



HAL
open science

Adaptation d'un réacteur plasma basse pression de dépôt pour la synthèse d'oxydes soumis à de hautes températures. Application aux piles à combustible type SOFC et aux barrières thermiques.

Samer Awamat

► **To cite this version:**

Samer Awamat. Adaptation d'un réacteur plasma basse pression de dépôt pour la synthèse d'oxydes soumis à de hautes températures. Application aux piles à combustible type SOFC et aux barrières thermiques.. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2008. English. NNT: . pastel-00005254

HAL Id: pastel-00005254

<https://pastel.hal.science/pastel-00005254>

Submitted on 10 Jul 2009

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.

Ecole Doctorale

GENIE DES PROCEDES ET HAUTES TECHNOLOGIES

Présentée par

Monsieur M. Samer AWAMAT

Préparée dans

L'institut MOISSAN au Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitements de surface – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Sujet de thèse :

**ADAPTATION D'UN REACTEUR PLASMA BASSE PRESSION DE DEPOT POUR
LA SYNTHESE D'OXYDES SOUMIS A DE HAUTES TEMPERATURES.
APPLICATION AUX PILES A COMBUSTIBLES TYPE SOFC ET AUX BARRIERES
THERMIQUES.**

Soutenue le 3 Juin 2008 devant le jury :

M. J. AMOUROUX , Professeur Emérite - ENSCP	Examineur
M. P. BARBOUX , Professeur - ENSCP	Examineur
Mme. E. DUFOUR-GERGAM , Professeur - Université Paris XI	Rapporteur
M. A. GLEIZES , Directeur de recherches-Université Paul Sabatier	Examineur
M. R. MEVREL , HDR - ONERA	Rapporteur
M. D. MORVAN , Professeur - Directeur de thèse	Examineur
M. M. NIKRAVECH , Professeur - Université Paris XIII	Examineur

إهداء :

إلى أبي وأمي العزيزين على قلبي وسبب وجودي وسرّ
نجاحي

وإلى عمّتي الغالية غادة التي لم تملّ من مساعدتي
ودعمي

Remerciements

Je tiens à remercier le Professeur Daniel MORVAN, directeur du Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surfaces, qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche et a dirigé mon travail afin d'y préparer mon doctorat. Son encouragement, son œil critique et ses conseils pendant la rédaction m'ont permis d'accomplir au mieux le manuscrit final.

Je remercie vivement le Professeur Jacques AMOUROUX la première personne qui m'a accueilli quand je suis venu la première fois dans ce laboratoire. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude pour sa disponibilité permanente, son aide précieuse, et surtout sa bonne humeur dans tous les moments difficiles.

Ma grande reconnaissance va à Monsieur le professeur Mehrdad NIKRAVECH qui a encadré mon travail pendant les deux premières années. Grand merci pour tout Mitry !!

Je remercie madame Elisabeth DUFOUR-GERGAM qui a mis ces compétences au service de l'évaluation de ce mémoire de thèse.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur Rémy MEVREL pour la collaboration dans la partie concernant le dépôt du BMT et pour avoir accepté de juger ce travail.

Je suis très honorée de la présence des Professeurs Alain GLEIZES et Philippe BARBOUX qui m'ont fait le plaisir de participer à ce jury et d'être les examinateurs de ce travail.

Un grand merci à Frédéric ROUSSEAU mon deuxième encadrant (Maître de conférences qui est le notre) pour son aide précieuse dans la manip « de l'Etat » et le générateur qui est le notre (je serais vivant, tu toucheras pas). Sans toi, je ne sais même pas faire l' ????. Merci pour ta disponibilité, et ta bonne humeur, et surtout ainsi que de je dois de devoir de te le aime ;-).

Pour la miss qui veut tout savoir, à l'œil de lynx, Sahar DARWICHE, je ne trouve pas les mots pour te remercier comme tu mérites mais, sache que quoiqu'il en soit tu me trouveras toujours à tes côtés, merci sahhhhhouuuuuuuuur.

Merci à Willy MORSCHEIDT et Nir ELIEZER qui ont entrepris le travail de modélisation, plus spécialement à Willy : grâce à toi, et avec ma nouvelle carte mère j'ai pu continuer la rédaction de ma thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à l'irremplaçable Michel KERGOUSTIN pour la réalisation des pièces mécaniques indispensables, à Jean-Pierre GACHE pour son aide et ses excellentes idées, Bruno PELAT pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Un Merci spécial à Sylvain (Monsieur l'anonyme), tu es toujours très gentil et surtout très silencieux (tu ne parles pas beaucoup, tu n'es pas curieux comme les ???).

Je souhaite une très bonne chance et bonne continuation pour l'avenir à tout les doctorants du laboratoire : le beau gosse Alex (bonne courage et à très bientôt futur docteur), Rémaï qui nous a oublié depuis son expulsion à Luxembourg, Enrico (Ex répondeur du C4 futur Québécois), Guillaume l'organisateur de la coupe du LGPPTS 2008, Ousmane (alors le laser), Lamia (merci pour toutes les odeurs émises de goudron) sans oublier Marie et toute la nouvelle génération : Nathalie, Ghazal, Marjo (n'oublie surtout pas les épices). Merci aussi à Nancy XAPITOI et Lucas CAVALLO, les stagiaires qui m'ont accompagné dans le parcours de thèse.

Merci à nos docteurs : Moulla Reza, Linda et Sabah (ça va les cousines? j'ai une idée mais, je ne veux pas vous le dire).

Je tiens également à saluer l'ensemble du laboratoire de Génie des Procédé Plasmas et Traitements de Surfaces avec lequel j'ai vécu mes années de DEA et de thèse dans les meilleures conditions possibles : Monsieur le Professeur Siméon CAVADIAS pour sa gentillesse et son sourire, Malek, Cédric, Mamadou, et toutes les assistantes qui sont passées par le LGPPTS depuis 5 ans : Florence, Marie, Raïssa, Fatiha, Laurence et la nouvelle Gaëlle...

Table des Matières

Table des matières

Page :

Introduction générale	1
Introduction générale:	2
Chapitre I : Les oxydes céramiques pour les technologies des hautes températures	6
I.1 Introduction :	7
I.2 La nouvelle donne énergétique :	8
I.2.1 Diminution des ressources fossiles et augmentation de leur coût:	8
I.2.2 Développement de nouvelles sources d'énergie :	9
I.2.3 Vers l'augmentation du rendement énergétique des systèmes dits classiques :	11
I.3 Description des piles à combustible à électrolyte solide :	12
I.3.1 Principe de fonctionnement :	13
I.3.2 Les matériaux employés dans la pile :	15
I.3.2.1 La cathode :	15
I.3.2.2 L'anode :	16
I.3.2.3 L'électrolyte :	17
I.3.2.4 Interconnecteurs (matériaux d'interconnexion) :	18
I.4 L'influence de la température de fonctionnement :	18
I.4.1 Formation des phases indésirables :	19
I.5 Electrolytes utilisés dans les piles à combustibles (SOFC) :	20
I.5.1 Les oxydes des Bismuth dopés :	20
I.5.2 Les matériaux à base de gallate de lanthane :	20
I.5.3 Les apatites :	21
I.5.4 Les molybdates de lanthane (LaMoO _x) :	21
I.5.5 Les électrolytes à base de cérium dopé :	21
I.5.6 Les électrolytes à base de zircone dopée :	22
I.5.6.1 La zircone dopée au scandium :	24
I.5.6.2 La zircone dopée à l'yttrium :	24
I.5.6.3 Bilan :	25
I.6 Anodes utilisées dans les piles à combustibles (SOFC) :	26
I.6.1 Cermet Ni/YSZ :	28
I.6.2 Exemple de réalisation d'un cermet Ni/YSZ :	29
I.7 Les techniques de dépôts de couches minces pour les piles SOFC :	30
I.7.1 Dépôt sous vide :	30
I.7.1.1 Dépôt chimique :	30
I.7.1.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :	30
I.7.1.1.2 Dépôt par couches atomiques (ALD) :	31
I.7.1.1.3 Dépôt électrochimique en phase vapeur (EVD) :	32
I.7.1.1.4 Procédé Sol-Gel (dip-coating, spin-coating) :	32
I.7.1.1.5 Procédé Pyrosol :	33
I.7.1.2 Procédé physique en phase vapeur (PVD) :	33
I.7.1.2.1 Evaporation :	33
I.7.1.2.2 Pulvérisation :	33
I.7.1.2.3 Dépôt par projection thermique :	34
I.7.1.3 Les méthodes utilisant des poudres céramiques :	34
I.7.1.3.1 Coulage en bande (Tape casting):	34
I.7.1.3.2 Sérigraphie (Screen printing):	34
I.7.1.3.3 Méthode de dépôt électrophorétique (Electrophoretic Deposition) EPD :	34
I.7.2 Bilan :	35

I.8 Protection des pièces de turbines d'avion :	36
I.8.1 Principe et généralité sur les barrières thermiques :	36
I.8.2 Les matériaux actuels utilisés pour la protection des éléments de turbine :	38
I.8.2.1 Les oxydes classiques (YSZ) :	38
I.8.2.2 Les matériaux envisagés (BMT) :	38
I.9 Dépôt de couches minces appliquées aux barrières thermiques :	39
I.9.1 YSZ par procédé EB-PVD :	39
I.9.2 BMT par voie liquide (Procédé Sol gel) :	40
I.9.3 La voie solide :	42
I.9.3.1 BMT à partir de carbonates de métaux :	42
I.9.3.2 BMT à partir d'un mélange de carbonates et d'oxydes :	42
I.10 Conclusion du chapitre 1 :	45
Références bibliographiques du chapitre 1	47

Chapitre II : dispositif expérimental de dépôt par plasma et techniques de diagnostics en ligne

II.1 Introduction :	55
II.2 Présentation du procédé plasma à tuyère convergente :	55
II.2.1 Caractéristiques du réacteur à tuyère convergente :	56
II.2.2 Les autres éléments du procédé :	57
II.2.3 Description des systèmes d'injection couplés au réacteur plasma :	58
II.2.3.1 Système d'injection par nébuliseur :	59
II.2.3.2 Système d'injection par aiguille :	60
II.3 Caractéristiques des différents précurseurs utilisés pour les dépôts :	61
II.3.1 Les précurseurs utilisés pour la synthèse d'YSZ et de NiO :	61
II.3.2 Les réactifs retenus pour le dépôt de $Ba_3MgTa_2O_9$:	63
II.4 Principe de la phase de dépôt et description des paramètres de contrôle :	63
II.4.1 Les étapes et les conditions de la formation du dépôt :	63
II.4.2 Choix du système d'injection :	64
II.4.3 Rappel des paramètres de contrôle du procédé (nature des gaz, pression et puissance) :	65
II.5 Les techniques de diagnostic en ligne employées pour l'étude du fonctionnement du réacteur plasma :	65
II.5.1 L'anémométrie et la granulométrie laser Doppler (LDA-LDG) :	66
II.5.1.1 Description des mesures :	66
II.5.2.1.1 La configuration LDA employée pour l'étude de la vitesse des gouttelettes :	66
II.5.2.1.2 Adaptation du réacteur plasma à tuyère convergente pour les mesures LDA :	67
II.5.2.1.3 La configuration LDG pour la mesure des diamètres des gouttelettes : ...	68
II.5.2.1.4 Adaptation du réacteur plasma à tuyère convergente afin de faire les mesures LDG :	69
II.5.2 La spectroscopie optique d'émission :	70
II.5.2.1 Introduction:	70
II.5.2.2 Le schéma du montage et les réglages retenus :	70
II.6 Conclusion chapitre 2 :	72
Annexe 1 : Principe de la technique Anémométrie Laser Doppler :	74
Annexe 2 : Principe de la technique Granulométrie Laser Doppler :	78
Références bibliographiques du chapitre II et de l'annexe	81

Chapitre III : Etude de l'hydrodynamique en sortie de l'aiguille d'injection et au niveau de la tuyère convergente.....83

III.1 Introduction :.....	84
III.2 Simulation de l'écoulement des gaz et des particules dans le réacteur sous FLUENT :	84
III.2.1 Présentation des modèles de l'écoulement :	85
III.2.2 Description des maillages employés dans la simulation :.....	85
III.2.2.1 Maillage sous GAMBIT® :	85
III.2.2.2 Qualité du maillage :.....	87
III.2.3 Les conditions aux limites retenues pour le modèle :	88
III.2.4 Résultats du modèle d'écoulement des gaz uniquement en fonction des paramètres de fonctionnement :.....	90
III.2.4.1 Effet du diamètre du col sur la pression :	90
III.2.4.2 Les champs de vitesses au niveau de l'injection et de la tuyère :	94
III.2.4.3 Mélange des gaz dans le réacteur :	97
III.2.5 Ecoulement des gouttelettes dans le réacteur :	99
III.2.5.1 Vitesses calculées par le modèle :.....	100
III.2.5.2 Evaporation des gouttelettes le long du réacteur :	107
III.3 Mesure de la vitesse et du diamètre des gouttelettes en écoulement dans le réacteur par métrologie laser doppler :	110
III.3.1 Mesure de la vitesse et de la concentration des particules injectées par LDA : ..110	
III.3.1.1 Mesure des vitesses des particules sur l'axe du réacteur :	110
III.3.2 Comparaison des mesures avec les vitesses calculées sous FLUENT :	113
III.3.3 Mesure du diamètre des gouttelettes par LDG / étude des processus d'évaporation :	114
III.3.3.1 Mesure du diamètre des particules dans le réacteur :	114
III.3.4 Comparaison entre les résultats obtenus par les techniques LDA-LDG et les résultats calculés sous FLUENT :.....	118
III.4 Conclusion chapitre 3 :	122
Annexe 1 : Caractéristiques des modèles d'écoulement :.....	124
I Ecoulement laminaire :	124
II Ecoulement turbulent :	125
Annexe 2 : Théorie cinétique des gaz :.....	130
Annexe 3 : Données physico-chimiques de l'eau :.....	131
Annexe 4 : comparaison entre les résultats obtenus par les techniques LDA-LDG et les résultats calculés sous FLUENT :.....	135
Références bibliographiques du chapitre 3 et annexes	136

Chapitre IV : Etude des processus chimiques dans le réacteur plasma. Spectroscopie optique d'émission en ligne et modélisation.139

IV.1 Introduction :	140
IV.2 Rappels concernant les plasmas Ar / O ₂ / H ₂ O :.....	140
IV.2.1 Introduction :	140
IV.2.2 Plasmas basse pression d'Ar/O ₂ /H ₂ O :.....	141
IV.2.3 Les mécanismes de formation des oxydes envisagés (O et OH°) :	144
IV.3 Analyse qualitative et semi quantitative des espèces dans la décharge par spectroscopie d'émission optique :	145
IV.3.1 Les principales espèces identifiées dans le réacteur :	145
IV.3.2 Effet de la puissance sur l'intensité des raies d'émission :.....	147
IV.3.2.1 Plasma Ar-O ₂ :.....	147

IV.3.2.2 Plasma Ar-O ₂ + Ar dans l'injecteur :	153
IV.3.2.3 Plasma Ar-O ₂ + Ar et solution aqueuse des précurseurs :	155
IV.3.3 Effet du diamètre de col sur l'intensité des espèces :	161
IV.3.3.1 Plasma Ar-O ₂ :	161
IV.3.3.2 Plasma Ar-O ₂ avec injection d'Ar :	163
IV.3.4 Bilan des mesures par spectroscopie d'émission :	165
IV.4 Modélisation des réactions chimiques dans le plasma Ar-O ₂ :	166
IV.4.1 Description du modèle :	167
IV.4.1.1 Utilisation des lignes de courant calculées sous FLUENT :	167
IV.4.1.2 Hypothèse et équations :	168
IV.4.1.2.1 Equation bilan matière des espèces du plasma :	168
IV.4.1.2.2 Equation bilan énergétique :	169
IV.4.2 Espèces et réactions prises en compte dans le modèle cinétique (cas plasma Ar/O ₂ sans et avec Ar comme gaz vecteur injecté sur l'axe :	170
IV.4.2.1 Effet de la puissance sur la production des espèces :	171
IV.4.2.1.1 Cas des gaz plasmagènes 50% Ar + 50% O ₂ :	172
IV.4.2.1.2 Cas d'injection d'argon complémentaire dans l'axe du réacteur :	176
IV.4.2.2 Effet du diamètre de col de tuyère sur l'apparition des espèces :	179
IV.4.2.2.1 Cas des gaz plasmagènes 50% Ar + 50% O ₂ :	179
IV.5 Conclusion chapitre 4 :	182
Annexe I : Evolution de l'intensité de l'argon et de l'oxygène atomique (cas plasma 50% Ar + 50% O ₂)	183
Annexe II : Détermination de la Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE) :	186
Annexe III : Réactions chimiques prises en compte dans le modèle :	188
Tableau 1 : réactions prises en compte dans le modèle cinétique	Références
bibliographiques du chapitre IV et de l'annexe	189
Références bibliographiques du chapitre IV et de l'annexe	190

Chapitre V : Caractéristiques physico-chimiques des couches d'oxydes obtenues pour les piles SOFC et les barrières thermiques193

V.1 Introduction :	194
V.2 Dépôts pour la pile SOFC : électrolyte YSZ, anode NiO et anode composite NiO/YSZ :	195
V.2.1 Analyse physico-chimique des couches d'YSZ :	195
V.2.1.1 Observation de la surface et de la coupe des couches d'YSZ par MEB :	195
V.2.1.2 Etude de la structure cristalline et de la pureté des couches par diffraction aux rayons X (DRX) :	198
V.2.1.3 Etude du taux de conversion des nitrates en YSZ :	200
V.2.1.3.1 Description de la méthode d'analyse par IR :	201
V.2.1.3.2 Rôle de la puissance plasma sur le taux de conversion :	203
V.2.1.3.3 Effet des oxygènes atomiques, des radicaux OH ^o et du temps de traitement sur le taux de conversion :	207
V.2.2 Caractérisation des couches de NiO :	208
V.2.2.1 Observation des dépôts de NiO réalisés à basse et forte puissance plasma :	208
V.2.2.1.1 Dépôts de NiO réalisés à faible puissance plasma :	208
V.2.2.1.2 Dépôts de NiO réalisés à forte puissance plasma :	210
V.2.2.2 Etude de taux de conversion des nitrates en NiO :	211
V.2.2.2.1 Présentation de l'analyse IR développée pour NiO :	211

V.2.2.2.2 Rôle de la distance tuyère-substrat et de la puissance sur le taux de conversion :	213
V.2.2.3 Caractérisation des couches de NiO obtenues avec le système d'injection « aiguille + capillaire » :	214
V.2.3 Analyse des couches à gradient de concentration de type NiO/YSZ :	215
V.2.3.1 Analyse MEB-EDX de la surface et de la coupe d'un dépôt de YSZ-NiO de faible épaisseur :	216
V.2.4 Analyse des couches à gradient de composition de l'ensemble YSZ/YSZ-NiO/NiO (électrolyte + anode de la pile SOFC) :	218
V.2.4.1 Description de la méthode employée pour la synthèse de l'ensemble YSZ/YSZ-NiO/NiO :	218
V.2.4.2 Analyse MEB-EDX d'un ensemble YSZ/YSZ-NiO/NiO de grande épaisseur :	219
V.3 Dépôt de Ba ₃ MgTa ₂ O ₉ pour application barrière thermique :	220
V.3.1 Observation par MEB de la surface et de la section du BMT :	222
V.3.2 Etude de la composition de la couche par EDS (visualisation sous forme de diagramme ternaire) :	223
V.3.3 Etude de la pureté et de la structure du BMT par DRX :	227
V.4 Conclusion chapitre 5 :	229
Références bibliographiques du chapitre 5	230
Conclusion générale	233
Conclusion générale:	234

Introduction générale

Introduction générale:

Actuellement, 22 milliards de tonnes de CO₂ sont rejetées dans l'air annuellement par l'utilisation des combustibles fossiles, alors que les approches basées sur la stimulation des puits naturels de CO₂ (reforestation, changements des pratiques agricoles,...) permettent seulement de gagner du temps pour les décennies à venir. Les solutions garantissant une diminution durable des émissions de CO₂ s'appuient sur la maîtrise de l'énergie, le développement des techniques de capture et de stockage géologique des rejets industriels de CO₂. Il est également nécessaire d'avoir recours aux énergies non fossiles avec des dispositifs tels que l'hydraulique, le nucléaire, l'éolien, le solaire ou encore les piles à combustible. C'est pour cette raison que des recherches ont été menées, d'une part, sur l'exploitation des nouvelles sources d'énergie propre ou moins polluantes, et d'autre part sur l'optimisation des sources déjà employées (augmentant le rendement, procédés d'élaboration moins coûteux). En effet, ces recherches ont pour but de réduire le ratio actuel de CO₂ émis par unité d'énergie produite de 2,6 à 0,5-1,1 tonnes de CO₂ par tonne d'équivalent pétrole.

L'utilisation des piles à combustible est de plus en plus mise en avant dans le domaine du transport et du résidentiel. Le système de fonctionnement de ces piles permet de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique sans passer par une étape intermédiaire généralement de type mécanique.

L'utilisation des barrières thermiques, notamment dans les aubes des turbines, a pour but d'augmenter le rendement énergétique par l'isolement thermique et de protéger les pièces métalliques exposées à des températures élevées.

Toutefois, les techniques d'élaboration des oxydes destinés à ces applications sont onéreuses. Il s'agit donc de proposer de nouvelles voies de synthèse moins coûteuses permettant l'élaboration de ces matériaux tout en améliorant simultanément leurs caractéristiques physico-chimiques.

Au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface, une technique de dépôt originale sous plasma basse pression a été mise au point durant la thèse des docteurs F. Miraläi et F. Rousseau. Ces travaux se sont concentrés sur le dépôt des cathodes de type SOFC. La contribution de cette nouvelle thèse concerne élaboration des

dépôts multicouches tels que YSZ–YSZ/NiO–NiO (électrolyte et anode dans les PAC type SOFC) et des dépôts complexes encore jamais obtenus sous forme de couche minces tels que $\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ (BMT) pour l'application barrières thermiques. Le principe consiste à introduire des précurseurs nitrés dissous dans l'eau sous la forme d'un aérosol dans le réacteur plasma basse pression à l'aide d'un système d'injection. L'élimination des nitrates et la transformation en oxydes se font par les réactions chimiques entre ces particules et les espèces réactives du plasma. Ces particules se déposent sur le substrat pour former la couche d'oxyde recherchée.

Ce travail de recherche a pour objectif d'étudier les propriétés d'un réacteur plasma basse pression pour l'élaboration d'oxydes destinés aux hautes températures pour les applications des PAC type SOFC et les barrières thermiques (TBC).

Le premier chapitre de ce manuscrit expose les données bibliographiques. Après un bref rappel sur les besoins énergétiques, nous présentons une étude sur le principe de fonctionnement de la pile à combustible à oxyde solide SOFC. Une attention particulière sera apportée à la nécessité de diminuer la température de fonctionnement. Puis, nous décrivons les électrolytes dans ces piles notamment la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ), et l'anode de type Ni/NiO. Nous rappelons ensuite les techniques utilisées pour déposer des couches minces destinées à ces piles. Nous terminons ce chapitre par une présentation du principe, des matériaux et des techniques de synthèse dans le cas des barrières thermiques.

Le deuxième chapitre présente les moyens expérimentaux engagés dans cette étude. La description débute par les systèmes d'injection couplés au réacteur et les caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse. Elle se poursuit par une présentation des deux techniques de diagnostic en ligne employées pour l'étude de fonctionnement du réacteur plasma. L'anémométrie et la granulométrie laser Doppler (LDA–LDG) sont utilisées pour étudier l'hydrodynamique de l'écoulement des particules dans le réacteur. La spectroscopie d'émission optique a pour but de caractériser les espèces oxydantes et d'étudier les propriétés énergétiques du plasma.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation de l'hydrodynamique de l'écoulement des gaz et des particules dans le réacteur. Il débute par la simulation de la vitesse des gaz plasmagènes et du comportement des particules injectées dans le réacteur (vitesse,

diamètre, trajectoire). Les mesures expérimentales des vitesses et des diamètres des particules réalisées à l'aide de la LDA-LDG sont confrontées aux résultats du modèle.

Le quatrième chapitre est consacré à l'analyse des processus chimiques mis en jeu dans le réacteur plasma. Nous présentons les résultats des mesures par la spectroscopie optique d'émission avec l'inventaire des espèces excitées détectées dans la décharge plasma et le rôle des paramètres plasma (pression, puissance...) sur l'apparition de ces dernières. La première étape d'une simulation réalisée à l'aide d'un code développé dans notre laboratoire décrit les réactions chimiques au sein d'un plasma contenant les mélanges Ar et O₂.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude physico-chimique des matériaux obtenus. Nous exposons la variation de ces propriétés physico-chimiques en fonction des conditions opératoires telles que la nature des précurseurs, la puissance et la distance séparant la tuyère du substrat. La morphologie des dépôts est étudiée par la microscopie électronique à balayage. La pureté et la structure cristalline sont vérifiées par la diffraction des rayons X. Une méthode originale à l'aide de l'infrarouge à transformée de Fourier nous a permis d'étudier l'effet des paramètres plasma sur le taux de conversion des précurseurs nitrés en oxydes.

Nous concluons enfin ce manuscrit en rappelant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I : Les oxydes céramiques pour les technologies des hautes températures

I.1 Introduction :

Parmi les oxydes utilisés dans les dispositifs soumis aux hautes températures, on peut citer la Zircone stabilisée à l'Yttrium (YSZ), l'oxyde de Nickel (NiO) et le BMT ($\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$). L'YSZ dense et le NiO poreux sont utilisés respectivement comme électrolyte et anode dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC). En revanche, l'YSZ et le BMT à morphologie poreuse sont utilisés ou envisagés comme barrières thermiques dans les turbines d'avion.

Pour répondre aux besoins énergétiques, de nombreux efforts ont été entrepris ces dernières années dans divers secteurs tels que le photovoltaïque, l'éolien ou bien encore les piles à combustible.

Les piles à combustible présentent de multiples avantages : faible émission de gaz nocifs, rendement électrique et énergétique élevés... Des pays comme l'Islande, le Japon ou les USA ont pris l'initiative dans ce secteur, et lancent de nombreuses études sur le terrain en vue d'étudier et de maîtriser les différents aspects de cette technologie. Toutes les piles à combustible sont constituées d'un électrolyte conducteur ionique et deux électrodes : une à combustible (l'anode) et l'autre à comburant (la cathode).

Parmi ces piles à combustible, les SOFC sont les piles à combustible les plus prometteuses^[1]. En effet, leur fonctionnement à très haute température (800–1000 °C) permet la cogénération (production simultanée d'électricité et de chaleur utilisable) avec un rendement global pouvant aller jusqu'à 86 % (pour une température 950 °C)^[2]. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons uniquement à ce type de piles à combustible.

Les barrières thermiques type YSZ poreux sont utilisées dans différents domaines comme la microélectronique (diélectrique, micro-ondes)^[3,4] ou dans l'aéronautique (depuis une dizaine d'année). Son rôle est de protéger les pièces constitutives des aubes de turbine de moteurs d'avions des hautes températures liées à la combustion. L'utilisation du BMT pour remplacer YSZ comme barrière thermique peut être envisagée car il possède des propriétés toutes aussi intéressantes (voire supérieures).

Ce chapitre bibliographique est consacré tout d'abord au rappel des contraintes énergétiques liées à l'utilisation des ressources fossiles et à l'étude des piles à combustible (plus particulièrement celles de type SOFC). Nous nous attacherons en particulier à rappeler la problématique de l'abaissement de la température de fonctionnement de la pile SOFC et les différentes solutions proposées.

Les composants de la pile feront l'objet d'une présentation détaillée. Il est en effet important de décrire les propriétés et les critères auxquels doivent répondre les matériaux de la cathode, de l'électrolyte et de l'anode.

Finalement, nous présenterons les barrières thermiques telles que le Perovskite type $Ba_3MgTa_2O_9$ ainsi que l'YSZ poreux. Nous verrons en particulier la complexité avec laquelle ces matériaux sont habituellement réalisés.

I.2 La nouvelle donne énergétique :

Un certain nombre de facteurs conduit actuellement à la hausse de la consommation en énergie et à l'augmentation de son coût : les ressources énergétiques sont comptées, la consommation est dopée par l'entrée en scène de nouveaux géants économiques et les prix s'affolent (110 \$ le baril). Ces événements appellent à des transformations structurelles des modes de production et de consommation.

I.2.1 Diminution des ressources fossiles et augmentation de leur coût:

La croissance des besoins énergétiques et la transition des énergies traditionnelles (bois, charbon de bois, fumier...) vers les énergies modernes (pétrole, gaz, charbon) ont épuisé une partie des ressources fossiles et a causé l'augmentation de leur prix (figure 1). Par ailleurs, la question du réchauffement planétaire devient un élément majeur et incontournable de la politique énergétique mondiale (figure 2).

La nouvelle donne énergétique conduit à vouloir augmenter le rendement des dispositifs utilisant les énergies fossiles et à trouver de nouvelles sources d'énergie qui soient propres (ou moins polluantes) et renouvelables avec un rendement acceptable.

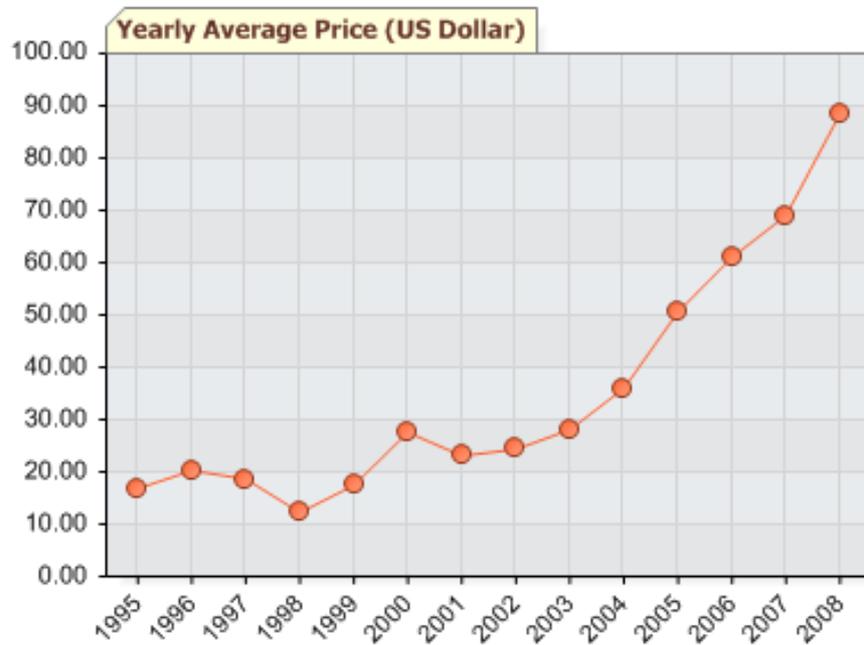


Figure 1 : Evolution du prix du baril de pétrole (US \$) entre les années 1990–2007^[5]

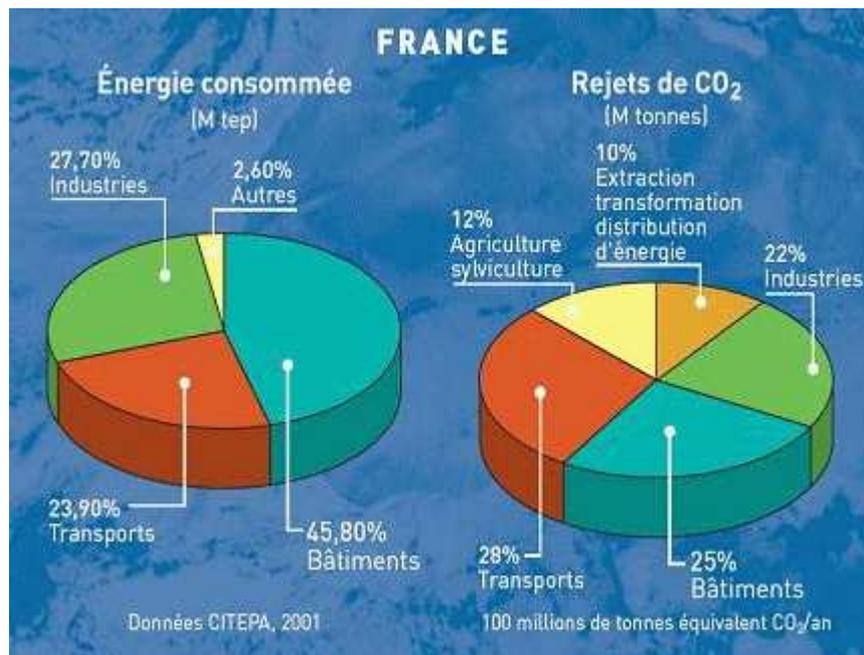


Figure 2 : Représentation des réserves d'énergie consommées et des rejets des CO₂ en France pour l'année 2006^[6]

I.2.2 Développement de nouvelles sources d'énergie :

Plusieurs technologies ont été développées pour satisfaire les besoins tout en respectant les différentes contraintes. Pendant des siècles l'énergie des éoliennes a été utilisée pour fournir un travail mécanique (transformer du blé en farine). Par la suite, pendant plusieurs

décennies, elles ont servi à produire l'énergie électrique dans des endroits isolés et donc non connectés à un réseau électrique. Depuis les années 90, l'amélioration de la technologie des éoliennes a permis de construire des aérogénérateurs de plus de 1 MW. Ces unités se sont démocratisées et on en trouve aujourd'hui dans plusieurs pays. Ces éoliennes servent aujourd'hui à produire du courant alternatif pour les réseaux électriques, au même titre qu'un réacteur nucléaire, un barrage hydro-électrique ou une centrale thermique au charbon. Cependant, les puissances générées et les impacts sur l'environnement varient selon les technologies retenues. Dans le meilleur des cas le rendement maximal théorique ne dépasse pas 59 % et celui des éoliennes en France est limité à 25%. L'impact sur l'écosystème n'est pas nul. On peut citer le bruit des éoliennes et les interférences électromagnétiques induites par leurs générateurs^[7].

La technologie des panneaux photovoltaïques permet de produire de l'électricité par transformation d'une partie du rayonnement solaire. Cette technologie s'est développée très lentement par la conquête progressive de marchés dans les pays développés, puis à travers des applications professionnelles (bornes téléphoniques d'appels d'urgence, télédétection, alarme, relais de télécommunication, etc...) ^[8]. Cette technologie est qualifiée de propre (aucune trace de pollution) et silencieuse. Le coût des modules exige d'atteindre une durée de vie de 20 ans. Il se pose la question du stockage dans des batteries (lourdes, encombrantes et polluantes pour leur fabrication et recyclage) ainsi que le faible rendement de conversion de l'énergie solaire en électricité (maximum 22%).

Une autre solution consiste à développer les piles à combustible. La réalisation du premier modèle de pile à combustible s'est fait par Sir William R. Grove en 1839^[9]. En 1953, les travaux de Francis T. Bacon^[10] ont permis le développement industriel des piles à combustible en réalisant un premier prototype de puissance notable. A partir des années 60, l'intérêt pour la production d'électricité à partir des piles à combustible ne cesse de s'accroître au États-Unis, notamment grâce au programme spatial de la NASA. Ainsi en 1977, le programme TARGET (Team to Advance Research for Gas Energy Transformation) permet la réalisation d'une unité expérimentale de 1 MW et en 1983 d'une unité de 4,5 MW implantée au centre de New York (piles à combustible Hydrogène/ air à acide phosphorique).

Dans les années 90, de nouveaux travaux sont entrepris sur les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) par la compagnie canadienne Ballard Power

Systems^[11]. L'étude permet d'envisager l'utilisation future de véhicules électriques alimentés par des piles à combustible Hydrogène/air.

Dans le tableau 1, nous avons un regroupement des trois sources d'énergie avec le prix du kW en US \$:

Technique	Prix actuel (\$/kW)	Prix entre 2015-2020 (\$/kW)
Eolienne	1200	1200
Cellule Photovoltaïque	10200	8000
Pile à combustible	1840	500

Tableau 1 : Prix d'un kW actuel et celui prévu entre 2015-2020 pour les trois techniques d'énergie renouvelable^[12]

Une étude réalisée par S. H. Jensen et al^[13] a montré que pour une pile à combustible SOFC le prix prévu est entre 350-500 \$/kW.

I.2.3 Vers l'augmentation du rendement énergétique des systèmes dits classiques :

Actuellement, des recherches sont menées sur les systèmes classiques (moteurs, turbines, etc...) en vue d'augmenter leur rendement énergétique. L'augmentation du rendement est toujours accompagnée d'une diminution du prix et de l'émission des polluants. En effet, pour une température > 1200° C, le rendement d'une turbine à gaz augmente de 35% à 50%. Il faut donc minimiser la perte thermique et cela se fait en rajoutant ou en développant des barrières thermiques qui limitent la diffusion de la chaleur vers l'extérieur. Corrélativement, ceci se traduit par l'augmentation de la température de la chambre de combustion.

Les rendements peuvent être augmentés en suralimentant les moteurs par un compresseur en vue d'accroître la quantité de l'air (oxygène) introduite pour la combustion. Cette opération permet de récupérer environ 25% en plus de l'énergie fournie par le carburant. Enfin, l'augmentation du rendement peut se faire aussi en améliorant la qualité du carburant utilisé.

I.3 Description des piles à combustible à électrolyte solide :

Avant de décrire les piles à combustible à électrolyte solide, rappelons les caractéristiques des différents types de piles à combustible dans le tableau 2 :

<i>Types de piles à combustible</i>	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
<i>T° de Fonctionnement</i>	60–80 °C	60–100 °C	60–100 °C	160–200 °C	600–660 °C	700–1000 °C
<i>Electrolyte</i>	KOH (potasse) fondue	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	H ₃ PO ₄ (acide phosphorique)	Sels fondus supportés par une matrice de LiAlO ₂	Céramique Oxyde Solide (YSZ)
<i>Oxydants</i>	O ₂ Pur	Air	Air	Air	Air	Air
<i>Combustibles</i>	H ₂	H ₂ (pur ou reformé)	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé)
<i>Applications</i>	Spatial	Portable, transport	Portable, transport	Cogénération	Cogénération, production centralisée d'électricité maritime	Cogénération, production centralisée d'électricité maritime, transport
<i>Combustible/ comburant</i>	H ₂ pur Air / O ₂ pur	H ₂ pur Air / O ₂ pur	Méthanol / Air	H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH / Air	H ₂ , CH ₄ / Air	H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH (H ₂ issu du reforming) / Air
<i>puissance</i>	10–100 kW	0,1–500 kW	1 mW à 100 kW	Jusqu'à 10 MW	Jusqu'à 100 MW	Jusqu'à 500 MW
<i>Rendement Total</i>	51% ^[14]	30-35% à basse T ^[15]	42-57% ^[16]	64-67% ^[17]	60-63% ^[17]	Jusqu'à 86%
<i>Part de marché en 2025 (en %)^[18]</i>	–	25	–	10	25	40

Tableau 2 : Caractéristiques et domaine d'application de chacune des piles^[19] où :

- AFC (Alkaline Fuel Cell) : Pile à combustible alcaline
- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) : Pile à combustible à membrane d'échange de protons
- DMFC (Direct-Methanol Fuel Cell) : Pile à combustible à méthanol direct
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) : Pile à combustible à acide phosphorique
- MCFC (Molten-Carbonate Fuel Cell) : pile à combustible à carbonate fondu
- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) : Pile à combustible à oxyde solide

Dans le tableau 2, nous pouvons voir que les piles à combustible à électrolyte solide affichent les meilleurs rendements. En effet, le rendement d'une pile à combustible de type SOFC couplée avec une turbine à gaz (système co-génération) peut dépasser les 80 -85 %^[20]. En plus, la puissance maximale est la plus élevée (jusqu'à 500 MW)^[21]. Les SOFCs affichent au final des caractéristiques particulièrement intéressantes:

- L'avantage de pouvoir utiliser, outre l'hydrogène pur, de nombreux combustibles tels que le gaz naturel, le diesel, le charbon gazéifié et les biogaz,
- Emission de gaz : pas de NO_x, CO₂ faible,
- Leur puissance peut aller du kilowatt aux mégawatts,
- Une large variété de géométries et d'architectures parmi lesquelles on peut citer la configuration tubulaire (utilisée principalement par Siemens Westinghouse) et la technologie planaire (utilisée par exemple par la société Ceramic Fuel Cell Technology Ltd).

I.3.1 Principe de fonctionnement^[22] :

La pile à combustible à électrolyte solide est un système électrochimique multicouche de matériaux céramiques (figure 3). Le principe de fonctionnement est similaire à celui des batteries, mais contrairement à ces dernières, ces piles ne s'épuisent pas, tant qu'on les alimente en combustible et en comburant.

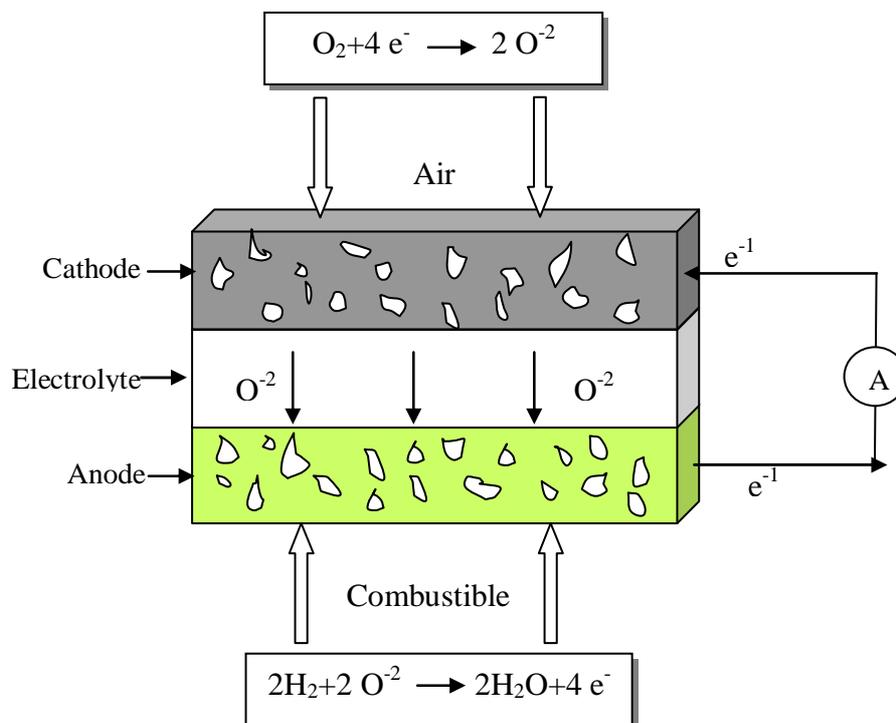
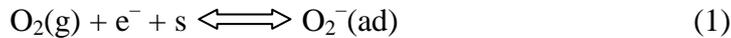
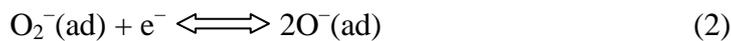


Figure 3 : Schéma de principe d'une cellule élémentaire de SOFC

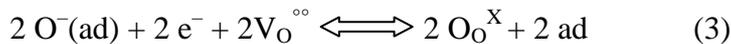
La production d'énergie est basée sur un processus qui est l'électrolyse inverse de l'eau. La réduction de l'oxygène moléculaire se fait à la cathode en deux étapes ^[23]. La première se fait par l'adsorption de l'oxygène moléculaire à la surface de la cathode pour former des ions d'oxygène moléculaire :



où s représente un site d'adsorption libre, e^- un électron circulant sur la cathode (de Manganite de Lanthane dopé au strontium LSM) et $\text{O}_2^-(\text{ad})$ un ion oxygène adsorbé sur la surface de LSM. Lors de la deuxième étape, les ions $\text{O}_2^-(\text{ad})$ se dissocient pour donner des ions oxygènes adsorbés $\text{O}^-(\text{ad})$:



Les ions O^- sont enfin réduits en O^{2-} au point triple gaz-cathode(LSM)-électrolyte(YSZ) selon la réaction suivante ^[24] :



Où $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$ représente les sites vacants en oxygène dans l'électrolyte, $\text{O}_\text{O}^{\text{X}}$ les ions O^{2-} qui diffusent dans l'électrolyte et ad les sites d'adsorption pour l'oxygène sur la cathode.

