours de 7000K où la contribution réactionnelle est proche de 0 (fin de la dissociation, début de l'ionisation). Ainsi Aubreton et al et Krenek calculent une valeur de conductivité thermique totale à 7000K d'environ $1,3$ W/m/K, ce qui donne une bonne correspondance par rapport à notre valeur qui est de $1,2$ W/m/K. Nous pouvons ainsi penser que notre jeu de valeurs pour les intégrales de collision est correct et nous possédons donc toutes les données nécessaires à la modélisation

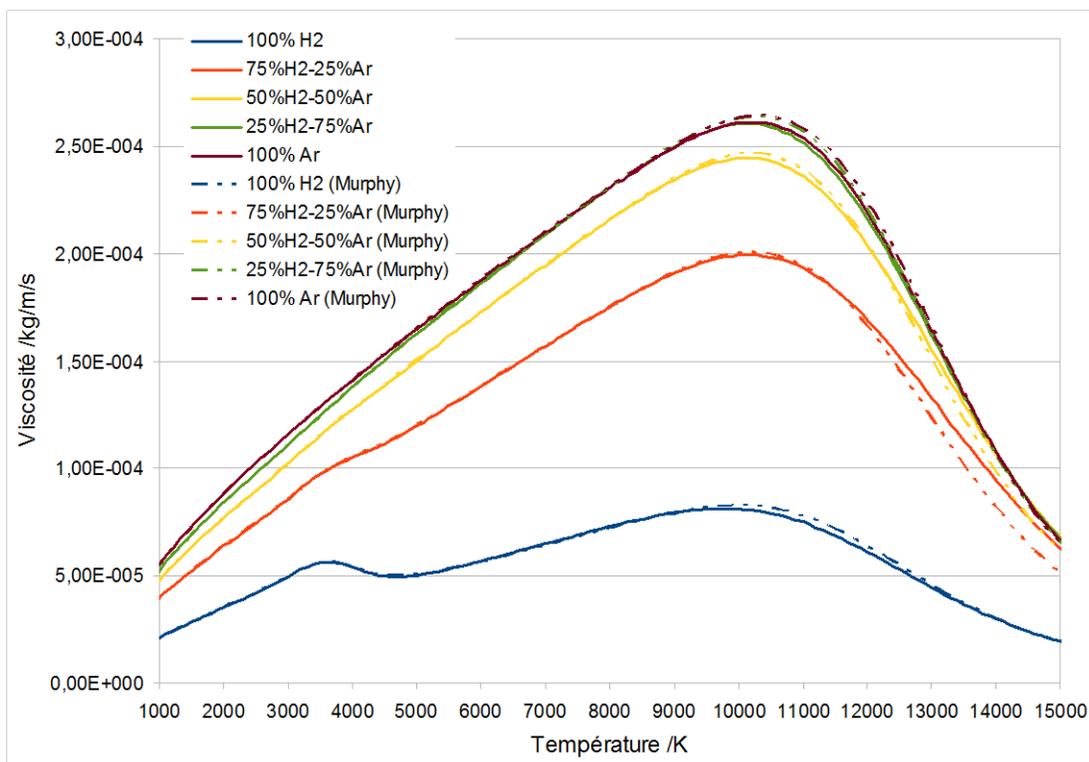


FIGURE 9.12 – Viscosité de différentes compositions de mélange Ar-H2 en fonction de la température

d'un plasma Ar-H₂-O₂ de n'importe quelle composition chimique.

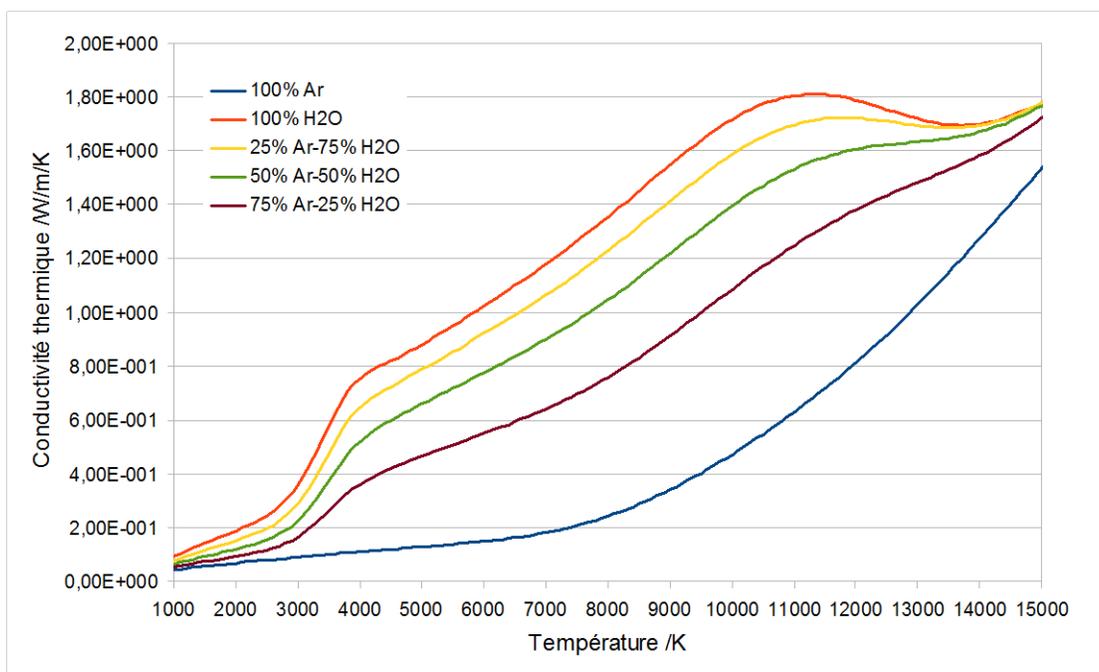


FIGURE 9.13 – Conductivité thermique de différentes compositions de mélange Ar-H₂O en fonction de la température

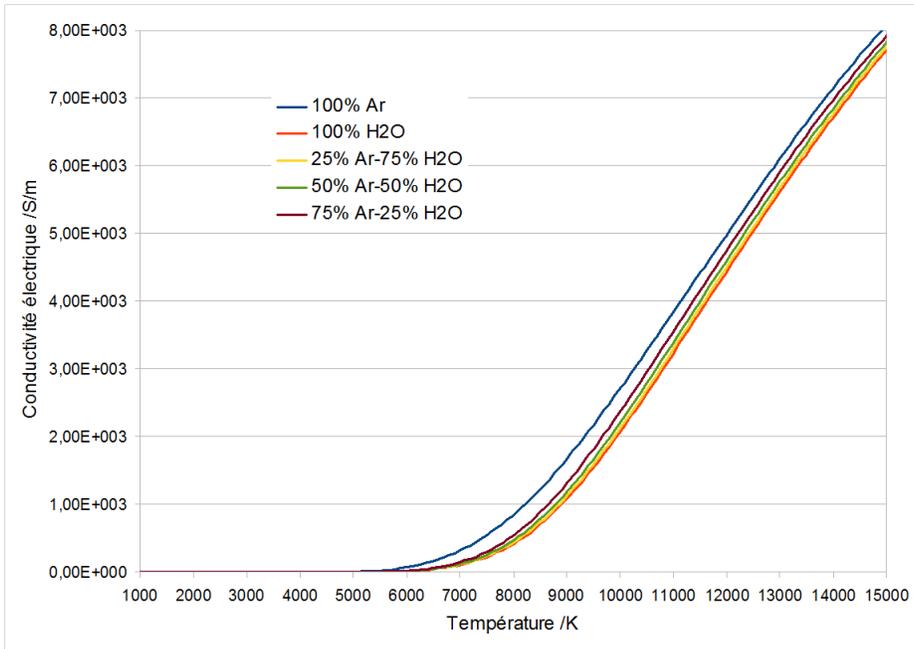


FIGURE 9.14 – Conductivité électrique de différentes compositions de mélange Ar-H₂O en fonction de la température