La conductivité ionique est assurée par la mobilité de l'oxygène au sein du réseau cristallin à travers les lacunes anioniques de l'électrolyte. Le taux de lacunes d'oxygène reste constant dans une grande gamme de pression partielle d'oxygène.

Lors que les anions O^{2-} arrivent à l'anode, une réaction de recombinaison se fait entre le combustible (hydrogène) et ces anions (réaction 4).



L'oxydation électrochimique du combustible à l'anode produit des électrons qui passent dans le circuit électrique externe à alimenter. Ces réactions électrochimiques provoquent la production d'électricité, d'eau et de chaleur et donnent la réaction globale suivante :



La haute température de fonctionnement permet d'envisager l'utilisation directe de combustibles variés. Ils peuvent être classés en trois catégories :

- Ceux qui ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux : gaz naturel,
- Ceux qui ont fait l'objet de faisabilité: les gaz liquéfiés, le gaz d'incinération des déchets ménagères,
- Et enfin, les biocarburants tels que les bio gaz, les combustibles issus de la biomasse comme le méthanol, l'éthanol, le gaz de synthèse.

I.3.2 Les matériaux employés dans la pile :

Le choix des matériaux composant la pile SOFC est basé sur de nombreux critères, qu'il s'agisse des matériaux d'électrodes, d'électrolyte et des matériaux d'interconnexion. Ils doivent avoir les propriétés électriques adaptées à leur fonction et être dans une phase cristallographique stable dans la gamme de température de fonctionnement. Ils doivent être chimiquement compatibles à la température de fonctionnement afin qu'aucune réaction chimique ne se produise entre eux évitant ainsi la formation de phases isolantes néfastes au bon fonctionnement de la pile. De plus, les matériaux doivent présenter une bonne résistance mécanique et avoir des coefficients d'expansion thermique très proches. Ils doivent aussi être stables vis-à-vis des gaz, combustible et comburant utilisés.

Les caractéristiques et les propriétés des différents éléments d'une cellule SOFC sont décrites ci-dessous.

I.3.2.1 La cathode :

Cette électrode est au contact de l'air ou de l'oxygène. Elle participe à la réaction de réduction de l'oxygène en ion O^{2-} . La cathode doit satisfaire le cahier des charges suivant :

- avoir une conductivité électrique élevée ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$),
- avoir une bonne stabilité chimique en milieu oxydant (sous air) et structurale lors du fonctionnement de la pile et lors de la fabrication des autres composants,
- permettre la réduction de l'oxygène,
- avoir un coefficient d'expansion thermique compatible avec l'électrolyte,
- être non réactif avec l'électrolyte et les interconnexions ^[25, 26],
- avoir une porosité et une grande surface pour permettre une formation importante des ions O^{2-} ^[27].

Pour ce type de pile, on utilise des métaux précieux (Pt, Ag, Au). Le platine a des propriétés catalytiques supérieures, mais son coût est prohibitif et il n'a été utilisé que dans des prototypes de laboratoire. Certains oxydes mixtes métalliques apparaissent intéressants et sont largement employés : ce sont des solutions solides de structure perovskite de type ABO_3 où A est une terre rare (La, Gd, Pr) et B un métal de transition (Mn, Co, Fe, Ni) tel que: LSM $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, LSC $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, LSCF $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$.

Un dopage au strontium est effectué sur les sites du lanthane afin d'améliorer ses propriétés. Ainsi, les matériaux de la forme $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sont les plus utilisés et les plus prometteurs pour le développement des SOFC^[27]. Cependant, l'abaissement de la température de fonctionnement en dessous de 1000 °C augmente la surtension cathodique pour la réduction de l'oxygène. Une solution envisagée pour réduire cette surtension cathodique est utilisation d'un conducteur mixte, ionique et électronique type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, comme matériau cathodique^[28]. Ce type de perovskite possède une bonne conductivité électronique / ionique et réduit la polarisation cathodique de manière significative. Malheureusement, ce type de matériaux affiche les inconvénients suivants :

- Les coefficients de dilatation thermique des cobaltites et la zircone stabilisée sont différents;
- L'interface cathode/électrolyte est le siège d'une grande résistivité chimique.

Pour remédier à ces inconvénients, une solution consiste à remplacer Sr par Ca (la composition $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ est beaucoup moins réactive avec l'électrolyte).

I.3.2.2 L'anode :

Le nickel (Ni) est le matériau d'anode actuellement le plus utilisé dans les SOFC. Toutefois, le nickel a tendance à catalyser également les réactions de formation du carbone en cas d'utilisation d'un hydrocarbure (méthane). Rappelons que les catalyseurs de vaporeformage sont, par ordre décroissant d'efficacité : $\text{Ru} > \text{W} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Pt} = \text{Au} > \text{Mn} > \text{Pd} > \text{Ag}$ ^[29]. Il est nécessaire, pour éviter ces réactions, de saturer le gaz avec de la vapeur d'eau. Ce mode de fonctionnement nuit au rendement global du système. Des recherches sont donc conduites pour utiliser directement la vapeur produite par la réaction d'oxydation électrochimique de l'hydrogène pour le vaporeformage interne du gaz et limiter l'apport de vapeur d'eau.

Le nickel possède un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui de l'électrolyte communément utilisé YSZ (zircone yttrée stabilisée en sa forme cubique), ce qui peut provoquer le décollement de l'anode. La solution actuellement retenue est la réalisation de couches Ni/NiO ou de cermets (composite métal/céramique) Ni / YSZ ce qui permet la percolation entre les grains de métal^[30]. En général, le cermet présente une proportion supérieure à 30 % volumique de nickel, proportion nécessaire à la percolation électrique des grains métalliques.

L'utilisation des combustibles contenant du soufre empoisonne ce type d'anode. Le remplacement du nickel dans le cermet par du cobalt ou par du ruthénium conduit à une meilleure tolérance aux sulfures. Néanmoins, ces matériaux sont très peu utilisés en raison de leur coût très élevé ^[31, 32]. La réalisation de l'anode en réacteur plasma a fait l'objet d'une étude au cours de cette thèse. Les caractéristiques sont montrées plus en détail dans la suite de ce chapitre.

I.3.2.3 L'électrolyte :

L'électrolyte solide doit jouer un rôle d'isolant électronique mais il doit être conducteur d'ions O^{2-} (qui diffusent de la cathode vers l'anode). L'électrolyte doit être stable dans un vaste domaine de pression partielle d'oxygène ($P_{[O_2]}$ de 0,2 atm à 10^{-18} atm). Pour qu'un matériau soit utilisé comme électrolyte, il doit répondre à différents critères :

- Avoir une conductivité ionique élevée (O^{2-}) ($>0,1 \text{ S cm}^{-1}$) et une conductivité électronique négligeable,
- Présenter un coefficient de dilatation thermique compatible avec les autres composants,
- Avoir une stabilité chimique et électrochimique dans un large domaine,
- Être inerte par rapport aux autres matériaux d'électrodes afin d'éviter la formation de phases secondaires susceptibles de perturbations de système,
- Être étanche pour éviter la diffusion des gaz présents aux électrodes,
- Être stable dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} > pO_2 > 0,2 \text{ atm}$).

Des matériaux tels que les céramiques à base d'oxyde ont été étudiées pour remplir le rôle d'électrolyte. Ce sont essentiellement des solutions solides de formule $MO_2 - M_2'O_3$ où $M = \text{Zr, Ce}$ et $M' = \text{Y, Sc, Ln}$. Elles cristallisent dans le système cubique de type fluorine ^[17]. Les systèmes à base de CeO_2 et de Bi_2O_3 ^[33, 34] présentent une conduction ionique satisfaisante, mais ils sont partiellement réduits par les combustibles dans les conditions de fonctionnement des piles SOFC.

L'électrolyte le plus utilisé actuellement est la Zircone stabilisée à l'Yttrium ($\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, YSZ, Yttria Stabilized Zirconia). Ses propriétés ont été beaucoup étudiées et apparaissent dans de nombreuses publications. Au final, l'électrolyte YSZ doit être étanche

pour empêcher le passage des gaz d'un côté de l'électrolyte à l'autre. Il doit également être uniformément mince afin de réduire les pertes ohmiques, doit avoir une bonne conductivité des ions O^{2-} et une conductivité électronique aussi proche de zéro que possible.

Dans notre travail, nous proposons de produire du YSZ dans un réacteur plasma basse pression. Plus loin dans ce chapitre figure la présentation plus précise de ce matériau.

I.3.2.4 Interconnecteurs (matériaux d'interconnexion) :

Ils sont utilisés pour assembler les cellules élémentaires de la pile (cathode-électrolyte-anode) en série ou en parallèle. Ils servent également à réaliser le contact électrique entre les cellules (conductivité électronique prédominante élevée $> 0,1 \text{ S/cm}$). Ils sont en contact avec les milieux réducteur de l'anode et oxydant de la cathode, ce qui demande une stabilité chimique et une parfaite étanchéité.

Les matériaux actuellement les plus prometteurs sont les oxydes mixtes à base de chromites (III) de lanthane dopées (LaCrO_3). Il est cependant encore difficile d'obtenir des matériaux de ce type présentant une densité importante. Le frittage sous air donne en effet des matériaux inutilisables avec une porosité ouverte importante. Afin de pallier ce problème, il a été fait appel à des fondants ou à des substitutions partielles de Cr par Ni et/ou Co ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x>0,1$ et $y>0,1$)) permettant ainsi un frittage à $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air. Par ailleurs, certains matériaux d'interconnexion métalliques ont été développés. On peut citer des composés tels que $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$ et l'alliage $\text{NiCr}_{2,5}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{Y}$.

I.4 L'influence de la température de fonctionnement :

L'abaissement de la température de fonctionnement au dessous de 800°C provoque une chute de la conductivité ionique d'un électrolyte solide type YSZ^[35] ($0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ et $0,02 \text{ S.cm}^{-1}$ à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pour un électrolyte de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Il est donc impératif d'avoir des températures de fonctionnement très élevées si on veut maintenir l'efficacité de la pile. Ceci limite le développement à grande échelle de la pile SOFC, tant d'un point de vue de la structure de la cellule, formée en quasi-totalité de céramique, que d'un point de vue technologique (réactivité des différents matériaux).

Les chercheurs s'orientent actuellement vers une réduction de la température de fonctionnement, entre 600 °C et 800 °C, ce qui permettrait l'accès à une plus grande variété de matériaux pour les plaques d'interconnexion entre les cellules. Une diminution de la température permettrait également de ralentir le vieillissement des matériaux et de réduire les contraintes thermiques (formation des phases indésirables).

I.4.1 Formation des phases indésirables :

L'interface entre l'électrolyte et la cathode a été largement étudié ces dernières années [36, 37,38]. Cette interface est très importante, puisque c'est l'endroit où la réduction du comburant a lieu. La formation de phases indésirables à cette interface est préjudiciable au rendement de la pile SOFC. Des phases telles que le Zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou LZO) ou bien encore le Zirconate de Strontium (SrZrO_3 ou SZO) se forment ou disparaissent sous certaines conditions :

- $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ se forme à partir de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ et $(\text{ZrO}_2)_{0,8} - (\text{YO}_{1,5})_{0,2}$,
- $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et SrZrO_3 se forment à l'interface YSZ et $(\text{La, Sr, Ca})\text{MnO}_3$ à haute température et à l'air,
- La quantité en LZO diminue avec l'augmentation de la substitution de La par Sr ou Ca, au contraire, cette quantité augmente pour des températures d'agglomération plus élevées,
- La formation de SrZrO_3 se produit fortement entre $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0,3$) et YSZ,
- La déficience en site A dans $(\text{La, Sr})_{1-y}\text{MnO}_3$ empêche la formation de Zirconate (LZO, SZO) durant des traitements thermiques importants...

Le manganèse présent dans les oxydes perovskite diffuse en quantité plus importante que le lanthane. En effet, le coefficient de diffusion de Mn dans YSZ est de l'ordre de $10^{-10} - 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ à 1400 °C. D'un point de vue général, la diffusion de La vers YSZ est beaucoup plus faible que la diffusion de Mn. En ce qui concerne Sr, sa diffusion vers YSZ est quasiment inexistante. Elle intervient surtout pour des dopages en strontium importants ($\geq 40 \%$ at). Il est important de noter le fait que la migration de Zr et de Y vers la phase perovskite a également été observée.

La diffusion de Mn vers YSZ entraîne un manque de stabilité structurale et chimique dans le perovskite. Ce phénomène entraîne la précipitation de La_2O_3 qui réagit

immédiatement avec les ions Zr^{4+} qui viennent d'YSZ pour former LZO à l'interface. L'excès de La_2O_3 provoqué par la diffusion de Mn est transporté jusqu'à l'interface par un phénomène de diffusion de surface ou bien par un mécanisme de vaporisation / condensation (grâce aux hautes températures). La formation de SZO est plus rare et intervient pour des températures très élevées ($\geq 1000^\circ C$).

Pour abaisser la température de fonctionnement, les études se sont orientées vers l'élaboration des couches minces d'YSZ dont l'épaisseur serait comprise entre 5 et 20 μm au lieu de 100 à 200 μm comme le cas actuel^[36, 37, 38]. Cette technologie permettrait d'augmenter la durée de vie de la pile tout en diminuant son coût de fabrication. Néanmoins, la réduction de la température s'accompagne d'une baisse des performances de la pile. Ces études ont montré que l'épaisseur de l'électrolyte doit être réduite 20 fois (de 200 à 10 μm) pour avoir les mêmes performances à 600-800 $^\circ C$ qu'à 800-1000 $^\circ C$. Notons que, dans cette configuration, l'électrolyte ne pourra plus jouer son rôle de support mécanique. Ainsi, l'une des deux électrodes poreuses devra désormais remplir cette fonction.

I.5 Electrolytes utilisés dans les piles à combustibles (SOFC) :

Les potentialités de plusieurs matériaux ont été analysées en vue de leur utilisation en tant qu'électrolyte des SOFC. Il ressort de notre étude bibliographique que quelques grandes familles de composés ont été plus particulièrement étudiées :

I.5.1 Les oxydes des Bismuth dopés :

Les oxydes de bismuth dopés avec des terres rares présentent une meilleure conductivité ionique que les oxydes de zirconium dopés (10 fois supérieure)^[39, 40]. Mais l'inconvénient majeur de ce type de matériaux réside dans le fait qu'ils sont facilement réduits sous de faibles pressions partielles d'oxygène^[41]. En effet, pour des pressions partielles d'oxygène inférieures à 10^{-16} atm, le bismuth alors au degré d'oxydation +3 se réduit pour former du Bismuth métallique. Une des possibilités pour éviter cette réduction serait de protéger chimiquement l'oxyde de bismuth en le recouvrant d'une couche d'un matériau plus stable en milieu réducteur (la zircone yttrée par exemple).

I.5.2 Les matériaux à base de gallate de lanthane :

L'avantage principal des oxydes à base de gallium est leur stabilité chimique en milieu aussi bien réducteur qu'oxydant. Les gallates de lanthane dopés ont été étudiés plus récemment spécialement $La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$ ($x \approx 0,9$, $y \approx 0,8$)^[42]. Bien que ce type de

matériaux présente une très bonne conductivité ionique ($0,1-0,15 \text{ S.cm}^{-1}$ à $800 \text{ }^\circ\text{C}$), il a une mauvaise tenue mécanique et a tendance à se volatiliser pour des températures supérieures à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces inconvénients et leur prix encore trop élevé restent de sévères obstacles à leur utilisation.

I.5.3 Les apatites :

La formule générale des apatites est $A_{10-x}B_x(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2-y}$ où A et B (terres rares, alcalino-terreux) et M (Si, Ge, P) sont des cations. Les apatites présentent une conductivité ionique élevée et une bonne stabilité chimique. Ils se révèlent ainsi être très bons candidats comme matériaux d'électrolyte pour SOFC. L'existence d'assez larges tunnels dans la structure cristallographique des apatites induit une grande mobilité ionique. Une conductivité de l'ordre de 10^{-2} S.m^{-1} à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a été atteinte pour $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ par Brisse et al ^[43]. Une des principales caractéristiques des apatites est leur grande tolérance vis-à-vis de la substitution aussi bien pour les cations que pour les anions ^[44]. Les apatites à base de germanium sont moins étudiées en raison du coût élevé et de la forte volatilité à haute température ^[45].

I.5.4 Les molybdates de lanthane (LaMoO_x) :

Il existe encore peu de données disponibles sur cette nouvelle famille de conducteurs ioniques. Le composé de base de ce type de matériaux est $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Il subit une transition de phase cristallographique à $580 \text{ }^\circ\text{C}$ qui se caractérise par une augmentation de la conductivité ionique de deux ordres de grandeur. Ainsi, au-dessus de $580 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ présente une structure cubique et sa conductivité ionique est comprise entre $0,1$ et $0,05 \text{ S.cm}^{-1}$ à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[46].

I.5.5 Les électrolytes à base de cérium dopé :

En raison de leur conductivité élevée, les matériaux à base d'oxyde de cérium sont considérés comme d'excellents candidats pour jouer le rôle d'électrolyte des SOFC opérant à des températures inférieures à 800°C ($0,1 \text{ S cm}^{-1}$ pour CeO_2 dopé au Y ou Gd à $700 \text{ }^\circ\text{C}$)^[47]. La cérine pure $\text{CeO}_{2-\delta}$ a une structure de type fluorite qui n'a pas besoin d'être stabilisée, contrairement à ZrO_2 . L'écart à la stoechiométrie δ varie en fonction de la température et de la pression d'oxygène. Il peut atteindre une valeur maximale de $0,3$ ^[48]. Il est à noter que CeO_{2-x} pure a une conductivité ionique négligeable.

Les oxydes de cérium dopés avec des cations de valence inférieure à +4 sont connus pour être de bons conducteurs ioniques grâce à la création de lacunes d'oxygène par dopage,

en particulier, avec des cations de valence +3 (pour respecter la condition d'électroneutralité). La conductivité ionique des oxydes de cérium dopés est fonction de la nature du dopant et de la concentration de dopant introduite. Le rayon de l'ion Ce^{4+} dans CeO_2 est en effet suffisamment gros pour qu'une grande variété de dopants puisse être incorporée dans sa structure afin de former une solution solide. Cependant, les oxydes de cérium dopés ont tendance à se réduire à faible pression partielle d'oxygène ^[49]. Il apparaît alors une conductivité électronique de type-n à travers le matériau. Ainsi, à 800 °C, l'ion Ce^{4+} commence à se réduire pour des pressions partielles d'oxygène inférieures à 10^{-12} atm.

L'atmosphère très réductrice du compartiment anodique des SOFC induit des défauts microstructuraux principalement concentrés dans la région inter-granulaire. La réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} provoque une expansion de la maille qui aboutit au développement de microfissures et à une perte de continuité au niveau de la région inter granulaire. L'origine de cette augmentation de volume est souvent discutée mais deux hypothèses sont généralement retenues :

- la première s'appuie sur le fait que l'ion Ce^{3+} est plus gros que l'ion Ce^{4+} ,
- la deuxième hypothèse considère que le volume de la lacune d'oxygène est supérieur au volume occupé par l'ion oxyde.

Ainsi, dans le cas de cérium, les auteurs ^[50] ont pu montrer que le rayon de la lacune de l'ion oxyde vaut 0,1164 nm à température ambiante ce qui est plus petit que le rayon de l'ion oxyde 0,138 nm.

La grande augmentation de la résistivité dans les joints de grains même sous atmosphère réductrice a été attribuée aux microfissures, à la perte de continuité entre les grains mais aussi à la formation de nouvelles phases qui présentent une faible conductivité ionique le long des joints de grains.

I.5.6 Les électrolytes à base de zircone dopée :

L'oxyde du zirconium ou zircone ZrO_2 (figure 4) est un matériau intéressant pour ses propriétés mécaniques, optiques, électriques et thermiques. Cette céramique peut être produite à partir de la baddeleyite où elle se trouve sous sa forme quasiment pure ou combinée à la silice dans le silicate de zirconium (ou zircon) $ZrSiO_4$.

La caractéristique principale de la zircone est de présenter des transitions de phases (figure 5). La zircone a une très haute température de fusion ($T=2680$ °C). Si l'on abaisse la

température, la zirconite se solidifie en phase cubique ($ZrO_2\text{-c}$), puis se transforme à $T \leq 2370^\circ\text{C}$ en phase quadratique (tétraogonale $ZrO_2\text{-t}$ en forme de prisme droit à côté rectangulaire). Enfin, en dessous de 1100°C , la zirconite devient monoclinique ($ZrO_2\text{-m}$ en forme de prisme déformé à côté parallélépipédique) [51].

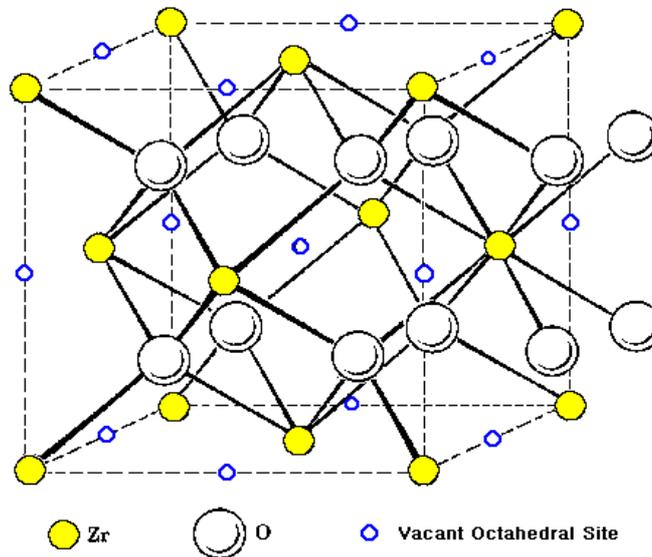


Figure 4 : Structure cubique faces centrées de la zirconite

Les différents changements de phase en fonction de la température sont décrits ci-dessous :

Monoclinique $\xrightarrow{1100}$ Tétraogonale ou Quadratique $\xrightarrow{2370}$ Cubique $\xrightarrow{2680}$ fusion

Une pièce de zirconite frittée (vers 1500°C) se morcelle et se détruit au cours de refroidissement, lors du passage à la transition $t \rightarrow m$.

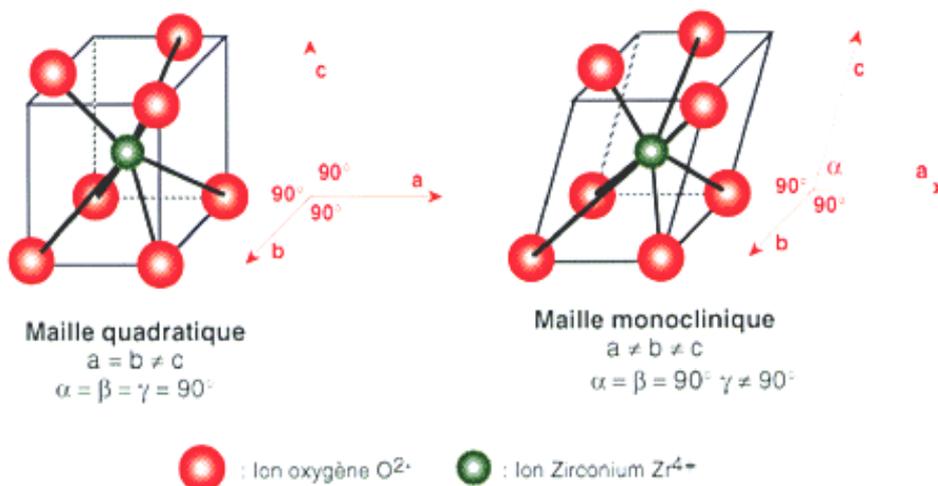


Figure 5 : Structure des cristaux de zirconite : la phase quadratique ou tétraogonale est stable, la phase monoclinique en prisme déformé est instable

La zircone ZrO_2 ne possède pas significativement de conductivité ionique pour l'oxygène. Celle-ci est induite en créant des lacunes anioniques par substitution partielle des ions Zr^{4+} par des cations métalliques dit stabilisants tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} ou Sc^{3+} . Ceci permet également de conserver une zircone stabilisée, exempte de transition dans tout le domaine de température utile (T° de frittage et la T° ambiante). L'introduction des oxydes de métaux bivalents (CaO et MgO) et trivalents (In_2O_3 et Y_2O_3) servent donc à stabiliser la zircone. Cependant, pour que les charges soient équilibrées dans le cristal, la substitution de Zr^{4+} par M^{2+} ou M^{3+} doit être compensée par la présence soit d'interstitiels cationiques, soit de lacunes anioniques (O^{-2}). Le sous réseau anionique est ainsi décomprimé et une grande concentration en lacunes va permettre une bonne mobilité des ions oxygène résiduels.

I.5.6.1 La zircone dopée au scandium :

La conductivité ionique de la zircone dopée dépend fortement de la taille du cation dopant qui lui est associé. Ainsi, plus le rayon ionique du dopant est proche de celui de Zr^{4+} , plus la conductivité ionique est élevée. Par conséquent, le dopant qui permet d'obtenir les hautes valeurs de conductivité ionique est le scandium. La forte conductivité ionique de la zircone dopée au scandium est due au fait que le rayon ionique de Sc^{3+} est de 0,081 nm, alors que celui de Zr^{4+} est 0,079 nm^[52,53]. La conductivité ionique la plus élevée est obtenue pour un dopage égal à 11% de Sc_2O_3 (0,3 S.cm⁻¹ à 1000°C^[54]).

Pour un taux de dopage de 10%, le binaire Sc_2O_3 - ZrO_2 subit un changement de phase à 650 °C provoquant le passage d'une structure rhomboédrique à une structure cubique. Ce changement de phase s'accompagne d'une brusque évolution de la valeur du coefficient d'expansion thermique du matériau et pourrait être à l'origine de fissures dans le matériau et d'une discontinuité à l'interface électrode-électrolyte. Ces phénomènes induisent alors une diminution de la conductivité ionique^[55]. Cependant, ce problème peut être évité en dopant le matériau par une petite quantité d'alumine^[56] ou d'oxyde de gadolinium, ce qui permet de supprimer la transition de phase. Mais des études de vieillissement ont montré que pour des échantillons à 8 mol % de Sc_2O_3 , la conductivité décroît avec le temps ce qui n'a pas été observé pour des échantillons avec 11 mol % de Sc_2O_3 ^[57].

I.5.6.2 La zircone dopée à l'yttrium :

L'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) est un composant blanc, à structure cristalline solide, son point de fusion est entre 2439-2690 °C, son point d'ébullition est 4300 °C et sa densité est

5030 Kg.m⁻³. L'ajout d'oxyde d'yttrium va avoir une influence assez complexe sur la conductivité ionique et sur la structure de la zirconie (figure 6) [58].

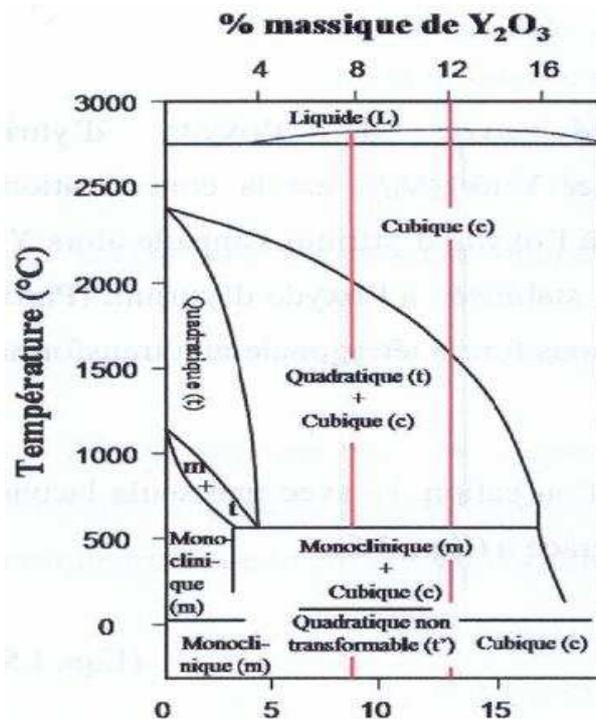
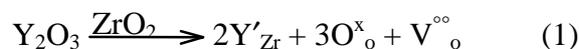


Figure 6 : Diagramme de phase ZrO₂-Y₂O₃

Le dopant d'oxyde d'yttrium a deux actions essentielles :

- il stabilise la phase cubique de l'oxyde du zirconium pour les compositions de 5 à 16 % massique de Y₂O₃ [59].
- Il produit également des lacunes d'oxygène par la réaction suivante selon la notion retenue par Kroger et Vink [60] :



V°_o = sites vacants pour les ions oxygène.

Comme nous l'avons vu précédemment, la conductivité ionique est donc assurée par la mobilité de l'oxygène au sein du réseau cristallin (par la présence de lacunes anioniques). Pour que la pile ait des performances optimales, l'électrolyte doit être uniformément mince pour réduire au minimum la perte ohmique.

I.5.6.3 Bilan :

La zirconie dopée à l'yttrium, même si elle a une conductivité ionique plus faible que celle de la zirconie dopée au scandium, reste très présente dans les piles SOFC. Son coefficient

d'expansion thermique est très proche de celui de la cathode type LSM (les manganites de lanthane dopées au strontium) et sa conductivité ionique est très satisfaisante à haute température ($\geq 700^{\circ}\text{C}$).

La zircone dopée au scandium a une excellente conductivité ionique. Cette propriété permet ainsi de transporter des ions d'oxygènes dans tout le volume de l'électrolyte. Ceci permet d'avoir un meilleur rendement électrochimique de la pile. Toutefois, son coût et son incompatibilité avec la cathode et l'anode (coefficients d'expansion thermique trop différents) diminuent les performances à long terme.

I.6 Anodes utilisées dans les piles à combustibles (SOFC) :

L'anode des piles à combustible doit être stable dans les milieux réducteurs (contact avec le combustible). Elle doit être poreuse afin de permettre le transport des combustibles jusqu'à l'interface électrolyte/anode et présenter une conductivité électrique importante afin de collecter les électrons issus de l'oxydation du combustible.

Nous avons vu précédemment que le nickel (Ni) est largement employé comme anode dans les piles SOFC du fait de son excellent rapport coût / efficacité. Le NiO existe dans la nature sous forme d'octaèdres du système cubique (figure 7). A température ambiante, il possède une structure très voisine de celle du chlorure de sodium (cubique à faces centrées). Rajoutons que c'est un composé vert ou noir, que son point de fusion est de 1960°C , et qu'il présente une densité égale à 6,7.

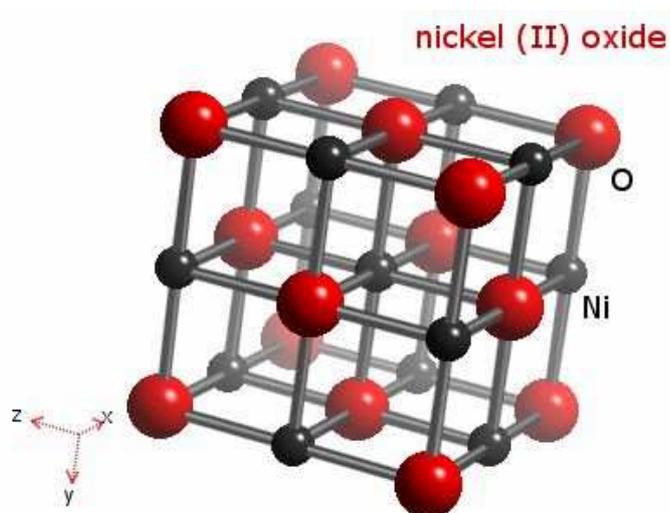


Figure 7 : Structure cristalline de l'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel NiO peut être obtenu par différentes méthodes :

- Par calcination à l'air vers 1000°C du nitrate de nickel pur^[61].
- Par calcination, à l'air, dans le vide ou en atmosphère inerte du carbonate, du sulfate simple ou ammoniacal ou d'un oxyde supérieur^[62].
- Par réduction ménagée d'un des oxydes supérieurs par l'hydrogène, l'ammoniac ou l'oxyde de carbone^[63].
- Par la décomposition thermique de Ni(OH)₂ à 400°C pendant 2h^[63]
- Par oxydation à 200°C du nickel divisé au moyen d'oxyde nitrique.

Dans tous ces cas, l'oxyde obtenu se présente sous forme d'une poudre verte à froid, jaune à chaud et d'aspect amorphe. L'oxyde de Nickel adsorbe facilement l'oxygène, l'azote, la vapeur d'eau, l'oxyde de carbone, le gaz carbonique, mais également de nombreuses vapeurs organiques. Nous pouvons obtenir, en chauffant le nitrate de nickel dans l'air entre 775 et 1300°K, une phase cubique continue dont la composition varierait de NiO₂ à NiO (le paramètre a décroissant de 4.620 à 4.176 Å^[64]).

L'oxyde de nickel vert est formé par décomposition thermique du carbonate de nickel ou des nitrates de nickel à 600°C. L'oxyde de nickel vert est inerte et réfractaire. En revanche, l'oxyde de nickel noir résulte d'une calcination du carbonate ou du nitrate de nickel à 1000°C. La calcination incomplète produit un composé avec un excès d'oxygène 76-77% en masse de nickel. L'oxyde de nickel peut être transformé en métal par chauffage avec carbone ou oxygène.

L'oxyde de nickel possède des propriétés catalytiques liées à l'existence de défauts dans le réseau. En effet, le nickel présente non seulement une grande activité électro-catalytique vis à vis de l'oxydation des combustibles, mais également une grande activité catalytique vis à vis de la déshydratation des hydrocarbures. Il est nécessaire, pour éviter ces dernières réactions, de saturer le gaz avec de la vapeur d'eau.

La conductivité électrique a été étudiée en liaison avec la théorie des semi-conducteurs. La conductivité est liée là aussi à l'existence des défauts dans le réseau et dépend donc dans une large mesure des facteurs influant sur ceux-ci, en particulier des écarts avec la composition stœchiométrique. Ainsi Le Blanc et Sachse^[65] ont montré que le produit vert de

formule NiO a une conductibilité de l'ordre de $10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le produit noir de formule $\text{NiO}_{1.005}$. Ainsi, l'oxyde noir est un bon conducteur et catalytiquement actif, alors que le produit vert est inactif et non conducteur.

I.6.1 Cermet Ni/YSZ :

Un cermet Ni/YSZ peut être utilisé comme anode dans les piles SOFC. En plus, d'avoir un coefficient d'expansion thermique proche de celui de l'électrolyte, ce composite permet de prévenir l'agglomération des particules de nickel a hautes températures^[66].

Des études menées par Hideto Koide^[67] ont montré que les proportions entre Ni et YSZ avait une influence sur la conductivité électronique. Nous pouvons en effet voir sur la figure 8 que la conductivité augmente avec la concentration en Ni.

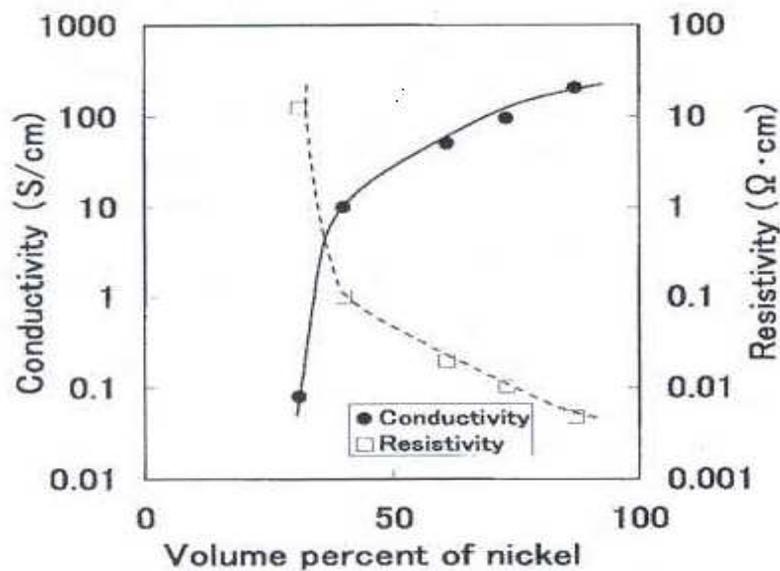


Figure 8 : Evolution de la conductivité et de la résistivité en fonction de taux Ni/YSZ

La composition du cermet a aussi une influence importante sur la puissance maximale délivrée par la pile. La figure 9 montre bien que la puissance maximale augmente avec la quantité de Ni dans le cermet^[65].

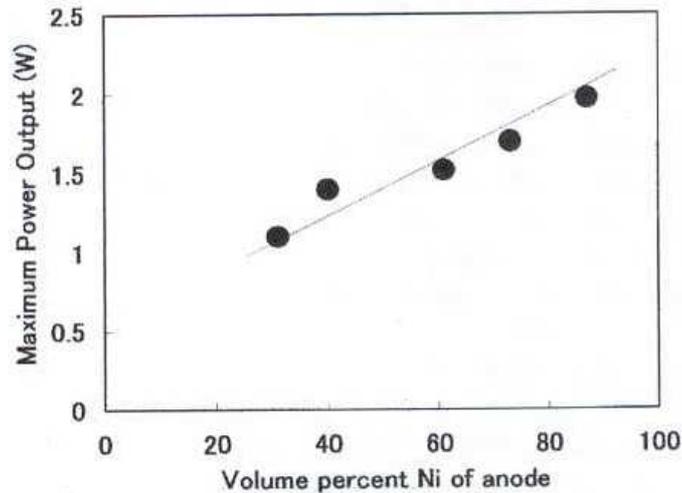


Figure 9 : Evolution de la puissance maximale d'une pile SOFC en fonction de taux de Ni dans le cermet [65]

I.6.2 Exemple de réalisation d'un cermet Ni/YSZ :

Des études [68] éclairent un peu plus la formation du cermet et le contrôle de sa structure et de sa morphologie. Le mécanisme de formation d'un cermet a été étudié à différentes températures sur la technique de « spray pyrolyse ».

Le cermet est formé par des étapes d'évaporation, de thermolyse et d'agglomération (figure 10). Les gouttelettes pulvérisées contenant les ions Ni ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) et des grains d'YSZ arrivent au stade d'évaporation vers 200°C. Il se forme alors des particules contenant les ions Ni et les grains d'YSZ par précipitation. Durant la phase de thermolyse à 400°C, les grains d'YSZ sont presque ordonnés à la surface. Au final à 1000°C, le composé dense comportant des grains de NiO couverts uniformément par YSZ, se forme durant la phase d'agglomération.

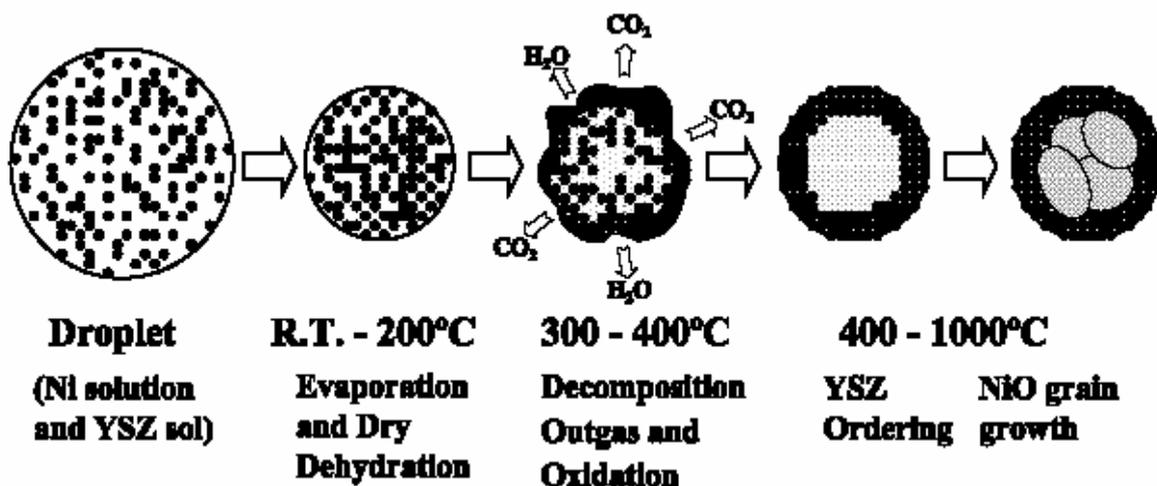


Figure 10 : Mécanisme de formation d'un cermet NiO/YSZ par spray pyrolyses

Le cermet est un dégradé en concentration de nickel. Plus on se rapproche de l'électrolyte, plus celle-ci est en faible concentration. La matrice de la céramique de NiO/YSZ stabilise le cermet et détermine un coefficient global plus proche de celui de l'électrolyte. Les travaux de Axel C. Muller ^[69,70] ont montré que la porosité dépendait de la concentration en YSZ et de l'état d'oxydation du nickel. La porosité est de l'ordre de 40% pour l'état oxydé et 80% pour l'état réduit.

I.7 Les techniques de dépôts de couches minces pour les piles SOFC :

Les couches de Perovskite pour la cathode ont été réalisées au cours de la thèse de F. Rousseau ^[24]. Nous nous intéressons dans ce travail à la réalisation de l'électrolyte (YSZ) et de l'anode (NiO) sous forme de couches minces.

Nous allons dans un premier temps comparer les propriétés des techniques de dépôts à notre disposition. Rappelons que la formation de la couche mince peut se décomposer en trois étapes principales :

- Production des espèces à déposer ;
- Transport des espèces vers le substrat ;
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

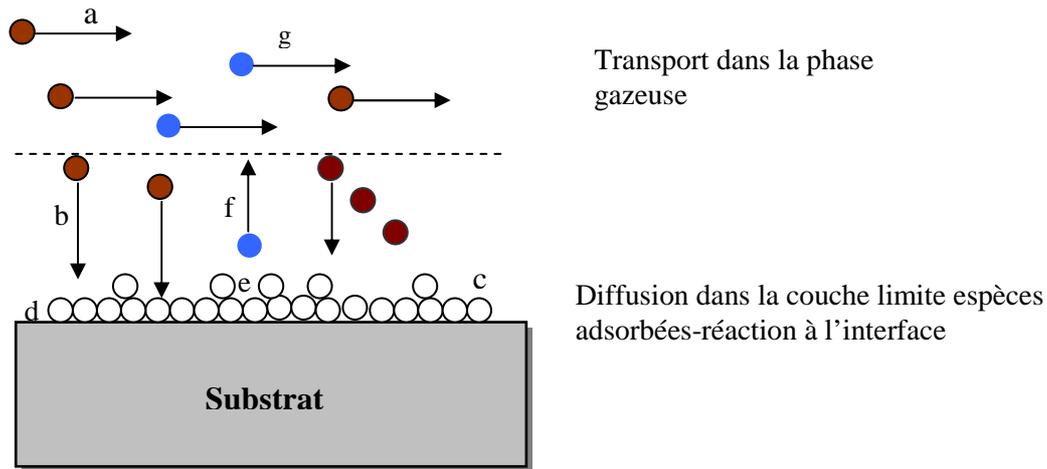
I.7.1 Dépôt sous vide :

On peut distinguer deux techniques de dépôt sous vide : les dépôts chimiques et les dépôts physiques en phase vapeur.

I.7.1.1 Dépôt chimique :

I.7.1.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le CVD consiste à réaliser sur un substrat chauffé une couche par réaction chimique à partir d'espèces réactives en phase gazeuse. Les espèces réactives peuvent être des gaz qui entraînent la décomposition de précurseurs gazeux. La figure 7 résume l'ensemble des processus se déroulant au cours d'un dépôt CVD :



- a) Transport des espèces réactives (précurseurs) dans la phase gazeuse du réacteur ;
- b) Migration ou diffusion des espèces réactives dans la couche limite (ou espace de diffusion) vers l'interface ;
- c) Adsorption des espèces sur le substrat ;
- d) Réaction entre les espèces ou diffusion de surface et insertion des atomes dans le dépôt ;
- e) Désorption des espèces formées ou de gaz de réaction ;
- f) Migration ou diffusion des espèces formées dans la couche limite vers la phase gazeuse du réacteur ;
- g) Transport des espèces formées dans la phase gazeuse.

Figure 11 : représentation schématique des différents processus en CVD

Les dépôts sont homogènes, denses et présentent une bonne adhérence sur le substrat. De plus, la microstructure de la couche et l'orientation cristalline peuvent être contrôlées lors du dépôt. Les inconvénients sont la présence de gaz corrosifs dans le réacteur, la nécessité de hautes températures (pour chauffer le substrat) et la faible vitesse de croissance de la couche^[35].

1.7.1.1.2 Dépôt par couches atomiques (ALD) :

La technique de dépôt chimique en phase vapeur à flux alternés est appelée ALD (Atomic Layer Deposition). D'autres appellations existent pour cette technique tel que : Atomic Layer Epitaxy (ALE) ou Atomic Layer- Chemical Vapor Deposition (AL-CVD). Le dépôt par couche atomique a été introduit par Suntola et Anston au milieu des années soixante-dix. La première application de l'ALD est l'élaboration de couches minces de ZnS présentant une structure poly cristalline ou amorphe^[71, 72].

La technique de dépôt par couche atomique (ALD) peut être considérée comme une CVD "séquentielle" car les précurseurs évaporés sont alternativement propulsés sur le

substrat et non simultanément (comme en CVD). Pour le choix du précurseur il faut tenir compte de la volatilité et la stabilité du précurseur à la température de dépôt ^[73]. Les molécules de précurseurs doivent présenter une affinité suffisante pour le substrat puis pour la couche en cours de formation. L'ALD est basée sur des réactions de saturation de surface (chimisorption entre le précurseur en phase gazeuse et le substrat). La croissance du film dépend de la pression partielle du précurseur, du temps de mise en contact entre le substrat et le précurseur et du nombre de sites réactionnels sur la surface.

1.7.1.1.3 Dépôt électrochimique en phase vapeur (EVD) ^[74] :

L'EVD a été introduit par Westinghouse dans le cadre du développement des SOFC à structure tubulaire. Une espèce ionisée en solution (solvant aqueux, organique ou sel fondu) est réduite sur la surface du substrat. On distingue deux types de dépôt :

- Par électrolyse : le substrat est pris comme électrode dans un électrolyseur et le dépôt se forme par réduction cathodique ou oxydation anodique de l'espèce dissoute. Eventuellement le dépôt peut s'obtenir directement par oxydation anodique du substrat dans un électrolyte indifférent (couche d'oxyde par exemple).
- Par déplacement chimique redox : le substrat réduit l'espèce dissoute qui se dépose à sa surface.

Les vitesses de croissance de couches minces d'YSZ sont comprises entre 2,8 et 52 μm par heure. Les inconvénients de cette technique sont les suivants :

- Hautes températures,
- Présence de gaz corrosifs comme les vapeurs de précurseurs de type halogénures,
- Vitesses de croissance relativement faibles.

1.7.1.1.4 Procédé Sol-Gel (dip-coating, spin-coating) ^[75, 76] :

Une solution contenant un mélange d'alkoxydes est placée sur la surface d'un substrat, hydrolysée et poly condensée par évaporation. Deux techniques sont utilisées pour le dépôt : trempage du substrat dans la solution (dip-coating) ou projection par un disque tournant (tournette ou spin-coating). Des couches minces de YSZ (5,5 mol % de Y₂O₃) ont été déposées sur des pastilles de céline dopée au gadolinium en utilisant la méthode spin-coating. Les procédés sol-gel ont aussi été utilisés pour la préparation de matériaux cathodiques et les matériaux envisageables pour les plaques d'interconnexion ^[77].

1.7.1.1.5 Procédé Pyrosol^[78] :

Le principe de la méthode est le suivant : une solution aqueuse contenant des sels de métaux avec lesquels on désire former un dépôt est pulvérisée sous forme d'aérosol sur un substrat. Les vibrations ultrasoniques d'un quartz permettent d'obtenir un spray avec des gouttelettes parfaitement calibrées et très fines (1-3 μm). Ces gouttelettes sont envoyées sur le substrat chauffé sur lequel le solvant s'évapore (ou se décompose en produits gazeux). L'inconvénient principal de la technique est la nécessité d'effectuer un traitement thermique après la phase de dépôt afin d'obtenir une structure bien cristallisée. D'une manière générale, le procédé pyrosol permet des vitesses de croissance comprises entre 1 et 5 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Des films minces (1-10 μm) de cérine dopée au calcium déposés sur des substrats de NiO^[79] ont été préparés par procédé pyrosol. La qualité microstructurale des films a pu être améliorée en optimisant la température du substrat lors du dépôt, notamment en multipliant les cycles de dépôt et de recuit.

1.7.1.2 Procédé physique en phase vapeur (PVD) :

Les deux techniques de base faisant appel à la PVD sont l'évaporation et la pulvérisation (sputtering).

1.7.1.2.1 Evaporation^[78, 80] :

Le matériau à déposer est évaporé soit par chauffage sous vide (10^{-7} torr) dans un creuset, soit par bombardement électronique, par arc électrique ou par faisceau laser. Les espèces évaporées réagissent avec un gaz pour former le composé recherché, en phase gazeuse, ou directement sur le substrat.

1.7.1.2.2 Pulvérisation^[81] :

Un nettoyage de substrat est « sputter cleaning » consiste dans un premier temps à bombarder la surface du substrat par des ions d'argon. A la suite de ce prétraitement, la couche est déposée par une variante de la pulvérisation appelée « ion plating ». Le principe de cette dernière est d'éjecter des atomes de la cible comportant le matériau à déposer par impact d'ions d'un gaz, certains des atomes injectés vont se déposer sur le substrat. Bien souvent, ce processus va favoriser l'adhérence du dépôt sur le substrat.

1.7.1.2.3 Dépôt par projection thermique^[82] :

Le principe de cette technique consiste à projeter, sur un substrat, des particules fondues du matériau à déposer. La plupart du temps, les poudres de précurseurs sont fondues à l'aide d'un plasma thermique généré par RF ou par arc électrique.

1.7.1.3 Les méthodes utilisant des poudres céramiques :

1.7.1.3.1 Coulage en bande (Tape casting):

Cette méthode est bien adaptée pour l'élaboration des couches minces de grande surface. Un mélange visqueux constitué de poudres céramiques, de liants organiques et de plastifiants est étalé sur un substrat^[83]. Les bandes sont ensuite séchées à température ambiante puis recuites afin d'obtenir une structure cristalline. Par exemple B. Zhou et al^[84] ont déposé par coulage en bande un film dense de CSC (Ceria Salt Composite) de 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur sur un support de NiO pour application SOFC.

1.7.1.3.2 Sérigraphie (Screen printing)^[85] :

La méthode consiste à mélanger le matériau avec un diluant chimiquement inerte de viscosité convenable. Ce mélange présente alors des propriétés de thixotropie favorable au passage forcé à travers une grille très fine.

Des parties recouvertes de résine étanche et des parties libres à travers lesquelles le mélange peut traverser sous l'effet d'une pression exercée par séchage (évaporation du solvant) sont prévues sur la grille. Après un recuit à haute température, on obtient des couches épaisses et bien délimitées. Cette méthode permet de préparer des électrolytes d'une épaisseur comprise entre 10 et 200 μm avec un faible coût.

1.7.1.3.3 Méthode de dépôt électrophorétique (Electrophoretic Deposition) EPD :

L'électrophorèse est un procédé de mise en forme de matériaux massifs et de revêtement sur un substrat. Sous l'effet d'un champ électrique, des particules chargées de poudres céramiques vont migrer à partir d'une suspension en direction d'une électrode métallique ou d'un substrat conducteur immergé dans le bain électrophorétique.

La formulation de suspensions stables est nécessaire à l'obtention de dépôts denses et homogènes. Une étape de frittage est indispensable pour consolider et densifier la couche

obtenue par électrophorèse. L'épaisseur du dépôt est modulable de quelques μm à quelques mm par l'ajustement de l'amplitude du champ électrique et de son temps d'application.

À partir de cette technique, il est possible d'atteindre des vitesses de dépôt très élevées de l'ordre de 1 mm.mn^{-1} . Ishihara ^[86] a élaboré des couches minces de zircone yttrée sur des électrodes poreuses. De nombreuses études sont menées pour appliquer ce procédé à la mise en forme de piles à combustibles de type SOFC^[87, 88, 89].

I.7.2 Bilan :

Le tableau suivant rassemble les différentes techniques d'élaboration d'YSZ afin de les comparer :

Technique	Vitesse de dépôt	Caractérisations principales
CVD	$1-10 \mu\text{m.h}^{-1}$	Equipement cher, très faible taux de dépôt, production de couches minces de grande qualité, contrôle du vide, dépôt de structure simple
EVD	$2,8-52 \mu\text{m.h}^{-1}$	Technique onéreuse, la plus employée pour la production d'YSZ car couches très denses, contrôle du vide et des hautes températures
Sol-Gel	$0,8 \mu\text{m}$ à chaque étape	Possibilité d'obtenir des couches très fines $< 1 \mu\text{m}$, méthode très économique, traitement thermique => fissure, densité insuffisante.
Pyrosol	$5-60\mu\text{m.h}^{-1}$	Méthode peu chère, vitesse de dépôt élevée, traitement thermique pour obtenir un produit cristallisé
Ablation laser	$0,25 \mu\text{m.h}^{-1}$	Equipement très coûteux, très faible vitesse de dépôt, possibilité de déposer une grande variété de composés même complexes en préservant la stœchiométrie
Pulvérisation cathodique RF	$1\mu\text{m.h}^{-1}$	Vitesse de dépôt relativement faible, structure complexe des dépôts, production de couches minces et denses, surfaces limitées
Pulvérisation cathodique en condition réactive	$5 \mu\text{m.h}^{-1}$	Vitesse de dépôt assez élevée, mêmes caractéristiques que la pulvérisation cathodique

Coulage en bande		Développée pour déposer sur de grande surface, traitement thermique => fissures, couches peu denses dues aux composés organiques
Dépôt électrophorétique	60 mm.h ⁻¹	Dépôt à grande vitesse, très bien adaptée pour la production de masse, faible densité, mauvais recouvrement des pores du substrat

Tableau 3 : Comparaison des techniques utilisées pour élaborer des couches d'YSZ

I.8 Protection des pièces de turbines d'avion :

Les turbines à gaz dans l'aéronautique sont des engins onéreux qui fonctionnent à hautes températures. Cette condition de fonctionnement limite leur pouvoir et leur durée de vie. Plusieurs recherches sont effectuées dans ce domaine afin de diminuer ces dégâts.

Les céramiques ont des propriétés thermiques, mécaniques, chimiques et électriques uniques, mais leur coût de fabrication élevé, leur fragilité, leurs limitations en taille et forme en tant que composés monolithiques limitent beaucoup les applications potentielles. Pour éviter ces inconvénients, la solution consiste à utiliser des céramiques en tant que revêtement sur des substrats métalliques. Les barrières thermiques constituent la seule façon à moyen terme, d'accroître significativement les performances et la durée de vie des turbines aéronautiques ou terrestres ^[90, 91].

I.8.1 Principe et généralité sur les barrières thermiques :

La notion de barrière thermique est donc devenu un objectif majeur dans la conception des aubes de turbines, et se traduit généralement par un système composé de deux couches : une sous-couche dite « d'accrochage » déposée directement sur la pièce constitutive de la turbine et une couche de céramique (TBC) destinée à diminuer la température du superalliage (figure 12).

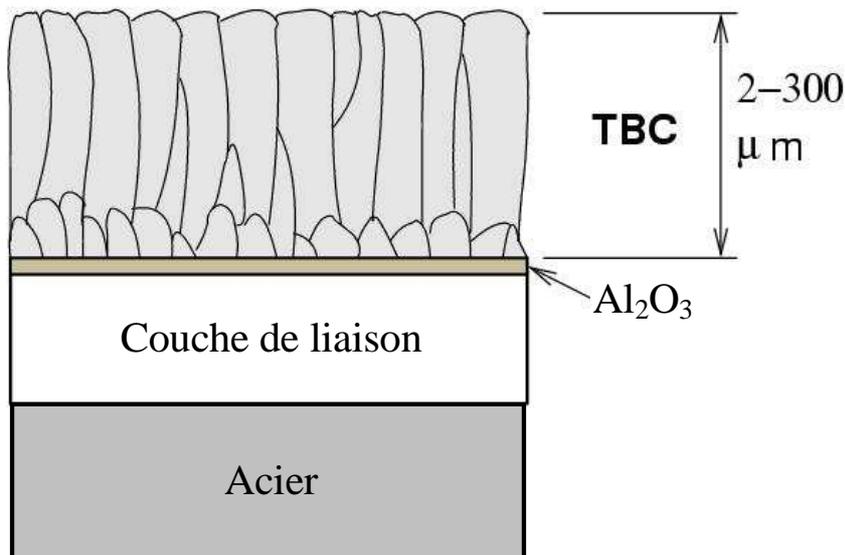


Figure 12 : Schéma représentant les couches de système barrière thermique (TBC)

La couche de liaison métallique (couche d'accroche) est un élément important des systèmes de constructions de TBC. Il améliore l'adhérence de la couche « barrière thermique » en céramique (la couche de finition) sur la pièce de la turbine et fournit aussi une protection contre la corrosion et l'oxydation au substrat métallique^[92]. Cependant, l'oxydation de la couche de liaison à haute température entraîne la formation d'une couche d'oxyde au niveau de l'interface couche d'accrochage/barrière thermique (thermally growth oxide TGO). Bien souvent, le TGO est constitué d'Al₂O₃. Cet oxyde agit comme une barrière de diffusion et empêche la formation d'autres oxydes préjudiciables. Ainsi, il contribue à protéger le substrat de la poursuite de l'oxydation et à améliorer la durée de vie du système. Cependant, le temps d'utilisation des barrières thermiques est lié à la dégradation de cette couche d'oxyde à haute température. Toute perte d'adhérence entraîne l'écaillage et la ruine du système.

Les barrières thermiques doivent remplir essentiellement les conditions suivantes^[93] :

- Avoir une bonne adhérence sur le substrat au dessous ;
- Présenter une bonne porosité afin d'assurer l'isolement thermique ;
- Afficher une structure colonnaire pour s'adapter aux changements physiques du substrat (extension, rétrécissement) ;
- Avoir une bonne stabilité chimique à haute température.

I.8.2 Les matériaux actuels utilisés pour la protection des éléments de turbine :

En général, la couche d'accroche utilisée est de formule MCrAlY où M = Ni ou Co ou une combinaison des deux ensembles [92, 93, 94]. Cette couche est ensuite, couverte par la barrière thermique. Les barrières thermiques les plus connues sont des composants de la Zircone Stabilisée Partiellement à l'Yttrium (YPSZ)^[91, 92, 93]. D'autres matériaux sont utilisés ou sont envisagés comme barrière thermique $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ)^[95], $\text{La}_2(\text{Zr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})_2\text{O}_7$ (LZ7C3)^[95], (M)MgAl₁₁O₁₉ où (M) = La, Gd, Sm et Gd_{0,7}Yb_{0,3}^[96] et enfin le Ba₃MgTa₂O₉ (BMT)^[97].

I.8.2.1 Les oxydes classiques (YSZ) :

YSZ est un matériau largement utilisé dans le domaine d'isolement thermique. YSZ peut être utilisée seul [98] ou accompagnée par d'autres composants pour améliorer ses propriétés. On peut par exemple la mélanger avec un composant tel que CeO₂ pour former C-YSZ (ZrO₂ – 7%wt Y₂O₃ – 18%wt CeO₂)^[99] ou bien la mettre dans un système bicouche céramique tel que La₂Ce₂O₇/YSZ (LC/YSZ)^[100].

I.8.2.2 Les matériaux envisagés (BMT) :

Le composé Ba₃MgTa₂O₉ (ou BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃ – Barium Magnesium Tantalate – BMT) est un Perovskite utilisé dans différents domaines comme la microélectronique (diélectrique, micro-ondes)^[101,102]. On espère l'employer comme céramique isolante dans l'aéronautique car il peut supporter de haute température (jusqu'à 1600 °C)^[103].

Le BMT fait partie de la famille des Perovskites $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ dans lequel A est un cation présentant un large rayon (Ba²⁺, Sr²⁺ ...), B' un cation divalent avec un rayon plus petit (Mg²⁺, Zn²⁺ ...) et B'' un cation pentavalent là encore avec un rayon plus petit^[104]. Puisqu'il présente deux types de cation B différents, le BMT peut présenter deux types de structure : une désordonnée et une ordonnée. L'état désordonné a une structure cubique du même type que le composé BaTiO₃. En revanche, l'état ordonné est de type Perovskite hexagonal (figure 13). L'effet du dopage du BMT sur ce type de structure fait actuellement l'objet de nombreuses études, notamment par le biais de la simulation numérique.

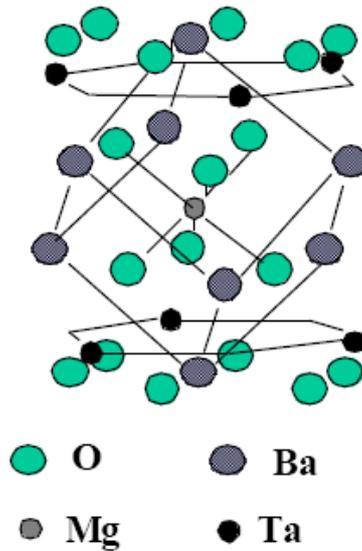


Figure 13 : Structure Perovskite du BMT^[102].

I.9 Dépôt de couches minces appliquées aux barrières thermiques :

Les procédés utilisés pour réaliser des couches d'YSZ pour application piles à combustible SOFC ont été présentés précédemment. Nous nous limiterons donc à décrire la technique la plus employée pour déposer les couches d'YSZ pour application barrière thermique. Nous présenterons également les techniques qui permettent d'obtenir le BMT massif. Ce matériau de type perovskite est un produit coûteux à synthétiser. C'est un composé très réfractaire qui requiert pour sa synthèse de très hautes températures (1550°C-1650°C) et des temps de recuit très long. Le BMT ne présente pas toujours les propriétés et les caractéristiques recherchées. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature des travaux décrivant des techniques céramiques qui permettent d'obtenir le BMT sous forme de couche mince d'une épaisseur supérieure à 1 μm

I.9.1 YSZ par procédé EB-PVD :

Le dépôt physique en phase vapeur par faisceau électronique est la technique la plus utilisée pour déposer des barrières thermiques sur des pièces critiques comme des aubes de turbine dans les étages les plus chauds^[105]. Le principe de cette technique (figure 14) consiste à exposer une poudre d'YSZ à un faisceau électronique afin de l'évaporer de façon continue. Ensuite, la vapeur est transférée et déposée sur le substrat à une température de 750 °C sous une pression de 3.10^{-3} Pa^[106].

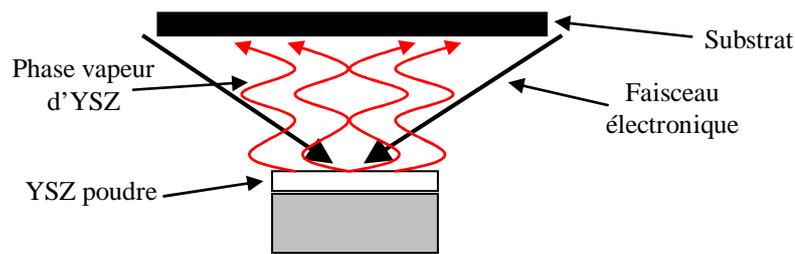


Figure 14 : Schéma de principe du dépôt d'YSZ par EB-PVD pour application barrière thermique

I.9.2 BMT par voie liquide (Procédé Sol gel) :

Ravichandra et al ^[107] ont développé une méthode de synthèse sol gel de poudre de BMT à partir de Ba (métal), $Mg(OC_2H_5)_2$ et $Ta(OC_2H_5)_5$. Un résumé du protocole de synthèse est présenté sur la figure 15 :

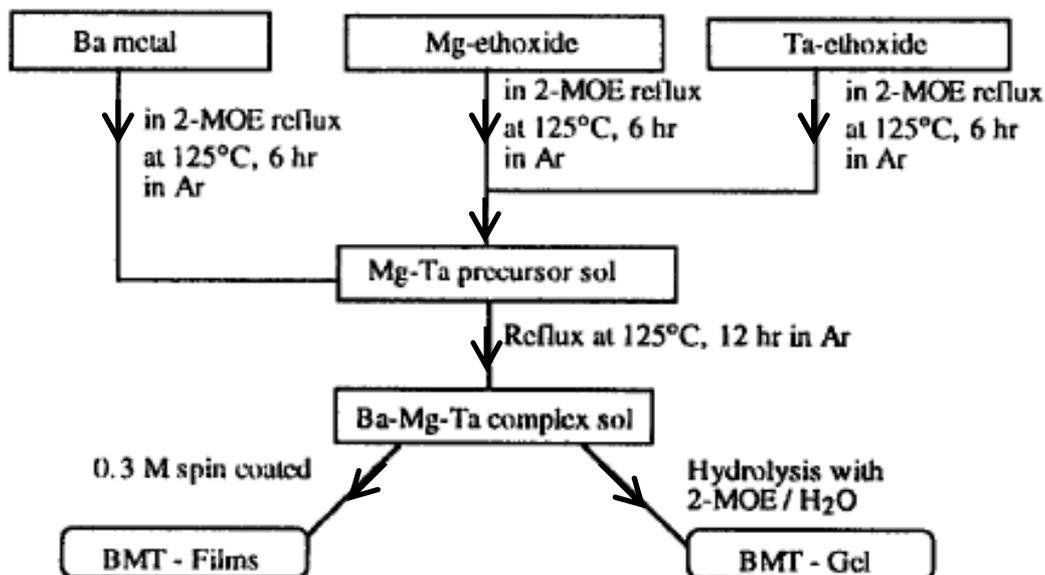


Figure 15 : Protocole expérimental permettant la synthèse du BMT par voie sol gel^[108]

La méthode présentée ici peut également permettre la formation d'une couche de BMT, mais d'épaisseur très réduite (de l'ordre de 300 nm). Les analyses RX montre que le BMT obtenu a une structure Perovksite désordonnée formés dès 600°C.

Wang et al ^[108] ont réalisé des poudres de BMT à partir d'une méthode en phase liquide. La figure 16 présente un schéma qui décrit la préparation des précurseurs utilisés pour cette

synthèse. Après cette étape, les précurseurs sont calcinés à haute température afin d'obtenir des poudres de BMT.

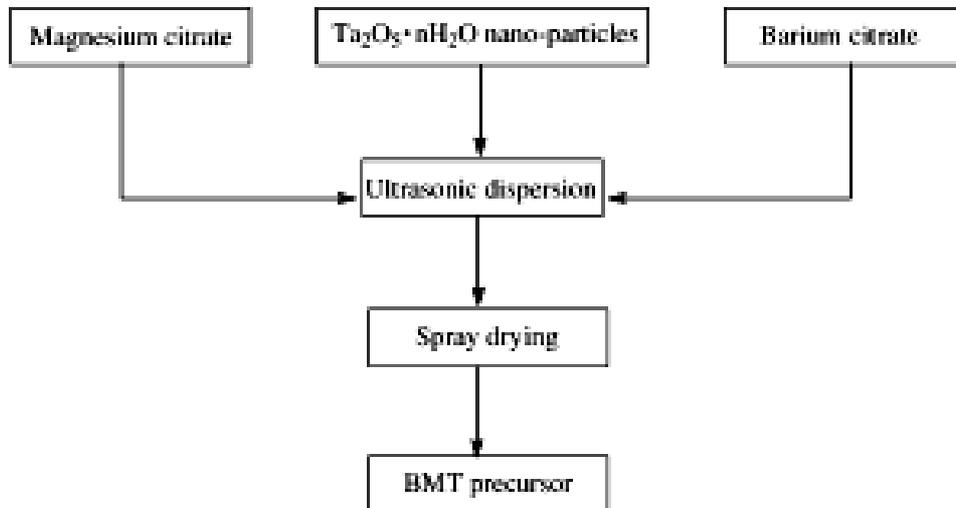


Figure 16 : Protocole expérimental permettant les précurseurs de la synthèse développé par Wang et al^[109]

L'analyse RX des poudres démontre que la phase BMT commence à se former lorsque les précurseurs sont calcinés à 600°C. La photographie de ces poudres obtenues par MET prouve que les particules ont une taille nanométrique (figure 17).

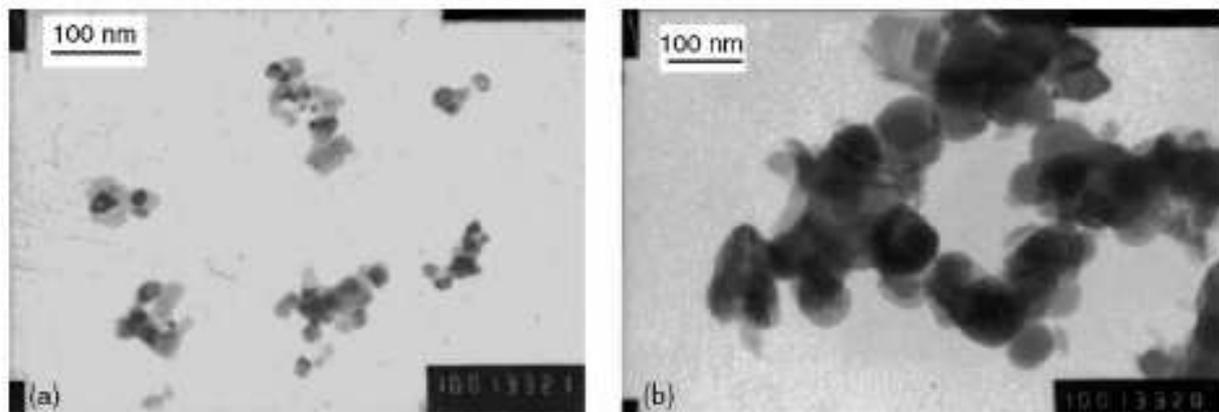


Figure 17 : Photographie MET de poudres de BMT obtenues par calcination à 800°C (a) et 1000°C (b) pendant 2 heures^[109]

La figure 18 montre une photographie MEB d'une céramique compacte formée à partir des poudres de BMT réalisées à 800°C. Afin de former cette céramique, les poudres ont été recuites à 1400°C pendant 4 heures. Ce processus entraîne la formation de grains (taille comprise entre 2 et 5 µm) parfaitement en contact les uns avec les autres.

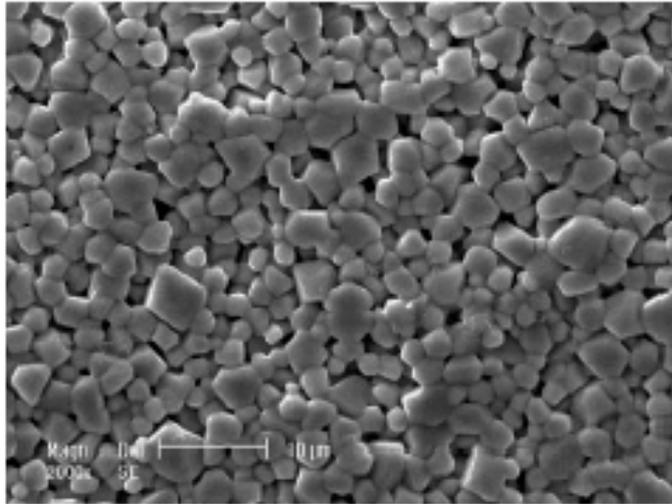


Figure 18 : Photographie MEB d'une céramique obtenue à partir de poudres de BMT synthétisées à 800°C pendant 2 heures

I.9.3 La voie solide :

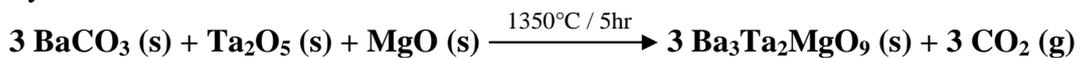
I.9.3.1 BMT à partir de carbonates de métaux^[109] :

Cette technique consiste à mélanger des carbonates de métaux de grande pureté (99,99%) à la composition recherchée. Ce mélange est ensuite calciné à 950-1200 °C pendant 20 h sous l'air. Cette poudre obtenue sera broyée pendant 24h, pressée et frittée à 1250-1700 °C sous un mélange de gaz (7 % H₂ + 93 % Ar).

I.9.3.2 BMT à partir d'un mélange de carbonates et d'oxydes^[110] :

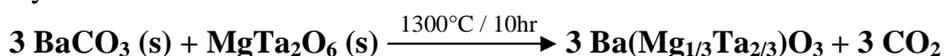
La méthode la plus utilisée pour élaborer le BMT sous forme de poudre consiste à faire réagir les oxydes de métaux entre eux^[102]. Les précurseurs BaCO₃, Ta₂O₅ et MgO sous forme de poudre sont mélangés en quantité stoechiométrique, homogénéisés puis chauffés à haute température. T. V. Kolodiaznyi et al^[111] ont préparé du BMT à partir de ce type de synthèse mais selon deux méthodes différentes :

Synthèse n°1:



Cette synthèse est la plus employée pour les applications de la microélectronique car elle permet la production de céramique présentant d'excellentes propriétés diélectriques.

Synthèse n°2 :



Les auteurs ont fait varier le temps et la température de la synthèse afin d'étudier l'effet de ces deux paramètres. La figure 19 présente les spectres RX des poudres de BMT réalisées à partir des deux méthodes. Les spectres ont été obtenus selon différentes conditions de recuit. En analysant tous les spectres, il apparaît que la formation de la phase BMT diffère selon les deux méthodes. Dans la synthèse n°1, la phase BMT est complètement formée à 1400°C au bout de 10 heures. En revanche, la synthèse n°2 conduit à la formation du BMT après 2 heures de traitement thermique à 1000°C.

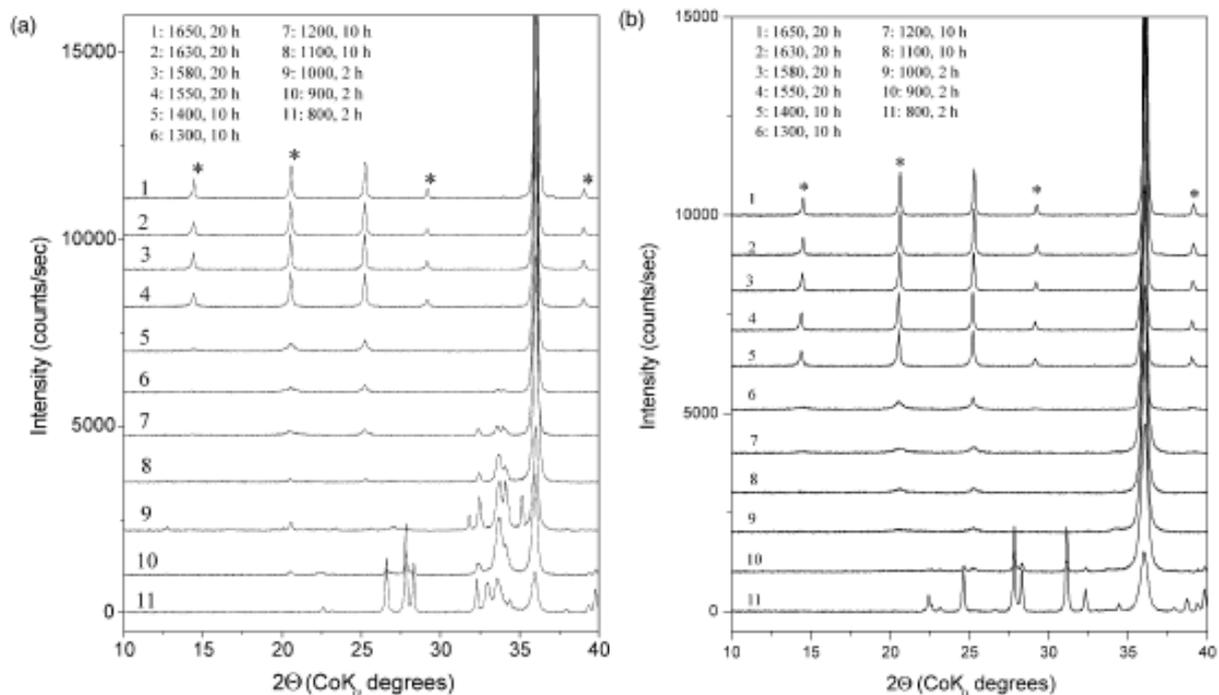


Figure 19 : Spectre RX des poudres de BMT obtenues par la synthèse n°1 (a) et la synthèse n°2 (b) à différentes températures et pour différents temps de synthèse ^[102]

La figure 20 montre des photographies MEB du BMT obtenu par les deux méthodes après une agglomération des poudres à 1650°C et une gravure thermique à 1450°C pendant 2 heures. Les échantillons de BMT réalisés selon les deux méthodes n'ont pas tout à fait la même structure. De plus, les deux types de BMT ne présentent pas des propriétés électriques similaires, comme nous pouvons le voir sur la figure 20.

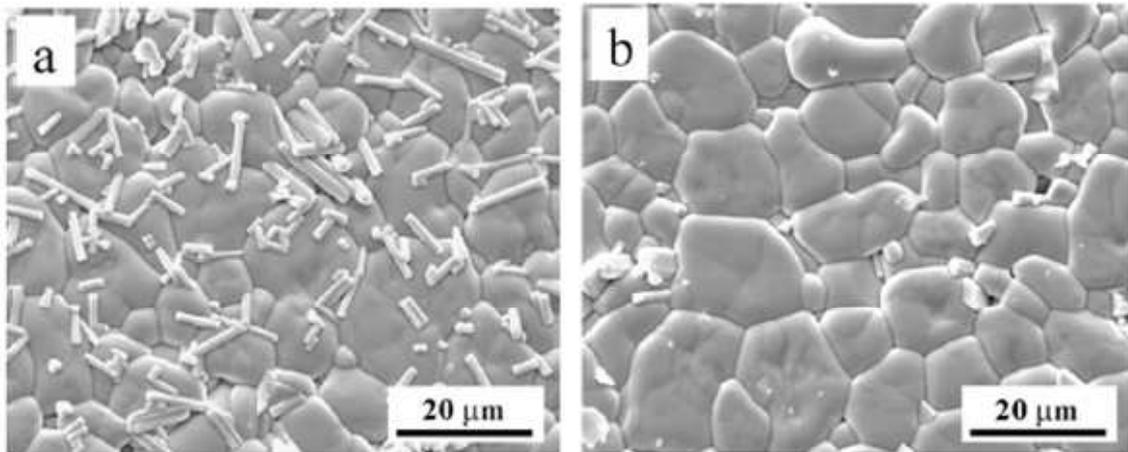


Figure 20 : Photographie MEB du BMT obtenu par la synthèse n°1 (a) et la synthèse n°2 (b) après une agglomération à 1650°C pendant 20 h ^[102]

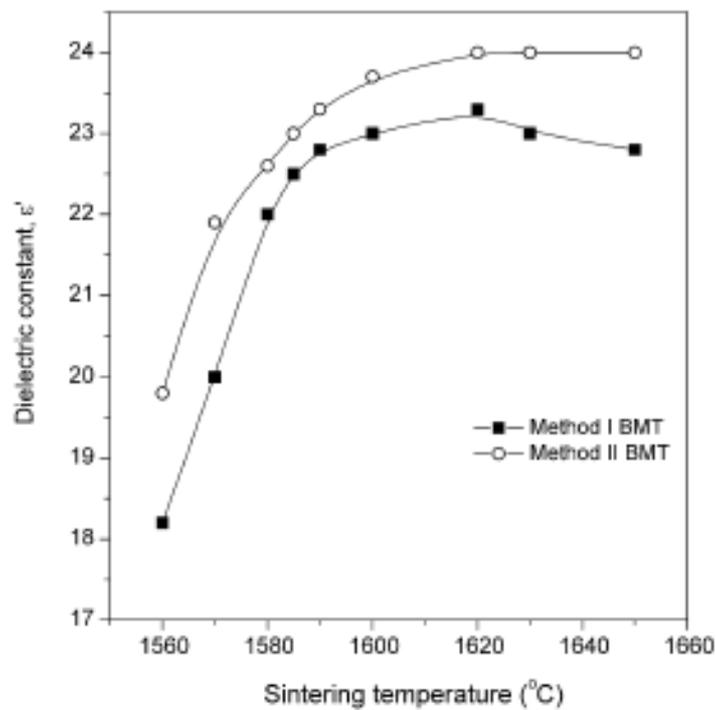


Figure 21 : Evolution de la constante diélectrique du BMT mesurée à 10 GHz en fonction de la température d'agglomération ^[102]

Ainsi, la voie solide permet l'obtention de poudres de BMT. L'agglomération de ces dernières en vue d'obtenir des pièces céramique compactes nécessite de hautes températures (souvent supérieures à 1600°C) et une longue durée (32 heures voire plus).

Afin de réduire les paramètres température et temps, les méthodes chimiques d'élaboration du BMT commencent à démontrer leurs possibilités et sont de plus en plus

attractives. Elles permettent un meilleur contrôle de la taille et de la morphologie des particules, ce qui facilite l'agglomération des particules entre elles. Il n'est cependant pas encore possible d'obtenir à l'heure actuelle des couches minces de BMT à partir de ces techniques.

I.10 Conclusion du chapitre 1 :

Cette partie bibliographique était consacrée à l'étude des oxydes complexes destinés aux applications piles à combustible SOFC et barrières thermiques.

Dans le cas des SOFCs, la tendance actuelle s'oriente vers des procédés qui fonctionnent à plus basse température (500-800 °C). Deux solutions ont été proposées pour atteindre cet objectif. La première consiste à déposer des couches minces d'électrolyte (< 20 µm) afin de diminuer la résistance. L'autre vise à développer de nouveaux matériaux d'électrolyte ayant une conductivité ionique élevée et une stabilité chimique comparables à celles d'YSZ à 1000 °C. Les matériaux type Ni et Ni-NiO conviennent pour former l'anode des piles à combustible de type SOFC. On peut les associer à YSZ pour augmenter leur compatibilité avec l'électrolyte. Par voie classique, les composites de type Ni/YSZ sont obtenus à une température supérieure à 1000°C.

Pour les applications barrières thermiques, YSZ est le matériau le plus utilisé dans ce domaine. A ce jour, nous n'avons trouvé aucune étude bibliographique abordant les propriétés d'isolation thermique du BMT ou des méthodes de synthèse permettant la réalisation de couches minces de ce composé dont l'épaisseur serait supérieure à 300 nm. Toutes les techniques décrites précédemment pour la synthèse du BMT permettent la production de poudre. Ces poudres sont ensuite pressées et subissent des traitements thermiques afin d'obtenir des pièces céramiques compactes. La majorité des publications traitant des méthodes de synthèse du BMT ne font allusion qu'à ses propriétés électriques.

Nous souhaitons employer le procédé plasma basse pression à tuyère supersonique afin de réaliser la synthèse et le dépôt d'oxydes en vue de disposer d'un procédé intégré permettant la réalisation de l'ensemble des couches d'une pile SOFC. Nous comptons utiliser le même dispositif pour réaliser des barrières thermiques de composition YSZ et BMT.

Les enjeux de ce travail sont complexes car les couches pour application SOFC ou barrière thermique ne présentent pas les mêmes structures ni les mêmes attentes. L'objectif est de démontrer la flexibilité de notre dispositif expérimental et l'intérêt de son utilisation en vue de produire des oxydes extrêmement complexes sous forme couches minces.