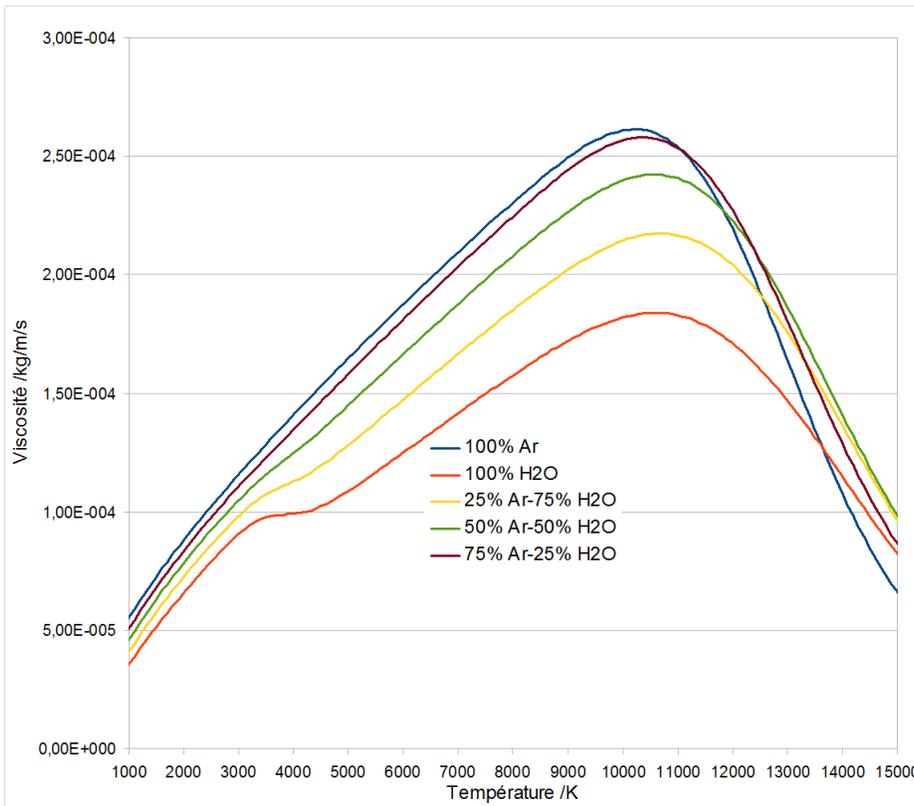


FIGURE 9.15 – Viscosité de différentes compositions de mélanges Ar-H₂O en fonction de la température

9.6 Modèle 1D étendu simplifié

Dans le modèle original de Ratto [RRAC01], il y avait les espèces suivantes : Si(l),Si(g),SiO(g),SiO2(g),O2(g).

Dans le modèle étendu de Ratto [RRAC01] présenté dans l'article de Materials and Metallurgical transactions B [VDC17], il y a les espèces suivantes : Si(l),Si(g),SiO(g),SiO2(g),O2(g),H2O(g),H2(g). Cependant, ce modèle conduit à des équations très complexes. Une certaine simplification permettrait d'étudier plus directement certaines grandeurs sans passer par des simulations numériques, comme les pressions partielles de H2O(g) et SiO(g) en surface ou encore l'effet de gradients de température.

Nous exposons donc dans cette partie un modèle simplifié avec les espèces : Si(l),SiO(g),H2O(g),H2(g) qui convient pour les conditions de purification ou bien les conditions des séries d'expériences Q_X et H2O_X [Sor15]. En effet, on a montré à la partie 5.2.15 que les flux de Si(g) pouvaient être négligés. De même, en excès d'hydrogène, les pressions partielles de O2(g) sont négligeables. L'espèce SiO2(g) sera gardée au début de la démonstration, puis il sera montré qu'on peut la négliger.

9.6.1 Calcul du flux de silicium - Cas isotherme

$$\begin{aligned} P_{O_2}^{eff} &= \frac{1}{2}\Psi_{SiO}P_{SiO} + \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}P_{H_2O} \\ P_{Si}^{eff} &= \Psi_{SiO}P_{SiO} \end{aligned} \quad (9.28)$$

$$\begin{aligned} SiO + H_2O &\rightleftharpoons SiO_2 + H_2 \\ K_1 &= \frac{p_{SiO_2}p_{H_2}}{p_{SiO}p_{H_2O}} \end{aligned} \quad (9.29)$$

Dans la sous-couche hétérogène :

$$\begin{aligned} SiO(g) + H_2O(g) &\rightleftharpoons SiO_2(s/l) + H_2(g) \\ K_2 &= \frac{p_{H_2}}{p_{SiO}p_{H_2O}} = K_1/p_{SiO_2}^s \end{aligned} \quad (9.30)$$

On note $y = p_{H_2O}$:

$$\begin{aligned} p_{H_2}^{eff} &= p_{H_2}^{eff,0} = \Psi_{H_2O}p_{H_2O} + \Psi_{H_2}p_{H_2} \\ p_{H_2} &= \frac{p_{H_2}^{eff,0} - \Psi_{H_2O}y}{\Psi_{H_2}} \end{aligned} \quad (9.31)$$

$$\begin{aligned} p_{O_2}^{eff} &= \Psi_{SiO_2}p_{SiO_2} + \frac{1}{2}\Psi_{SiO} \frac{p_{SiO_2}(p_{H_2}^{eff,0} - \Psi_{H_2O}y)}{K_1\Psi_{H_2}y} + \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y \\ p_{Si}^{eff} &= \Psi_{SiO_2}p_{SiO_2} + \Psi_{SiO} \frac{p_{SiO_2}(p_{H_2}^{eff,0} - \Psi_{H_2O}y)}{K_1\Psi_{H_2}y} \end{aligned} \quad (9.32)$$

On rappelle que $p_{O_2}^{eff} - p_{Si}^{eff} = Az + B$ est linéaire du fait de la formation des aérosols SiO2 (faire un bilan de masse et utiliser la loi de Fick) :

$$\begin{aligned} p_{O_2}^{eff} - p_{Si}^{eff} &= -\frac{1}{2}\Psi_{SiO}p_{SiO} + \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}p_{H_2O} \\ &= -\frac{1}{2}\Psi_{SiO} \frac{p_{SiO_2}(p_{H_2}^{eff,0} + \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y)}{K_1\Psi_{H_2}y} + \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y \\ &= Az + B \end{aligned} \quad (9.33)$$

On peut alors exprimer les coefficients A et B en fonction des pressions partielles en $z=0$ et en $z = \delta$

$$\begin{aligned} B &= -\frac{1}{2}\Psi_{SiO}p_{SiO}^{surf} + \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y_{surf} \\ A &= \frac{\frac{1}{2}\Psi_{H_2O}p_{H_2O}^0 + \frac{1}{2}\Psi_{SiO}p_{SiO}^{surf} - \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y_{surf}}{\delta} \end{aligned} \quad (9.34)$$

Ce qui permet de déduire le flux de silicium :

$$J_{Si} = \frac{-D_{O_2}}{RT} \left(\frac{\partial P_{Si}^{eff}}{\partial z} \right)_{surf} = \frac{D_{O_2}}{RT} A = \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{\frac{1}{2} \Psi_{H_2O} P_{H_2O}^0 + \frac{1}{2} \Psi_{SiO} P_{SiO}^{surf} - \frac{1}{2} \Psi_{H_2O} P_{H_2O}^{surf}}{\delta} \quad (9.35)$$

On a $P_{H_2O}^{surf} \ll P_{SiO}^{surf}$ 5 donc on peut simplifier :

$$J_{Si} \approx \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{\frac{1}{2} \Psi_{H_2O} P_{H_2O}^0 + \frac{1}{2} \Psi_{SiO} P_{SiO}^{surf}}{\delta} \quad (9.36)$$

On va montrer que si $P_{SiO}^{surf} \ll P_{H_2O}^0$ le flux d'atomes de silicium dans le cas hétérogène est la moitié du flux d'atomes de silicium dans le cas homogène.

Cas homogène :

$$\begin{aligned} P_{Si}^{eff} &= A(z - \delta) \\ P_{O_2}^{eff} &= P_{O_2}^{eff,0} = \frac{1}{2} \Psi_{H_2O} P_{H_2O}^0 \end{aligned} \quad (9.37)$$

On regarde les valeurs en surface

$$\begin{aligned} P_{H_2O}^{surf} &\ll P_{SiO}^{surf} \\ P_{O_2}^{eff,surf} &\approx \frac{1}{2} \Psi_{SiO} O_{SiO}^{surf} \\ P_{Si}^{eff,surf} &\approx \Psi_{SiO} P_{SiO}^{surf} \\ -A\delta &\approx 2P_{O_2}^{eff,0} \\ J_{Si} &\approx \frac{D_{O_2}}{RT} \frac{\Psi_{H_2O} P_{H_2O}^0}{\delta} \end{aligned} \quad (9.38)$$

On rappelle que Ψ_{SiO} et Ψ_{H_2O} sont du même ordre de grandeur. Ainsi si $P_{SiO}^{surf} \ll P_{H_2O}^0$ dans le cas hétérogène alors $J_{Si}^{homogene} = 2J_{Si}^{heterogene}$. On va estimer P_{SiO}^{surf} un peu plus loin.

9.6.2 Calcul du flux - Cas non isotherme

Nous allons donner des arguments pour montrer que la non-isothermie ne change pas le fait que la formation d'aérosols de silice divise par deux le flux d'oxygène qu'il y aurait s'il n'y avait pas d'aérosols de silice. Cela s'appliquera à des situations de purifications usuelles comme dans les expériences de purification de Sortland [Sor15].

La pression est fixée à $P = P_{tot}$. Les atomes de silicium et d'oxygène vont précipiter uniquement sous forme de $SiO_2(s/l)$ ce qui a pour conséquence la disparition de la phase gaz d'un atome de silicium pour deux atomes d'oxygène. Si on fait le bilan de matière sur une tranche de section S d'épaisseur dz , sur les atomes d'oxygène et sur les atomes de silicium, cela s'écrit $S(J_{O_2}(z + dz) - J_{O_2}(z)) = S(J_{Si}(z + dz) - J_{Si}(z))$. Ainsi on a toujours $J_{O_2} - J_{Si} = cte = A$.