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkomen, L. Niinistö, *Applied Surface Science* 253 (2007), 3962–3968
- [2] L. Mingyi, Y. Bo, X. Jingming, C. Jing, *Journal of Power Sources* 177 (2008), 493–499
- [3] N. Ichinose, T. Shimada, *J. of the European Society* 26 (2006), 1755-1759
- [4] L. Bellaiche, D. Vanderbilt, *Physical Review Letters*, vol. 81, N° 6, (1998), 1318-1321
- [5] www.opec.org
- [6] www.econologie.com
- [7] Jean-Marc Jancovici, Quelle surface faut-il couvrir d'éoliennes pour fournir à la France le courant dont elle a besoin ? Juin 2000, rev. décembre 2001 (www.manicore.com)
- [8] Systèmes Solaires n° 166, Baromètre du Photovoltaïque, Avril 2005
- [9] W. Grove, *Philosophy Magazine* ser3, 14, (1839), 127–130
- [10] F. T. Bacon, *Electrochimica. Acta*, 14, (1969), 569–585
- [11] K. Prater, *Journal of Power Sources*. 29, (1990), 239–250
- [12] M. Beccali, S. Brunone, M. Cellura, V. Franzitta. *Renewable Energy* 33 (2008), 366–382
- [13] S. H. Jensen, P. H. Larsen, M. Mogensen, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007), 3253 – 3257
- [14] P. Gouérec, L. Poletto, J. Denizot, E. Sanchez-Cortezon, J. H. Miners, *Journal of Power Sources*, 129 (2004), 193–204
- [15] H.-S. Chu, F. Tsau, Y.-Y. Yan, K.-L. Hsueh, F.-L. Chen, *Journal of Power Sources*, 173 (2008), 499–514
- [16] B. Höhle, S. V. Andrian, Th. Grube, R. Menzer, *Journal of Power Sources*, 86 (2000), 243–249
- [17] D. R. McIlveen-Wright, J. T. McMullan, D. J. Giney, *Journal of Power Sources*, 118 (2003), 393–404
- [18] <http://www.cea.fr>
- [19] F. Alcaide, P. –L. Cabot, E. Brillas, *Journal of Power Sources*, 153 (2006), 47–60
- [20] W. H. Lai, C. A. Hsiao, C. H. Lee, Y. P. Chyou, W. C. Tsai, *Journal of Power Sources* 171 (2007), 130–139
- [21] *Fuel Cell Handbook*, (fifth Edition) October 2000
- [22] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, *Journal of Power Sources* 177 (2008), 369–375

-
- [23] F. Rousseau « Etude des mécanismes de formation des couches d'oxyde Perovskite par procédé plasma basse pression à tuyère supersonique pour l'élaboration de la cathode des piles à combustible SOFC. Modélisation et caractérisation expérimentale » Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie CURIE, Paris 6, Spécialité Génie des Procédés (2005)
- [24] E. Ivers-Tiffée, et al. , in : W. Vielstich (Ed.), FC Handbook, vol. 587, Wiley, New York, (2003)
- [25] S. K. Lau, S. C. Singhal, Potential electrode / electrolyte interactions in solid oxide fuel cells, in : Corrosion 85, (1985), 345
- [26] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, T. Kojima, in : S. C. Singhal (Ed), Proceedings of the first International on solid oxide fuel cells, PV 89-11, The Electrochemical Society, Pennington, (1989), 242
- [27] S. C. Singhal, Advances in solid oxide fuel cell technology, Solid State Ionics 135 (2000), 305-313
- [28] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Journal of Power Sources, 127(2004),273
- [29] P.Stevens,F. Novel-Cattin, A.Hammou, C. Lamy, M.Cassir technique de l'ingénieur (2000), 305-313
- [30] C. Déportes, M.Duclot Électrochimie des solides (1994), 384
- [31] T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Yano, K. Eguchi, K. Murata, Catalysis Today, 84 (2003), 217
- [32] K. Sato, Y. Ohmine, K. Ogasa, S. Tsuji, Proc. SOFC-VIII, Electrochem. Soc. Pennington, NJ, 2003-7, (2003), 695
- [33] J. A. Kilner, B.C.H. Steele, in : O. T. Sorensen (Ed). Non-stoichiometric Oxides, Academic Press, New York, (1981), 233-239
- [34] R. M. Dell, A. Hooper, in : P. Hagenmuller, W. van Gool (Eds), Solid Electrolytes, Academic Press, New York, (1978), 291-298
- [35] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. J. Gauckler, Solid State Ionics, 131 (2000), 79-96
- [36] A. Grosjean, O. Sanséau, V. Radmilovic, A. Thorel, Solid State Ionics 177 (2006), 1977-1980
- [37] R. N. Basu, F. Tietz, E. Wessel, D. Stöver, Journal of Materials Processing Technology 147 (2004), 85-89
- [38] M. C. Brant, L. Dessemond , Solid State Ionics 138 (2000), 1-17
- [39] L. S. Wang, S. A. Barnett, J. Electrochem. Soc, 139 (1992), 153-157

-
- [40] R. Kant, K. Sing, O. P. Pandey, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008), 455–462
- [41] J. Chmielowiec, G. Pasciak, P. Bujlo, *Journal of Alloys and Compounds* 451 (2008), 676–678
- [42] H. Ishikawa, M. Enoki, T. Ishihara, T. Akiyama, *Journal of Alloys and Compounds* 430 (2007), 246–251
- [43] A. Brisse, A-L. Sauvet, C. Barthet, S. Georges, J. Fouletier, *Solid State Ionics* 178 (2007), 1337-1343
- [44] D. MC Connel, *Apatites*, Springer, New York, 1973
- [45] J. E. H. Sansom, P. R. Slater, *Solid State Ionics*, 167 (2004), 23–27
- [46] D. Marrero-Lopez, J. Pena-Martinez, J. C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, M. C. Marin-Sedeno, P. Nunez, *Solid State Sciences* 178 (2007), 1366–1378.
- [47] J. Fleig, H. L. Tuller, J. Maier, *Solid State Ionics*, 174 (2004), 261-270
- [48] N. Q. Minh, T. Takahasi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, éd. Elsevier Science B. V. Amsterdam, (1995), 366-371
- [49] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 95-110
- [50] S. G. Hong, A.V. Virkar, *J. Am. Soc.* 78 (1995), 433-439
- [51] A. Benyagoub, F. Couvreur, S. Bouffard, F. Levesque, C. Dufour, E. Paumier, *Nucl. Instrum. Methods, B* 175 (2001), 417-423
- [52] N. Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic fuel Cells*, Eds. Elsevier, 1995
- [53] S. P. S. Badwal, *J. Mater. Sci*, 22 (1987), 4125
- [54] Y. Archi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai, *Solid State Ionics* 121 (1999), 133-139
- [55] J. W. Fergus, *Journal of Power Sources*, 162 (2006), 30–40
- [56] T. Ishii, *Solid State Ionics*, 78 (1995), 333–338
- [57] K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 132 (2000), 235–239
- [58] L. Dessemond, J. Guindet, A. Hammou and M. Kleitz, in: F. Grosz, P. Zegers, S.C. Singhal, O. Yamamoto (Ed.), *Proceedings of the Second International Symposium on SOFC's*, Brussels, Belgium, (1991), 409-413
- [59] M. Yazima, M. Kakihana, M. Yashimura, *Kinzoku* 66 (1996), 203

-
- [60] P. S. Manning, J. D. Sirman, R. A. De Souza, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* 100 (1997), 1–10
- [61] Y. Z. Zheng, M. L. Zhang, *Materials Letters* 61 (2007), 3967–3969
- [62] Q. Li, L-S. Wang, B-Y. Hu, C. Yang, L. Zhou, L. Zhang, *Materials Letters* 61 (2007), 1615–1618
- [63] Q. Y. Li, R. N. Wang, Z. R. Nie, Z. H. Wang, Q. Wei, *Journal of Colloid and Interface Science* 320 (2008), 254–258
- [64] B. Sasi, K. G. Gopchandran, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1505–1509
- [65] *Nouveau Traité de Chimie Minérale Volume XVII* (1963)
- [66] D. Marrero-Lopez, J. C. Ruiz-Morales, J. Pena-Martinez, J. Canales-Vazquez, P. Nunez, *Journal of Solid State Chemistry*, Article in presse accepted 4 January 2008.
- [67] Hideo.Koide, Yoshiyuki.Someya, Toshihiko.Yoshida, *Solid State Ionics* 132 (2000) 253-260
- [68] Takehisa.Fukui, Satoshi.Ohara, Makio.Naito, *Powder Technology* 132 (2003), 52-56
- [69] Axel C.Muller, Dirk Herbstritt, André Weber and Ellen Ivers-Tiffée. Properties of Ni/8YSZ Cermets for SOFC Anodes : First Steps in development of a multilayer anode. *European SOFC Forum Proceedings Volume2. July2000.*
- [70] Daniel.Fouquet, Axel.C.Muller, André Weber, Ellen Ivers-Tiffée. Kinetics of Oxidation and Reduction of Ni/YSZ Cermets. *European SOFC Forum Proceedings Volume1.July 2002.*
- [71] T.Suntola and J. Anston. Patent US 4058430 (1977)
- [72] T.Suntola. J. Anston. A. Pakkala and S.Lindfors. *SID 80 Digest* (1980), 108
- [73] C. Bernay, A. Ringuedé, P. Colombar, D. Lincot, M. Cassir, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003), 1761–1770
- [74] T. Iori, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Z.I. Takehara, in : M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.), *Proc. 4th Int. Symp. Solid Oxide fuel Cells*, Vol. 95-1, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1995), 603-608
- [75] C. Déportes, M. Duclot *Électrochimie des solides* (1994), 340-341
- [76] C. Suci, A. C. Hoffmann, P. Kosinski, *journal of materials processing technology* (2007), article in press
- [77] D. Perednis, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 166 (2004), 229–239
- [78] I. Taniguchi, R.C. Landschoot, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 156 (2003), 1–13
- [79] B.Zhu. *J of Power sources* 114 (2003), 1-9
- [80] J.P Peyré et C Tournier, revêtements PVD, CVD, bains de sels, CETIM, Seulis, (1977)

-
- [81] E. GOURBA, thèse de doctorat de l'université Paris 6, janvier 2004
- [82] D. Stöver, D. Hathiramani, R. Vaben, R. J. Damani, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006), 2002–2005
- [83] B. Zhu, B. E. Mellander, in: S. C. Singhal, et al. (Eds), *Solid Oxide FCs.VI*, Electrochemical Society, Pennington, VY, (1999), 244-251
- [84] B. Zhu. *Journal of Power sources* 114 (2003), 1-9
- [85] R. Peng, C. Xia, X. Liu, D. Peng, G. Meng, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002), 561-565
- [86] T. Ishisara, K. Sato, Y. Takita -Electrophoretic deposition of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ electrolyte films in solid oxide fuel cells- *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [4] (1996), 913-919
- [87] R.N. Basu, C.A. Randall, M.J. Mayo -Fabrication of dense zirconia electrolyte films for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition - *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [1] (2001), 33-40
- [88] J. Will, M.K.M.Hruschka, L. Gubler, L.J. Gauckler Electrophoretic deposition of zirconia on porous anodic substrates - *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [2] (2001), 328-332.
- [89] F. Chen, M. Liu Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ (LSM) and LSM-YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process -*J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001), 127-134
- [90] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.-M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, M. Caliez, *Aerospace Science and Technology* 7 (2003), 73–80
- [91] G. Bertrand, P. Bertrant, P. Roy, C. Rio, R. Mévrel, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008), 1994–2001
- [92] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, D. R. Nagy, P. C. Patnaik, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008), 2677–2683
- [93] M. Bartsch, B. Baufeld, S. Dalkılıç, L. Chernova, M. Heinzelmann, *International Journal of Fatigue* 30 (2008), 211–218
- [94] A. Scrivani, G. Rizzi, C. C. Brendt, *Materials Science and Engineering A* 476 (2008), 1–7
- [95] X. Cao, J. Li, X. Zhong, J. Zhang, Y. Zhang, R. Vassen, D. Stoever, *Materials Letters* (2008), article in press
- [96] N. P. Bansal, D. Zhu, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008), 2698–2703

-
- [97] F. Rousseau, S. Awamat, D. Morvan, J. Amouroux, R. Mévrel, *Surface & Coatings Technology* 202 (2007), 714–718
- [98] R. S. Lima, B. R. Marple, *Materials Science and Engineering* (2008), article in press
- [99] Z. Han, B. Xu, H. Wang, S. Zhou *Surface & Coatings Technology* 201 (2007), 5253–5256
- [100] W. Ma, S. Gong, H. Li, H. Xu, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008), 2704–2708
- [101] N. Ichinose, T. Shimada, *J. of the European Society* 26 (2006), 1755-1759
- [102] L. Bellaiche, D. Vanderbilt, *Physical Review Letters*, 81 (1998), 1318-1321
- [103] M.Y. Chen, P. J. Chang, C.T. Chia, Y. C. Lee, I. N. Lin, L.-J. Lin, J. F. Lee, H. Y. Lee, T. Shimada, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), 2995–2999
- [104] H. M. Shirey, “Low temperature synthesis of the microwave dielectric material, BMT”, thesis of University of Pittsburgh, 2002.
- [105] G. Bertrand, R. Mévrel, *Thin Solid Films* 292 (1997), 241-246
- [106] H. Guo, H. Xu, X. Bi, S. Gong, *Materials Science and Engineering A325* (2002), 389–393
- [107] D. Ravichandran, R. Meyer, R. Roy, R. Guo, A. S. Bhalla, L. E. Cross, *Material Research Bulletin*, 31 (1996), 817-825
- [108] W. Wang, S. Wu, P. Sun, Y. Zhang, *Materials Science and Engineering B*, 116 (2005), 91-94
- [109] T. Kolodiazny, G. Annino, A. Younker, P. Malysez, P. Mascher, H. Haneda, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006), 1921–1924
- [110] T. Shimada, K. Touji, H.-L. Liu, Y.-T. Zeng, C.-T. Chia, T. Kolodiazny, *Journal of the European Society*, 27 (2007), 2797-2802
- [111] T. V. Kolodiazny, A. Petric, G. P. Johari, A. G. Belous, *Journal of the European Society* 22 (2002), 2013-2021

Chapitre II : dispositif expérimental de dépôt par plasma et techniques de diagnostics en ligne

II.1 Introduction :

La technique de dépôt retenue au laboratoire consiste à réaliser des couches minces d'oxydes dans un réacteur plasma inductif à basse pression à partir des précurseurs dissous en solution. L'un des avantages d'un plasma inductif concerne la pureté des produits puisque la décharge est générée sans électrodes (pas de pollution due à leur corrosion). Cependant, les paramètres d'un réacteur plasma (la puissance, la pression, le type de décharge, la composition...) doivent être contrôlés pour fixer les caractéristiques physiques et chimiques de la décharge afin d'obtenir le produit recherché ^[1].

L'étude lancée a pour but d'étudier la formation des couches minces d'oxydes céramiques de haute pureté à propriétés contrôlées de types électrochimiques pour les piles à combustible, ou réfractaires pour les barrières thermiques. L'élaboration de ces couches nous conduit à identifier les caractéristiques spécifiques de leur synthèse. Il s'agit en particulier d'étudier et d'optimiser, par des techniques de diagnostic en ligne, les paramètres opératoires (puissance, composition du gaz plasmagène, hydrodynamique, concentration en espèces réactives,...) afin d'obtenir les matériaux répondant au mieux aux critères imposés pour leur application (Piles à combustible, barrières thermiques).

Ce chapitre décrit donc, dans un premier temps, le dispositif expérimental employé pour réaliser les dépôts et dans un deuxième temps les différentes méthodes de diagnostic utilisées afin d'élucider les effets du plasma sur l'élaboration des couches d'oxydes.

II.2 Présentation du procédé plasma à tuyère convergente :

Le procédé adopté au laboratoire consiste à déposer des couches minces dans un réacteur plasma basse pression pour des applications piles à combustible type SOFC et barrières thermiques. Le schéma du procédé est décrit sur la figure 1. Un aérosol composé de gouttelettes de solution comportant les précurseurs est introduit dans le réacteur plasma. Les gouttelettes vont subir l'action des espèces réactives du plasma, ce qui va entraîner la formation d'un dépôt sur un substrat placé en point d'arrêt dans le réacteur. Les processus hydrodynamique et chimique qui permettent d'obtenir une couche solide à partir des gouttelettes sont décrits plus en détail dans la suite de cette thèse.

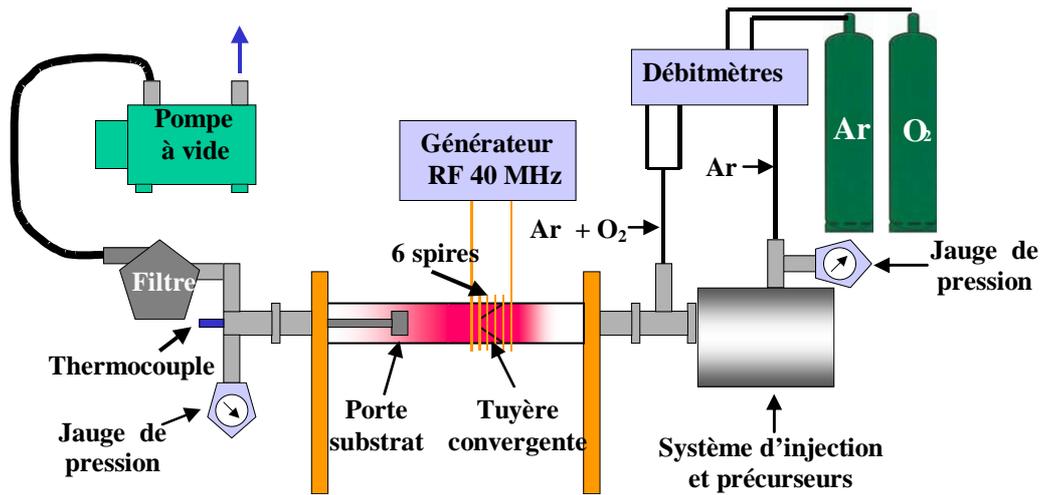


Figure 1 : Schéma du procédé plasma basse pression utilisé pour le dépôt de couches minces d'oxyde destinés à hautes températures

Le procédé se compose d'un réacteur tubulaire en quartz équipé d'une tuyère convergente et d'un environnement dont chaque élément sera détaillé dans les paragraphes suivants.

II.2.1 Caractéristiques du réacteur à tuyère convergente :

Le réacteur plasma est constitué d'un tube en quartz ou en pyrex (diamètre extérieur : 50 mm, diamètre intérieur : 46 mm et longueur : 560 mm) équipé d'une tuyère convergente en position médiane (diamètre au niveau du col : 3, 5 ou 7 mm). Ces caractéristiques géométriques sont résumées sur la figure 2.

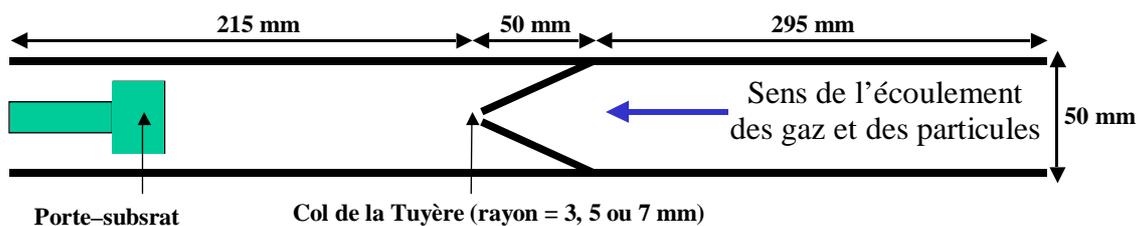


Figure 2 : Schéma du réacteur à tuyère convergente

Plusieurs recherches ont été consacrées à l'étude des réacteurs à tuyère convergente [2,3,4,5]. La tuyère a pour effet de concentrer les espèces réactives du plasma (argon, oxygène excités...) dans le but d'augmenter le taux de conversion des réactifs introduits en produits recherchés [5]. Cet effet se traduit par une augmentation importante de la luminosité du plasma (figure 3).

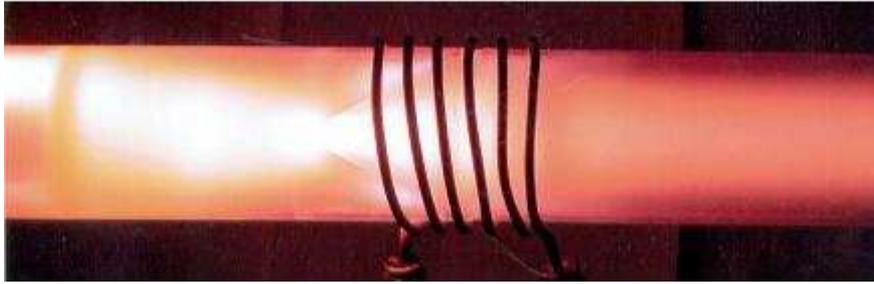


Figure 3 : Photographie du plasma montrant l'augmentation de l'intensité de la luminosité au niveau du col de la tuyère

II.2.2 Les autres éléments du procédé :

Le procédé est équipé d'une pompe à vide de type ALCATEL 2033 C qui permet de maintenir la pression dans le réacteur en fonctionnement aux alentours d'une centaine de Pascals. Cette pression est contrôlée par une jauge MKSA. Un filtre à poussière et un filtre à acides sont placés en amont de la pompe afin de la préserver de toute particule.

Six spires inductives en cuivre placées au niveau de la tuyère convergente sont parcourues par un courant radiofréquence (fréquence = 40MHz) provenant d'un générateur de marque TOCCO-STEL. Ce dernier permet de délivrer une puissance comprise entre 50 et 600 W. Le générateur utilisé est constitué de deux compartiments distincts :

- Le compartiment haute tension qui permet de transformer le courant alternatif triphasé du secteur en un courant continu haute tension. Ses caractéristiques, noté I_{plaque} et U_{plaque} , sont connues grâce aux affichages présents sur le générateur.
- Le compartiment haute fréquence, équipé d'une triode est constitué d'un circuit oscillant de selfs et capacités, permet de produire un courant alternatif haute fréquence (MHz) délivré aux bornes du solénoïde.

L'ajout de cinq condensateurs 80 pF et d'un sixième de 63 pF au niveau des spires a permis d'améliorer le fonctionnement électrique du générateur en assurant un meilleur couplage plasma. Cette étude a été réalisée au cours des travaux de thèses de F. Rousseau ^[6] et S. Darwiche ^[7] (figure 4).

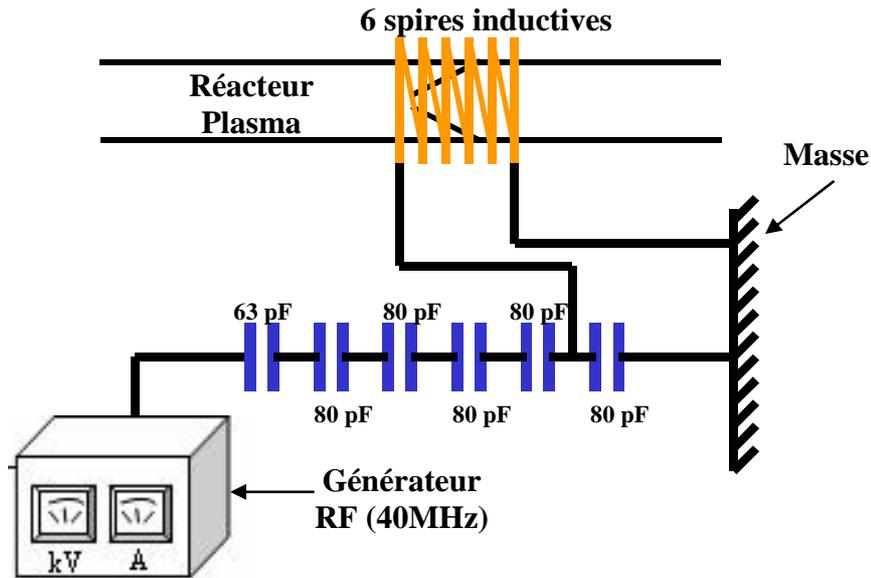


Figure 4 : Schéma électrique de notre installation expérimentale

La présence des condensateurs conduit à une diminution du courant quelle que soit la tension appliquée entre 1 et 3 kV. Dans notre cas, la tension applicable à notre procédé est comprise entre 2 et 3,6 KV. L'intensité est quant à elle comprise entre 0,4 et 1 A.

Le porte-substrat est équipé d'une résistance chauffante et d'un thermocouple utilisé pour contrôler l'évolution de la température au cours de la croissance du dépôt. Il est aussi adapté pour recevoir des substrats de diamètre 20 et 25 mm de tout type de matériaux (quartz, nickel, alumine, ...). Un distributeur de gaz PERITECH équipé de débitmètres massiques permet le contrôle des débits des gaz plasmagènes (Ar et O₂) et vecteur Ar. Nous avons procédé à un étalonnage des débitmètres équipant ce distributeur afin d'évaluer avec une bonne précision l'exactitude des débits indiqués.

II.2.3 Description des systèmes d'injection couplés au réacteur plasma :

Le réacteur plasma peut être équipé de deux systèmes d'injection différents. Le choix du système d'injection employé dépend de la nature des précurseurs et du type de couche à synthétiser.

II.2.3.1 Système d'injection par nébuleur :

Ce système d'injection a été développé pendant le travail de thèse de F. Miralai ^[8] et utilisé lors de la thèse de F. Rousseau ^[6]. La figure 5 présente un schéma de ce dispositif.

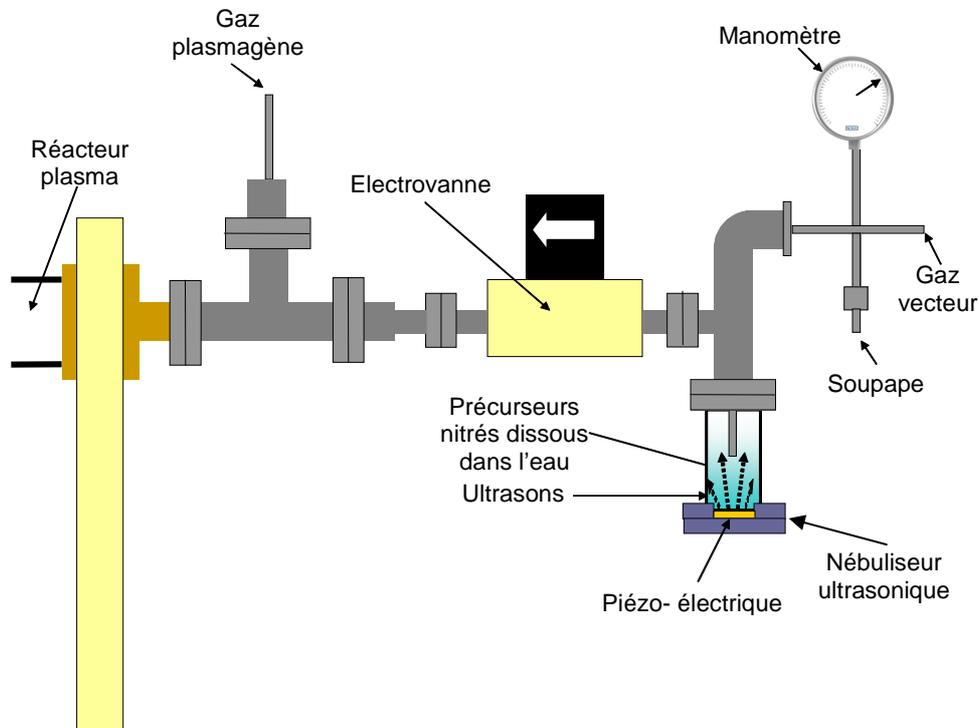


Figure 5 : Dispositif d'injection pulsé des précurseurs par nébuleur ultrasonique couplé à une électrovanne.

La solution contenant les précurseurs est mise en contact avec un nébuleur ultrasonique. Cet appareil permet la création d'un aérosol composé de micro gouttelettes de solution. L'absence de ségrégation des constituants au cours de la formation de l'aérosol a été vérifiée ^[9]. L'électrovanne induit une différence de pression importante entre son amont (80000 Pa) et son aval (500 Pa). Lorsque l'électrovanne s'ouvre, la forte différence de pression permet d'introduire l'aérosol dans le réacteur plasma. Avec ce système, les temps d'ouverture et de fermeture de l'électrovanne peuvent être contrôlés. Les caractéristiques de fonctionnement de ce système sont rappelées ci dessous :

- Temps d'ouverture compris entre 0,1 et 1 seconde,
- Fréquence d'ouverture : toutes les 2 à 10 secondes,
- Evolution de pression amont pendant l'ouverture est de 80000 à 70000 Pa,
- Evolution de pression aval pendant l'ouverture est de 500 à 1000 Pa.

Ce système comporte néanmoins les inconvénients suivants :

- Le diamètre des particules et la formation de l'aérosol dépendent de la nature de la solution (densité, concentration, tension superficielle...),
- La difficulté d'injecter un mélange de plusieurs solutions liquides lorsqu'un précipité se forme.

II.2.3.2 Système d'injection par aiguille ^[10,11] :

Le deuxième système d'introduction des précurseurs développé en cours de cette thèse est représenté sur la figure 6 :

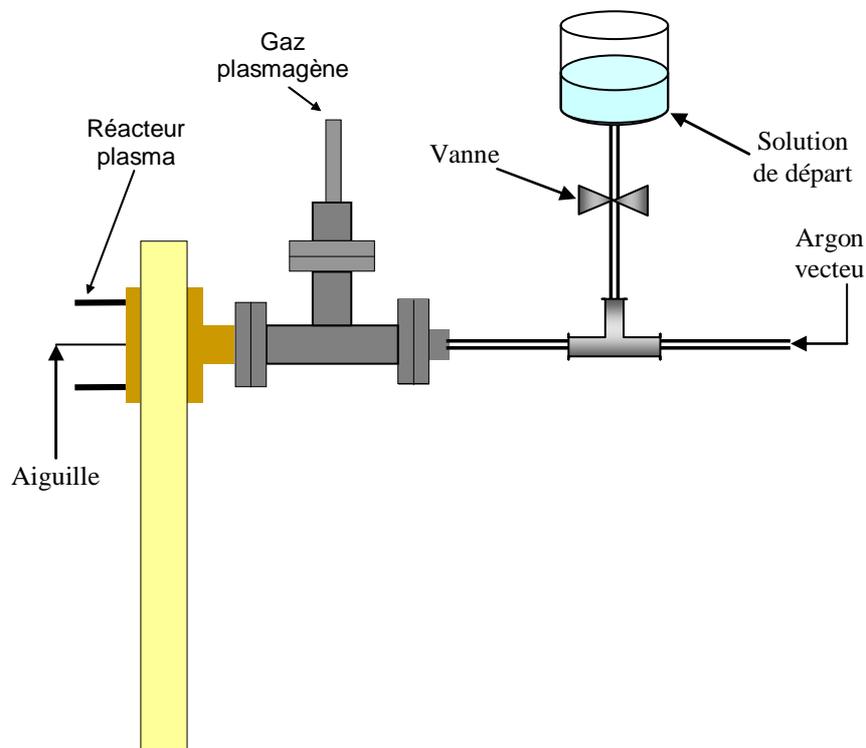


Figure 6 : Dispositif d'injection pulsé des précurseurs de la synthèse par une aiguille

Ce système comporte une ou plusieurs aiguilles alimentées par deux circuits. Le premier circuit, à la verticale, véhicule la solution comportant les précurseurs dont le débit est contrôlable par une vanne. Le second circuit transporte le gaz vecteur qui permet à son tour d'entraîner les précurseurs dans le réacteur. Ceci permet en particulier d'éviter la formation de glace au niveau de l'aiguille d'injection (favorisée par la faible pression dans le réacteur). La différence de pression entre l'extérieur (10^5 Pa) et l'intérieur du réacteur (quelques centaines de Pa), conduit à la formation de fines gouttelettes qui sont aspirées dans le réacteur.

C'est le débit du gaz vecteur (Argon) qui impose le débit du liquide contenant des précurseurs et le pourcentage liquide/gaz porteur. Ce système d'injection pourrait être automatisé de manière à avoir des conditions d'injection parfaitement contrôlées (temps d'aspiration et temps de purge).

II.3 Caractéristiques des différents précurseurs utilisés pour les dépôts :

Les dépôts d'oxydes réalisés au cours de ce travail devaient répondre à différentes spécificités. En ce qui concerne la morphologie, on peut ainsi citer l'obligation d'obtenir un dépôt dense d'YSZ pour l'électrolyte solide des piles à combustible. En revanche, l'anode de la pile à combustible de NiO, la zircone stabilisée (YSZ) et le BMT pour les barrières thermiques doivent quant à eux présenter un caractère poreux. Le choix de la nature et de la concentration des précurseurs dans la solution mère s'est donc fait en tenant compte non seulement de la composition des oxydes, mais également des spécificités évoquées ci-dessus.

II.3.1 Les précurseurs utilisés pour la synthèse d'YSZ et de NiO :

Dans le cas d'YSZ, nous avons testé plusieurs types de précurseurs. Les précurseurs employés se trouvent sous la forme de nitrates ou de chlorures en solution à 10000 ppm. Ces solutions très pures sont habituellement employées pour la calibration des appareils ICP et se trouvent dans le commerce sous l'appellation « ICP-DCP standard solution ». Les précurseurs qui ont été introduits dans le réacteur par le système d'injection utilisant le nébuliseur sont les suivants :

- Nitrate d'Yttrium $Y(NO_3)_3$,
- Chlorure de Zirconium $ZrCl_4$,
- Nitrate de Zirconyle $ZrO(NO_3)_2$.

Nous avons utilisé une solution aqueuse comportant des nitrates d'Yttrium $Y(NO_3)_3$ et des chlorures de Zirconium $ZrCl_4$ pour réaliser les couches d'YSZ. Une couche se formait sur le substrat mais il est vite apparu que ce type de mélange entraînait une corrosion importante des éléments métalliques du dispositif expérimental. Pour cette raison, des précurseurs types nitrates d'Yttrium $Y(NO_3)_3$ et nitrates de Zirconyle $ZrO(NO_3)_2$ en solution ont été testés afin de limiter les problèmes de corrosion observés.

La figure 7 présente les spectres d'infrarouge de deux dépôts d'YSZ réalisés à partir des précurseurs suivants :

- Dépôt d'YSZ (a) réalisé à partir des nitrates d'Yttrium $Y(NO_3)_3$ et des chlorures de Zirconium $ZrCl_4$
- Dépôt d'YSZ (b) élaboré à partir des nitrates d'Yttrium $Y(NO_3)_3$ et nitrates de Zirconyle $ZrO(NO_3)_2$.

Le spectre du dépôt (a) démontre la présence de chlorures (1650 cm^{-1}), de nitrates ($1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) et d'YSZ (500 cm^{-1}). Le spectre (b) quant à lui contient également les bandes de nitrates qui n'ont pas réagi dans le plasma et celles d'YSZ. A la vue de ces premiers résultats, et afin de préserver le procédé de la corrosion par le mélange nitrate / chlorure, les précurseurs type nitrates d'Yttrium $Y(NO_3)_3$ et nitrates de Zirconyle $ZrO(NO_3)_2$ ont été retenus pour l'élaboration des couches d'YSZ sous plasma supersonique.

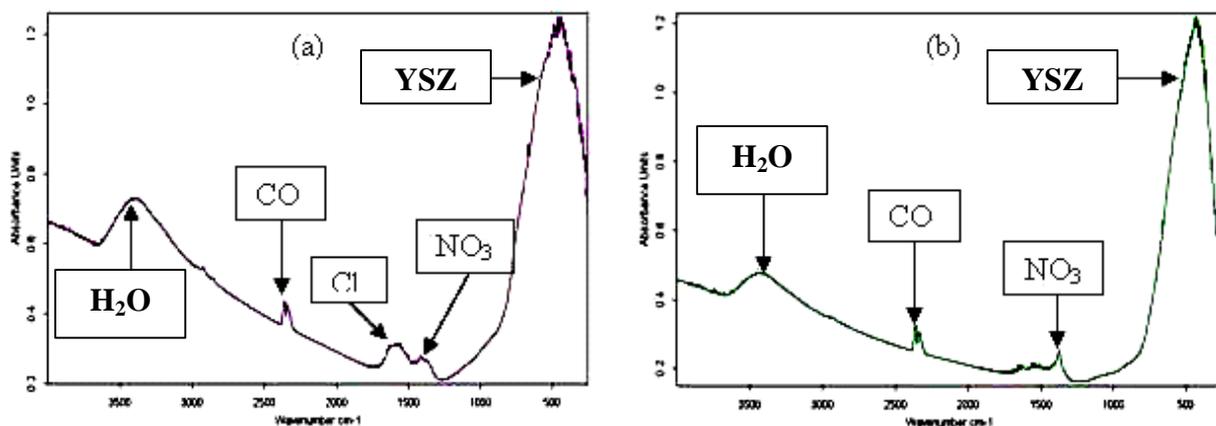


Figure 7 : Spectres IR de deux dépôt de YSZ : (a) obtenu à partir de nitrate d'yttrium et chlorure de zirconium ; (b) obtenu à partir des précurseurs nitrées

Les solutions commercialisées de $Y(NO_3)_3$ et $ZrO(NO_3)_2$ contiennent des concentrations bien précises en Y et Zr (mesurées par ICP). Dans notre cas, les concentrations en Y et Zr dans le dépôt YSZ ont été mesurées par EDS. Les résultats présentés dans le tableau 1 ont montré que les concentrations en Y et Zr dans la solution de départ et dans le dépôt sont très proches. Le système d'injection et les précurseurs choisis permettent donc d'obtenir des dépôts d'YSZ avec la composition souhaitée.

Concentration des ions dans la solution de départ (% wt)	Concentration des atomes dans le dépôt (% wt)
Zr = 87,5 % wt	Zr = 88,3 % wt
Y = 12,5 % wt	Y = 11,7 % wt

Tableau 1 : concentration des ions dans le nébuliseur et dans le dépôt (mesurée par le EDS)

Dans le cas de NiO, nous avons utilisé une solution préparée à partir d'une poudre d'hexahydrate de nitrate de Nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureté de 98,5%) diluée dans de l'eau bidistillée afin d'atteindre la concentration voulue (nous avons utilisé une solution de concentration 90 g/l de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

II.3.2 Les réactifs retenus pour le dépôt de $\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$:

Les précurseurs retenus pour la réalisation de dépôts de Perovskite $\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ (BMT) sur des pastilles d'alumine ont été fournis par l'ONERA et sont rassemblés dans le tableau 2 :

Elément	Composition de la solution	Source
Ba	10 g/l Ba, 2 à 5% HNO_3	Standard solution ICP/DCP Alfa Aesar
Mg	10 g/l Mg, 2 à 5% HNO_3	Standard solution ICP/DCP Alfa Aesar
Ta	10g/l Ta, 40 g/l acide oxalique, 0,4 % H_2SO_4	ONERA

Tableau 2 : Précurseurs retenus pour la réalisation des couches de BMT

A partir de ces précurseurs de Ba, Mg et Ta nous avons obtenu le BMT présentant la structure cristalline, la composition, la porosité et l'épaisseur requise. Les résultats des analyses menées sur le BMT sont décrits plus en détail dans le chapitre V.

II.4 Principe de la phase de dépôt et description des paramètres de contrôle :

II.4.1 Les étapes et les conditions de la formation du dépôt :

Après avoir posé une pastille de quartz, d'alumine ou de nickel (diamètre 19-25 mm) sur le porte-substrat, la pompe à vide est mise en fonctionnement afin d'abaisser et de maintenir la pression à une valeur 50 Pa. Les gaz plasmagènes sont ensuite introduits et la pression s'établit à 80 Pa. Selon le système d'injection retenu, la pression du réacteur variera

au cours du temps en oscillant entre 80 et 330 Pa. La tension du générateur RF est augmentée jusqu'à ce que la décharge plasma s'allume.

Quel que soit le système d'injection employé, la pression à l'intérieur du réacteur augmente lorsque les précurseurs sont introduits (1000 Pa max). Tout au long de la phase de dépôt, les précurseurs vont réagir avec les espèces réactives du plasma (Ar^* , O, OH° etc...) dans le réacteur. Les propriétés oxydantes du milieu plasma et l'hydrodynamique complexe engendrée par la tuyère convergente vont ainsi participer à la formation d'une couche mince sur le substrat.

II.4.2 Choix du système d'injection :

Les caractéristiques des deux systèmes d'injection évoqués précédemment sont rappelées dans le tableau 3 :

Système d'injection	Injection par nébulisation	Injection par aiguille
Rendement matière	0,7%	20%
Pression dans le réacteur en fonctionnement	50-1000 Pa	250-1000 Pa
Vitesse d'injection	7,7 ml/h	60 ml/h
Avantages et inconvénients	Dépend de la nature de la solution de départ (densité, tension superficielle, ...) ; difficulté d'injecter deux ou plusieurs solutions séparément	Indépendant de la nature de la solution de départ. Possibilité d'injecter deux ou plusieurs solutions séparément (simultanément ou alternativement)

Tableau 3 : Comparaison entre les deux systèmes d'injection

A partir de ces éléments de comparaison, nous avons choisi d'utiliser le système d'injection par aiguille.

II.4.3 Rappel des paramètres de contrôle du procédé (nature des gaz, pression et puissance) :

La transformation des précurseurs en oxyde et la qualité du dépôt d'oxyde dépendent principalement de la quantité des espèces réactives de la décharge. Ce paramètre est directement lié à la puissance transférée au gaz, à la pression dans le réacteur, à la nature du gaz plasmagène et la nature de la solution mère introduite dans le plasma.

Comme nous l'avons déjà vu, notre inducteur est formé de 6 spires enroulées autour du réacteur tubulaire de 50 mm de diamètre externe (46 mm de diamètre interne). Ces inducteurs transfèrent l'énergie du générateur vers les gaz plasmagènes dans le réacteur à travers les parois transparentes au rayonnement électromagnétique. Connaissant la tension et le courant efficace au niveau de l'inducteur, nous pouvons remonter à la densité de puissance appliquée au plasma.

Le choix du mélange plasmagène Ar + O₂ permet de prévoir la nature des espèces O* et Ar* susceptibles d'être présentes mais leur quantité est liée à la puissance et la pression. Lorsque le rapport pression/puissance diminue, les conditions d'excitation des espèces réactives s'améliorent et conduisent à un meilleur taux de transformation en oxydes. Enfin, dans le cas des solutions aqueuses, la formation des radicaux OH° à partir de l'eau présent dans la solution contribue fortement à transformer les précurseurs (nitrés ou chlorurés) en oxydes.

II.5 Les techniques de diagnostic en ligne employées pour l'étude du fonctionnement du réacteur plasma :

La métrologie laser Doppler et la spectroscopie optique d'émission sont les deux techniques de mesure en ligne qui ont été utilisées pour étudier le fonctionnement de notre réacteur plasma. La première technique a permis d'étudier le comportement des gouttelettes de l'aérosol introduites dans le réacteur. La spectroscopie optique a été employée pour l'étude des espèces réactives présentes dans le réacteur et responsables de la transformation des nitrates en oxydes.

II.5.1 L'anémométrie et la granulométrie laser Doppler (LDA-LDG) :

La métrologie laser Doppler permet de mesurer la vitesse, le diamètre et la concentration des particules en vol dans le réacteur plasma durant la phase du dépôt.

II.5.1.1 Description des mesures :

Le dispositif de métrologie Laser Doppler du laboratoire peut être mis en configuration « mesure des vitesses » (Anémométrie Laser Doppler LDA) ou « mesure des diamètres » (Granulométrie Laser Doppler LDG). La concentration des particules injectées peut être obtenue dans les deux configurations (LDA ou LDG).