D'autre part, la loi de Fick en monodimensionnel pour les gaz donne :

$$\begin{aligned} J_X^{mol} &= -D_X c \frac{\partial x_X}{\partial z} \\ &= -\frac{D_X}{RT} \frac{\partial P_X}{\partial z} \end{aligned} \quad (9.39)$$

5. La constante d'équilibre de la réaction $Si(l) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO(g) + H_2(g)$ est comprise entre 4.8E7 et 2.6E8 entre 1683K et 2283K (expression en Pa).

Avec c la concentration molaire totale de gaz, x le titre molaire, J_X le flux molaire, P la pression partielle de X exprimée pascals

On va alors avoir dans le cas général (isotherme ou non isotherme) :

$$(p_{O_2}^{eff} - p_{Si}^{eff}) = A \int_0^z \frac{T(z')}{D_{O_2}(z')} dz' + B \quad (9.40)$$

On suppose les rapports de diffusivité non dépendants de la température.

$$\begin{aligned} B &= -\frac{1}{2}\Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf} + \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y_{surf} \\ A &= \frac{\frac{1}{2}\Psi_{H_2O}P_{H_2O}^0 + \frac{1}{2}\Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf} - \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y_{surf}}{\int_0^\delta \frac{T(z')}{D_{O_2}(z')} dz'} \approx \frac{\frac{1}{2}\Psi_{H_2O}P_{H_2O}^0 + \frac{1}{2}\Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf}}{\int_0^\delta \frac{T(z')}{D_{O_2}(z')} dz'} \end{aligned} \quad (9.41)$$

Donc :

$$J_{Si} = \frac{\frac{1}{2}\Psi_{H_2O}P_{H_2O}^0 + \frac{1}{2}\Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf} - \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}P_{H_2O}^{surf}}{R \int_0^\delta \frac{T(z')}{D_{O_2}(z')} dz'} \approx \frac{\frac{1}{2}\Psi_{H_2O}P_{H_2O}^0 + \frac{1}{2}\Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf}}{R \int_0^\delta \frac{T(z')}{D_{O_2}(z')} dz'} \quad (9.42)$$

Notons que dans le cas sans aérosols de silice, nous avons par conservation de la matière sur une tranche dz $\frac{\partial J_{O_2}}{\partial z} = 0$ et $\frac{\partial J_{Si}}{\partial z} = 0$ donc $J_{O_2} = 0$ donc $p_{O_2}^{eff}(z) = cte$. Pour ce qui concerne Si, $J_{Si} = J_{Si}^{surf}$ et $\frac{p_{Si}^{eff}(z=0)}{\int_0^{\delta} \frac{RT(z)/D_{O_2}(z) dz}{RT(z)/D_{O_2}(z) dz}} = J_{Si}^{surf} = \frac{\Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf}}{\int_0^{\delta} \frac{RT(z)/D_{O_2}(z) dz}{RT(z)/D_{O_2}(z) dz}}$. D'autre part $p_{O_2}^{eff}(z=0) = p_{O_2}^{eff}(z=\delta) = \frac{1}{2}\psi_{H_2O}P_{H_2O}^0 \approx \frac{1}{2}\Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf}$. Ainsi :

$$\begin{aligned} p_{SiO}^{surf} &= \frac{\Psi_{H_2O}P_{H_2O}^0}{\Psi_{SiO}P_{SiO}^{surf}} \\ J_{Si} &= \frac{\psi_{H_2O}P_{H_2O}^0}{\int_0^{\delta} \frac{RT(z)/D_{O_2}(z) dz}{RT(z)/D_{O_2}(z) dz}} \end{aligned} \quad (9.43)$$

Donc si $P_{SiO}^{surf} \ll P_{H_2O}^0$ alors dans le cas non isotherme, on a aussi :

$$J_{Si}^{heterogene} = \frac{1}{2} J_{Si}^{homogene} \quad (9.44)$$

La relation 9.41 remplace la relation 9.34. Notons que les rapports de diffusivité varient très peu avec la température.

Par contre, le fait que les constantes d'équilibre varient en fonction de z (car T varie en fonction de z) va modifier la carte des concentration. En particulier de la constante d'équilibre de la réaction de formation de $SiO_2(s/l)$ va impacter les concentrations de $SiO(g)$ et de $H_2O(g)$. **Dans le cas gaz froid, le gradient de température négatif suivant les z croissants va favoriser la formation d'aérosols de silice par rapport au cas non-isotherme. Donc cela devrait conserver le rapport de flux d'oxygène entre cas hétérogène et cas homogène.** Cela va diminuer la pression partielle d'oxygène à la frontière z_{inf} entre la sous-couche homogène inférieure et la sous-couche hétérogène. Donc cela devrait diminuer encore plus P_{SiO}^{surf} et $P_{H_2O}^{surf}$ donc justifier encore plus l'approximation :

$$J_{Si}^{heterogene} = \frac{1}{2} J_{Si}^{homogene} \quad (9.45)$$

9.6.3 Expression de la pression partielle de SiO(g) en surface (cas isotherme)

Cas homogène :

On utilise le fait que le flux d'atomes d'oxygène est nul en zéro et que en présence de Si(1), la pression partielle de H₂O(g) est négligeable devant celle de SiO(g)

$$p_{O_2}^{eff} = \frac{1}{2} \Psi_{H_2O} p_{H_2O}^0 \approx \frac{1}{2} \Psi_{SiO} p_{SiO}^{surf} \quad (9.46)$$

D'où :

$$p_{SiO}^{surf} \approx \frac{\Psi_{H_2O}}{\Psi_{SiO}} p_{H_2O}^0 \quad (9.47)$$

Cas hétérogène :

On regarde l'équilibre thermodynamique en surface entre Si(1), SiO(g), H₂O(g), H₂(g) :

$$\begin{aligned} Si(l) + H_2O(g) &\rightleftharpoons SiO(g) + H_2(g) \\ K_{s1} = \frac{p_{H_2} p_{SiO}}{p_{H_2O(g)}} &\gg 1 \end{aligned} \quad (9.48)$$

On exprime ensuite la pression effective d'oxygène dans la sous-couche hétérogène HT :

$$p_{O_2}^{eff,HT} = \Psi_{SiO_2} p_{SiO_2}^s + \frac{1}{2} \Psi_{H_2O} y + \frac{1}{2} \Psi_{SiO} \frac{p_{SiO_2}^s (p_{H_2}^{eff,0} - \Psi_{H_2O} y)}{K_1 \Psi_{H_2} y} \quad (9.49)$$

Dans la sous-couche homogène inférieure, on a un flux net d'atomes d'oxygène nul donc $\frac{\partial p_{O_2}^{eff}}{\partial z} = 0$. Dans la sous-couche hétérogène $p_{SiO_2(g)} = p_{SiO_2(g)}^s$ et donc $\frac{\partial p_{SiO_2}}{\partial z} = 0$. Ainsi peut-on calculer y_{inf} , la pression partielle de H₂O(g) à la jonction entre la sous-couche homogène inférieure et la sous-couche hétérogène :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial y}{\partial z} \left(-\frac{1}{2} \frac{\Psi_{SiO} p_{SiO_2}^s p_{H_2}^{eff,0}}{K_1 \Psi_{H_2} y^2} + \frac{1}{2} \Psi_{H_2O} \right) \\ y_{inf} &= \left(\frac{\Psi_{SiO} p_{SiO_2}^s p_{H_2}^{eff,0}}{K_1 \Psi_{H_2} \Psi_{H_2O}} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (9.50)$$

($\frac{\partial y}{\partial z} \neq 0$ à la jonction entre la sous-couche homogène inférieure et la sous-couche hétérogène. car sinon cela conduit à des concentrations constantes dans toute la sous-couche homogène inférieure et donc à des flux nuls.)

Du fait de la conservation des atomes d'oxygène $\frac{\partial P_{O_2}^{eff}}{\partial z} = 0$, on en déduit la valeur de $P_{O_2}^{eff}$ sur toute la sous-couche homogène inférieure (notée HI) égale à sa valeur à la jonction entre la sous-couche homogène inférieure et la sous-couche hétérogène. Cette valeur est désormais connue en injectant la valeur de la pression partielle de H₂O à la jonction y_{inf} dans l'expression de la pression effective dans la sous-couche hétérogène (équation 9.51).