II.5.2.1.1 La configuration LDA employée pour l'étude de la vitesse des gouttelettes :

L'anémométrie Laser Doppler (LDA) est une technique de mesure en ligne de la vitesse et la concentration de particules entraînées par un fluide ^[12]. Le principe de l'effet Doppler ^[13] est basé sur l'étude d'un récepteur qui reçoit le rayonnement émis par une source. Lorsque le récepteur et la source se déplacent l'un par rapport à l'autre, la longueur d'onde à la réception diffère de la longueur d'onde à l'émission. L'explication de la théorie sur laquelle repose les mesures de la vitesse et du nombre des particules par la LDA est détaillée dans l'Annexe 1.

La figure 8 représente le montage dans la configuration LDA que nous avons employé afin de réaliser nos mesures. Sur le schéma nous voyons que deux rayons laser, sortis de la même source, sont focalisés par une lentille en un point de l'écoulement à étudier. L'appareil LDA de marque DANTEC[®] est composé par l'ensemble des objets suivants ^[14] :

- Un laser argon : puissance 300mW et longueur d'onde $\lambda = 514,5 \text{ nm}$,
- Une cellule de Bragg, excitée à 40 MHz, sert à séparer le rayon de laser en deux rayons de longueur d'onde identique.
- Un dispositif séparateur de faisceau donnant deux faisceaux écartés,
- Une lentille de focalisation permettant aux faisceaux de converger dans le volume d'analyse (volume égale à $0,1 \text{ mm}^3$),
- Un photomultiplicateur (tension 600 - 1200 V),

- Un suiveur de fréquence donnant la vitesse,
- Un ordinateur équipé d'un logiciel chargé de traiter les données recueillies par le suiveur de fréquence.

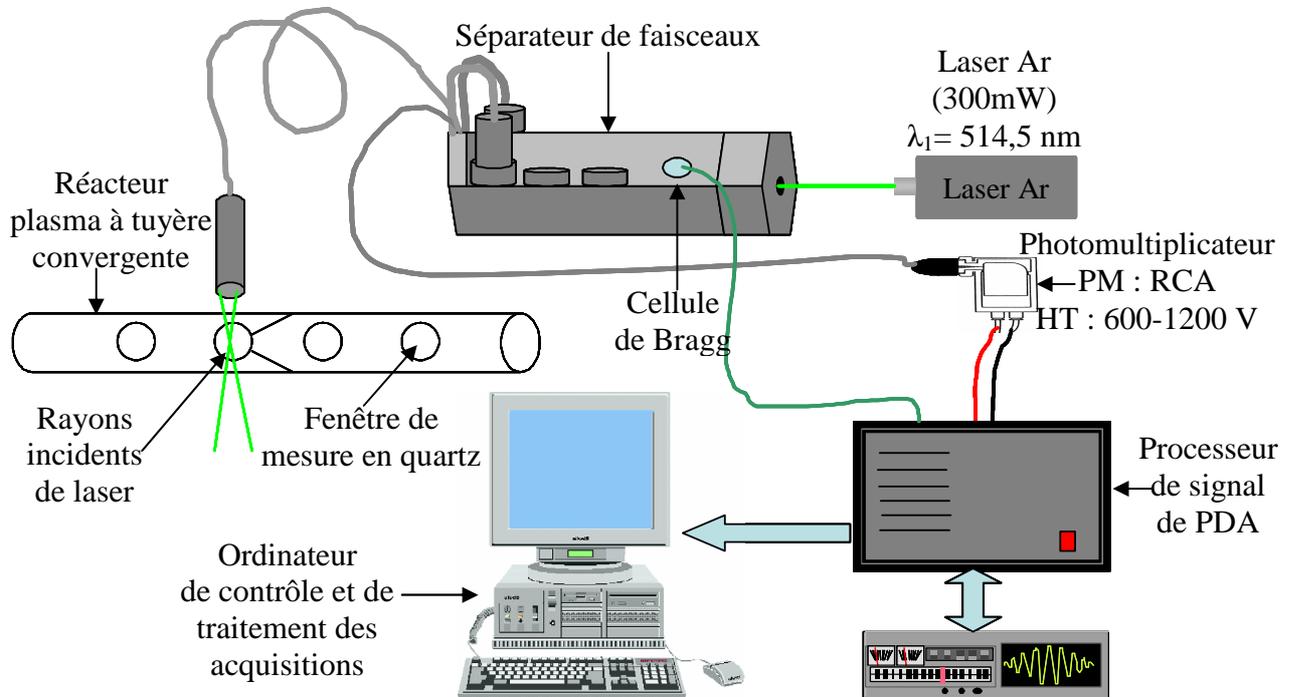


Figure 8 : Schéma représente l'appareil LDA employé pour la mesure

II.5.2.1.2 Adaptation du réacteur plasma à tuyère convergente pour les mesures LDA :

A cause des perturbations optiques liées au rayon de courbure du réacteur, nous avons équipé le réacteur plasma à tuyère convergente de huit accès optiques (figure 9). Ce développement nous a donné la possibilité de procéder aux mesures LDA dans d'excellentes conditions optiques. Le réacteur développé permet d'effectuer des mesures selon l'axe d'écoulement aux quatre points différents :

- A la sortie de l'aiguille d'injection (1),
- En amont de la tuyère (2),
- En aval de la tuyère (3),
- Au voisinage de la cible de réception du dépôt (4).

Des fenêtres en quartz couvrent les accès optiques afin de permettre une transmission du rayon laser sans phénomènes de dépolarisation. De plus, ils permettent de s'affranchir de la paroi curviligne du réacteur.

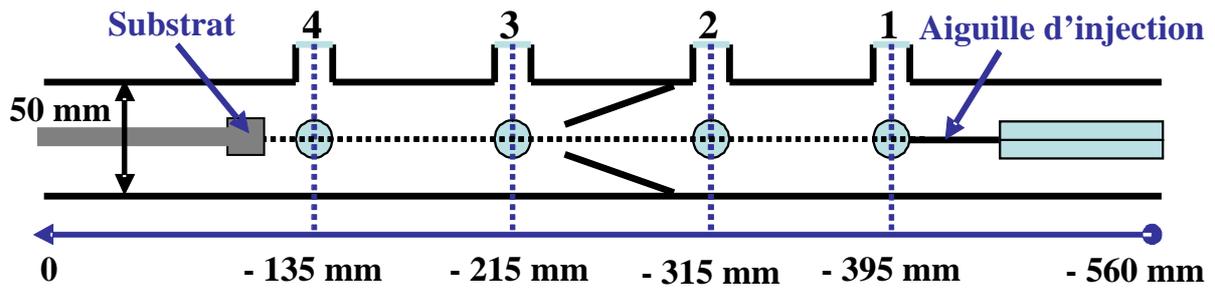


Figure 9 : Schéma du réacteur plasma à tuyère convergente utilisé pour faire les mesures LDA-LDG

II.5.2.1.3 La configuration LDG pour la mesure des diamètres des gouttelettes :

La configuration en Granulométrie Laser Doppler (LDG) permet de suivre la variation du diamètre de particules entraînées dans le réacteur mais également leurs vitesses et leurs concentrations. Cette technique est basée sur la différence de phase entre les deux faisceaux incidents lorsqu'ils sont réfléchis sur les particules. Le montage expérimental est dans ce cas particulièrement lourd et délicat. La LDG nécessite la sonde émettrice de la LDA mais également une sonde détectrice avec trois photomultiplicateurs externes montés sur une lentille focale qui analysent les signaux émis par les particules (figure 10).

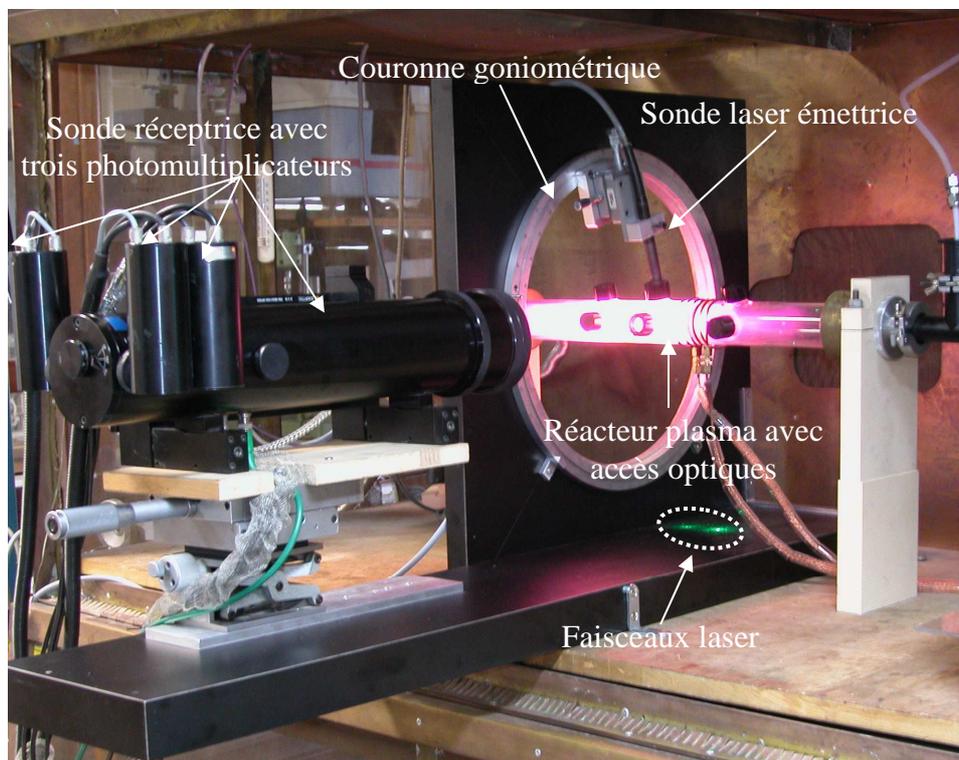


Figure 10 : Photographie de l'installation expérimentale utilisée pour les mesures des diamètres par la granulométrie laser doppler

La sonde détectrice équipée des trois photomultiplicateurs focalisés sur l'intersection des deux lasers de la sonde émettrice va recevoir les perturbations optiques issues du passage des particules dans le volume d'analyse. Ceci va nous permettre d'obtenir les valeurs de diamètres à partir des mesures du déphasage entre les détecteurs. La théorie du fonctionnement de la LDG est décrite plus précisément en annexe 2.

II.5.2.1.4 Adaptation du réacteur plasma à tuyère convergente afin de faire les mesures LDG :

Nous avons utilisé le même type de réacteur employé pour les mesures LDA (figure 9) en rajoutant quatre accès optiques supplémentaires faisant un angle de 75° par rapport à la première ligne d'accès optique (figure 11). Mais, avant de commencer les mesures LDG, il a fallu positionner l'axe du réacteur au centre d'une couronne goniométrique (figure 10). Cet outil géométrique permet d'ajuster avec précision l'angle de collecte ϕ . En effet, le logiciel de traitement de la LDA / LDG réclame la valeur de cet angle afin qu'il puisse calculer en temps réel le diamètre des particules analysées.

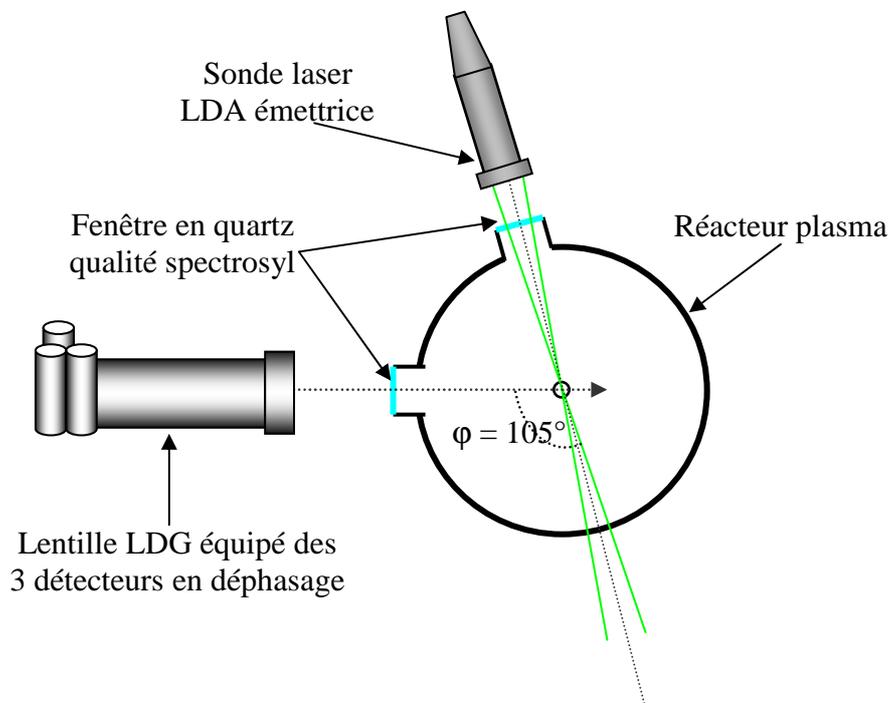


Figure 11 : Section du réacteur plasma développé pour les mesures LDA / LDG

L'analyse par les trois détecteurs en déphasage des signaux optiques réémis par les particules permet de calculer le diamètre des particules (figure 11). Cette lentille doit donc

être réglée afin que sa distance focale (310 mm) soit exactement localisée sur le volume d'analyse défini par le croisement des deux rayons lasers de la sonde émettrice. Ce réglage s'effectue au préalable à partir d'un aérosol d'eau produit par un nébuliseur ultrasonique. Les particules d'eau introduites dans le réacteur permettent de visualiser le volume d'analyse formé par les deux rayons laser et de régler la position de la lentille de détection.

II.5.2 La spectroscopie optique d'émission :

II.5.2.1 Introduction:

La spectroscopie optique d'émission est utilisée comme outil de diagnostic du plasma. Cette technique permet de détecter les espèces réactives du plasma en analysant la lumière émise par la décharge. Une raie d'émission va en effet être caractéristique d'une espèce et de son état énergétique. L'émission du plasma est collectée par une fibre optique en silice de 200 μm de diamètre et de 47° d'angle d'acceptance. Les mesures des longueurs d'ondes nous permettent d'identifier la nature de l'espèce. Les calculs de l'intensité des pics nous donnent une idée à l'évolution de la quantité d'une espèce détectée en fonction des paramètres du procédé.

II.5.2.2 Le schéma du montage et les réglages retenus :

Les mesures ont été réalisées sur le même type de réacteur développé pour la LDA/LDG en quatre points différents : à la sortie de l'injection, en amont de la tuyère, à la sortie de la tuyère et au niveau de substrat. L'émission est collectée par une fibre optique fixée sur un support en téflon et orientée perpendiculairement à l'axe du plasma à travers le hublot qui contient un accès optique en quartz (figure 12). L'ensemble fibre et réacteur est recouvert par un tissu noir afin de réduire toute lumière parasite au minimum.

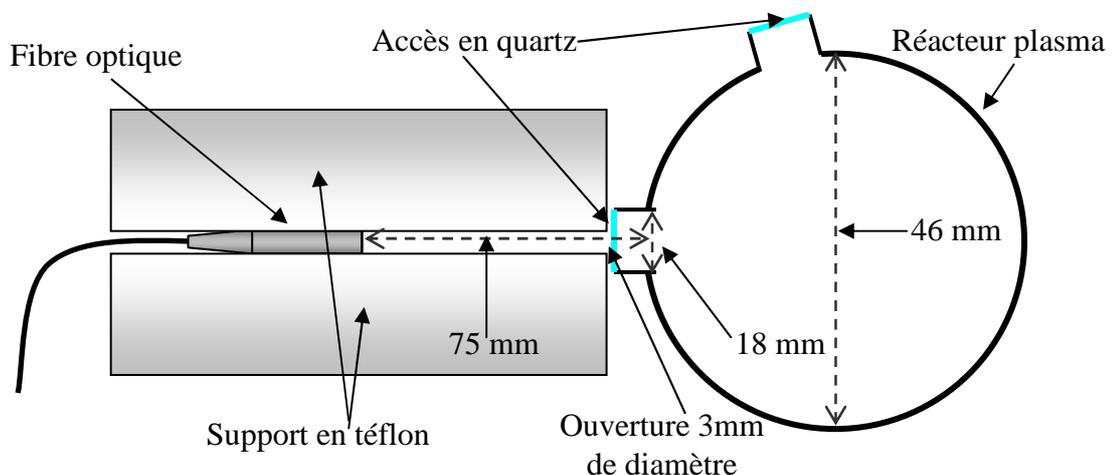


Figure 12 : dispositif expérimental utilisé pour le diagnostic spectroscopique

L'accès optique en quartz de qualité Spectrosyl va permettre de collecter un maximum de lumière émise par le plasma. L'angle solide de collecte Ω de la fibre optique est donné

$$\text{par : } \Omega = \frac{4\pi}{360} \alpha$$

L'angle α a pour valeur $5,2^\circ$. On retrouve cet angle sur le schéma qui décrit l'angle solide et le volume d'analyse (figure 13).

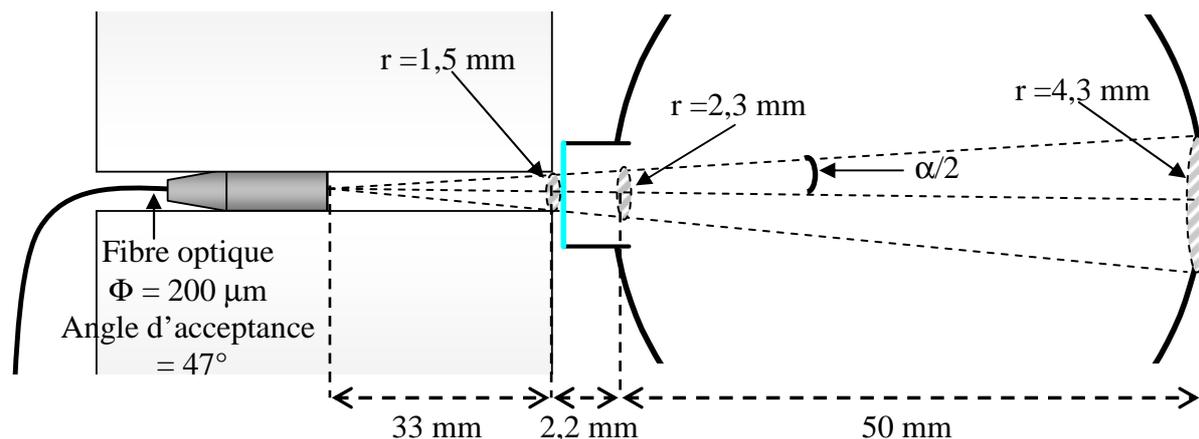


Figure 13 : Evolution de l'angle solide et du volume d'analyse de la fibre optique

Le signal collecté est ensuite transmis à un spectromètre d'émission SpectruMM spectrapro 500i à travers une fente d'entrée fixée à $10 \mu\text{m}$ durant les mesures. Le spectromètre d'émission est équipé de trois réseaux différents:

- 150 traits/mm (extension spectrale : $\Delta\lambda = 300 \text{ nm}$ à 400 nm),
- 1200 traits/mm (extension spectrale : $\Delta\lambda = 35 \text{ nm}$ à 400 nm),
- 3600 traits/mm (extension spectrale : $\Delta\lambda = 2,5 \text{ nm}$ à 400 nm)

Ces réseaux permettent de diffracter la lumière collectée. Notons que le réseau $3600 \text{ traits.mm}^{-1}$ est le plus résolutif, mais limité aux longueurs d'onde inférieures à 500 nm . Nous l'avons choisi pour détecter les radicaux OH° qui apparaissent pour λ comprise entre 306 et 314 nm . En revanche, pour les autres espèces nous avons utilisé le réseau à $1200 \text{ traits.mm}^{-1}$ qui permet de couvrir une large zone de longueurs d'onde.

Le spectromètre est équipé d'un détecteur matriciel à transfert de charges (CCD: Coupled Charge Device) de 1024×128 photodiodes. L'information obtenue est ensuite transférée sous la forme de signal digital vers un ordinateur à l'aide d'un contrôleur SPECTRUMM. L'ensemble de l'appareillage est piloté par le logiciel WinSpec32 (Princeton

Instruments) qui permet la visualisation et le stockage des spectres obtenus sous la forme d'une matrice de 128 lignes \times 1024 colonnes.

L'analyse spectroscopique qualitative et quantitative a été réalisée dans des plasmas de différentes compositions, à différentes puissances et à plusieurs diamètres de col. Afin d'avoir des points de comparaison entre les spectres enregistrés dans les différentes conditions opératoires, nous avons conservé les mêmes réglages pour l'acquisition des spectres de chaque espèce. Ces réglages sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Espèce	Réseaux	Fente	Temps d'acquisition	Accumulation
Ar	1200 traits.min ⁻¹	10 μ m	2 s	1
O	1200 traits.min ⁻¹	10 μ m	2 s	1
H	1200 traits.min ⁻¹	10 μ m	2 s	1
OH	3600 traits.min ⁻¹	10 μ m	2 s	1

Tableau 4 : conditions expérimentales retenues pour l'acquisition des spectres

Afin de suivre l'évolution de l'intensité des différentes espèces en fonction du temps, 10 spectres ont été enregistrés de façon séquentielle avec un intervalle de temps de 0,1 s.

II.6 Conclusion chapitre 2 :

Ce chapitre était consacré, dans un premier lieu, à la description du dispositif expérimental utilisé pour former des oxydes à partir des précurseurs (souvent nitrés). La formation des oxydes s'effectue sous basse pression (quelques centaines de Pa) avec des puissances comprises entre 100 et 260W.

Deux systèmes d'injection, système nébuliseur et système à aiguille, ont été utilisés pour injecter les précurseurs dans la décharge. Le système d'injection par aiguille a été développé au laboratoire durant ce travail. Un rendement plus important (20%) et une flexibilité plus large concernant le choix des précurseurs ont été obtenus en utilisant le système d'injection par aiguille.

Nous avons ensuite décrit les techniques d'analyse en ligne utilisées afin de caractériser l'hydrodynamique et la chimie du réacteur plasma équipé du système d'injection à aiguille :

- L'anémométrie laser Doppler (LDA) pour la vitesse des particules,
- La granulométrie laser Doppler (LDG) pour le diamètre des particules,
- La LDA et la LDG pour la concentration des particules,
- La spectroscopie d'émission optique pour l'identification des espèces réactives et des espèces produites au cours des réactions chimiques qui se déroulent dans le plasma.

Dans ce but il a été nécessaire que le réacteur tubulaire soit équipé de fenêtres en quartz pour avoir de bonnes conditions optiques de détection des signaux lumineux.

Annexe 1 : Principe de la technique Anémométrie Laser Doppler :

L'Anémométrie Laser Doppler (LDA) est un outil largement utilisé pour étudier le dynamique des fluides liquides et gazeux ^[12]. Il s'agit d'une technique bien établie qui donne des informations sur la vitesse des particules en écoulement.

Non intrusive de façon chimique ou thermique pendant la mesure, la sensibilité directionnelle de la méthode est en particulier très appropriée pour des applications à l'inversion des flux (possibilité de mesurer des vitesses positives et négatives sur l'axe de l'écoulement).

Appareillage :

L'appareillage de LDA se compose des éléments suivants :

- Emetteur d'onde continue de laser
- Transmetteur optique y compris un miroir semi-réfléchissant et une lentille concentrant.
- Récepteur optique comprenant une lentille en se concentrant, une ingénierie des filtres et un photodétecteur.
- Un conditionneur de signal et un processeur de signal

Une cellule de Bragg est souvent utilisée comme séparateur de faisceau (figure 1). Il s'agit en général d'un verre en cristal (un cristal piézo vibrants). Les vibrations acoustiques génèrent des ondes optiques agissant comme une grille.



Figure 1 : Présentation de la cellule de Bragg

A partir d'un rayon laser qui entre dans la cellule Bragg, deux rayons identiques en sortent avec la même intensité. Ces deux rayons sont focalisés par une lentille en un point de l'écoulement à étudier (figure 2).

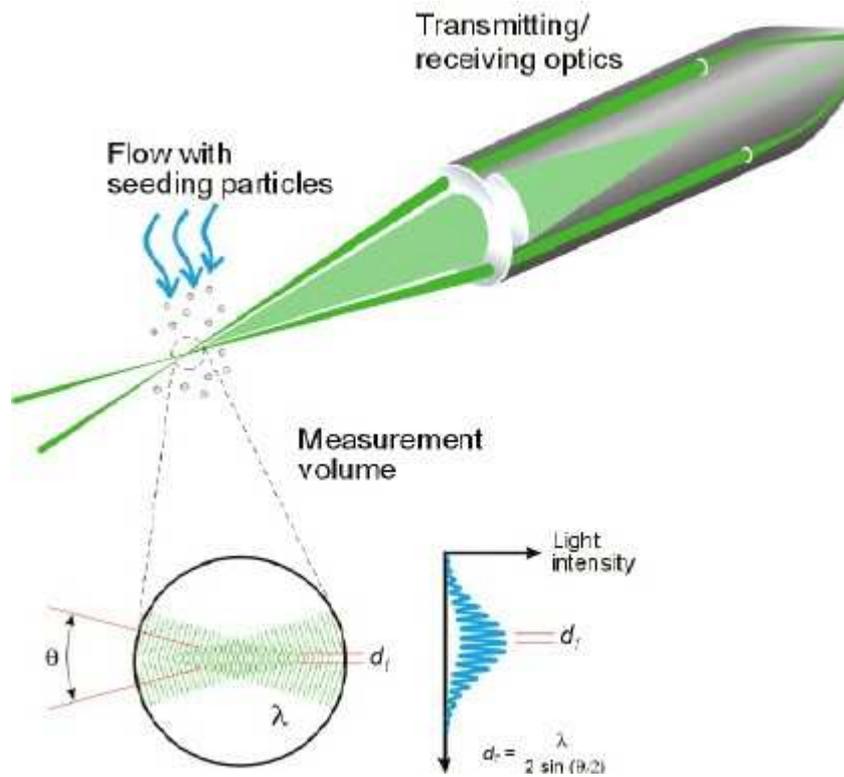


Figure 2 : Principe de l'Anémométrie Laser Doppler (LDA)

Les analyses se déroulent selon les étapes suivantes :

1. Les deux faisceaux lasers incidents convergent en un volume d'analyse de l'ordre de 1 mm³.
2. Les particules qui passent dans ce volume entraînent une perturbation des interférences lumineuses, ce qui provoque des signaux lumineux.
3. Les signaux lumineux sont captés par une fibre optique qui est reliée à un photomultiplicateur. Ce dernier convertit le signal lumineux en signal électrique interprétable par l'outil informatique chargé de traiter les informations.

Si f_0 est la fréquence des deux faisceaux de vecteur unitaires \vec{e}_1 et \vec{e}_2 issus de la même source et λ_0 est leur longueur d'onde, alors l'onde émise par la particule passant par ces derniers et de vecteur \vec{e}_F résulte de l'interférence des deux ondes lumineuses de fréquences :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_1 = f_0 + \frac{\vec{V}}{\lambda_0} (\vec{e}_F - \vec{e}_1) \\ f_2 = f_0 + \frac{\vec{V}}{\lambda_0} (\vec{e}_F - \vec{e}_2) \end{array} \right.$$

où \vec{V} est la vitesse de la particule en mouvement.

Ces deux ondes sont représentées par $E_1 \sin(2\pi.f_1.t)$ et $E_2 \sin(2\pi.f_2.t)$, et l'intensité de la lumière ré-émise par la particule est égale à :

$$\begin{aligned} E &= (E_1 \sin(2\pi.f_1.t) + E_2 \sin(2\pi.f_2.t))^2 \\ &= E_1^2 \sin^2(2\pi.f_1.t) + E_2^2 \sin^2(2\pi.f_2.t) - E_1.E_2 (\cos(2\pi(f_1 + f_2).t) - \cos(2\pi(f_1 - f_2).t)) \end{aligned}$$

Le photomultiplicateur qui recueille le réseau de franges formé par l'intersection des deux rayons laser, n'est sensible qu'aux hautes fréquences f_1 , f_2 et leur somme $(f_1 + f_2)$. L'intensité de la lumière captée sera donc :

$$E = E_0^2 (1 + \cos(2\pi.t(f_1 - f_2))) \text{ car } E_1 = E_2 = E_0.$$

La fréquence de battement $(f_1 - f_2)$ des ondes diffusées par la particule en déplacement dans le volume de croisement des deux faisceaux laser, notée f_d , est appelée « *fréquence Doppler* ». Cette dernière est proportionnelle à la vitesse de la particule \vec{V} et est indépendante de la direction de la lumière :

$$f_d = \frac{\vec{V}}{\lambda_0} (\vec{e}_2 - \vec{e}_1).$$

Connaissant l'angle θ que forment les deux rayons incidents, la composante moyenne de la vitesse de la particule dans un plan perpendiculaire à la bissectrice de cet angle est donnée par :

$$\vec{u} = \frac{f_d \cdot \lambda_0}{2 \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

La valeur moyenne \vec{u} de la composante longitudinale de la vitesse est donnée directement par un suiveur de fréquence (en mètres par seconde). L'incertitude sur la mesure de vitesse est évaluée en sommant les incertitudes sur la longueur d'onde, la fréquence Doppler et enfin celle de l'angle θ :

$$\frac{\Delta V_{part}}{V_{part}} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{\Delta(2 \sin \theta / 2)}{2 \sin \theta / 2} + \frac{\Delta v_{Doppler}}{v_{Doppler}}$$

L'erreur sur la longueur d'onde λ fournie par le constructeur est égale à 0,0001

L'erreur sur l'angle θ est de l'ordre de 0,001°

L'erreur sur la fréquence Doppler est de l'ordre de 1/400.

Ainsi, l'incertitude sur la vitesse est de l'ordre de 0,35 %

Pour avoir les résultats les plus exacts possibles, il est nécessaire de respecter les conditions physiques dans lesquelles les mesures doivent être menées. Basée essentiellement sur les propriétés d'un faisceau laser polarisé, cette technique exige d'être employée sans perturbation des axes optiques par les parois du réacteur.

Annexe 2 : Principe de la technique Granulométrie Laser Doppler

Doppler :

La Granulométrie Laser Doppler (LDG) est une technique optique pour mesurer simultanément le diamètre, la vitesse et la concentration des particules sphériques qui écoulent dans des fluides liquides et gazeux. Ces particules peuvent être des gouttelettes, des bulles ou des particules solides. Les mesures sont effectuées sur les particules uniques, ce qui permet une analyse détaillée des flux de particules. L'appareillage utilisé pour effectuer ces mesures est le même que la LDA, avec en complément trois détecteurs externes montés sur une lentille focale qui vont analyser les signaux émis par les particules. Cette technique est basée sur l'interférométrie de la dispersion de lumière et ne nécessite aucune calibration.

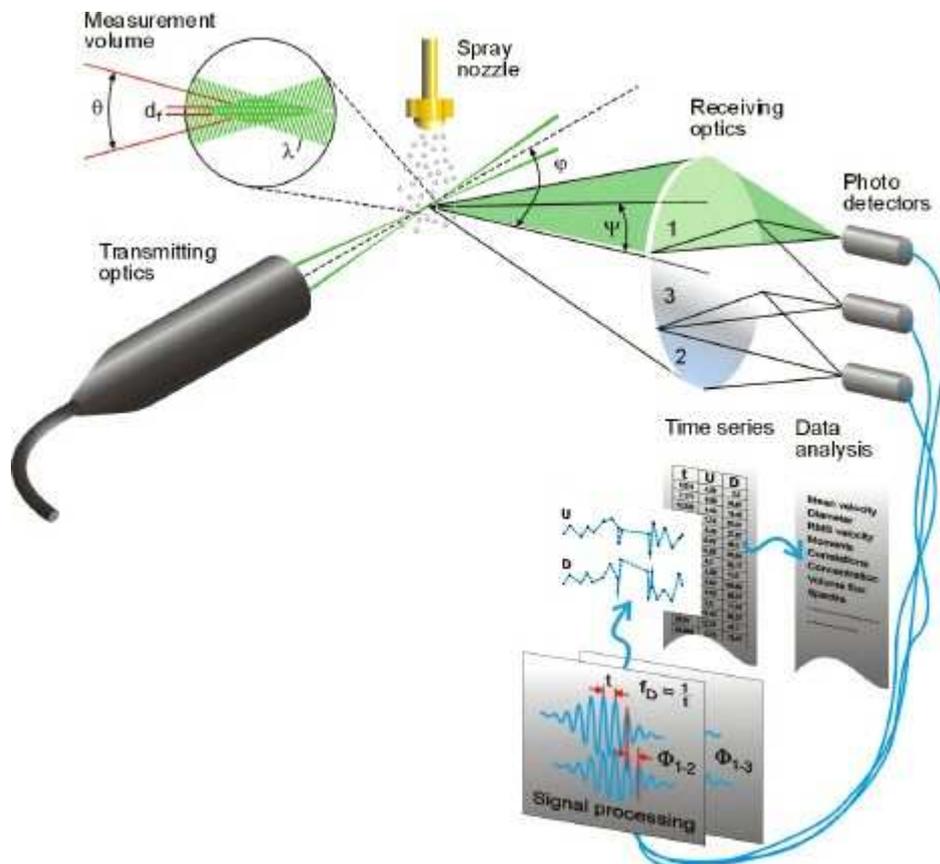


Figure 1 : Principe de la Granulométrie Laser Doppler (LDG)

Le point de mesure est défini par l'intersection de deux faisceaux laser de la sonde émettrice. Ces mesures sont réalisées sur des particules simples qui progressent à travers le volume de l'échantillon. Ce nuage de particules disperse la lumière des deux faisceaux laser, générant un motif d'interférence optique. Chaque détecteur de la LDG va convertir le signal

optique provenant d'une particule en un signal Doppler ayant une fréquence proportionnelle à la vitesse de cette dernière. Un récepteur de fréquence va mesurer le déphasage entre les différents signaux Doppler provenant des trois détecteurs afin de calculer le diamètre de la particule. La position des trois détecteurs, qui détermine directement un angle de collecte φ intervenant par la suite dans les calculs du diamètre, doit donc être bien ajustée.

Il est nécessaire de rappeler que l'émission de la lumière provenant d'une gouttelette d'eau peut provenir de trois phénomènes optiques distincts (réflexion, réfraction et réfraction du 2nd ordre) (figure 2). Les formules mathématiques utilisées pour déterminer le diamètre changent selon que la lumière provenant des particules est issue d'une réflexion ou d'une réfraction.

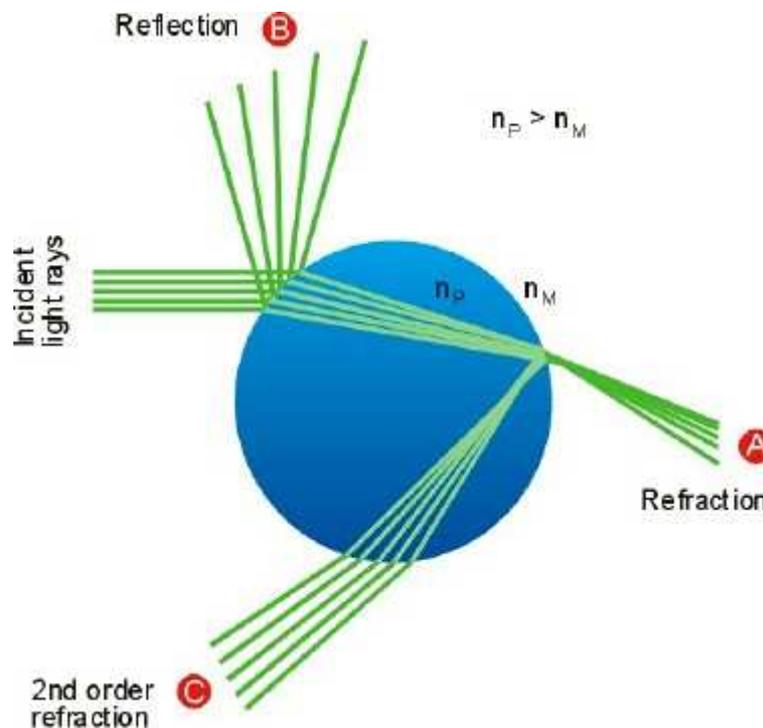


Figure 2 : Emission de la lumière provenant d'une gouttelette d'eau (réflexion et réfraction)

Le traitement de la gamme des angles de collecte provenant des signaux lumineux issus de gouttelettes d'eau se définit de la manière suivante :

- Si l'angle a une valeur comprise entre 30 et 70°, nous considérerons que les rayons lumineux analysés proviennent d'une réfraction,
- Si la valeur est comprise entre 80 et 110°, nous considérerons une réflexion,
- Si l'angle est compris entre 135 et 150°, nous considérerons une réfraction du 2^{ème} ordre.

Le diamètre d'une particule peut être déterminé d'après la différence de phase ϕ (qu'il existe entre deux détecteurs) en utilisant les deux expressions mathématiques suivantes :

Si la lumière analysée est issue d'une réflexion :

$$\phi = \frac{2\pi D}{\lambda} \frac{\sin \theta \sin \psi}{\sqrt{2(1 - \cos \theta \cos \psi \cos \varphi)}}$$

si la lumière provient d'un phénomène de réfraction :

$$\phi = \frac{-2\pi D}{\lambda} \frac{n_{rel} \sin \theta \sin \psi}{\sqrt{2(1 + \cos \theta \cos \psi \cos \varphi)(1 + n_{rel}^2 - n_{rel} \sqrt{2(1 + \cos \theta \cos \psi \cos \varphi)})}}$$

Dans le cadre de notre étude, et en tenant compte de l'état liquide ou solide des gouttelettes, nous avons considéré que le laser ne subirait que des phénomènes de réflexion. Nous avons ainsi fait le choix de considérer un angle de collecte précisément égale à 105°.

Références bibliographiques du chapitre II et de l'annexe

- [1] P. Nylen, J. Wigren, L. Pejryd, Progress in Plasma Processing of Material 2003, Proceedings of the 7th European Conference on Thermal Plasma Processes, Strasbourg, France, June 18-June 21, (2002), 389-400
- [2] Z. B. Zhao, B. A. Gillispie, J. R. Smith, Surface & Coatings Technology 200 (2006), 4746–4756
- [3] G. B. Rudrakshi, V. C. Srivastava, J. P. Pathak and S. N. Ojha Materials Science and Engineering A 383 (2004), 30-38
- [4] Yong Moon Choi, Kyung Am Park, Joel Thomas Park, Hae Man Choi and Seung O. Park Flow Measurement and Instrumentation 10 (1999), 175-181
- [5] H. C. Man, J. Duan, T. M. Yue, Optics and Laser Technology 30 (1998), 497-509
- [6] F. Rousseau, Etude des mécanismes de formation des couches d'oxydes Perovskite par procédé plasma basse pression à tuyère supersonique pour l'élaboration de la cathode es piles à combustible SOFC Modélisation et caractérisation expérimentale. Thèse à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2005
- [7] S. Darwiche Procédé d'hydrogénation du silicium multicristallin par plasma hors-équilibre. Etude expérimentale et modalisation des processus d'hydrogénation. Thèse à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2005
- [8] F. Miralai, Développement d'un nouveau réacteur plasma basse pression, à tuyère convergente, pour le dépôt de couches minces d'oxydes perovskite. Application aux piles à électrolyte solide, Thèse à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1995
- [9] M. Nikravech, N. Bauduin, D. Morvan, J. Amouroux, 15th International Symposium on Plasma Chemistry, Symposium Proceedings Volume 5, Ed. Gremy, CNRS / University of Orléans (2001), 1971-1976
- [10] F. Rousseau, S. Awamat, M. Nikravech, D. Morvan, J. Amouroux, Surface & Coatings Technology 202 (2007), 1226–1230
- [11] F. Rousseau, S. Awamat, D. Morvan, J. Amouroux, R. Mevrel, Surface & Coatings Technology 202 (2007), 714–718
- [12] J. .P. Sharpe / Optics and Lasers in Engineering 45 (2007), 1067–1070
- [13] S. Zimmermann, K. Landes, Materials Science and Engineering A383 (2004), 153-157
- [14] www.dantecdynamics.com.

Chapitre III : Etude de l'hydrodynamique en sortie de l'aiguille d'injection et au niveau de la tuyère convergente

III.1 Introduction :

Les réacteurs à tuyère convergente sont utilisés dans de nombreuses applications comme un accélérateur de gaz ou des particules en vue de créer des ondes de chocs ^[1,2,3,4]. Dans notre cas, l'étude expérimentale et la modélisation de l'hydrodynamique du réacteur plasma à tuyère convergente ont été réalisées dans l'objectif de déterminer les caractéristiques de l'écoulement des gaz et des particules entre la zone d'injection et le substrat.

Différentes configurations d'écoulement, de la plus simple à la plus complexe, ont été étudiées expérimentalement :

- plasma Ar-O₂,
- Ar-O₂ + injection d'Ar porteur,
- Ar-O₂ + injection d'H₂O.

Le logiciel de simulation des écoulements FLUENT a permis d'obtenir les profils de vitesse des gaz et des particules grâce aux conditions aux limites déterminées expérimentalement. Les résultats issus de la modélisation ont été confrontés aux mesures expérimentales de vitesses et de diamètres des particules en transit dans le réacteur obtenues par métrologie laser doppler. Les mesures des diamètres des particules en vol ont été réalisées pour évaluer l'évaporation et l'action particulière de la basse pression. La validation du modèle hydrodynamique était en effet essentielle car les données issues de ce dernier ont servi de base à la simulation des réactions chimiques dans le réacteur plasma (abordée dans le chapitre IV).

III.2 Simulation de l'écoulement des gaz et des particules dans le réacteur sous FLUENT :

La modélisation de l'écoulement des gaz et des particules dans le réacteur à tuyère convergente a été réalisée en utilisant le logiciel FLUENT^[5]. Ce travail conduit par W. Morscheidt et N. Eliezer a pu se concrétiser grâce aux mesures expérimentales des pressions et des débits dans les conditions standards de fonctionnement du procédé. La connaissance des vitesses, pressions et compositions calculées sous FLUENT constitue l'étape préalable à une étude cinétique chimique pour prévoir l'évolution de la composition du plasma le long

d'une ligne de courant (figure 1). Cette étude sur les réactions chimiques est développée dans le chapitre IV.

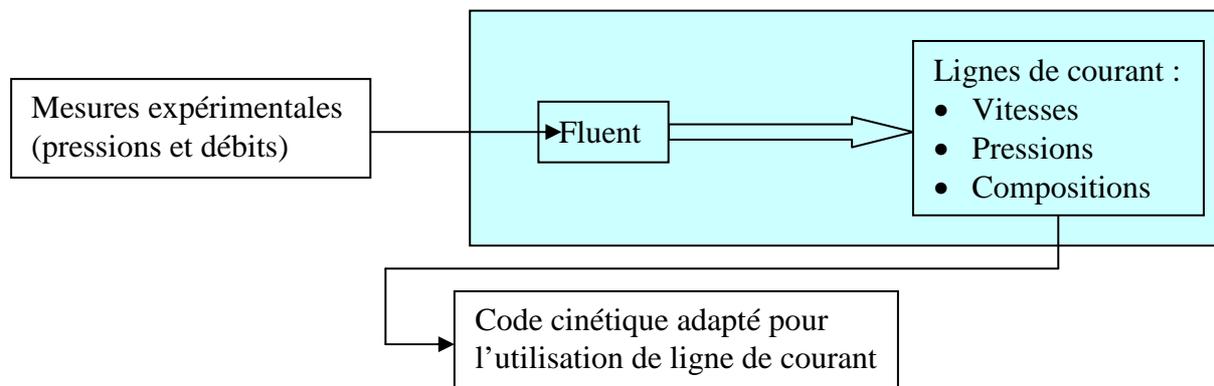


Figure 1 : Schéma représentant les étapes du calcul

Le logiciel permet la résolution des équations de Navier Stokes en tenant compte de la composition des flux gazeux, de la pression et de la géométrie du réacteur. La résolution du modèle nécessitait la connaissance des écarts de pression aux extrémités du réacteur ainsi que le débit des gaz plasmagènes et du gaz porteur des précurseurs nitrés. Toutes ces données ont été obtenues de manière précise à l'aide des outils de contrôle du réacteur présentés dans le chapitre II (manomètres en amont et aval de la tuyère, débitmètres massiques).

III.2.1 Présentation des modèles de l'écoulement :

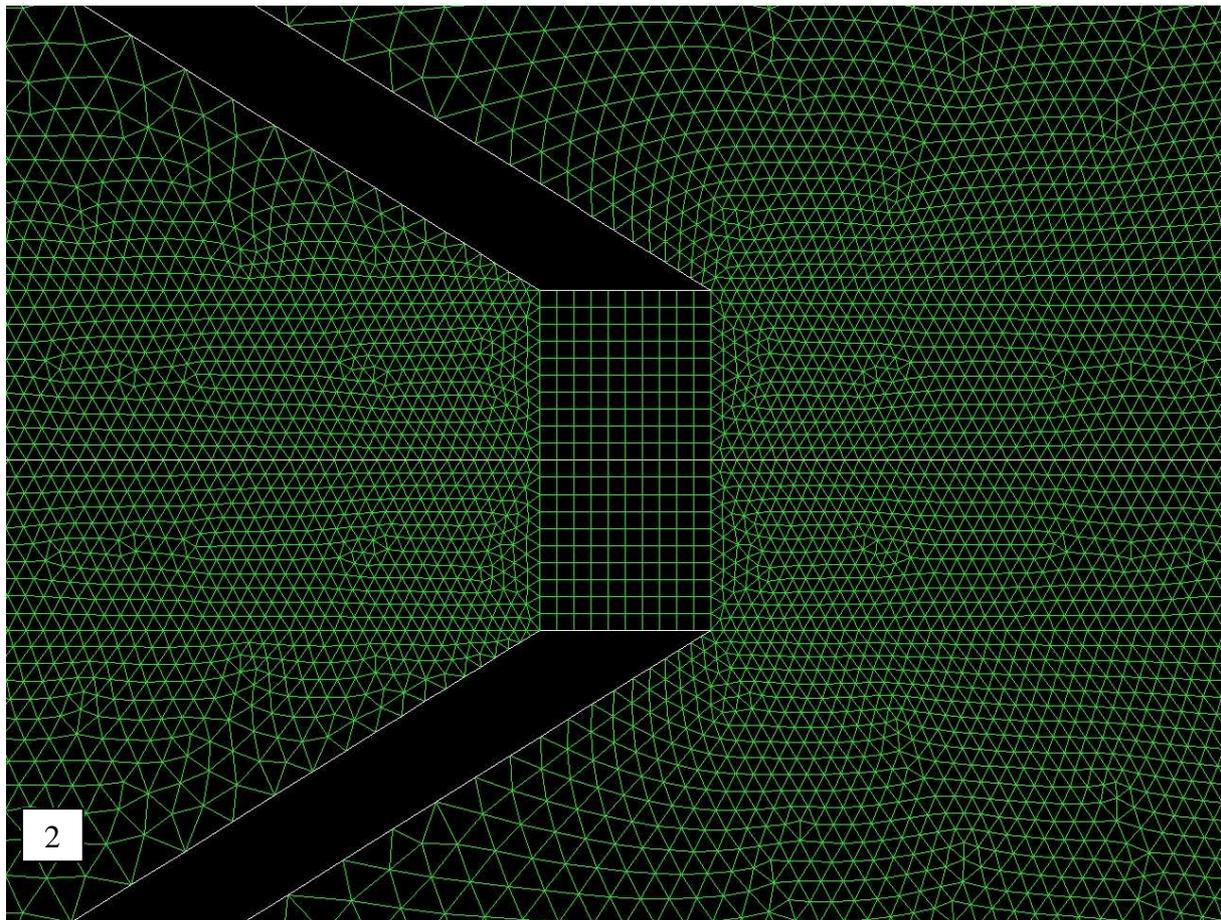
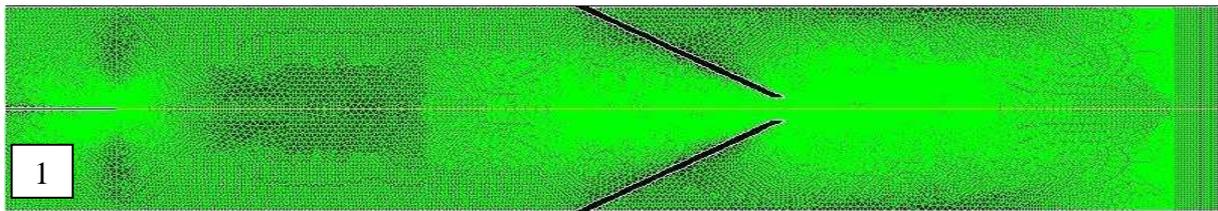
L'existence de la tuyère induit de grandes disparités dans l'écoulement. Ceci doit être pris en considération pour choisir le modèle le mieux adapté pour notre simulation. En effet nous avons utilisé deux modèles d'écoulement. Le premier de type laminaire est représentatif de l'écoulement en amont de la tuyère. Il est en revanche nécessaire de considérer également l'écoulement turbulent au niveau du col de la tuyère et en aval de celle-ci. Les mesures expérimentales de vitesses négatives des particules par LDA confirment le caractère turbulent de l'écoulement dans certaines zones du réacteur. Ces modèles sont décrits dans l'annexe 1.

III.2.2 Description des maillages employés dans la simulation :

III.2.2.1 Maillage sous GAMBIT® :

La résolution des équations dans FLUENT® s'est faite par la méthode des éléments finis ^[1]. Le réacteur a été divisé en cellules de petit volume sur lesquelles les propriétés étaient supposées uniformes. C'est ce que nous appelons communément le maillage. Ce maillage a

été réalisé à l'aide du logiciel GAMBIT[®]. En tenant compte de la géométrie du réacteur et des caractéristiques de l'écoulement, la symétrie axiale de notre réacteur a simplifié sa réalisation. Celui-ci devait être plus fin dans la zone de la tuyère, et en particulier au niveau du col, siège des variations les plus importantes de notre écoulement. Le maillage a également été affiné au niveau du système d'injection qui entraîne, lui aussi, de fortes perturbations de l'écoulement. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2, le réacteur a été délimité en trois grandes zones : amont avec le système d'injection, tuyère convergente et aval.



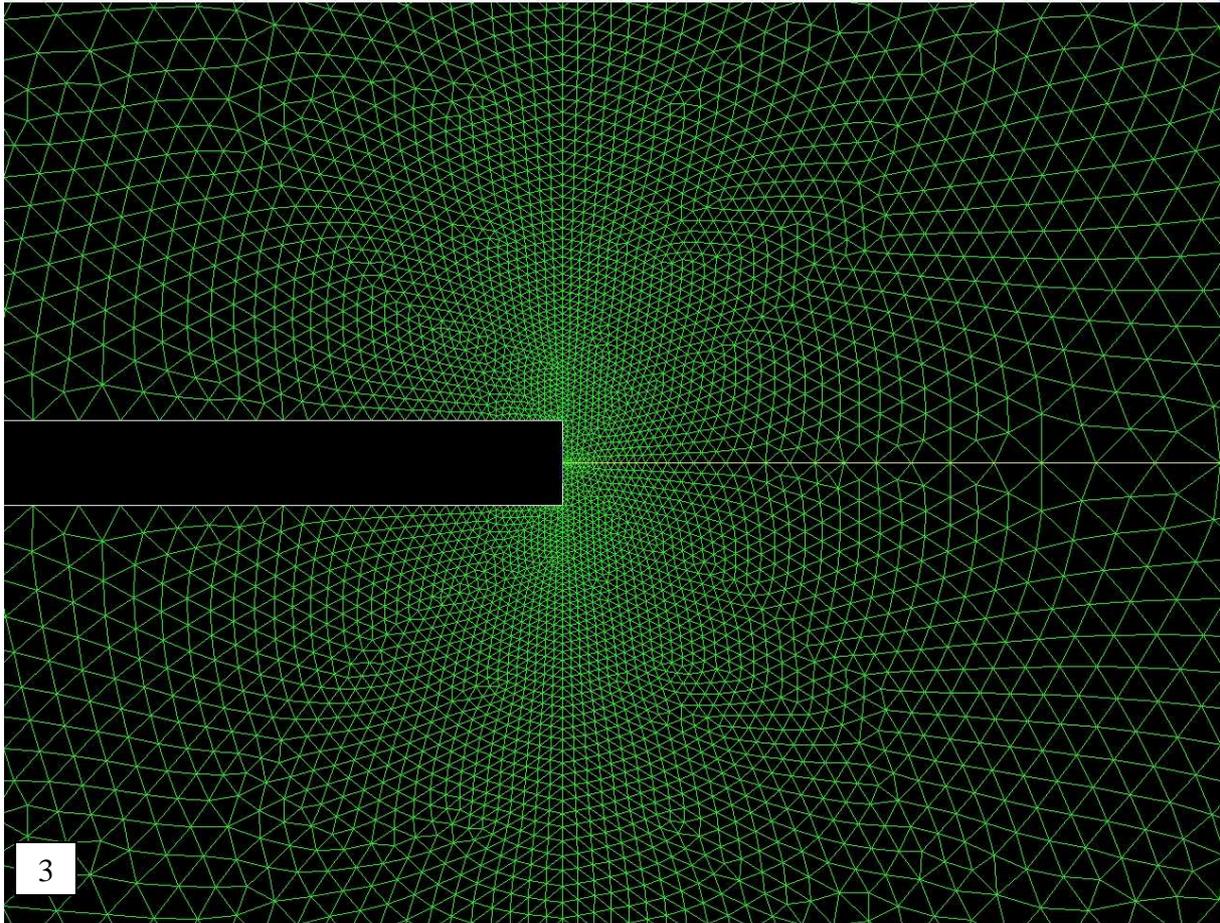


Figure 2 : Maillage du réacteur ; 1- le réacteur complet ; 2- la tuyère ; 3- zone d'injection

Les grandes disparités de taille de notre système ont été prises en compte pour la génération de ce maillage. Nous avons convenu de choisir un maillage à base de triangles et de rectangles (figure 2) afin de gérer les transitions entre des arêtes de quelques micromètres et d'autres de plusieurs centimètres.

III.2.2.2 Qualité du maillage :

La précision et la stabilité du calcul numérique dépendent fortement de la qualité du maillage. Ainsi, les attributs tels que la distribution des nœuds, la nature lisse et l'obliquité des cellules sont très importants. Sous Gambit ® la mesure de l'obliquité équiangle est normalisée comme suit :

$$Q_E = \max \left\{ \frac{\theta_{\max} - \theta_{eq}}{180 - \theta_{eq}}, \frac{\theta_{eq} - \theta_{\min}}{\theta_{eq}} \right\} \quad [1]$$

Où θ_{\max} et θ_{\min} sont respectivement les angles maximal et minimal entre les côtés de la cellule du maillage. θ_{eq} est l'angle caractéristique correspondant à une cellule équilatérale d'une

forme similaire. θ_{eq} vaut 60° pour une cellule triangulaire et 90° pour une cellule quadrilatérale.

Nous avons tenu compte du fait qu'aucun passage de l'écoulement ne doit être représenté par moins de cinq cellules. Nous avons également retenu qu'un changement rapide du volume de deux cellules adjacentes produit d'importantes erreurs de troncature (différence entre les dérivées partielles des équations gouvernantes et leurs approximations discrètes). Le maillage a donc été réalisé avec des cellules dont la taille variait progressivement de façon à s'affranchir de ces erreurs de troncature. Les valeurs qui caractérisent la qualité des différents maillages employés dans notre étude ont été regroupées dans le tableau 1 :

Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
nombre de cellules	47057	50455	55219
Aspect Ratio < 5	100 %	100 %	100 %
EquiAngle skew < 0,5	99,97	99,98 %	99,97 %
EquiSize skew < 0,5	99,99 %	99,98 %	99,97 %

Tableau 1 : Caractéristiques des différents maillages

III.2.3 Les conditions aux limites retenues pour le modèle :

Les conditions aux limites appliquées aux différentes zones du maillage et retrouvées pour la résolution des équations sont résumées ci-dessous (figure 3) :

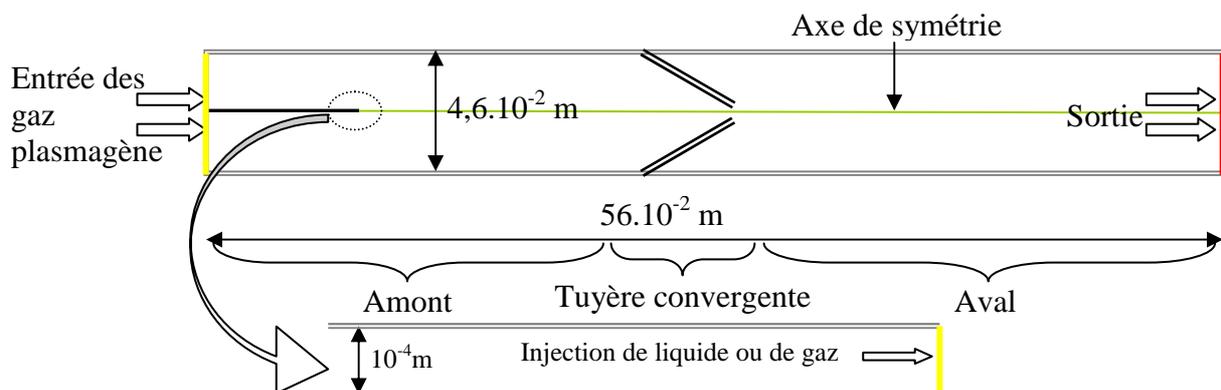


Figure 3 : Schéma les trois zones du réacteur à tuyère convergente (l'amont, la tuyère convergente et l'aval)

- les parois (en gris) où la vitesse nulle est imposée
- Une entrée (en jaune) où le débit massique de l'entrée des gaz plasmagènes est imposé par les conditions opératoires
- Une sortie (en rouge) où la pression de sortie des gaz est imposée par les conditions opératoires ($P = 330 \text{ Pa}$)

L'axe vert traduit la géométrie axisymétrique du réacteur.

Nous avons distingué trois cas différents d'écoulement lors de la réalisation de nos calculs numériques :

- a) Écoulement des gaz plasmagènes à la périphérie de l'injection (Ar + O₂), (1^{er} cas)
- b) cas a + injection de gaz porteur des gouttelettes (Ar),
- c) cas b + injection du liquide sous forme des gouttelettes (les solutions aqueuses de nitrates).

Les deux premiers modèles qui représentent l'écoulement des gaz dans le réacteur ont été plus simples à développer, par contre le troisième cas s'avérait le plus complexe. L'hydrodynamique devait en effet tenir compte de la présence d'un milieu biphasique (gaz + liquide).

Dans le régime permanent, il a fallu déterminer les paramètres de fonctionnement. Ainsi les différentes équations nécessaires à la résolution de notre problème ont été activées dans le logiciel FLUENT[®]. Les résidus permettant de contrôler la précision numérique de nos calculs et leurs valeurs typiques sont rapportés dans le tableau 2 :

Equation	Tolérance
Continuité	10.10^{-5}
Vitesse	10.10^{-5}
Energie	10.10^{-6}
k	10.10^{-5}
ϵ	10.10^{-5}
Composition en eau	10.10^{-5}
Composition en oxygène	10.10^{-5}

Tableau 2 : Valeurs des résidus des différentes équations

Il a ensuite fallu déterminer les différents composants chimiques de notre mélange. Pour cette raison, nous avons créé un mélange au sens de FLUENT, composé d'argon et d'oxygène, avec les compositions indiquées dans le tableau 3 :

Grandeurs	Unités	Argon	Oxygène
Masse volumique	kg.m ⁻³	1,7832	1,429
Débit volumique	m ³ .s ⁻¹	1,66.10 ⁻⁶	1,66.10 ⁻⁶
Débit volumique total	m ³ .s ⁻¹	3,33.10 ⁻⁶	
Débit massique	kg.s ⁻¹	2,804.10 ⁻⁶	2,166.10 ⁻⁶
Débit massique total	kg.s ⁻¹	4,97.10 ⁻⁶	
Fraction massique	[-]	0,55	0,45

Tableau 3 : Composition et débit des gaz plasmagènes retenus par le calcul

Ce mélange a été défini comme un gaz idéal. De ce fait, les lois de mélanges pour la viscosité, la densité, et la conductivité thermique étaient celles des mélanges de gaz parfait. La diffusivité a quant à elle a été calculée à partir de la théorie cinétique des gaz parfait (Annexe 2). Notons enfin que de l'eau a été rajoutée à ce mélange pour la simulation de l'introduction de liquide dans le réacteur.

III.2.4 Résultats du modèle d'écoulement des gaz uniquement en fonction des paramètres de fonctionnement :

Ce paragraphe rapporte uniquement les résultats de l'écoulement des gaz plasmagènes avec ou sans le gaz porteur, c'est à dire en absence d'injection de liquide. L'injection de liquide à travers le capillaire est décrite plus loin dans ce chapitre.

III.2.4.1 Effet du diamètre du col sur la pression :

Pour cette étude, les débits massiques des gaz rapportés dans le tableau 3 ont été imposés comme conditions aux limites en entrée du réacteur. La pression mesurée en sortie de réacteur dans les conditions de fonctionnement habituelles (330 Pa) a été choisie comme condition aux limites en sortie du réacteur.

La variation de la pression dans le réacteur pour 3 valeurs de diamètre du col est représentée sur la figure 4. Nous remarquons que la chute de pression au niveau du col augmente avec la diminution du diamètre de la tuyère. Simultanément, la différence de pression entre l'amont et l'aval du col est plus importante. Un faible diamètre de tuyère va en effet s'opposer naturellement à la circulation du gaz et va entraîner une surpression plus importante en amont de la tuyère. Ce processus explique les variations de pressions observées sur la figure 4.

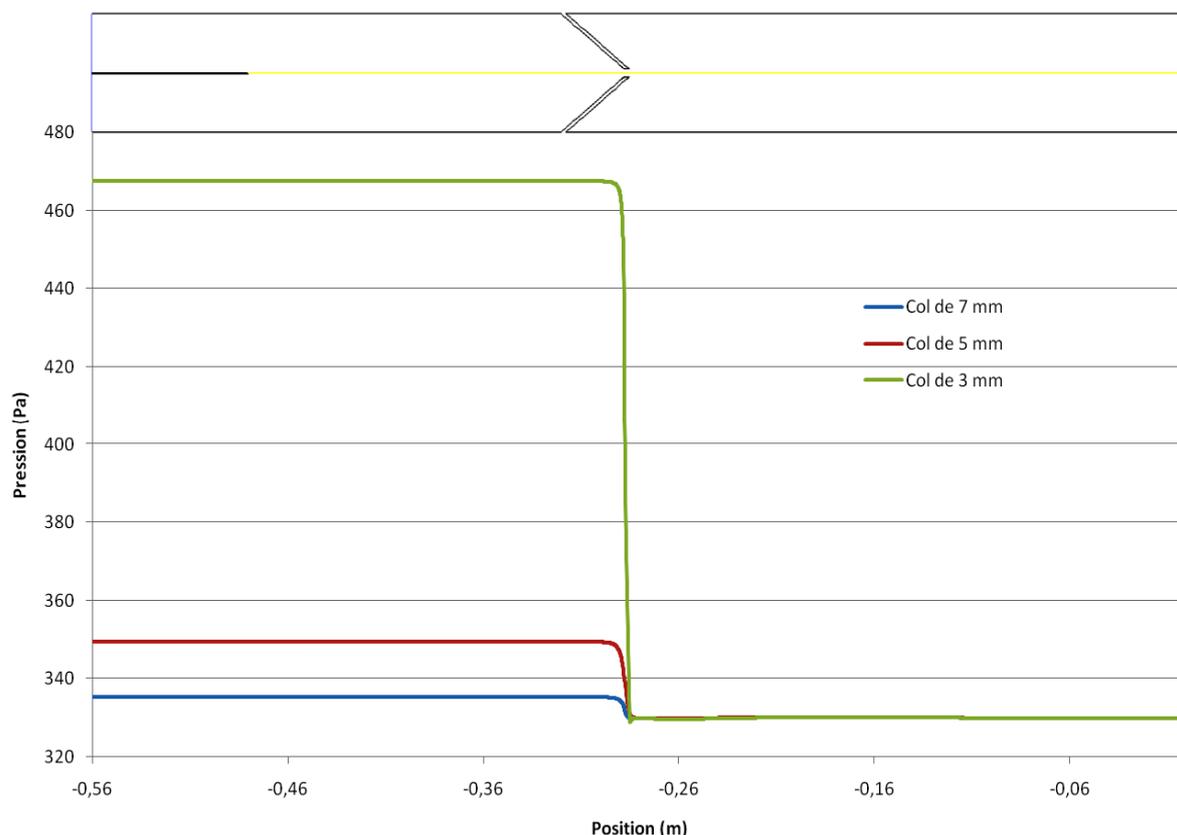


Figure 4 : Evolution de la pression le long du réacteur pour trois diamètres du col de tuyère

Dans le tableau 4 nous avons regroupé les résultats selon le modèle utilisé et les résultats expérimentaux obtenus. Les valeurs de pression calculées par le modèle en amont ont été comparées aux mesures expérimentales obtenues par les manomètres.

Les résultats obtenus par les trois modèles sont très proches des résultats expérimentaux pour les diamètres de 5 et 7 mm. Il est important de préciser qu'il n'a pas été possible de mesurer la pression en amont de la tuyère pour un diamètre de 3 mm. En effet la pression dépassait la valeur seuil imposée sur le manomètre (390 Pa) et le modèle nous indique que celle-ci est de l'ordre de 465 Pa. Nous retiendrons ainsi que compte tenu des écarts observés les trois modèles sont très satisfaisants. Néanmoins il est difficile de faire un choix quant au modèle le mieux adapté à l'étude du réacteur.

Modèle Laminaire			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Nombre d'itérations	1800	1300	1200
Pression en amont du col	335 Pa	348,8 Pa	461,4 Pa

Modèle turbulent k-ε			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Nombre d'itérations	1700	1600	1700
Pression en amont du col	335 Pa	349,7 Pa	468,1 Pa
Modèle turbulent RNG k-ε			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Nombre d'itérations	1650	1600	1900
Pression en amont du col	335 Pa	349,6 Pa	467,6 Pa
Résultats expérimentaux			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Pression en amont du col	338 Pa	343 Pa	> de seuil de détection P >390 Pa
Pression en aval du col	330 Pa		

Tableau 4 : Comparaison entre les résultats obtenus par le modèle et les résultats expérimentaux

Afin de simuler l'introduction de gaz porteur (Ar) par l'aiguille d'injection, il a fallu rajouter le débit de celui-ci dans le modèle (tableau 5) :

		Argon
Masse volumique	kg.m ⁻³	1,7832
Débit volumique	m ³ .s ⁻¹	1,12.10 ⁻⁶
Débit massique	kg.s ⁻¹	1,99.10 ⁻⁶

Tableau 5 : Débit de gaz porteur (Ar) choisi dans le modèle

L'injection du gaz porteur provoque des fortes perturbations de l'écoulement, notamment au niveau de la sortie de l'aiguille d'injection (figure 5).

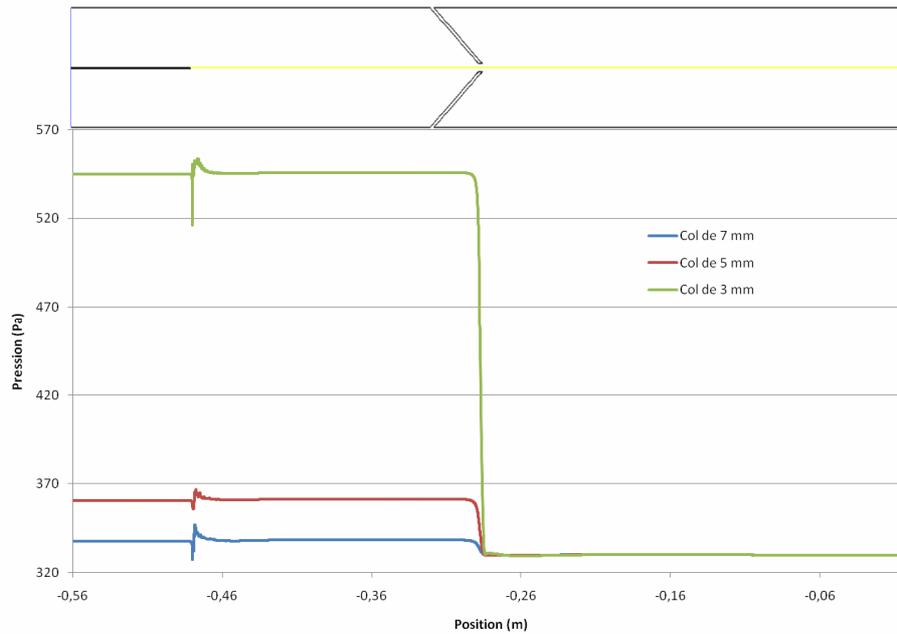


Figure 5 : Evolution de la pression sur la longueur du réacteur en fonction du diamètre du col avec injection du gaz porteur d'Argon

Nous voyons clairement sur la figure 5 les fluctuations de la pression au niveau de l'aiguille de l'injection (-0,48 m). Nous remarquons aussi que la stabilisation de la pression est de nouveau atteinte sur une courte distance. Cette stabilisation semble indépendante de la valeur de la pression imposée par le diamètre du col de tuyère. Le tableau 6 rassemble les résultats obtenus par les différents modèles et les mesures expérimentales lorsque l'écoulement comprend le gaz porteur et les gaz plasmagènes.

Modèle Laminaire			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Pression en amont du col	335 Pa	353 Pa	514 Pa
Modèle turbulent k-ε			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Pression en amont du col	335 Pa	361,5 Pa	Calcul non convergé
Modèle turbulent RNG k-ε			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Pression en amont du col	335 Pa	361,5 Pa	493 Pa
Résultats expérimentaux			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Pression en amont du col	338 Pa	350 Pa	> de seuil de détection P > 390 Pa
Pression en aval du col	330 Pa		

Tableau 6 : Comparaison entre les résultats obtenus par le modèle et les résultats expérimentaux dans le cas d'injection de gaz porteur d'Argon

Nous remarquons que les résultats obtenus par les trois modèles sont relativement proches des résultats expérimentaux. L'introduction complémentaire du gaz porteur conduit à une augmentation du débit qui se traduit par un accroissement de la pression en amont lorsque le diamètre du col de tuyère est faible (3mm).

III.2.4.2 Les champs de vitesses au niveau de l'injection et de la tuyère :

Puisque les champs de pression calculés sont proches des mesures expérimentales, nous avons utilisé le modèle afin de pouvoir estimer les champs de vitesse dans les différentes zones du réacteur. Les tableaux 7 et 8 rapportent les vitesses axiales calculées en sortie du col de la tuyère pour les cas d'études suivants :

- gaz plasmagènes uniquement
- gaz plasmagènes avec le gaz porteur d'Argon

Modèle Laminaire			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Vitesse au col	43,5 m.s ⁻¹	83,8 m.s ⁻¹	204,8 m.s ⁻¹
Modèle turbulent k-ε			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Vitesse au col	43,6 m.s ⁻¹	84 m.s ⁻¹	204,1 m.s ⁻¹
Modèle turbulent RNG k-ε			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Vitesse au col	43,7 m.s ⁻¹	84,2 m.s ⁻¹	205,1 m.s ⁻¹

Tableau 7 : Evolution de la vitesse des gaz en fonction du diamètre du col sans injection d'Argon porteur

Modèle Laminaire			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Vitesse au col	55 m.s ⁻¹	105 m.s ⁻¹	217 m.s ⁻¹
Modèle turbulent k-ε			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Vitesse au col	55 m.s ⁻¹	99 m.s ⁻¹	Calcul non convergé
Modèle turbulent RNG k-ε			
Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Vitesse au col	55 m.s ⁻¹	105 m.s ⁻¹	217 m.s ⁻¹

Tableau 8 : Evolution de la vitesse des gaz en fonction du diamètre du col avec injection d'Argon porteur

Nous observons, une nouvelle fois, que les résultats obtenus par les trois modèles sont très proches et qu'ils suivent la même tendance. Nous pouvons remarquer une augmentation importante de la vitesse en aval du col de tuyère lorsque son diamètre diminue. La présence du gaz porteur augmente la différence de pression en amont de la tuyère ; ceci se traduit par une augmentation de la vitesse de 5 à 20% selon le diamètre des cols de tuyères.

Les représentations graphiques des champs de vitesse des gaz plasmagènes sur la longueur du réacteur sont reportées sur les figures 6 (diamètre 3 mm), 7 (diamètre 5 mm) et 8 (diamètre 7 mm).

En observant les figures 6, 7 et 8, nous pouvons remarquer l'influence du modèle d'écoulement sur les champs de vitesses. On peut insister sur la longueur des zones d'accélération des gaz qui est plus importante dans le modèle laminaire que dans les deux autres modèles, et ceci quelque soit le diamètre du col. Mais, nous l'avons déjà souligné, nous ne pouvons pas préciser le modèle le plus adapté.

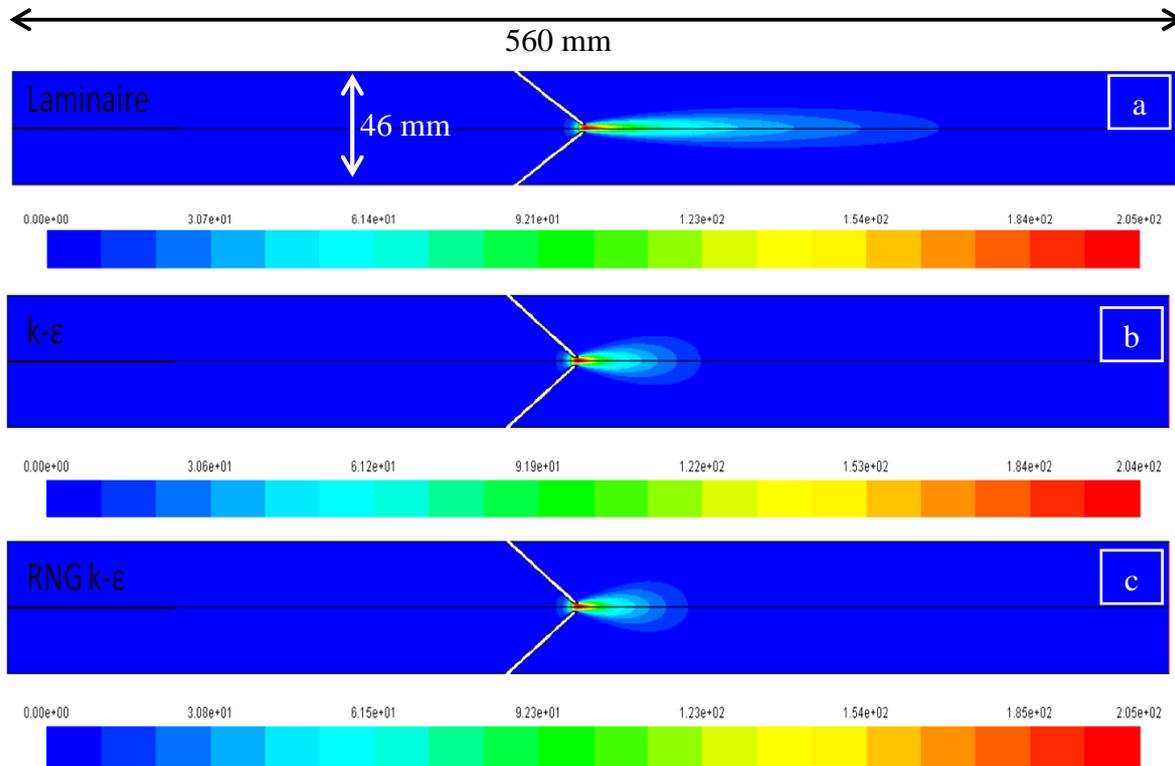


Figure 6 : Champs de vitesse des gaz plasmagènes (sans injection de gaz porteur d'Argon) sur la longueur du réacteur pour un col de diamètre 3 mm. a) – Modèle laminaire, b) – Modèle k-ε, c) – Modèle RNG k-ε.

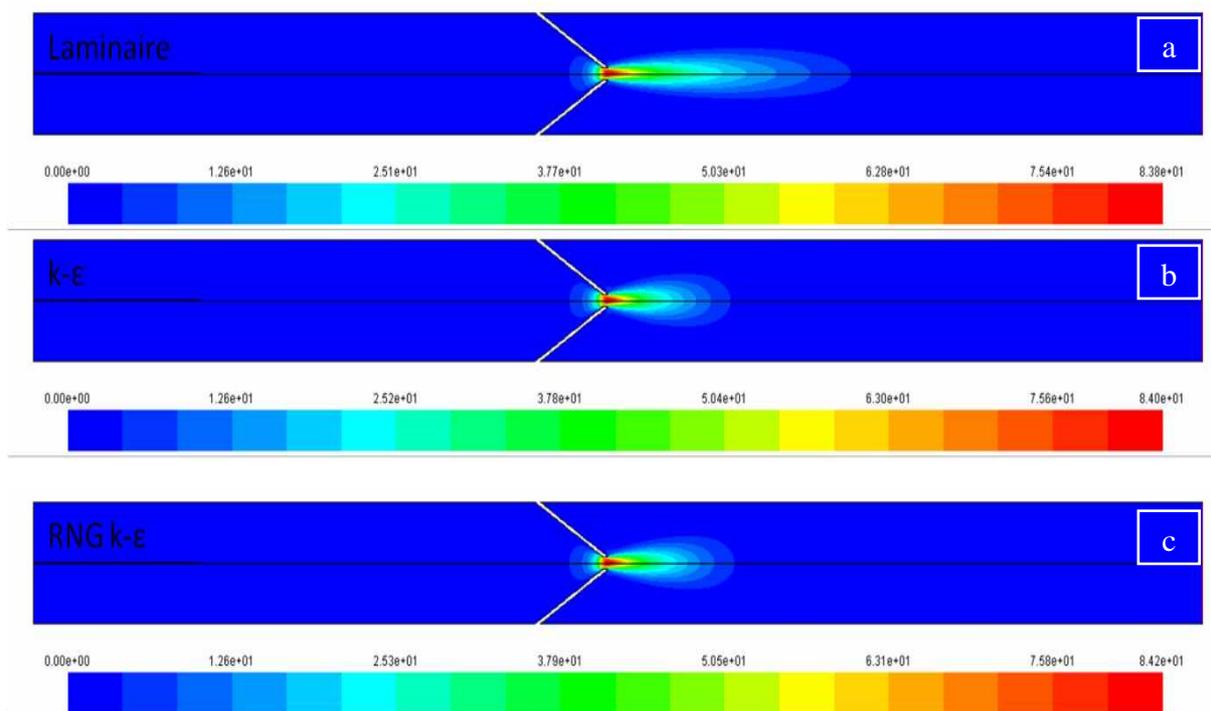


Figure 7 : Champs de vitesse des gaz plasmagènes (sans injection de gaz porteur d'Argon) sur la longueur du réacteur pour un col de diamètre 5 mm. a) – Modèle laminaire, b) – Modèle k-ε, c) – Modèle RNG k-ε.

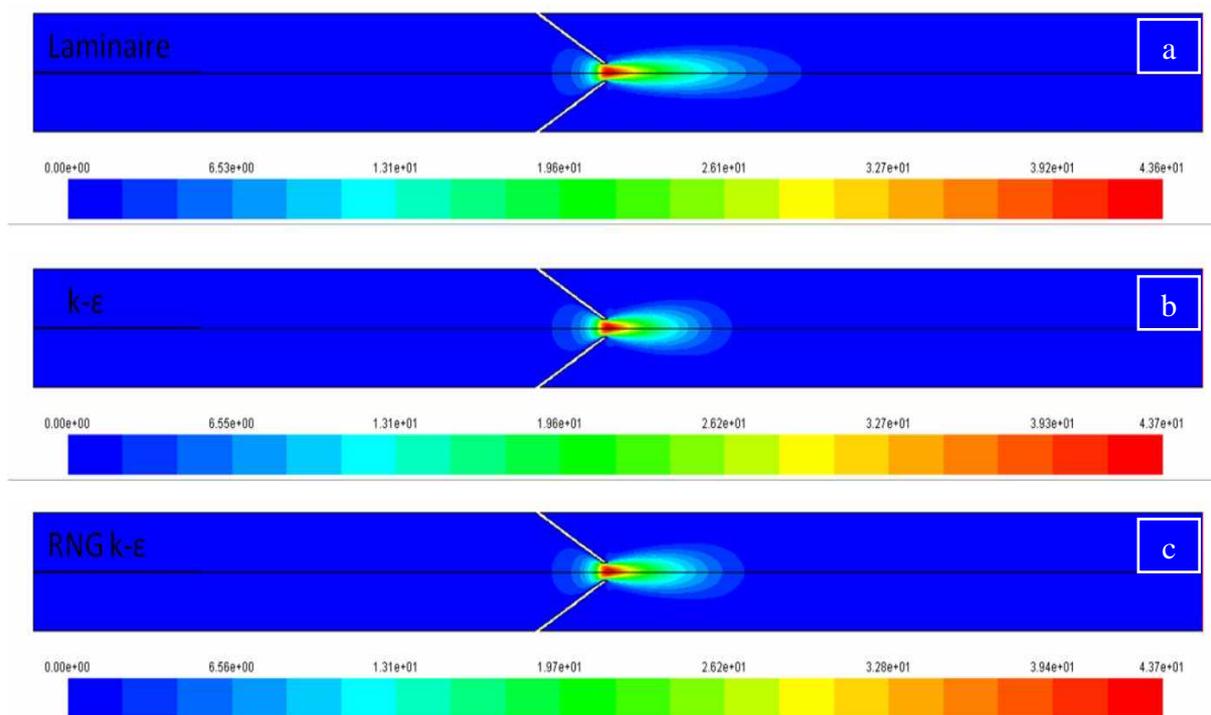


Figure 8 : Champs de vitesse des gaz plasmagènes (sans injection de gaz porteur d'Argon) sur la longueur du réacteur pour un col de diamètre 7 mm. a) – Modèle laminaire, b) – Modèle k-ε, c) – Modèle RNG k-ε.

III.2.4.3 Mélange des gaz dans le réacteur :

Le logiciel FLUENT a également permis de calculer les fractions molaires en Ar et O₂ le long du réacteur. Notons que les calculs ont été réalisés avec les trois modèles différents (laminaire, k-ε et RNG k-ε) et que les résultats obtenus sont identiques en tout point. La figure 9 rapporte les valeurs des fractions molaires obtenues dans le réacteur sans injection du gaz porteur.

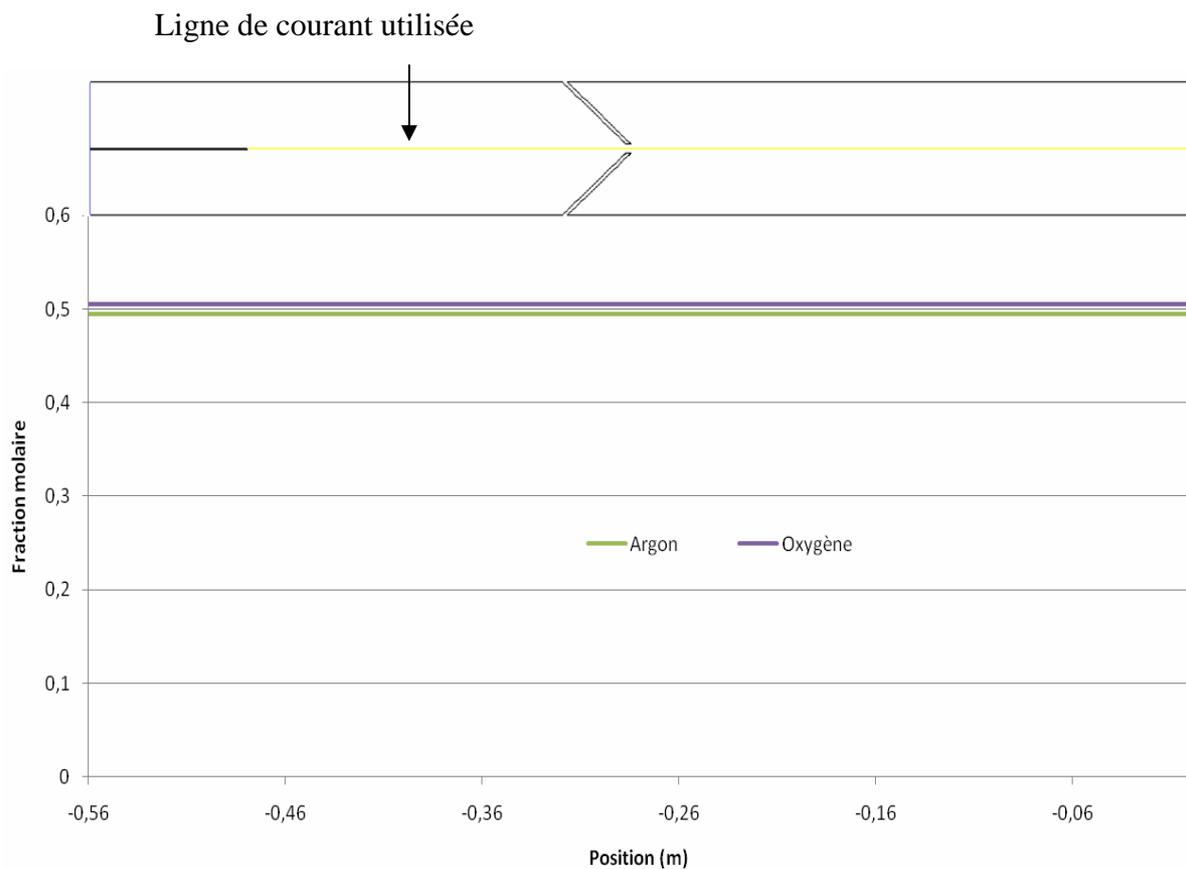


Figure 9 : Composition des gaz sur une ligne de courant en fonction de la longueur du réacteur, cas d'écoulement des gaz plasmagènes sans injection de gaz porteur

Nous pouvons remarquer que les fractions molaires n'évoluent pas le long du réacteur, et ceci quelque soit le diamètre de la tuyère. En revanche, l'injection du gaz porteur provoque une évolution des fractions molaires en Ar et O₂.