Rappelons que K_1 est la constante d'équilibre de la réaction $SiO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO_2(g) + H_2(g)$ et que $K_1 \ll 1$. Ceci permet alors de simplifier l'expression de la pression effective d'oxygène à l'interface entre la sous-couche homogène inférieure et la sous-couche hétérogène en $z = z_{inf}$ qui est aussi la valeur de la pression effective dans toute la sous-couche homogène inférieure :

$$p_{O_2}^{eff,HI} = \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y_{inf} + \frac{1}{2}\Psi_{SiO} \frac{(p_{H_2}^{eff,0} - \Psi_{H_2O}y_{inf})}{K_2\Psi_{H_2}y_{inf}} \quad (9.51)$$

Regardons maintenant les valeurs en surface du silicium liquide. En présence de Si(l), $p_{H_2O}^{surf} \ll p_{SiO}^{surf}$, $p_{H_2O}^{surf} \ll p_{H_2}^{surf}$ et $p_{SiO_2}^{surf} \ll p_{SiO}^{surf}$. On rappelle que $K_{s1} \gg 1$ est la constante de la réaction $Si(l) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO(g) + H_2(g)$ si bien que

$$\begin{aligned} p_{O_2}^{eff,HI} &= \frac{1}{2}\Psi_{SiO} \frac{K_{s1}y_{surf}}{\left(\frac{p_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{H_2}}\right)} + \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y_{surf} \\ p_{SiO}^{surf} &= \frac{K_{s1}y_{surf}}{\left(\frac{p_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{H_2}}\right)} \\ y_{surf} &= \frac{2p_{O_2}^{eff,HI}p_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{SiO}\Psi_{H_2}K_{s1}} \end{aligned} \quad (9.52)$$

On va ensuite estimer $p_{O_2}^{eff,HI}$ en injectant l'expression de y_{inf}

$$\begin{aligned} p_{O_2}^{eff,HI} &= \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y_{inf} + \frac{1}{2}\Psi_{SiO} \frac{p_{H_2}^{eff,0}}{K_2\Psi_{H_2}} \left(\frac{\Psi_{SiO}P_{H_2}^{eff,0}}{K_2\Psi_{H_2}\Psi_{H_2O}} \right)^{-1/2} - \Psi_{SiO} \frac{\Psi_{H_2O}}{K_2\Psi_{H_2}} y_{inf} \\ p_{O_2}^{eff,HI} &= \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y_{inf} + \frac{1}{2}\Psi_{H_2O}y_{inf} - \Psi_{SiO} \frac{\Psi_{H_2O}}{K_2\Psi_{H_2}} y_{inf} \\ p_{O_2}^{eff,HI} &= \Psi_{H_2O}y_{inf} - \Psi_{SiO} \frac{\Psi_{H_2O}}{K_2\Psi_{H_2}} y_{inf} \\ p_{O_2}^{eff,HI} &\approx \Psi_{H_2O}y_{inf} \end{aligned} \quad (9.53)$$

On injecte ensuite l'expression ainsi obtenue de la pression effective de O2 dans la sous couche homogène inférieure $p_{O_2}^{eff,HI}$ dans l'expression de la pression de H2O(g) et de SiO(g) en surface de l'équation 9.52 :

$$\begin{aligned} y_{surf} &= \frac{2\Psi_{H_2O}y_{inf}P_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{SiO}\Psi_{H_2}K_{s1}} \\ y_{surf} &= \frac{2\Psi_{H_2O} \left(\frac{\Psi_{SiO}P_{SiO_2}^s P_{H_2}^{eff,0}}{K_1\Psi_{H_2}\Psi_{H_2O}} \right)^{1/2} P_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{SiO}\Psi_{H_2}K_{s1}} \end{aligned} \quad (9.54)$$

$$p_{SiO}^{surf} = 2 \left(\frac{P_{SiO_2}^s \Psi_{H_2O} P_{H_2}^{eff,0}}{K_1 \Psi_{SiO} \Psi_{H_2}} \right)^{1/2} \quad (9.55)$$

La pression de SiO(g) en surface est très inférieure au cas sans aérosol de silice car la plupart des atomes d'oxygène sont sous forme de silice jusque très près de la surface du fait de la pression de saturation très basse de SiO2(g).

$$\frac{y_{surf}}{y_{inf}} = \frac{2\Psi_{H_2O}P_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{SiO}\Psi_{H_2}K_{s1}} \quad (9.56)$$

Récapitulatif :

$$\begin{aligned}
 y_{inf} &= \left(\frac{\Psi_{SiO} p_{H_2}^{eff,0}}{K_2 \Psi_{H_2} \Psi_{H_2O}} \right)^{1/2} \\
 y_{surf} &= 2 \left(\frac{p_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{H_2}} \right)^{3/2} \left(\frac{\Psi_{H_2O}}{K_2 \Psi_{SiO}} \right)^{1/2} K_{s1}^{-1} = 2 K_{s1}^{-1} \left(\frac{p_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{H_2}} \right) y_{inf} \\
 p_{SiO}^{inf} &= \left(\frac{\Psi_{H_2O} p_{H_2}^{eff,0}}{K_2 \Psi_{SiO} \Psi_{H_2}} \right)^{1/2} = \frac{\Psi_{H_2O}}{\Psi_{SiO}} y_{inf} \\
 p_{SiO}^{surf} &= 2 \left(\frac{\Psi_{H_2O} p_{H_2}^{eff,0}}{K_2 \Psi_{SiO} \Psi_{H_2}} \right)^{1/2} = 2 p_{SiO}^{inf}
 \end{aligned} \tag{9.57}$$

9.6.3.1 Expression de l'épaisseur de la sous-couche limite inférieure

Nous allons dans le cas isotherme donner l'expression de l'épaisseur de la sous-couche limite inférieure z_{inf} . Ceci donne comme expression pour les cas à flux nul :

$$\frac{z_{inf}}{\delta} = \frac{\left(p_{O_2}^{eff} - p_{Si}^{eff} \right)_{(z=z_{inf})} - \left(p_{O_2}^{eff} - p_{Si}^{eff} \right)_{(z=0)}}{A} = \frac{\Psi_{H_2O} y_{inf}}{A} = \frac{2 \left(\frac{\Psi_{H_2O} \Psi_{SiO} p_{H_2}^{eff,0}}{K_2 \Psi_{H_2}} \right)^{1/2}}{\Psi_{H_2O} p_{H_2O}^0 + \Psi_{SiO} p_{SiO}^{surf}} \tag{9.58}$$

9.6.4 Cas isotherme avec flux d'oxygène non nul en surface

Dans cette partie, on va calculer l'épaisseur de la sous-couche homogène inférieure dans les cas avec aérosols de silice où il y a un flux d'atomes d'oxygène non nul en surface.

On garde les relations sur A et B de l'équation 9.34.

On suppose qu'on est en atmosphère hydrogène

Sur toute la sous-couche homogène inférieure :

$$J_{O_2}^{surf} = \frac{-D_{O_2} P^\Phi}{RT} \frac{\partial p_{O_2}^{eff}}{\partial z} \tag{9.59}$$

Ce qui permet d'écrire en intégrant sur la sous-couche homogène inférieure :

$$-2 \frac{RT}{D_{O_2} P^\Phi} J_{O_2}^{surf} z_{inf} = \Psi_{H_2O} p_{H_2O}^{inf} - \Psi_{H_2O} p_{H_2O}^{surf} + \Psi_{SiO} p_{SiO}^{inf} - \Psi_{SiO} p_{SiO}^{surf} \tag{9.60}$$

On intègre également $P_{O_2}^{eff} - P_{Si}^{eff}$ sur la sous-couche homogène inférieure :

$$2A z_{inf} = \Psi_{H_2O} p_{H_2O}^{inf} - \Psi_{H_2O} p_{H_2O}^{surf} - \Psi_{SiO} p_{SiO}^{inf} + \Psi_{SiO} p_{SiO}^{surf} \tag{9.61}$$

En $z = z_{inf}$, $p_{SiO}^{inf} = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O} K_2}$

$$\begin{aligned}
 \left(A - \frac{RT}{D_{O_2}} J_{O_2}^{surf} \right) z_{inf} &= (\Psi_{H_2O} p_{H_2O}^{inf} - \Psi_{H_2O} p_{H_2O}^{surf}) = A' z_{inf} \\
 \left(A + \frac{RT}{D_{O_2}} J_{O_2}^{surf} \right) z_{inf} &= (\Psi_{SiO} p_{SiO}^{inf} - \Psi_{SiO} p_{SiO}^{surf}) = A'' z_{inf}
 \end{aligned} \tag{9.62}$$

Donc :

$$\frac{\Psi_{H_2O} p_{H_2O}^{inf} - \Psi_{H_2O} p_{H_2O}^{surf}}{A'} = \frac{\Psi_{SiO} p_{SiO}^{inf} - \Psi_{SiO} p_{SiO}^{surf}}{A''} \tag{9.63}$$

On note : $M = \Psi_{H_2O} p_{H_2O}^{surf} / A' - \Psi_{SiO} p_{SiO}^{surf} / A''$

$$\begin{aligned} \frac{y_{inf}^2}{A'} + M y_{inf} - \frac{\Psi_{SiO} p_{H_2}^{eff}}{K_2 A''} &= 0 \\ y_{inf} &= \frac{A'}{2} \left(-M + \sqrt{M^2 + 4 \frac{\Psi_{SiO} p_{H_2}^{eff}}{K_2 A' A''}} \right) \end{aligned} \quad (9.64)$$

D'où :

$$\begin{aligned} z_{inf} &= \Psi_{H_2O} \left(-M + \sqrt{M^2 + 4 \frac{\Psi_{SiO} p_{H_2}^{eff}}{K_2 A' A''}} \right) \\ A &= \frac{\frac{1}{2} \Psi_{H_2O} p_{H_2O}^0 + \frac{1}{2} \Psi_{SiO} p_{SiO}^{surf}}{\delta} \\ A' &= A - \frac{RT}{D_{O_2} P^\Phi} J_{O_2}^{surf} \\ A'' &= A + \frac{RT}{D_{O_2} P^\Phi} J_{O_2}^{surf} \end{aligned} \quad (9.65)$$