Les figures 10 et 11 montre l'évolution des fractions molaires sur l'axe d'écoulement (figure 10 et 11). Les deux lignes montrent bien que le mélange des gaz plasmagènes et

porteur se fait rapidement. En effet, 2 cm après la sortie de l'aiguille d'injection les fractions molaires en Ar et O₂ n'évoluent plus.

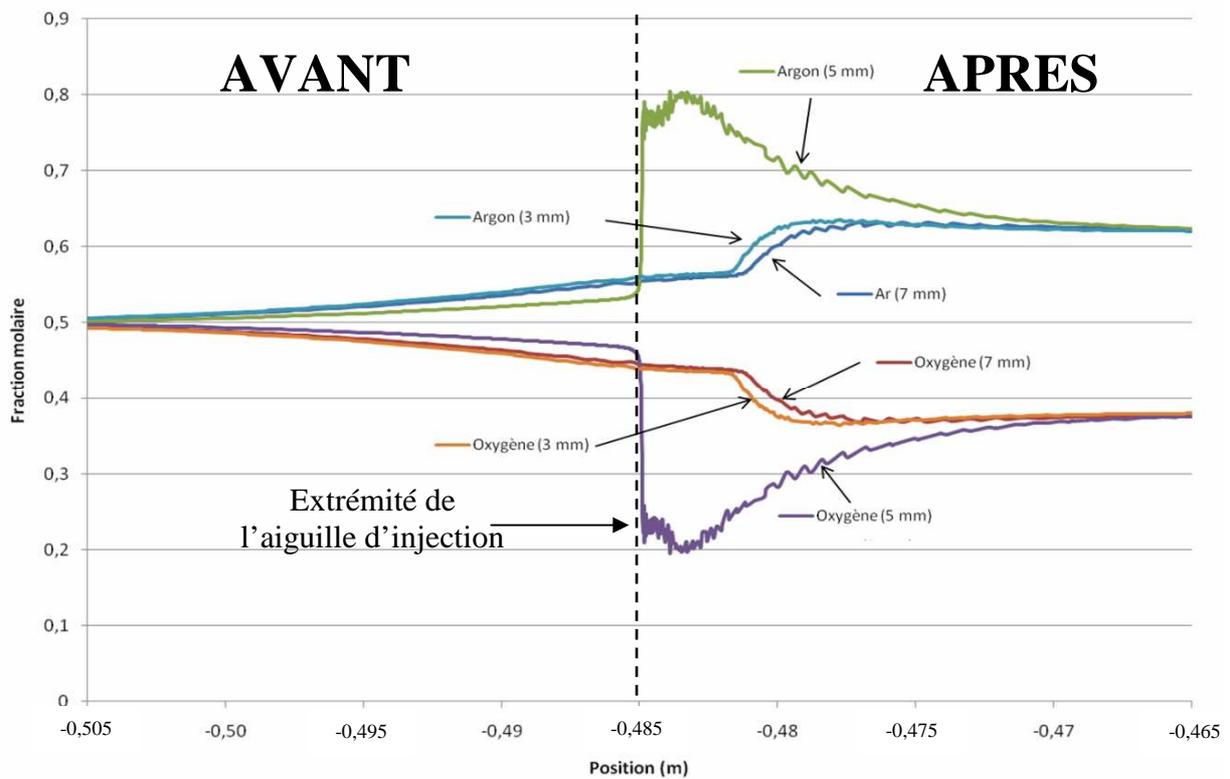
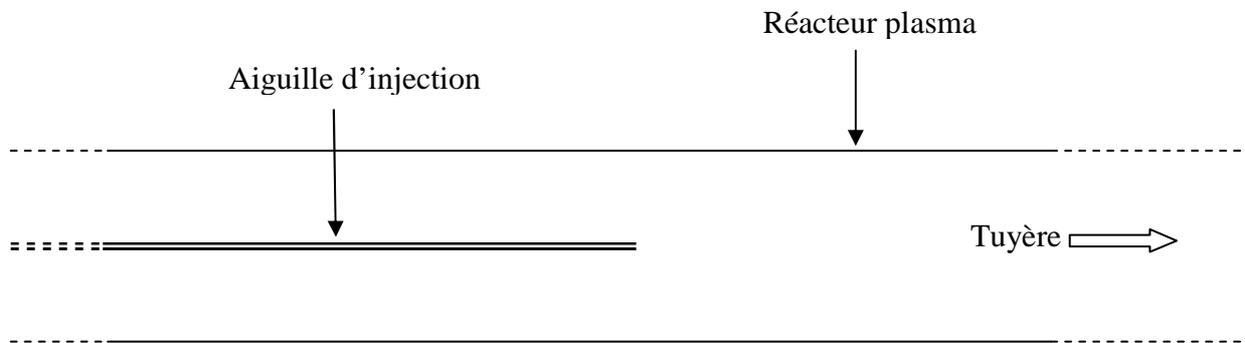


Figure 10 : Evolution de la composition moyenne des gaz sur la totalité de la section avant et après l'extrémité de l'aiguille d'injection

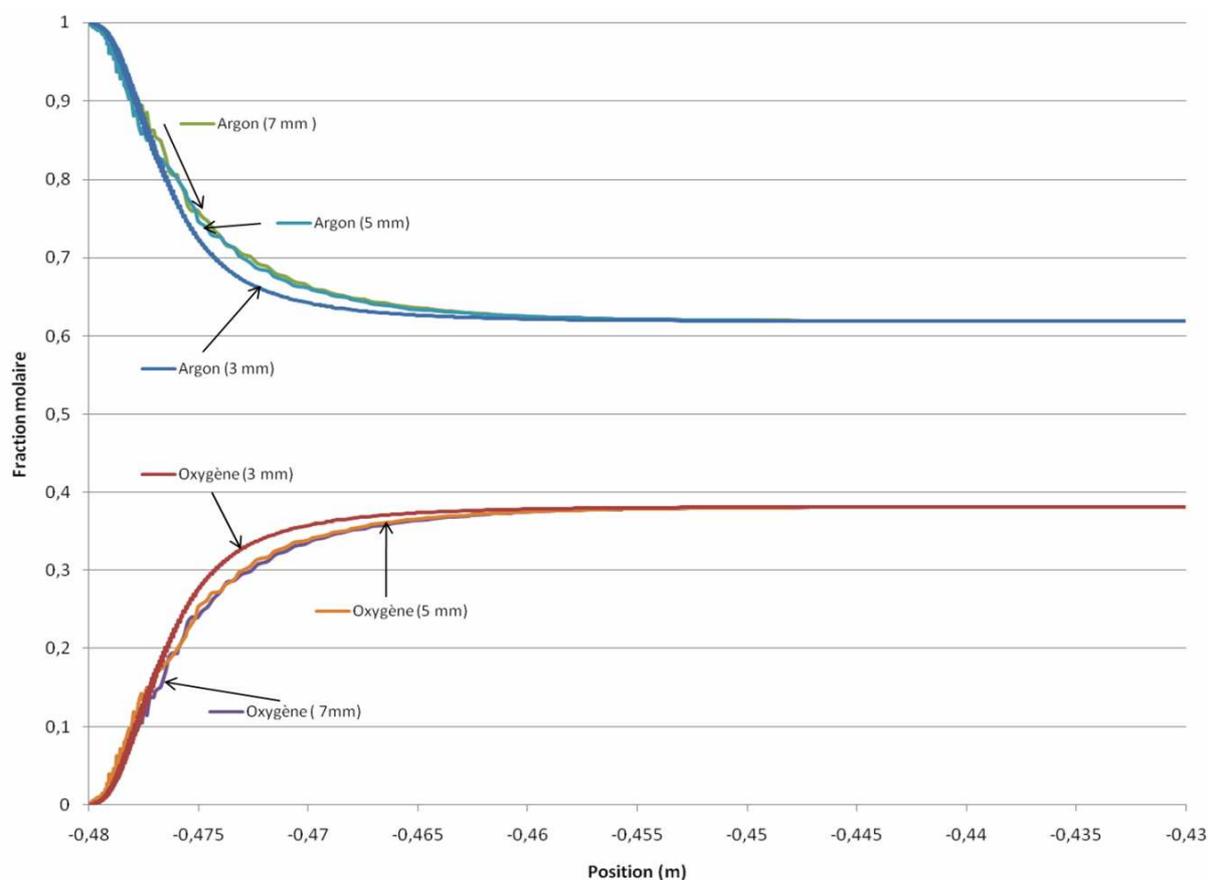
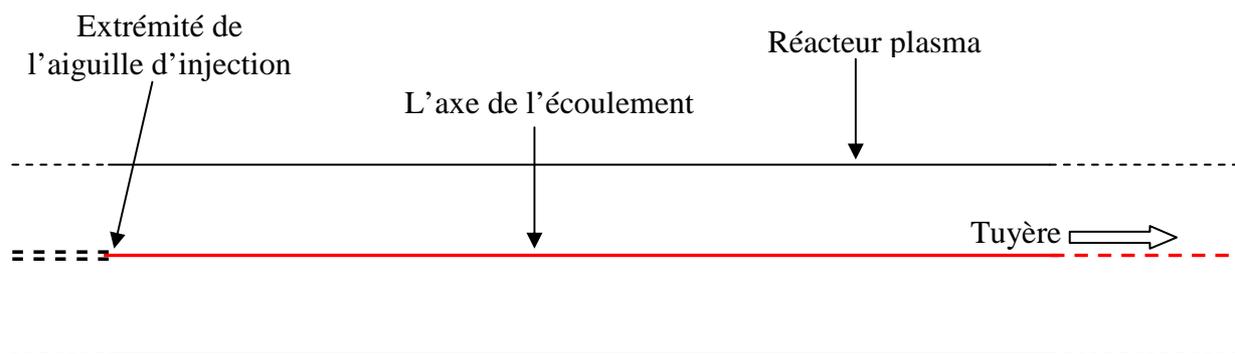


Figure 11 : Evolution de la composition des gaz sur l'axe d'écoulement entre le point d'injection du gaz porteur et l'amont de la tuyère

III.2.5 Ecoulement des gouttelettes dans le réacteur :

La vitesse des gouttelettes dans le réacteur dépend de nombreux paramètres, et en particulier de leur nombre et de leur taille. Il était nécessaire de considérer dans un premier temps le débit des précurseurs liquides expérimentalement en mesurant le temps nécessaire pour injecter une quantité connue. Ces résultats sont reportés dans le tableau 9 :

		Liquide
Masse volumique	kg.m^{-3}	998
Débit volumique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$	$1,08.10^{-8}$
Débit massique	kg.s^{-1}	$1,08.10^{-5}$

Tableau 9 : Débit de liquide injecté dans le réacteur

La modélisation obtenue par le logiciel FLUENT permet alors de suivre l'évolution de la vitesse et du diamètre des particules injectées le long du réacteur. Les lois de chauffage, d'ébullition et de vaporisation en fonction de la pression ont été incluses afin d'être en conformité avec les processus présents dans l'écoulement gazeux (annexe III).

III.2.5.1 Vitesses calculées par le modèle :

La vitesse et la trajectoire des gouttelettes introduites par le système d'injection ont fait l'objet d'une étude sous FLUENT. Nous n'avons pas pu faire converger les calculs pour un réacteur ayant une tuyère de 3 mm par le module laminaire. C'est pour cette raison, que nous avons utilisé le module RNG k- ϵ disposé par FLUENT pour simuler l'injection de particules et déterminer leur trajectoire dans le réacteur pour les trois différents diamètres du col de tuyère (respectivement 3, 5 et 7 mm).

Notons que dans FLUENT, il n'était pas possible d'injecter le liquide et le gaz porteur simultanément au même endroit. Ainsi, le point d'injection des gouttelettes sur l'axe de symétrie a été déplacé quelques centimètres après le point d'introduction de gaz porteur (positionné en sortie de capillaire). Dans cette configuration, le gaz Ar introduit en sortie du capillaire pouvait ainsi entraîner les gouttelettes vers la tuyère (figures 12, 13 et 14). Quelque soit le diamètre de la tuyère, les particules injectées en amont se déplacent radialement dans un volume de forme conique. Les particules convergent ensuite vers le col de la tuyère pour former un jet en sortie du col. Les particules se dispersent radialement de nouveau en aval de la tuyère. Dans le module de calcul, les particules qui heurtent la paroi rebondissent et continuent leur trajet. Expérimentalement nous avons vu que ces gouttelettes qui entrent en contact avec la paroi de la tuyère ou du réacteur se déposent et forment des dépôts. Ces zones d'impact des particules prévues par le modèle sont bien celles que l'on observe expérimentalement. Cette observation expérimentale nous permet une nouvelle fois de valider le modèle FLUENT dans les conditions retenues.

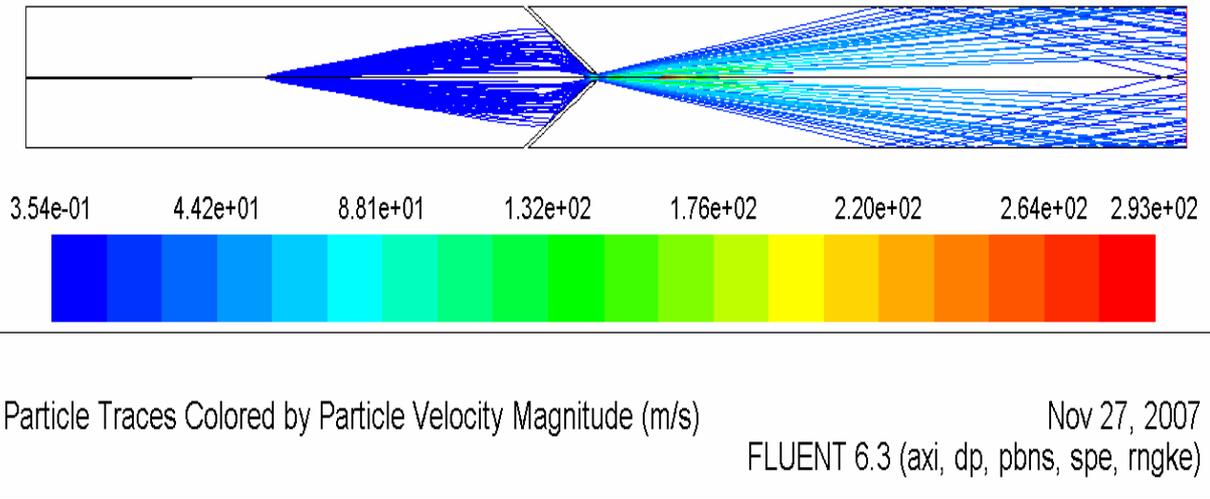


Figure 12 : Trajectoire des particules selon leurs vitesses dans le réacteur à tuyère convergente (diamètre du col = 3 mm)

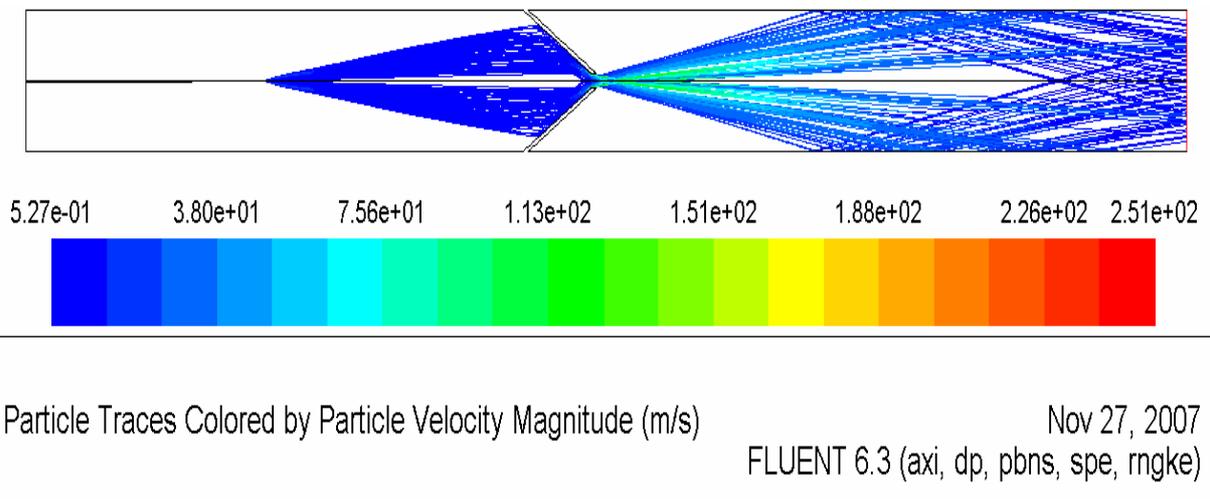


Figure 13 : Trajectoire des particules selon leurs vitesses dans le réacteur à tuyère convergente (diamètre du col = 5 mm)

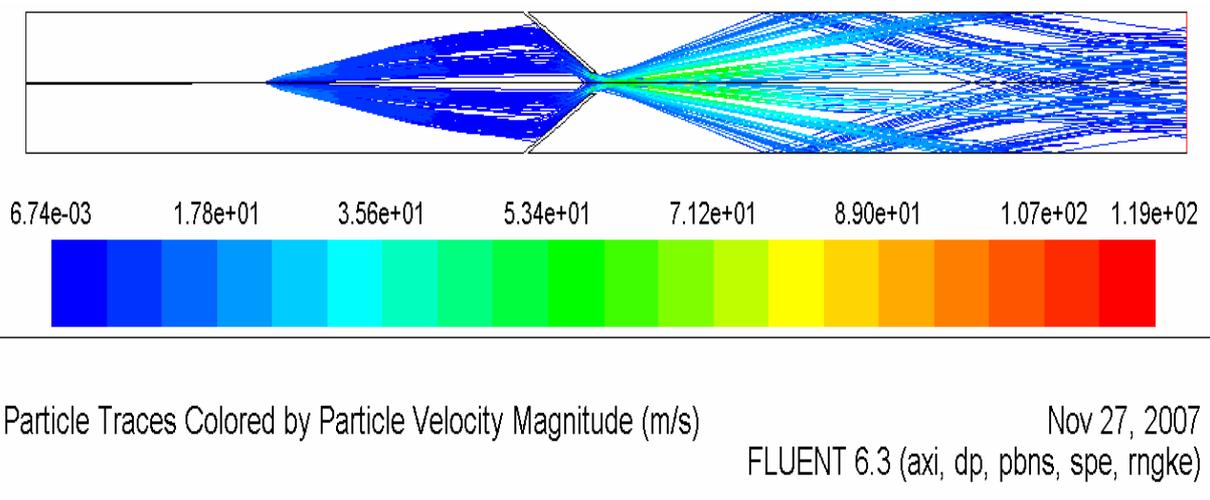


Figure 14 : Trajectoire des particules selon leurs vitesses dans le réacteur à tuyère convergente (diamètre du col = 7 mm)

Nous pouvons remarquer que la dispersion des particules après la tuyère est maximale pour un diamètre de 7 mm. Pour un diamètre du col fixé, les particules les plus rapides sont toujours localisées au niveau de l'axe de symétrie. Le modèle prouve bien que la tuyère accélère de façon notable les particules injectées.

Il est très difficile d'avoir une idée de la vitesse moyenne des gouttelettes à partir des figures 12, 13 et 14. Trois autres simulations (en RNG k- ϵ) ont été réalisées afin d'obtenir les vitesses de cent gouttelettes injectées sur l'axe d'écoulement du réacteur. Les figures 15, 16 et 17 présentent respectivement les résultats obtenus sur les réacteurs ayant des tuyères de 3, 5 et 7 mm. Le point d'injection des particules est localisé en zéro sur les trois figures. Les endroits clés du réacteur, et en particulier la tuyère, sont représentés sur les figures par différents points :

- 0,17 m \rightarrow sortie de la tuyère,
- 0,25 m \rightarrow Position du substrat,
- 0,4 m \rightarrow sortie du réacteur.

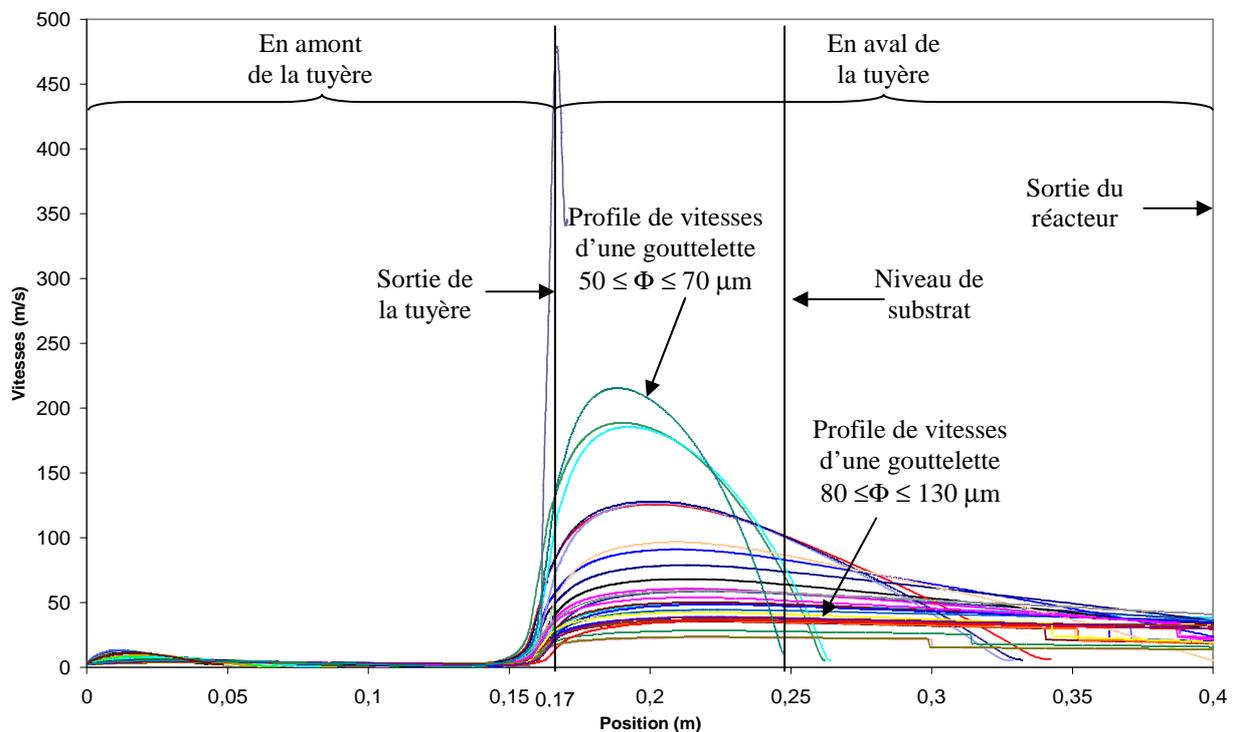


Figure 15 : Evolution des vitesses des particules de diamètre $15 \mu\text{m} < \Phi < 130 \mu\text{m}$ le long du réacteur (col 3mm)

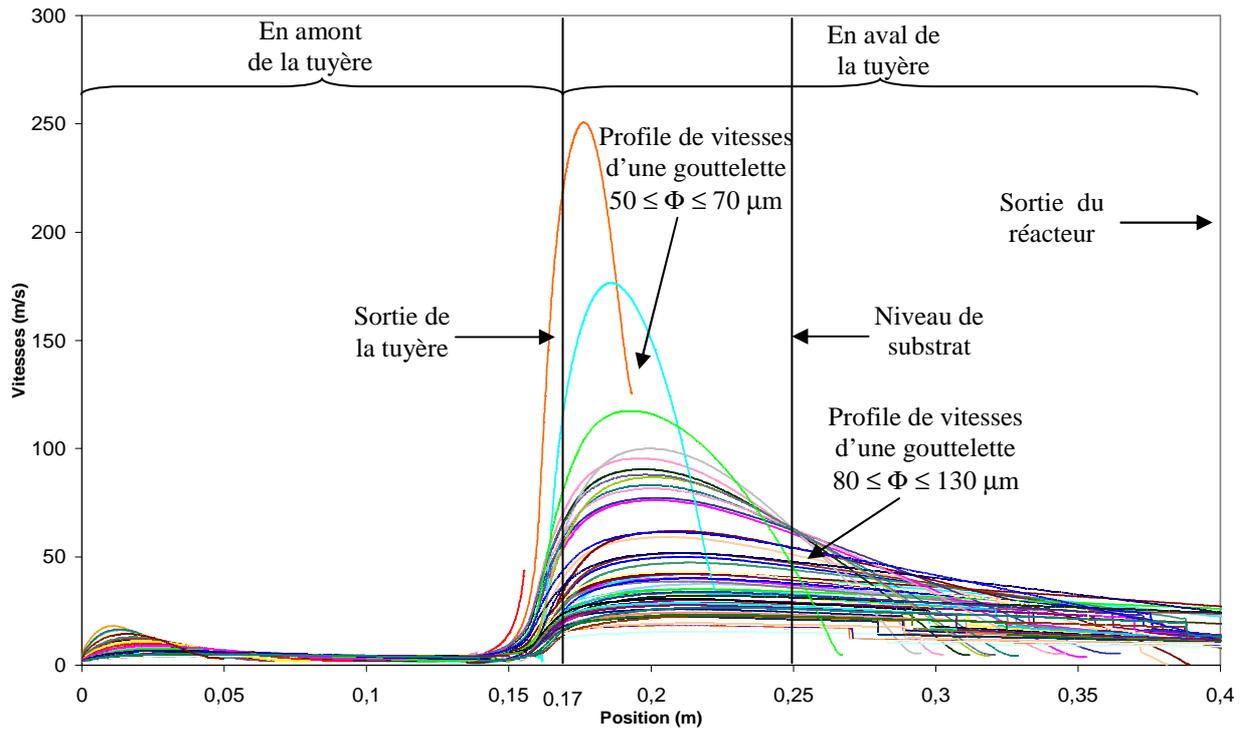


Figure 16 : Evolution des vitesses des particules de diamètre $15 \mu\text{m} < \Phi < 130 \mu\text{m}$ le long du réacteur (col 5mm)

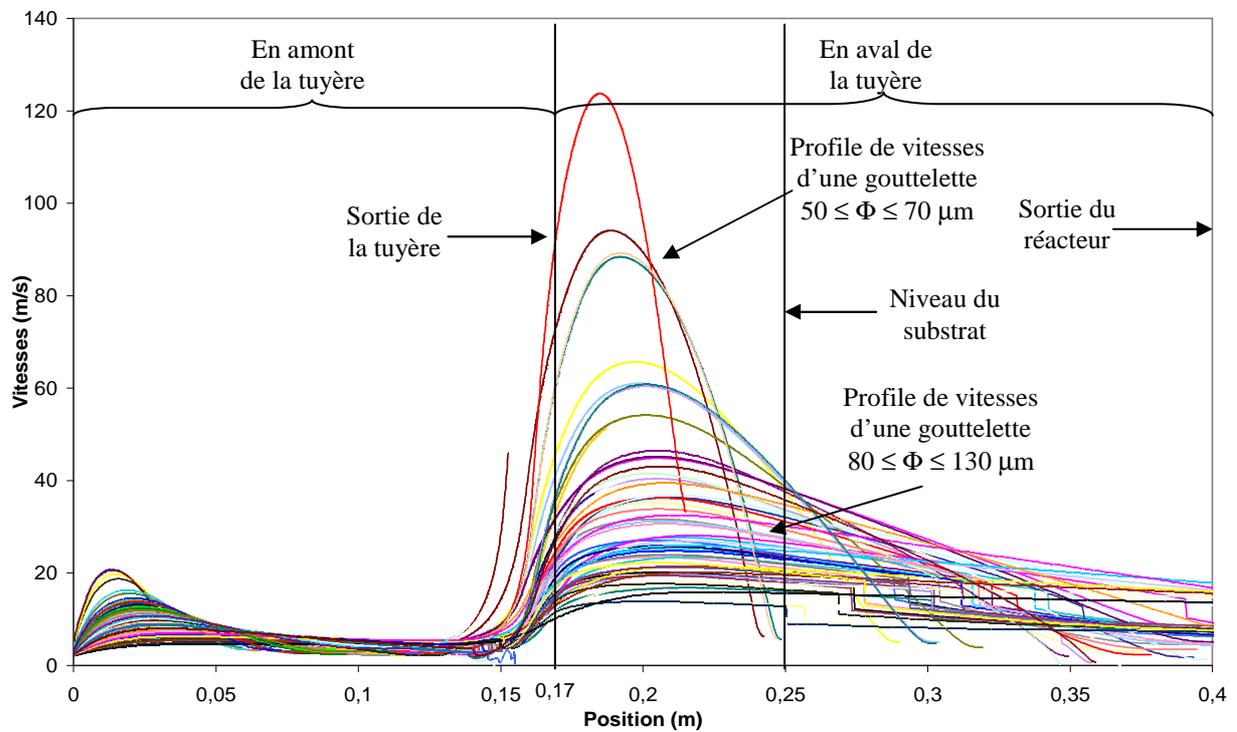


Figure 17 : Evolution des vitesses des particules de diamètre $15 \mu\text{m} < \Phi < 130 \mu\text{m}$ le long du réacteur (col 7mm)

Plus le diamètre du col est important et plus la vitesse des gouttelettes en sortie de l'injection est importante. Un fort diamètre du col de tuyère peut en effet favoriser l'accélération des particules vers l'aval du réacteur. Une augmentation remarquable des vitesses des particules est bien visible à la sortie de la tuyère quelque soit le diamètre du col. Les vitesses les plus importantes sont obtenues en sortie de la tuyère de 3 mm. Ce phénomène s'explique par la plus grande différence de pression qui règne de part et d'autre de la tuyère.

Les figures 15, 16 et 17 traduisent également le processus d'évaporation des gouttelettes qui se déroule dans le réacteur. Le nombre de gouttelettes qui atteignent la sortie de la tuyère est mesuré ci-dessous (sur 100 gouttelettes qui entrent) :

- diamètre 3 mm : 30 gouttelettes
- diamètre 7 mm : 56 gouttelettes

Il semble que la vitesse importante en amont de la tuyère défavorise l'évaporation des gouttelettes. L'ensemble des vitesses moyennes et maximales calculées en différents endroits dans les trois réacteurs est récapitulé dans le tableau 10 :

Diamètre du col de tuyère	3 mm	5 mm	7mm
Vitesse moyenne au point d'injection	2,42 m.s ⁻¹	2,57 m.s ⁻¹	2,69 m.s ⁻¹
Vitesse maximale en amont de la tuyère	13,3 m.s ⁻¹	18,1 m.s ⁻¹	20,4 m.s ⁻¹
Vitesse maximale en aval de la tuyère	475,5 m.s ⁻¹	249,6 m.s ⁻¹	187 m.s ⁻¹
Vitesse moyenne à la sortie de la tuyère	60,73 m.s ⁻¹	42,94 m.s ⁻¹	30,25 m.s ⁻¹
Vitesse moyenne au niveau de substrat	52,53 m.s ⁻¹	36,61 m.s ⁻¹	26,76 m.s ⁻¹

Tableau 10 : Vitesses moyennes des particules calculées par le modèle RNGk-ε pour les trois diamètres du col de tuyère à la sortie de l'aiguille d'injection, à la sortie du col de tuyère et au niveau du substrat

La figure 18 montre l'évolution des vitesses moyennes des particules pour les trois diamètres du col de la tuyère (3, 5 et 7 mm).

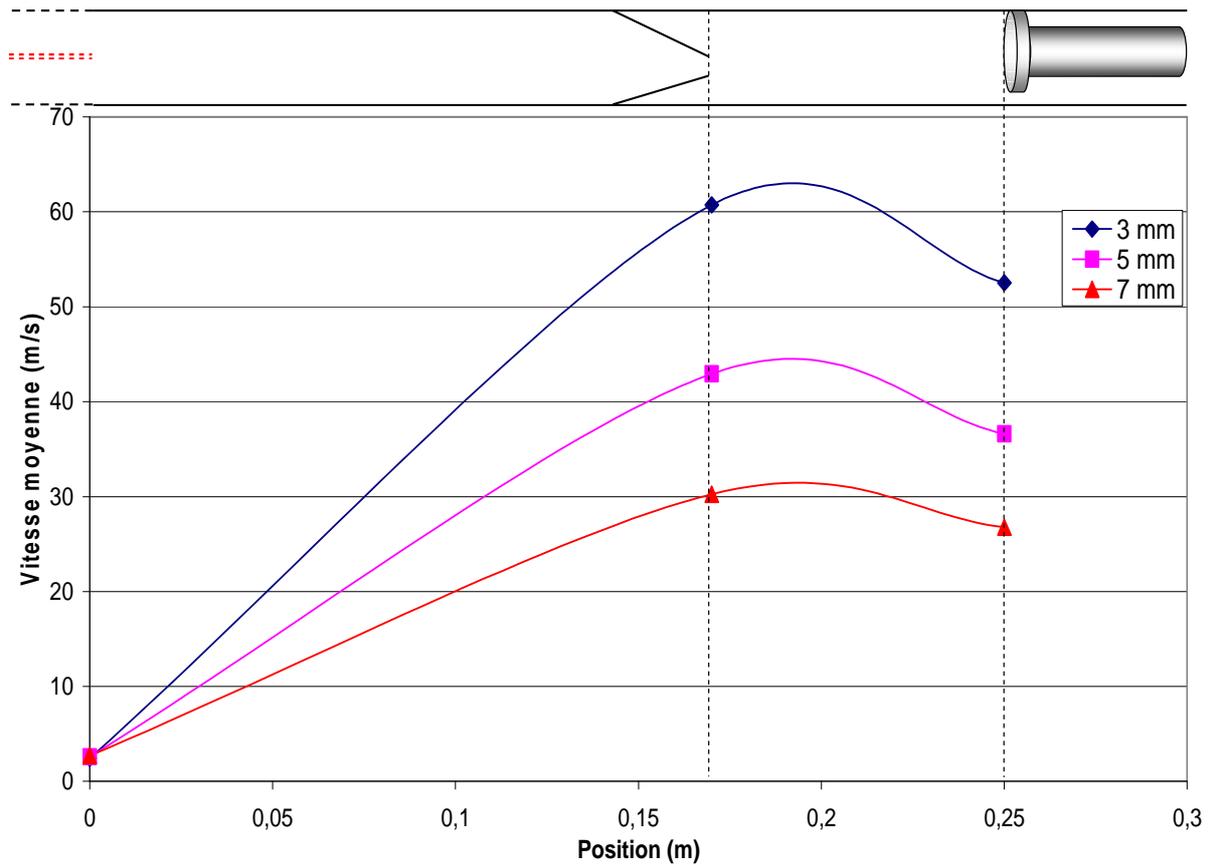


Figure 18 : Evolution des vitesses moyennes des particules le long du réacteur en fonction de diamètre du col de la tuyère

A partir de la simulation, nous avons pu calculer la vitesse des gaz dans le réacteur pour les trois diamètres du col de tuyère et analyser l'influence des injections d'eau. Les figures 19, 20 et 21 présentent les champs de vitesses calculés en tenant compte des injections d'eau dans les trois réacteurs.

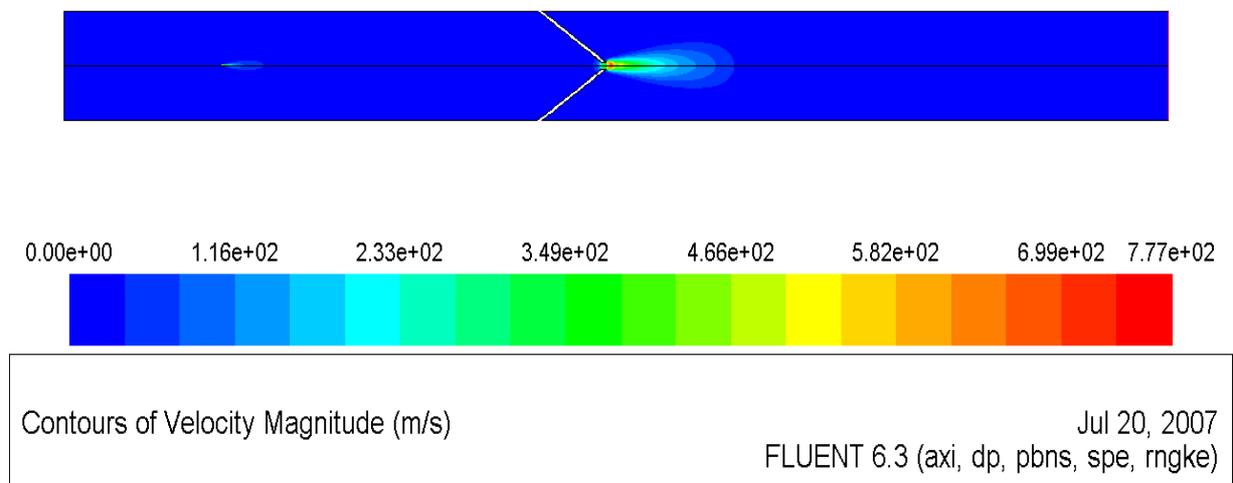
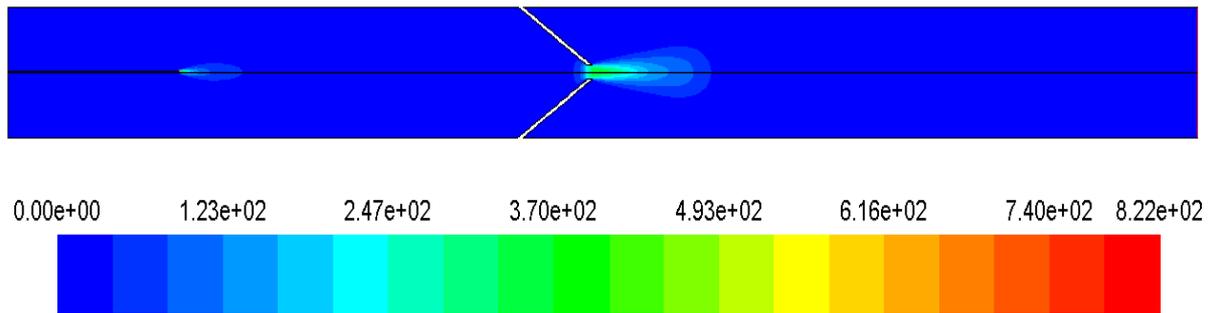


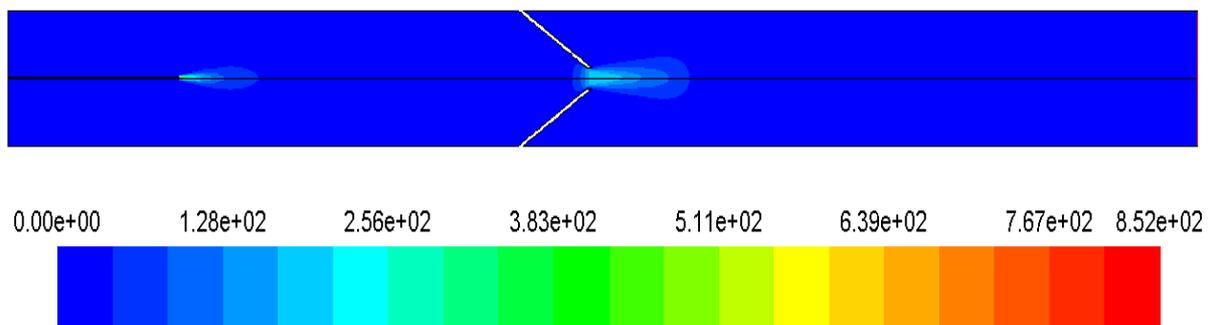
Figure 19 : Evolution de la vitesse des gaz avec l'injection d'eau sur la longueur du réacteur pour un col de diamètre 3 mm. Calculs effectués par le modèle RNGk-ε



Contours of Velocity Magnitude (m/s)

Jul 20, 2007
FLUENT 6.3 (axi, dp, pbns, spe, rngke)

Figure 20 : Evolution de la vitesse des gaz avec l'injection d'eau sur la longueur du réacteur pour un col de diamètre 5 mm. Calculs effectués par le modèle RNGk-ε



Contours of Velocity Magnitude (m/s)

Jul 20, 2007
FLUENT 6.3 (axi, dp, pbns, spe, rngke)

Figure 21 : Evolution de la vitesse des gaz avec l'injection d'eau sur la longueur du réacteur pour un col de diamètre 5 mm. Calculs effectués par le modèle RNGk-ε

Les vitesses maximales des gaz calculées au niveau de la tuyère par le modèle RNGk-ε sont résumées dans le tableau 11:

Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Gaz plasmagènes	43,7 m.s ⁻¹	84,2 m.s ⁻¹	205,1 m.s ⁻¹
Gaz plasmagènes avec injection gaz porteur	55 m.s ⁻¹	105 m.s ⁻¹	217 m.s ⁻¹
Gaz plasmagènes avec injection d'eau	250 m.s ⁻¹	400 m.s ⁻¹	700 m.s ⁻¹

Tableau 11 : Comparaison des vitesses maximales des gaz à la sortie de la tuyère calculées par le modèle RNGk-ε dans les trois cas (a- gaz plasmagènes, b- gaz plasmagènes avec injection d'argon vecteur, c- gaz plasmagènes avec injection d'eau) pour les trois diamètres différents du col de tuyère 3, 5 et 7 mm

Nous pouvons remarquer dans le tableau 11 que les vitesses maximales en sortie de tuyère sont plus importantes comparées aux autres cas étudiés (gaz plasmagènes sans et avec injection de gaz porteur). L'évaporation du liquide injecté provoque une élévation importante de la pression en amont de la tuyère. Ce processus entraîne ainsi une accélération beaucoup plus importante des gaz au niveau de la tuyère.

III.2.5.2 Evaporation des gouttelettes le long du réacteur :

Les simulations décrites précédemment ont permis d'étudier le rôle du diamètre du col de tuyère sur le processus d'évaporation de cent particules injectées. Notons que différents diamètres ont été attribués aux cent gouttelettes (ϕ minimum = 15 μm , ϕ maximum = 130 μm) grâce à une fonction de FLUENT.