9.7 Modèles monodimensionnels diffusifs réactifs en limite de passivation

On rappelle la notation :

— $K_2 = \frac{p_{H_2}}{p_{SiO} p_{H_2O}}$ la constante d'équilibre de la réaction de germination d'aérosols de silice $SiO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons SiO_2(s/l) + H_2(g)$

9.7.1 Cas isotherme à flux d'atomes d'oxygènes nul en surface

Remarquons d'abord que :

$$p_{SiO} = K_2^{-1} \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} < K_2^{-1} \frac{p_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{H_2} p_{H_2O}} \quad (9.66)$$

Exprimons le flux surfacique d'atomes d'oxygène en surface par la loi de Fick pour les gaz dilués :

$$\begin{aligned} J_O &= -\frac{1}{RT} \frac{\partial(D_{H_2O} p_{H_2O} + D_{SiO} p_{SiO})}{\partial z} \\ &= -\frac{1}{RT} \frac{\partial p_{H_2O}}{\partial z} \left(D_{H_2O} - D_{SiO} K_2^{-1} \frac{p_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{H_2} p_{H_2O}} \right) \\ &= -\frac{1}{RT} \frac{\partial p_{H_2O}}{\partial z} \left(D_{H_2O} - D_{SiO} K_2^{-1} \frac{p_{SiO}}{p_{H_2O}} \frac{p_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{H_2} p_{H_2}} \right) \end{aligned} \quad (9.67)$$

Comme en $z=0$, on est en présence de Si(l), $H_2O(g)$ réagit avec Si(l) pour former SiO(g) et $H_2(g)$. Ainsi $\frac{p_{SiO}}{p_{H_2O}} \gg 1$. De plus D_{H_2O} et D_{SiO} sont du même ordre de grandeur tandis que $\frac{p_{H_2}^{eff,0}}{\Psi_{H_2} p_{H_2}} \approx 1$ ainsi :

$$\left(\Psi_{H_2O} \Psi_{H_2} p_{H_2O}^2 - \Psi_{SiO} K_2^{-1} p_{H_2}^{eff,0} \right) \neq 0 \quad (9.68)$$

Ainsi $\frac{\partial p_{H_2O}}{\partial z}(z=0) = 0$ et le flux surfacique est égal à zéro pour toutes les espèces du fait de l'équilibre entre $SiO_2(s/l)$, SiO(g) et $H_2O(g)$. On rappelle la relation de linéarité entre pressions effectives 9.33 et on en déduit l'uniformité des concentrations, égales aux concentrations données par l'équilibre de surface. Ceci est absurde car expérimentalement on a des passivations sans injecter de SiO(g).

9.7.2 Cas non-isotherme à flux net nul d'atomes d'oxygène en surface

On se place dans un cas d'injection en gaz froid ($\frac{\partial T}{\partial z} < 0$). Le ratio des diffusivités ne varie pas avec la température aux hautes températures considérées. Cette fois-ci, le flux net nul d'atomes d'oxygène en surface en présence de $\text{SiO}_2(\text{s/l})$ s'écrit :

$$J_O = 0 = \frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z} \left(\Psi_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{\Psi_{\text{SiO}} K_2^{-1} p_{\text{H}_2}^{\text{eff},0}}{\Psi_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) + \Psi_{\text{SiO}} \frac{\partial K_2^{-1}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9.69)$$

En remarquant de nouveau qu'en présence de $\text{Si}(\text{l})$, la pression partielle de H_2O est petite devant celle de SiO et de H_2 $p_{\text{SiO}}/p_{\text{H}_2\text{O}} \gg 1$ and $\Psi_{\text{H}_2\text{O}}, \Psi_{\text{SiO}}$ and Ψ_{H_2} are of the same order :

$$\frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z} \approx \frac{\partial K_{\text{nucl}}^{-1}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{SiO}}} \frac{p_{\text{H}_2} \Psi_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^{\text{eff},0}} \quad (9.70)$$

On exprime de nouveau le gradient de SiO en surface en fonction du gradient de H_2O :

$$0 = \Psi_{\text{SiO}} \frac{\partial p_{\text{SiO}}}{\partial z} + \Psi_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z} \quad (9.71)$$

Ce qui en utilisant l'équation 9.70 exprimant la pression partielle de H_2O en surface permet d'exprimer le gradient de SiO en surface :

$$\frac{\partial p_{\text{SiO}}}{\partial z} = - \frac{\Psi_{\text{H}_2\text{O}}}{\Psi_{\text{SiO}}} \frac{\partial K_{\text{nucl}}^{-1}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{SiO}}} \frac{p_{\text{H}_2} \Psi_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^{\text{eff},0}} \quad (9.72)$$

Comme $\frac{\partial K_{\text{nucl}}^{-1}}{\partial T} > 0$ et $\frac{\partial T}{\partial z} < 0$, cela veut dire qu'il faut $\frac{\partial p_{\text{SiO}}}{\partial z} > 0$ pour être au seuil de passivation et qu'ainsi un flux de silicium vers la surface est nécessaire ce qui est absurde

9.7.3 Cas isotherme à flux net nul d'atomes d'oxygène non nul

On écrit de nouveau le flux d'atomes d'oxygène J_O en surface

$$\begin{aligned} J_O &= - \frac{D_{\text{O}_2}}{RT} \frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z} \left(\Psi_{\text{H}_2\text{O}} - \Psi_{\text{SiO}} K_2^{-1} \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{eff},0}}{\Psi_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) \\ &= - \frac{D_{\text{O}_2}}{RT} \frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z} \left(\Psi_{\text{H}_2\text{O}} - \Psi_{\text{SiO}} \frac{p_{\text{SiO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{eff},0}}{\Psi_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \end{aligned} \quad (9.73)$$

En négligeant les pressions de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ en présence de $\text{Si}(\text{l})$:

$$J_O \approx \frac{D_{\text{O}_2}}{RT} \frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z} \left(\Psi_{\text{SiO}} \frac{p_{\text{SiO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{eff},0}}{\Psi_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \right) = - \frac{D_{\text{O}_2}}{RT} \Psi_{\text{SiO}} \frac{\partial p_{\text{SiO}}}{\partial z} = J_{\text{Si}} \quad (9.74)$$

Ainsi au seuil de passivation, l'oxygène doit être fourni sous forme de $\text{SiO}(\text{g})$ dans les zones d'absorption et d'adsorption, ce qui est absurde.

9.8 Essai : Modèle CFD avec prise en compte directe des aérosols de silice

Nous avons fait plusieurs tests sur le cas Q_16a en modifiant plusieurs paramètres pour comparer les résultats expérimentaux aux résultats numériques avec le modèle décrit à la partie 5.2.16.3 . Nous avons

choisi le cas Q_16a car les flux d'oxydation calculés par le modèle avec prise en compte indirecte des aérosols de silice étaient très proches des valeurs expérimentales dans ce cas. Les flux de silicium calculés par ce modèle sont surestimés d'environ 30% par rapport aux flux expérimentaux (voir tableau 9.9), au lieu des 100 % de trop obtenus dans les résultats bruts du modèle homogène (que nous avons corrigé par la prise en compte indirecte des aérosols de silice).

Pour ce qui est des flux de bore, les flux calculés avec ce modèle sont très inférieurs aux flux réels.

D'abord nous avons fait des tests en attribuant à SiO₂H₂ la masse molaire de l'hydrogène. Ceci a abouti à des calculs très lents avec des problèmes de convergence. Nous avons donc pour les tests suivants attribué une masse molaire égale à celle de SiO₂ plus celle de H₂, soit 62.1 g/mol.

On a lancé 4 calculs avec différents paramètres numériques ou physiques contrôlant la vitesse de réaction :

TABLE 9.9 – Expérience Q_16a

Conditions de calcul	Perte de masse mol/s	Ratio perte de masse numérique/expérimental
1 Modèle de base	1.35E-04	1.27
2 On augmente les coefficients préexponentiels d'un facteur 100 pour les réactions volumiques et on met la constante chimique 5.26) à 0.1 au lieu de 0.2	1.35E-04	1.26
3 On rajoute la réaction surfacique $B + H_2O \rightleftharpoons HBO + 1/2H_2$	1.35E-04	1.27
4 On augmente le facteur pré-exponentiel de la réaction volumique pour SiO ₂ H ₂ de 1E+10 à 1E+12	1.30E-04	1.22

Sans surprise, il y a assez peu de sensibilité aux paramètres de cinétique à la relaxation à l'équilibre, sachant qu'ils n'interviennent qu'aux premières itérations. Un tel modèle n'a pas pu être poursuivi par manque de temps.

9.9 Application numérique de la formule de Whitaker

Dans cette partie, on fait l'application numérique pour calculer l'ordre de grandeur de l'efficacité d'apport en oxygène pour estimer le seuil de passivation en faisant l'hypothèse de couche limite gazeuse hétérogène et démontrer que cette hypothèse est irréaliste.

Formule de Whitaker [Whi72], après analogie transfert de masse / transfert de chaleur applicable en dilution suffisante :

$$Sh = 2 + \left(0.4Re^{1/2} + 0.06Re^{2/3}\right) Sc^{0.4} \left(\frac{\mu_\infty}{\mu_s}\right)^{1/4} \quad (9.75)$$

$$3.5 < Re < 76000$$

$$0.71 < Sc < 380$$

On a utilisé les paramètres suivants :

- paramètres de Lennard-Jones du tableau 5.4
- calculs de viscosité de la page 866 de Bird et al. [BSL07]
- diamètre de l'injecteur 1.8cm
- masse de la bille : 1.7g
- densité silicium liquide 2547 kg/m^3
- diamètre bille : 1.0 cm
- vitesse gaz : 0.47 m/s
- $\mu_s = \mu_{Ar}(1927K) = 8.15 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m/s}$
- $\mu_\infty = \mu_{Ar}(298K) = 2.24 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m/s}$

L'application numérique donne une efficacité d'apport en oxygène d'environ 5% qui s'explique par la vitesse très faible à l'injection.

9.10 Expérience de tentative de contrôle de température en oxydation active

Nous exposons ici en annexe un exemple de tentative de contrôle de la température d'une bille de silicium sous un jet oxydant ayant échoué afin de présenter quelques une des difficultés techniques de telles expériences. Contrairement à l'expérience du paragraphe 4.4.3 décrite précédemment, nous n'avons pas réussi à reproduire un aussi bon contrôle de température pour l'expérience du 29.07.16. (voir figure 9.16). On part initialement d'une température de de 1740°C sous $0.4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ d'argon pur. Ensuite on injecte $0.030 \text{ Nm}^3/\text{h}$ d' O_2 soit 7.0 % en fraction molaire (Notons qu'en dessous de $0.1 \text{ Nm}^3/\text{h}$, la précision à 1% de l'échelle pour le débitmètre O_2 n'est plus garantie). Cela fait monter la température à environ 1805°C . Ensuite les augmentations successives de puissance ne suffisent plus à maintenir la température.

La température de départ et le flux d' O_2 injecté sont plus importants que pour l'expérience précédente. Ainsi il semblerait a priori que cette gamme de température soit plus difficile à maintenir. A une température plus élevée, l'énergie émise par rayonnement est beaucoup plus grande. Selon la loi de Stephan Boltzmann, le flux d'énergie surfacique est de $\epsilon\sigma T^4$. Donc par rapport au cas précédent le rapport de flux d'émission d'énergie surfacique par rayonnement est environ de $(1800/1630)^4 = 1.5$

Ajoutons de surcroit qu'au début de l'expérience, avant l'envoi du $\text{O}_2(\text{g})$, un morceau de la bille s'est séparé et n'a pas lévité. Ainsi, à l'issue de la pesée après l'expérience, la masse de la bille ayant lévité n'était que de 0.765g. Ceci a pour conséquence que le ratio surface sur volume était plus grand que dans l'expérience précédente et qu'une plus grande partie de la bille était dans la zone de creux magnétique. Ainsi il y avait moins d'effet joule sous l'effet du rayonnement électromagnétique, et plus de transferts de chaleur par rayonnement, ce qui explique la plus grande difficulté à maintenir la température.

Nous pensons donc qu'il est tout de même possible de contrôler la température à cette gamme de températures-là. Il est alors utile d'avoir une bille de masse suffisamment grande, de l'ordre d'au moins 4g.

Masse initiale de la bille	3.185 g
Débit O_2	$0.030 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Débit Ar	$0.4 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Pression	1.1 bar

TABLE 9.10 – Conditions expérimentales. Expérience 26.07.16.

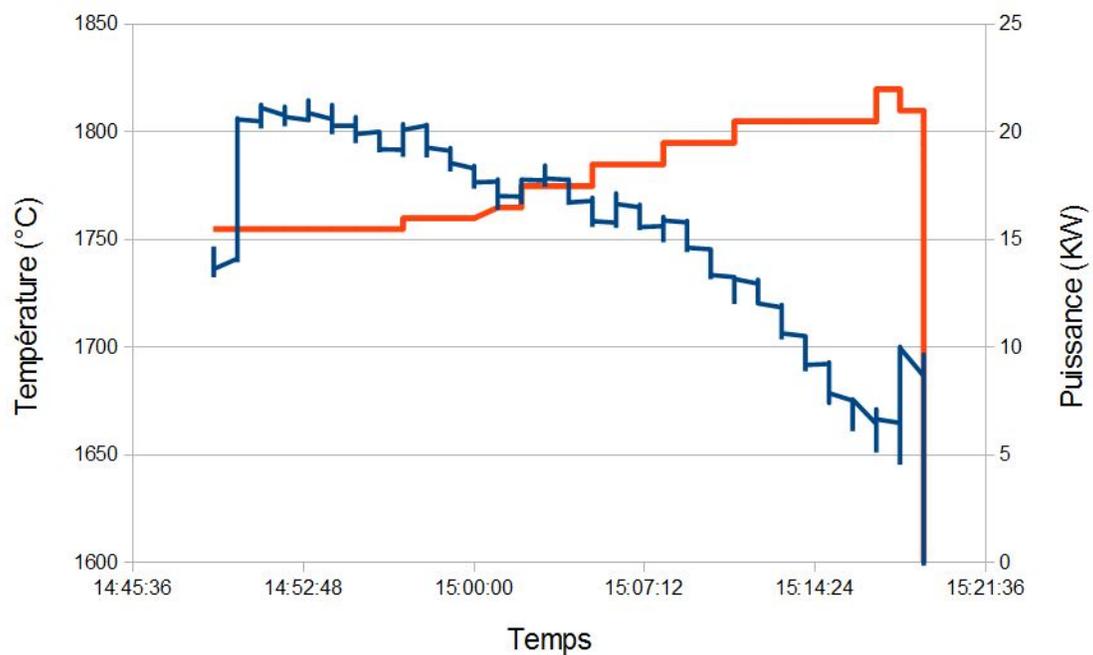


FIGURE 9.16 – Expérience de contrôle de température réussi en oxydation active

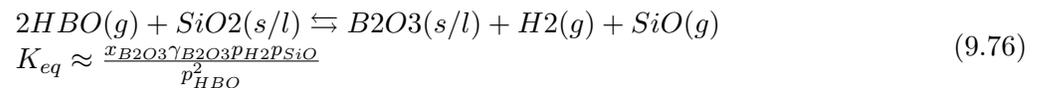
9.11 Discussion sur l'impossibilité de la précipitation de HBO(g) dans une phase séparée de la silice

9.11.0.1 Quelles espèces dominantes de bore possibles en phase condensée dans les zones de la couche limite avec présence de silice ?

On choisit des températures de l'ordre de 1000K-2000K ,qui est le domaine de température dans la zone de réacteur d'après les simulations numériques. En présence de fortes quantité d'oxygène et d'hydrogène,l'usage du module equilibrium de Factsage avec les données JANAF nous amène à retenir deux espèces : B2O3(l) et HBO2(l). Nous ne considérons que des cas avec faible concentration de bore du fait de la faible concentration de bore initiale dans le silicium liquide.

9.11.0.2 La précipitation du bore sous forme de B2O3(l) dans la phase gaz en présence de silice est-elle envisageable près de la surface ?

Considérons d'abord le cas B2O3(l) avec la réaction suivante :



Les données JANAF, corrigées pour l'enthalpie de la formation de HBO(g) donnent le graphe suivant pour la constante d'équilibre de la réaction précédente.

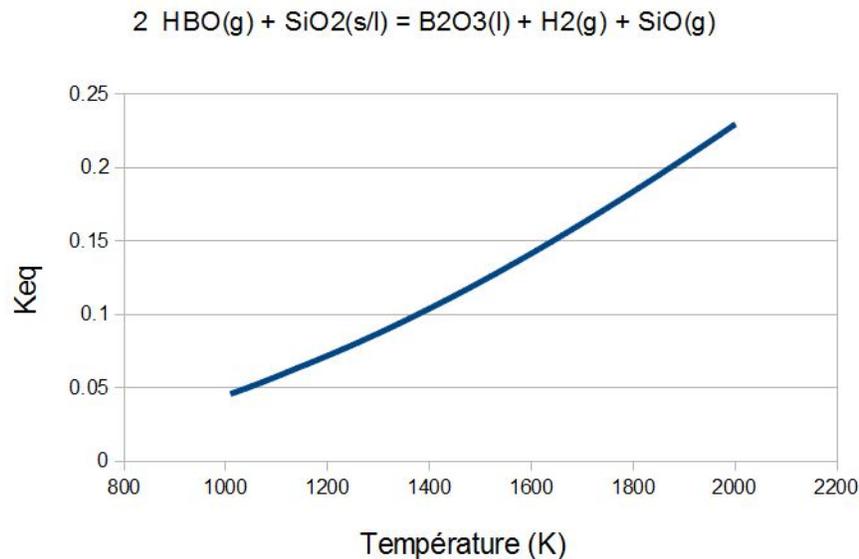


FIGURE 9.17 – Constante d'équilibre de la réaction 9.76 en fonction de la température (JANAF)

On trouve alors, en utilisant les résultats de la figure 2.9 au vu des concentrations faibles de HBO(g) et élevées de H2(g) une valeur très élevée pour le rapport :

$$\frac{p_{HBO}/p_{SiO}}{x_{B_2O_3}} = K_{eq}^{-1} \gamma_{B_2O_3} \frac{p_{H_2}}{p_{HBO}} \quad (9.77)$$

9.11. Discussion sur l'impossibilité de la précipitation de HBO(g) dans une phase séparée de la silice

Etant donné que pour la série de températures considérées 1000K-2000K, la constante d'équilibre reste de l'ordre de 1, on en déduit que dans le réacteur dont les températures sont au dessus de 1000K, il est improbable qu'une précipitation se produise sous la forme de B₂O₃(l) en raison des fortes concentrations d'hydrogène, dans les zones près de la surface, en présence d'aérosols de silice *et où la pression partielle de SiO(g) n'est pas infinitésimale*. Notons que d'après Rockett et al. [RF65], $\gamma_{B_2O_3}$ dans la silice est proche de 1.

9.11.0.3 La précipitation du bore sous forme de HBO₂(s/l) dans la phase gaz en présence de silice est-elle envisageable près de la surface ?

Nous venons de voir que la précipitation non négligeable du bore gazeux sous forme de B₂O₃(l) est improbable dans les zones avec des concentrations non infinitésimale de SiO(g) en présence de silice. L'examen de la réaction 9.78 dont la constante d'équilibre est représentée dans la figure 9.18 laisse à penser qu'il en est de même pour HBO₂(s/l) :

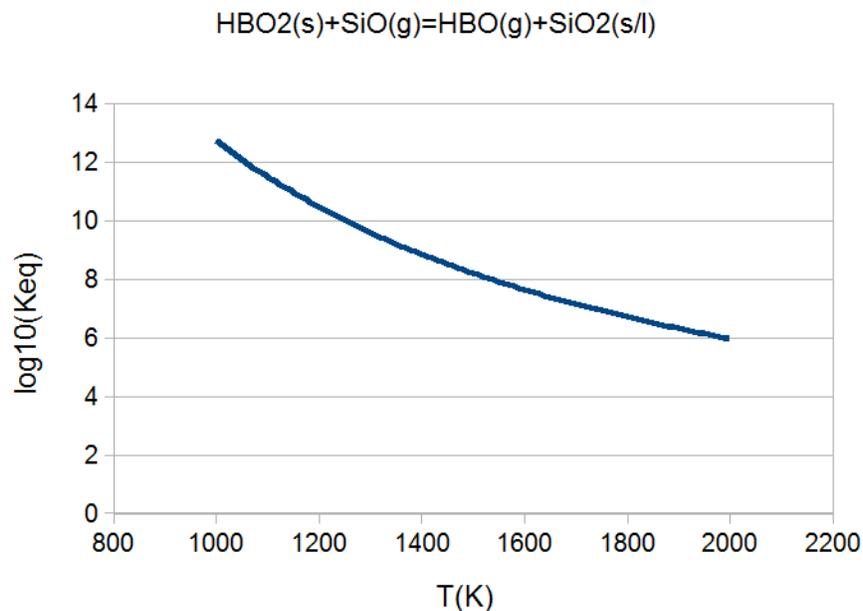
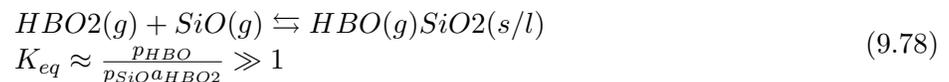


FIGURE 9.18 – Constante d'équilibre de la réaction 9.78 en fonction de la température (JANAF)

9.11.0.4 La précipitation du bore est-elle envisageable dans la sous-couche homogène inférieure ?

Qu'en est-il dans la sous-couche homogène inférieure ? Dans ce milieu sans particule de silice, la précipitation du bore gazeux ne peut être envisagé que si l'activité de l'espèce avec du bore en phase condensée a une activité proche de 1. Cette sous-couche homogène inférieure étant très fine, les températures y sont

9.11. Discussion sur l'impossibilité de la précipitation de HBO(g) dans une phase séparée de la silice

proches de la température du silicium liquide. Ce sont des températures où HBO₂(s/l) et B₂O₃(s/l) ne sont pas thermodynamiquement stables aux pressions qui nous concernent. Donc la précipitation du bore gazeux est exclue dans la sous-couche homogène inférieure.

On déduit donc des analyses que nous venons de faire, que pour le cas d'un procédé gaz froid, le gradient de concentration de HBO(g) sera probablement moins impacté par la formation d'aérosols de silice que le gradient de SiO(g) qui sera plus fort près de la surface.

$$\eta_{reel} < \eta_{sans\ nucleation} \quad (9.79)$$

Afin de déterminer de manière plus précise le rapport des gradients de concentration pour le bore et le silicium en surface, nous recommandons le développement de modèles monodimensionnels non isothermes incluant HBO(g), HBO₂(g), HBO₂(s), B₂O₃(s/l) en s'appuyant sur le modèle simplifié qui exclut Si(g).

Notons que la présente étude suppose l'équilibre thermodynamique alors que les cinétiques de formation d'aérosols de silice jouent très probablement un rôle.

9.12 Absorption de gaz par des métaux liquides

Lorsque nous aborderons la question de l'évaluation du seuil de passivation, le rôle du mécanisme d'absorption et de désorption de l'oxygène par le silicium liquide sera questionné. Nous allons dans cette partie décrire quelques études de la cinétique d'absorption par un liquide, puis par un métal liquide.

9.12.1 Cinétique réactionnelle de l'absorption d'un gaz par un liquide

Pour C.A.Ward [War77], la cinétique d'absorption est limitante dans de nombreuses expériences d'absorption de gaz par les liquides. En utilisant le théorie statistique des gaz et la physique statistique, il propose un formule pour le flux net d'absorption qui a une dépendance complexe en fonction de la concentration de l'espèce à dissoudre dans la phase gaz, de la solubilité dans le liquide, de la température etc...

9.12.2 Mesures de l'absorption de l'oxygène par le silicium liquide

Kaiser et Breslin [KB58] ont fait des mesures de concentrations d'oxygène dans le silicium liquide à température de fusion. Cette concentration est établie après refroidissement de l'échantillon à l'aide d'un spectromètre infrarouge "Perkin Elmer". L'expérience a été faite sur du silicium de haute pureté à l'état de fusion ($< 10^{15} \text{at/cm}^3$). Les zones mesurées ont été sur un cylindre de silicium au coeur fondu. Il a été exposé à un mélange hélium-oxygène. Ils ont établi que la répartition de l'oxygène était uniforme dans les zones traitées et ont donc pu mesurer la concentration après la solidification. Kaiser et Breslin [KK57] ont validé leur méthode en utilisant le fait que l'oxygène dans le silicium liquide donne lieu à une montée de l'absorption pour la longueur d'onde $9 \mu\text{m}$ proportionnelle à la concentration d'oxygène dans le silicium solide de l'échantillon après refroidissement.

9.12.2.1 Equilibre chimique

Kaiser et Breslin [KB58] ont déduit de leurs observations que pour le silicium de haute pureté, l'équilibre chimique entre l'oxygène dissout dans le silicium liquide et l'oxygène dans la phase gaz était rapidement établi. Ils ont établi également une relation de proportionnalité entre la concentration de l'oxygène injecté et la concentration de l'oxygène dans le silicium liquide (figure 9.19). Cela serait dû aux phénomènes de transport de l'oxygène vers la surface réactive (réaction, diffusion, convection) avec une épaisseur de couche limite en puissance $-1/2$ relativement aux diffusivités combiné avec l'expression de la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de SiO dans Si(l). Ceci après application du modèle de Wagner [Wag58] supposant l'absence de formation d'aérosols de silice impactant le transport d'atomes d'oxygène vers la surface.

$$\begin{aligned} p_{SiO}^s &= 2p_{O_2}^0 (D_{O_2}/D_{SiO})^{1/2} \\ [O] &= K_{dis} p_{SiO}^s \\ [O] &= 2K_{dis} p_{O_2}^0 (D_{O_2}/D_{SiO})^{1/2} \end{aligned} \tag{9.80}$$

9.12.3 Absorption de l'azote par du fer liquide

L'étude de Fruehan et al [FM80] montre une dépendance de la vitesse d'absorption de l'oxygène par le fer liquide à 1600°C en sa teneur en soufre. Pour des concentration élevées de soufre, la vitesse d'absorption de l'oxygène est limitée par la cinétique chimique. Pour des faibles teneur en soufre, la

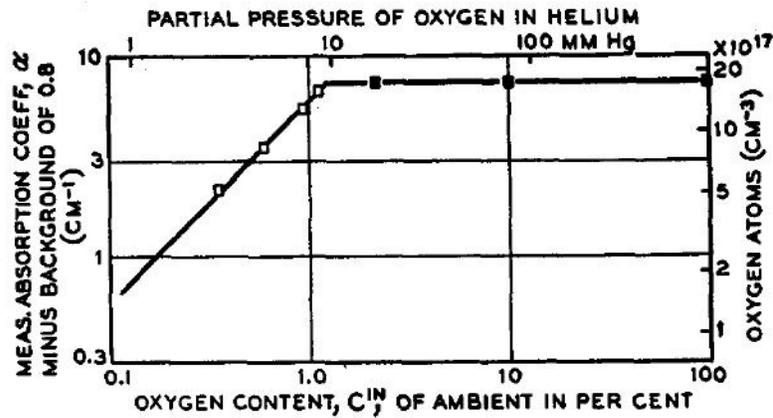


FIGURE 9.19 – Absorption des liaisons Si-O pour la longueur d’onde $9\mu m$ moins la soustraction de l’absorption de fond (pour mesurer la concentration en oxygène du silicium) en fonction de la concentration en O₂ de l’atmosphère ambiante d’hélium (□ silicium non recouvert de silice ■ silicium recouvert de silice) (source :Kaiser et al. [KB58])

vitesse d’absorption est limitée par le transfert de masse. Dans la figure 9.20, le coefficient d’absorption est défini par le flux surfacique massique d’azote divisé par la pression partielle d’azote. On voit que dès 3.33% de pourcentage massique de soufre, il y a déjà une influence de la cinétique réactionnelle dans l’absorption.

Ainsi dans notre cas que les impuretés contenues dans le silicium liquide, par exemple le carbone en provenance du creuset en graphite, pourraient influencer la vitesse de l’absorption de l’oxygène. Toutefois, au vu du seuil très élevé évoqué par Fruehan dans le cas du système Fe-S, il est probable que les quantités d’impureté soient bien en deçà du seuil à partir duquel la cinétique chimique devient limitante dans l’absorption d’oxygène.

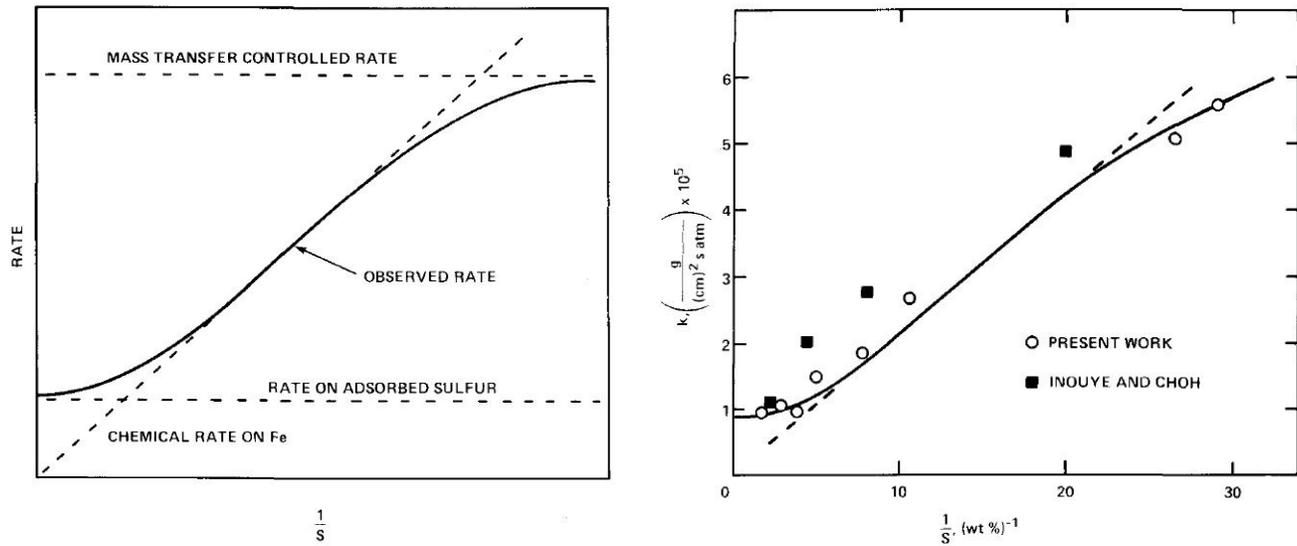


FIGURE 9.20 – A gauche, représentation schématique du taux d'absorption d'azote en fonction de l'inverse du contenu en soufre du fer liquide $1/S$. A droite taux d'absorption de l'azote dans un mélange liquide Fe-S en fonction de l'inverse du pourcentage massique de teneur en soufre

9.12.4 Conclusion

En nous basant sur l'étude de Kaiser et Breslin [KB58], nous supposons que l'absorption d'atomes d'oxygène n'est limitée que par le transport d'atomes d'oxygène à l'interface.

9.13 Corrélations concernant les jets impactants

Nous donnons quelques corrélations issues des travaux de Scholtz et al. [ST63] [ST70] concernant les transferts de masse pour les jets laminaires impactants. Ces corrélations serviront à évaluer les vitesses d'oxydation et de purification pour les différents procédés sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un modèle numérique.

La surface d'impact est divisée en deux zones : la zone de jet pariétal en périphérie du jet et la zone d'impact également appelée zone de stagnation directement sous le jet. Selon Incropera et al. [ILBD13], la zone d'impact est caractérisée par une vitesse croissante suivant la direction z normale à la surface en s'éloignant de la surface, et croissante suivant la direction radiale en s'éloignant de l'axe de symétrie (voir figure 9.21).

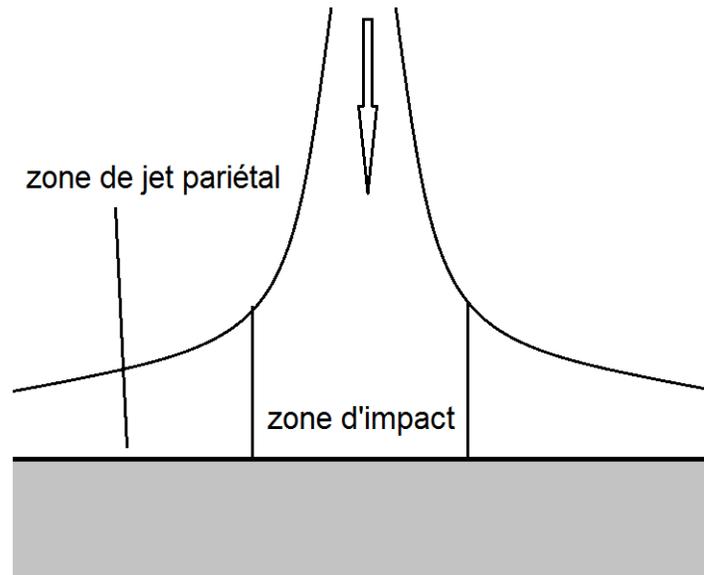


FIGURE 9.21 – Illustration d'un jet impactant

Notations :

- D diffusivité de l'espèce concernée
- k coefficient de transfert
- d diamètre de la lance d'injection
- $R=d/2$ rayon de la lance d'injection
- l_e longueur caractéristique de Glauert décrite dans [Gla57]
- x rayon pour lequel le coefficient de transfert est calculé
- H distance de la lance à la surface

Pour un jet laminaire avec $1000 < Re < 3000$, Scholtz et al. [ST63] donnent les corrélations suivantes pour la zone de jet pariétal, définie pour un rayon supérieur à $0.6 d$ ([ST70]) :

$$\begin{aligned}
 l_e/d &= 0.1327 Re^{1/3} \\
 k &= 0.1590 D Sc^{1/3} Re^{3/4} \left(\frac{d}{x^5}\right)^{1/4} \left(1 + \left(\frac{l_e}{x}\right)^3\right)^{-3/4}
 \end{aligned}
 \tag{9.81}$$

On remarque que pour un rayon x plus grand que la distance caractéristique l_e , il y a une diminution très rapide du coefficient de transfert.

Pour un jet avec $1 < Sc < 10$, $1 < H/R < 12$, et distribution de vitesses parabolique, d'après Scholtz et al. [ST70] pour la zone d'impact définie pour un rayon inférieur à $0.6 d$:

$$\frac{Sh}{Re^{1/2}} \approx 0.3634Sc^{0.361} + 0.03441Sc^{0.386} \left(\frac{x}{R}\right)^2 - 0.002531Sc^{0.408} \left(\frac{x}{R}\right)^4 - 0.001741Sc^{0.424} \left(\frac{x}{R}\right)^6 \quad (9.82)$$

Soit :

$$k \approx Re^{1/2} Dx^{-1} \left(0.3634Sc^{0.361} + 0.03441Sc^{0.386} \left(\frac{x}{R}\right)^2 - 0.002531Sc^{0.408} \left(\frac{x}{R}\right)^4 - 0.001741Sc^{0.424} \left(\frac{x}{R}\right)^6 \right) \quad (9.83)$$

Liste des publications de l'auteur

- [VDC15] M Vadon, Y Delannoy, and G Chichignoud. Prediction of the energy efficiency of an ar-h2-o2 plasma torch with ansys fluent. In *8th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials*, 2015.
- [VDC17] Mathieu Vadon, Yves Delannoy, and Guy Chichignoud. Active oxidation of liquid silicon in the presence of hydrogen : Extension of the ratto model. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 48(3) :1667–1674, 2017.

Article soumis :

CFD Modeling of boron removal from liquid silicon with cold gases and plasma

Article en préparation :

Passivation threshold for the oxidation of liquid silicon and thermodynamical non-equilibrium in the gas phase