Les figures 22, 23 et 24 présentent l'évolution du diamètre des gouttelettes le long du réacteur :

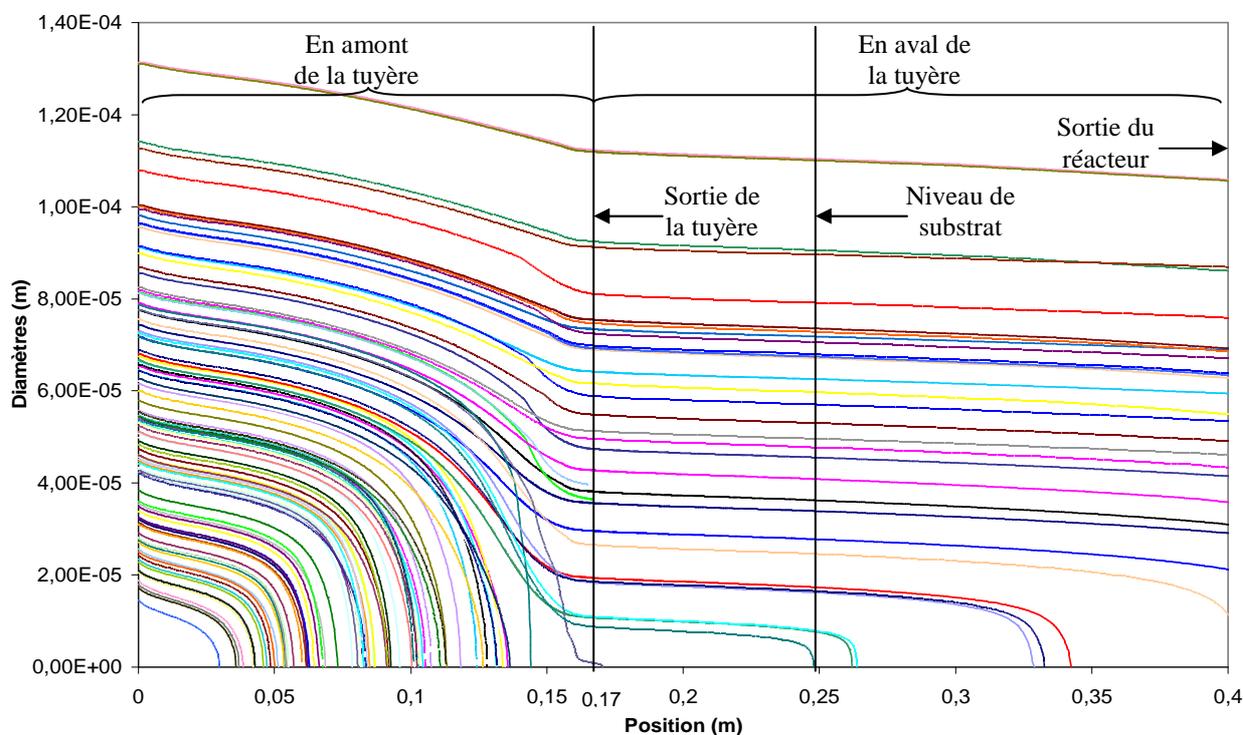


Figure 22 : Evolution des diamètres des particules de diamètre $15 \mu\text{m} < \phi < 130 \mu\text{m}$ le long du réacteur (col 3mm)

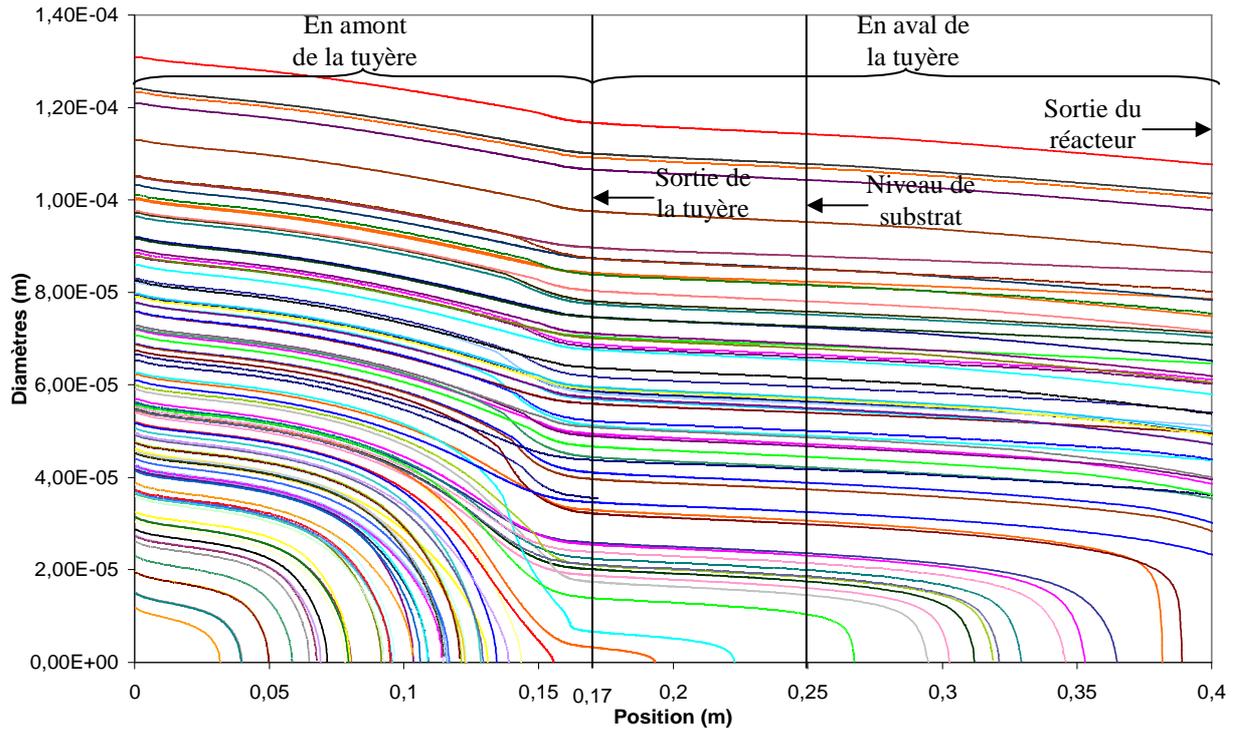


Figure 23 : Evolution des diamètres des particules de diamètre $15 \mu\text{m} < \Phi < 130 \mu\text{m}$ le long du réacteur (col 5mm)

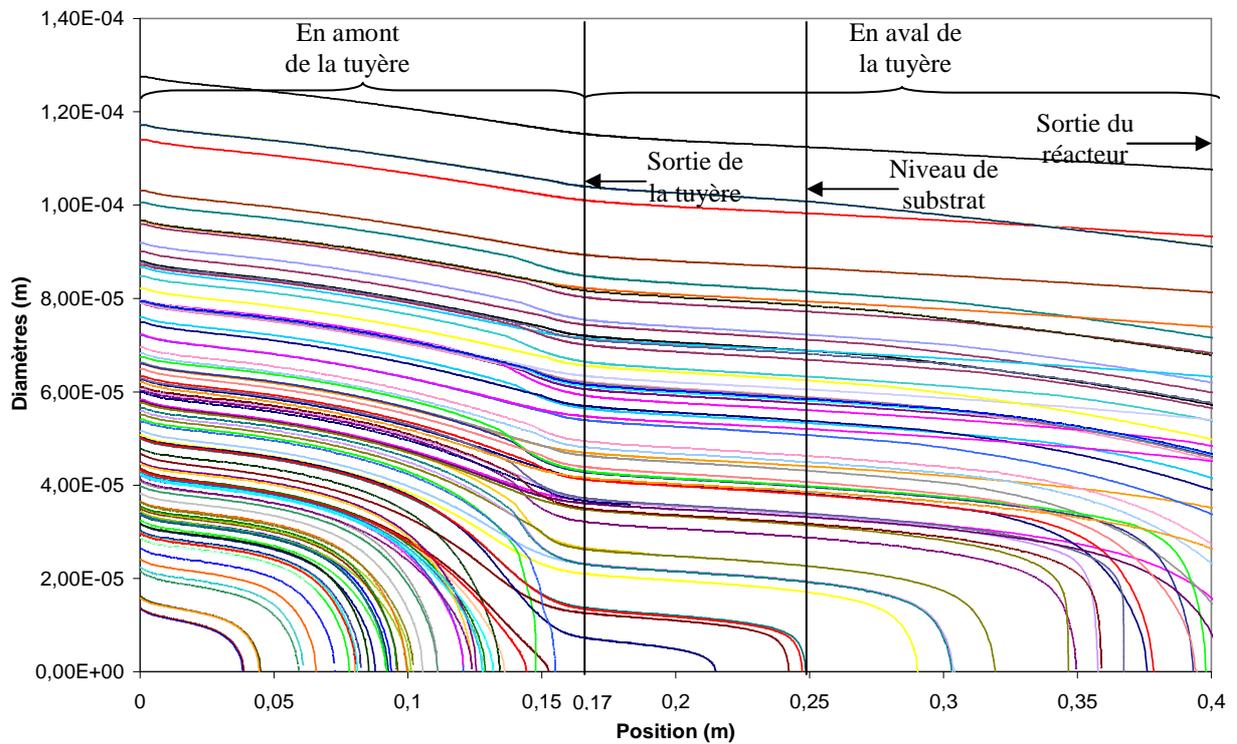


Figure 24 : Evolution des diamètres des particules de diamètre $15 \mu\text{m} < \Phi < 130 \mu\text{m}$ le long du réacteur (col 7mm)

Dans les trois cas étudiés, le diamètre des particules diminue le long du réacteur. La diminution est plus importante en amont de la tuyère. On remarque que dD/dx est en effet plus important en amont lorsque le diamètre du col de tuyère est faible car la vitesse est également plus faible. Nous pouvons remarquer sur les trois figures que l'évaporation des gouttelettes est accentuée lors de leur passage à travers la tuyère. Le taux d'évaporation diminue ensuite lorsque les particules sortent de la tuyère. Les gouttelettes injectées qui ont des diamètres inférieurs à $50 \mu\text{m}$ s'évaporent totalement et ne peuvent pas arriver au niveau de substrat.

Le tableau 12 présente le diamètre moyen des gouttelettes calculé aux trois endroits clés du réacteur :

- Au niveau de l'injection,
- en sortie de la tuyère,
- au niveau de substrat

Une grande partie de l'eau est vaporisée en amont de la tuyère. Mais l'évaporation est continue et de la vapeur d'eau est produite dans tout le réacteur. Ce processus va favoriser la production d'OH radicalaires dans tout le réacteur, ce qui va forcément renforcer le caractère oxydant de la décharge. Nous reviendrons plus tard sur cet aspect. Notons enfin que les valeurs de diamètres ont été comparées aux mesures par granulométrie laser Doppler afin de valider les résultats du modèle. Cette comparaison est traitée en fin de ce chapitre.

Diamètre du col de tuyère	3 mm	5 mm	7mm
Diamètre moyen à la sortie de l'injection	58.10^{-6} m	$62,1.10^{-6} \text{ m}$	57.10^{-6} m
Diamètre moyen à la sortie de la tuyère	42.10^{-6} m	$52,7.10^{-6} \text{ m}$	48.10^{-6} m
Diamètre moyen au niveau de substrat	$16,3.10^{-6} \text{ m}$	32.10^{-6} m	$29,5.10^{-6} \text{ m}$

Tableau 12 : Représentation des diamètres moyens des particules calculés par le modèle RNG k-ε pour les trois diamètres du col : au niveau de l'injection, en sortie de la tuyère, au niveau du substrat

III.3 Mesure de la vitesse et du diamètre des gouttelettes en écoulement dans le réacteur par métrologie laser doppler :

Une étude expérimentale a été réalisée afin de mesurer la vitesse, la concentration et le diamètre des particules contenant les nitrates dans le réacteur. Nous avons utilisé les techniques d'Anémométrie et de Granulométrie Laser Doppler (Laser Doppler Anemometry–LDA, Laser Doppler Granulometry–LDG) qui présentent l'avantage de permettre la mesure en ligne des vitesses et des diamètres des particules présentes tout au long du réacteur. Ces techniques ne sont pas intrusives et n'entraînent donc pas de perturbation du milieu étudié.

III.3.1 Mesure de la vitesse et de la concentration des particules injectées par LDA :

Le principe de fonctionnement de la LDA^[6,7] ainsi que la géométrie du réacteur plasma adapté pour faire les mesures ont été décrits dans le chapitre II. Nous rappelons juste la forme et les dimensions du réacteur plasma utilisé pour réaliser cette étude (figure 25).

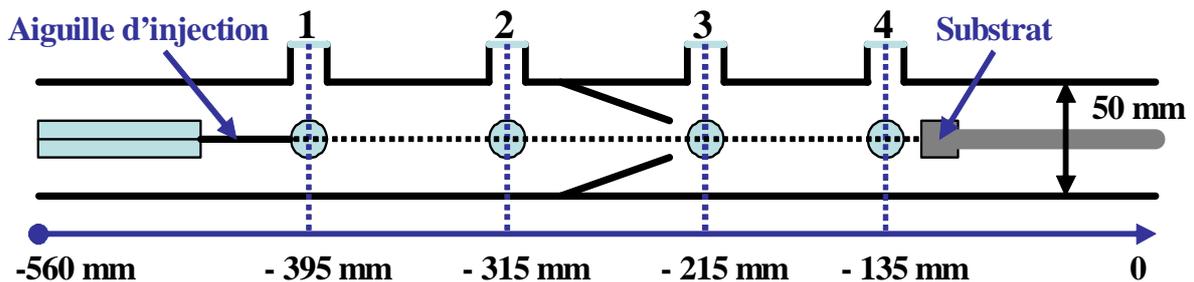


Figure 25 : Schéma du réacteur plasma à tuyère convergente utilisé pour faire les mesures LDA-LDG

III.3.1.1 Mesure des vitesses des particules sur l'axe du réacteur :

Une étude antérieure a montré que les valeurs des vitesses mesurées avec et sans décharge plasma sont les mêmes^[8]. Nous avons donc choisi de faire les mesures sans la décharge plasma. Une solution aqueuse contenant les précurseurs nitrés ($ZrO(NO_3)_2$ et $Y(NO_3)_3$) a été introduite dans le réacteur par l'aiguille d'injection.

L'étude a été réalisée sur des réacteurs présentant des diamètres de tuyère de 3, 5, et 7 mm. Les mesures par LDA ont été effectuées sur quatre points de mesures compris entre l'injection et le porte-substrat (figure 25). Le temps d'acquisition pris pour chaque mesure a été fixé à 100 s quelque soit le diamètre de la tuyère. Rappelons que le seuil d'attribution des

vitesse des particules par l'anémométrie ne dépasse pas les 96 m/s et que les particules présentant des diamètres inférieurs à 1 μm et supérieurs à 500 μm ne peuvent être traitées par la métrologie laser Doppler.

L'anémométrie conduit à des histogrammes de la population en fonction des vitesses des particules comptabilisées.

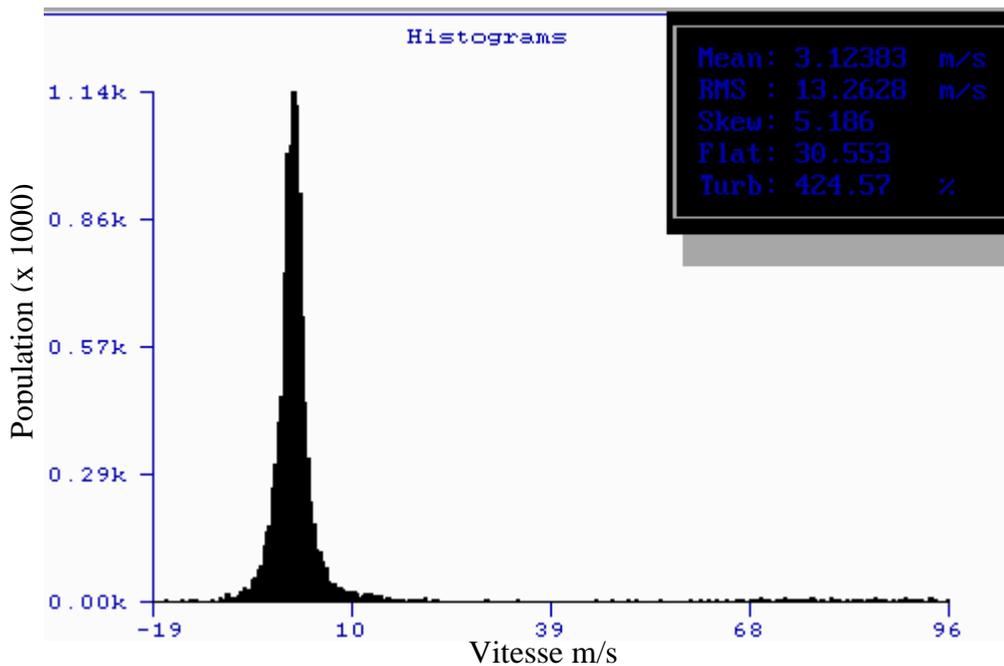


Figure 26 : Histogramme de vitesses des particules mesurées au point 1, temps d'acquisition = 100 s, diamètre du col = 3 mm

L'historgramme de la figure 26 nous donne une vitesse moyenne des particules égale à 3,12 m/s à la sortie de l'aiguille d'injection. La densité des particules détectées est très élevée. Nous remarquons aussi qu'il y a des particules qui présentent des vitesses négatives, ce qui indique une re-circulation de certaines gouttelettes à la sortie de l'aiguille d'injection.

L'historgramme des vitesses au point 2 (la zone située juste en amont de la tuyère) nous donne une vitesse moyenne des particules (9,33 m/s) plus élevée que celle mesurée au point 1 (figure 27). Nous remarquons aussi que la densité des particules détectées au point 2 est beaucoup moins importante que celle relevée au point 1. Le jet de gouttelettes se disperse sur toute la section du réacteur et leur concentration diminue dans le volume de détection de l'anémométrie laser Doppler sur l'axe au niveau du point 2. Quelques particules détectées au

point 2 présentent également des vitesses négatives, signe d'une re-circulation engendrée par la tuyère.

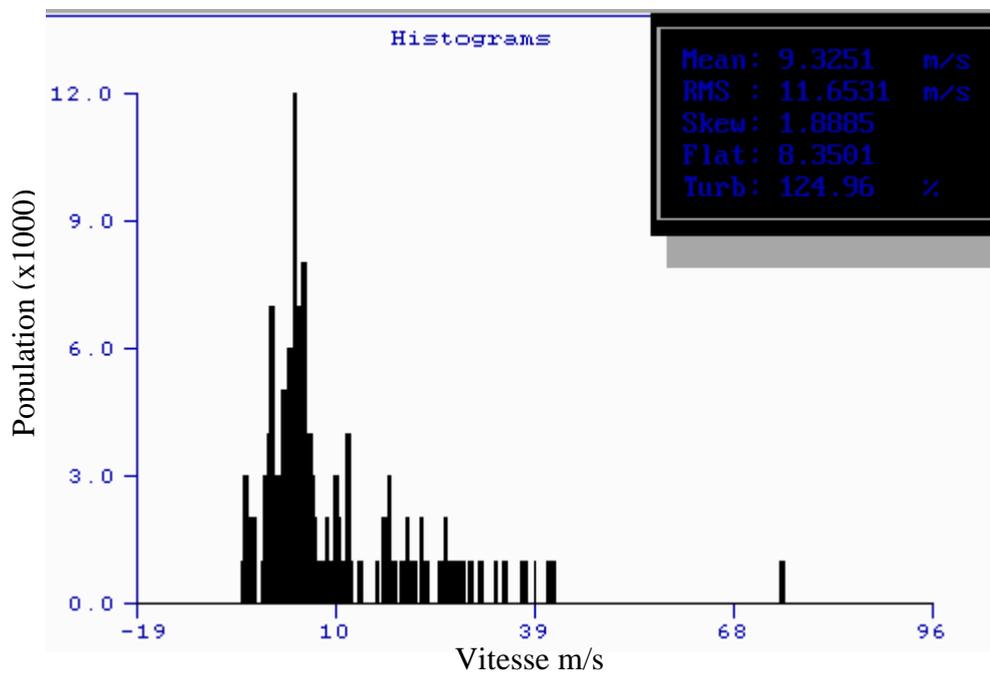


Figure 27 : Histogramme de vitesses des particules mesurées au point 2, temps d'acquisition = 100 s, diamètre du col = 3 mm

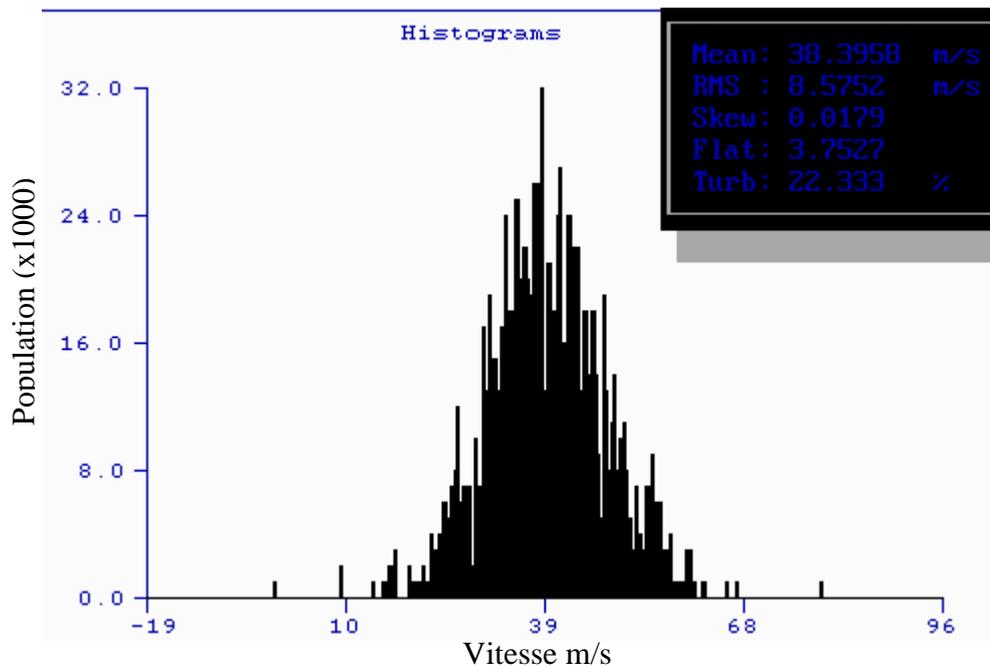


Figure 28 : Histogramme de vitesses des particules mesurées au point 3, temps d'acquisition = 100 s, diamètre du col = 3 mm

La vitesse moyenne des particules mesurée à la sortie de la tuyère (point 3) est égale à 38,4 m/s (figure 28). Cette accélération des particules est due à l'existence de la surpression dans la zone en amont de la tuyère. Nous pouvons noter que la densité des gouttelettes est plus importante qu'au niveau du point 2 sous l'effet de la tuyère qui les concentre sur l'axe. A noter enfin qu'aucune gouttelette n'a été détectée au niveau de substrat (point 4). Les gouttelettes qui arrivent au niveau du substrat présentent donc des diamètres inférieurs à 1 μm .

Nous avons réalisé les mesures de la vitesse des particules pour une tuyère de 5 mm et une tuyère de 7 mm de la même façon et dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sur les trois points différents dans chaque réacteur, sont résumés dans le tableau 12 :

Diamètre du col de la tuyère	Vitesse moyenne (Point 1)	Vitesse moyenne (Point 2)	Vitesse moyenne (Point 3)
3 mm	3,12 m/s	9,33 m/s	38,4 m/s
5 mm	4,28 m/s	9,94 m/s	41,63 m/s
7 mm	8,02 m/s	9 m/s	24,42 m/s

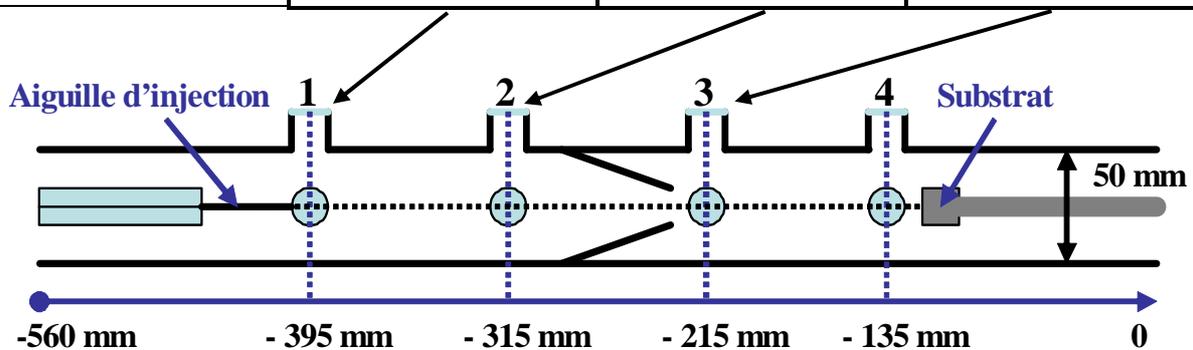


Tableau 13 : Représentation des vitesses moyennes des particules détectées par LDA sur les trois points différents pour différents diamètres du col de tuyère

III.3.2 Comparaison des mesures avec les vitesses calculées sous FLUENT :

Les densités de particules mesurées par LDA sur l'axe de symétrie du réacteur et les vitesses des particules en écoulement doivent être comparées à celle obtenues par le modèle. Nous remarquons que, quelque soit le diamètre de la tuyère, la densité des particules détectées est maximale à la sortie de l'injection. Cette tendance se retrouve dans les simulations. En effet, les gouttelettes sont concentrées en un jet de gouttelettes qui se disperse sur toute la

section du réacteur peu après la zone d'injection (figures 12, 13 et 14). L'effet de concentration des particules par la tuyère avait également été observé par la modélisation.

Nous remarquons que la vitesse moyenne des particules détectées par l'anémométrie à la sortie de l'injecteur (point 1) augmente avec le diamètre du col de la tuyère. Cette conclusion est en accord avec les résultats du calcul par le modèle (figures 15, 16 et 17). Enfin le modèle et l'expérience mettent bien en évidence l'accélération des gouttelettes induite par la présence de la tuyère. Les tendances observées sur les vitesses se retrouvent bien dans le modèle et l'expérience (tableau 14). Cependant, les valeurs des vitesses moyennes calculées par le modèle mesurées par LDA révèlent des différences relativement importantes :

Diamètre du col	Vitesses moyennes calculées en aval de tuyère sous FLUENT	Vitesses moyennes mesurées en aval de tuyère par la technique LDA
3 mm	26,63 m.s ⁻¹	38,4 m.s ⁻¹
5 mm	21,11 m.s ⁻¹	41,63 m.s ⁻¹
7 mm	18,08 m.s ⁻¹	24,42 m.s ⁻¹

Tableau 14 : Comparaison entre les vitesses moyennes calculées sous FLUENT et les vitesses moyennes trouvées par les mesures LDA en aval de la tuyère

Nous commenterons plus loin dans ce chapitre les hypothèses qui peuvent expliquer ces écarts.

III.3.3 Mesure du diamètre des gouttelettes par LDG / étude des processus d'évaporation :

III.3.3.1 Mesure du diamètre des particules dans le réacteur :

Nous avons repris les mêmes conditions que celles retenues pour la LDA (sans plasma). Des mesures de granulométrie antérieures à ce travail avaient en effet démontré que l'influence du plasma sur l'évaporation des gouttelettes était négligeable comparée à l'influence de la basse pression.

Les mesures des diamètres ont été obtenues sur les trois premiers points situés sur l'axe du réacteur (les mêmes que pour la LDA) et pour trois diamètres du col différents 3mm, 5mm

et 7mm. Comme dans le cas de la LDA, aucune particule n'a été détectée par la LDG au niveau du porte-substrat. Les gouttelettes présentent donc des diamètres inférieurs au seuil de détection minimum de la LDG ($\phi < 1 \mu\text{m}$).

La figure 29 présente l'histogramme de répartition des gouttelettes selon leur diamètre relevé au premier point de mesure. Le diamètre moyen mesuré par LDG au niveau de l'aiguille de l'injecteur est de l'ordre de 76,49 μm . Nous avons détecté et analysé plus de 12000 particules à la sortie de l'injecteur. Ce nombre extrêmement important de particules confirme les tendances observées par les mesures de LDA.

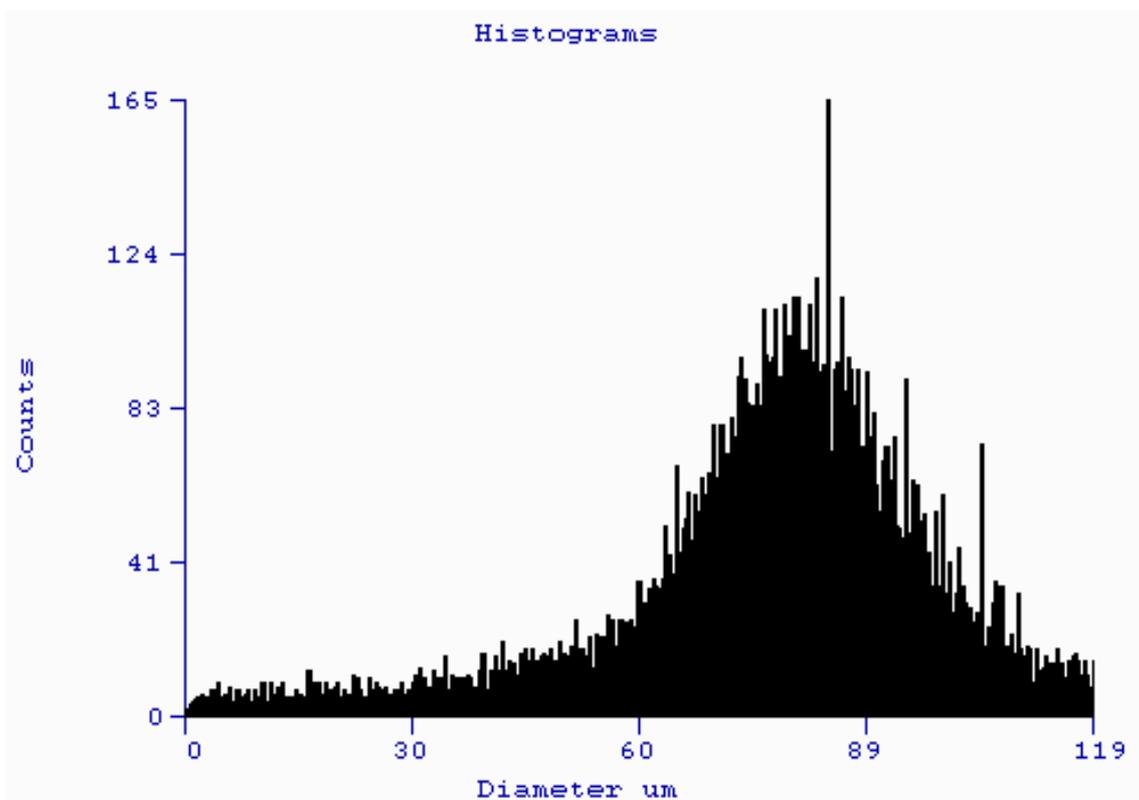


Figure 29 : Histogramme de diamètres des gouttelettes mesurés au point 1, temps d'acquisition = 100 s, diamètre du col = 3 mm

La figure 30 concerne l'histogramme des diamètres des gouttelettes relevées avant la tuyère (point 2). Seulement 160 particules ont été détectées par la LDG. Ce résultat confirme la dispersion de ces gouttelettes sur tout le diamètre du réacteur déjà observé par la LDA.

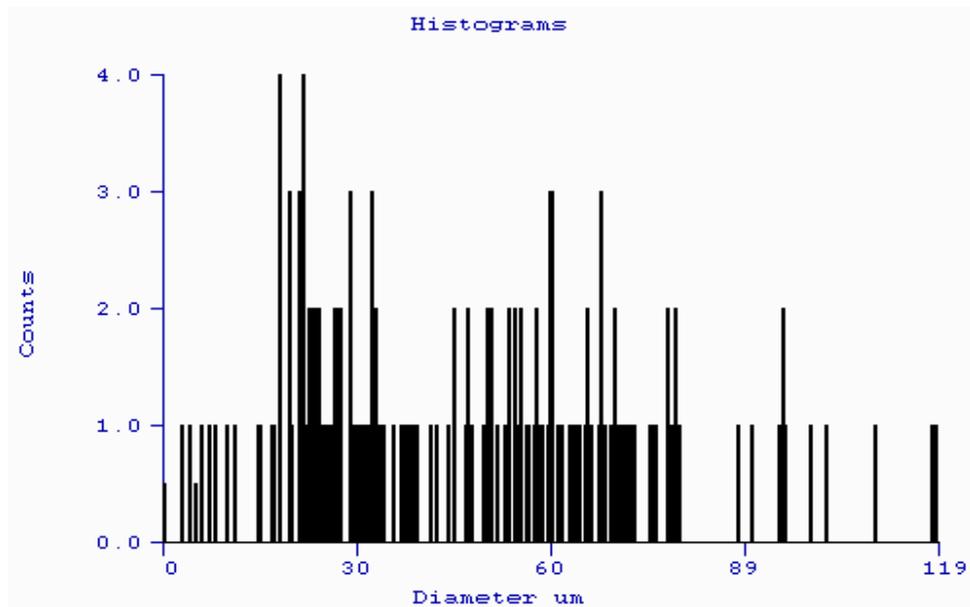


Figure 30 : Histogramme de diamètres des gouttelettes mesurés au point 2, temps d'acquisition = 100 s, diamètre du col = 3 mm

Le diamètre moyen calculé au point 2 est égal à 46,41 μm . Lors de leur trajet entre la sortie de l'aiguille d'injection et l'amont de la tuyère, les particules subissent une diminution de leur volume moyen de plus de 77,5%.

L'histogramme des diamètres obtenus à la sortie de la tuyère (point 3) est montrée sur la figure 31.

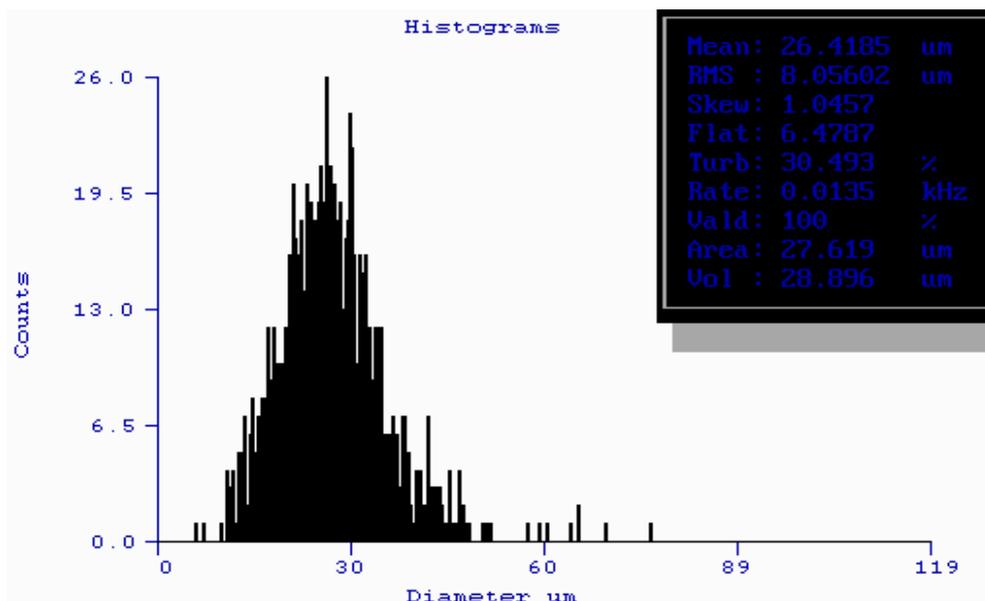


Figure 31 : Histogramme de diamètres des gouttelettes mesurés au point 3, temps d'acquisition = 100 s, diamètre du col = 3 mm

L'augmentation de la densité des particules entre l'amont et l'aval de la tuyère est importante puisque plus que 1000 particules ont pu être détectées par la LDG à la sortie de la tuyère. Le diamètre moyen calculé est alors égal à 26,42 μm .

Dans des conditions expérimentales fixées et en un point du réacteur, il existe une corrélation entre le diamètre et la vitesse des gouttelettes. Les plus petites sont en effet celles qui présentent les vitesses les plus importantes. Cette information est en accord avec les résultats du modèle sous FLUENT (figure 32).

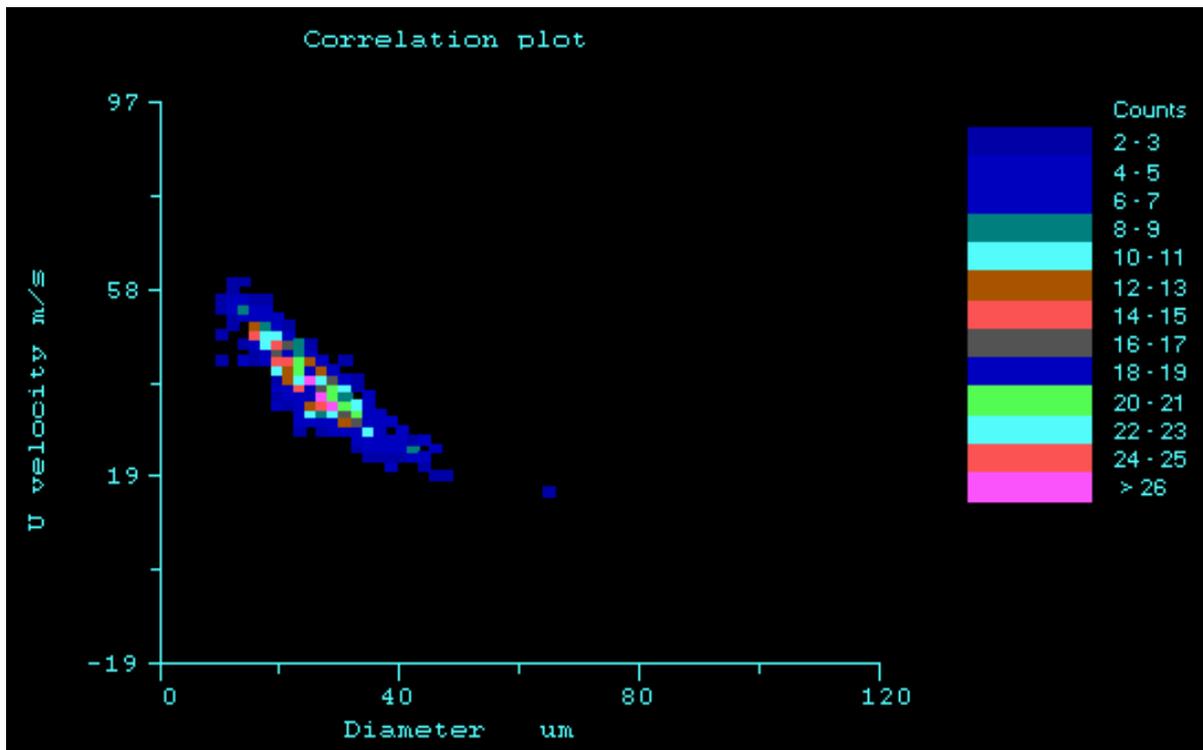


Figure 32 : Evolution de vitesses des gouttelettes détectées en fonction de leurs diamètres au point 3 pour un col de diamètre 3 mm

Le tableau 15 regroupe les mesures des valeurs moyennes de diamètres et de vitesses pour chaque point de mesure et chacun des trois diamètres de col de tuyère. Ces valeurs permettent d'évaluer le taux d'évaporation pour chaque col de tuyère en considérant que les gouttelettes sont sphériques.

Diamètre du col		Point 1	Point 2	Point 3	Calcul du volume évaporé %
3 mm	Vitesses (m/s)	3,12	9,33	38,4	
	Diamètres (µm)	76,49	46,41	26,42	
5 mm	Vitesses (m/s)	4,28	9,94	41,63	97,4%
	Diamètres (µm)	75,79	48,6	22,32	
7 mm	Vitesses (m/s)	8,02	9	24,42	97,1%
	Diamètres (µm)	65,49	41,33	20,05	

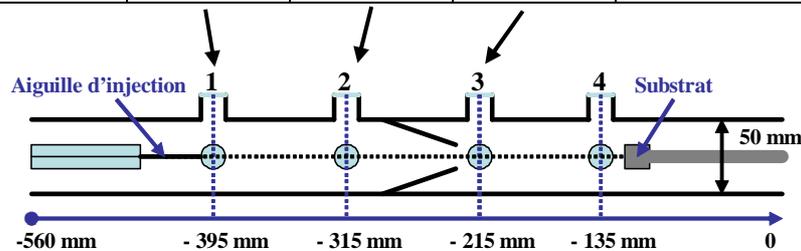


Tableau 15 : Bilan des mesures des vitesses et des diamètres moyens des particules détectées par LDA et LDG le long du réacteur pour les trois diamètres du col avec leurs taux d'évaporation calculés

Au point 1, lorsque le diamètre du col de tuyère augmente, la pression en amont du réacteur diminue et les diamètres des gouttelettes à la sortie de l'injection décroît :

$$\Phi_{\text{col } 1} = 3 \text{ mm} \longrightarrow \Phi_{\text{col } 2} = 5 \text{ mm} \longrightarrow \Phi_{\text{col } 3} = 7 \text{ mm}$$

$$\Phi_{\text{goutte } 1} = 76,49 \text{ µm} \longrightarrow \Phi_{\text{goutte } 2} = 75,79 \text{ µm} \longrightarrow \Phi_{\text{goutte } 3} = 65,49 \text{ µm}.$$

Simultanément la vitesse augmente :

$$v_1 = 3,12 \text{ m.s}^{-1} \longrightarrow v_2 = 4,28 \text{ m.s}^{-1} \longrightarrow v_3 = 8,02 \text{ m.s}^{-1}.$$

Ainsi, les forces de frottement du gaz sur les gouttelettes se formant à la sortie de l'injection augmentent lorsque la vitesse est élevée conduisant à un détachement rapide des gouttes présentant alors de faibles diamètres. Le processus d'évaporation des gouttelettes est gouverné par le transfert de matière entre la goutte et son environnement. Le flux de matière dépend de la surface d'échange, de la pression et du temps de séjour de la goutte dans le réacteur. Sa surface diminue de façon continue, la pression varie et le temps de séjour dépend de la vitesse du gaz en écoulement dictée par le diamètre du col de tuyère. Face à cette complexité nous avons tenté de comparer les mesures avec l'ensemble des valeurs calculées à partir du modèle.

III.3.4 Comparaison entre les résultats obtenus par les techniques LDA-LDG et les résultats calculés sous FLUENT :

Les figures 33, 34 et 35 présentent une comparaison entre les mesures obtenues par la métrologie laser doppler et résultats calculés sous FLUENT :

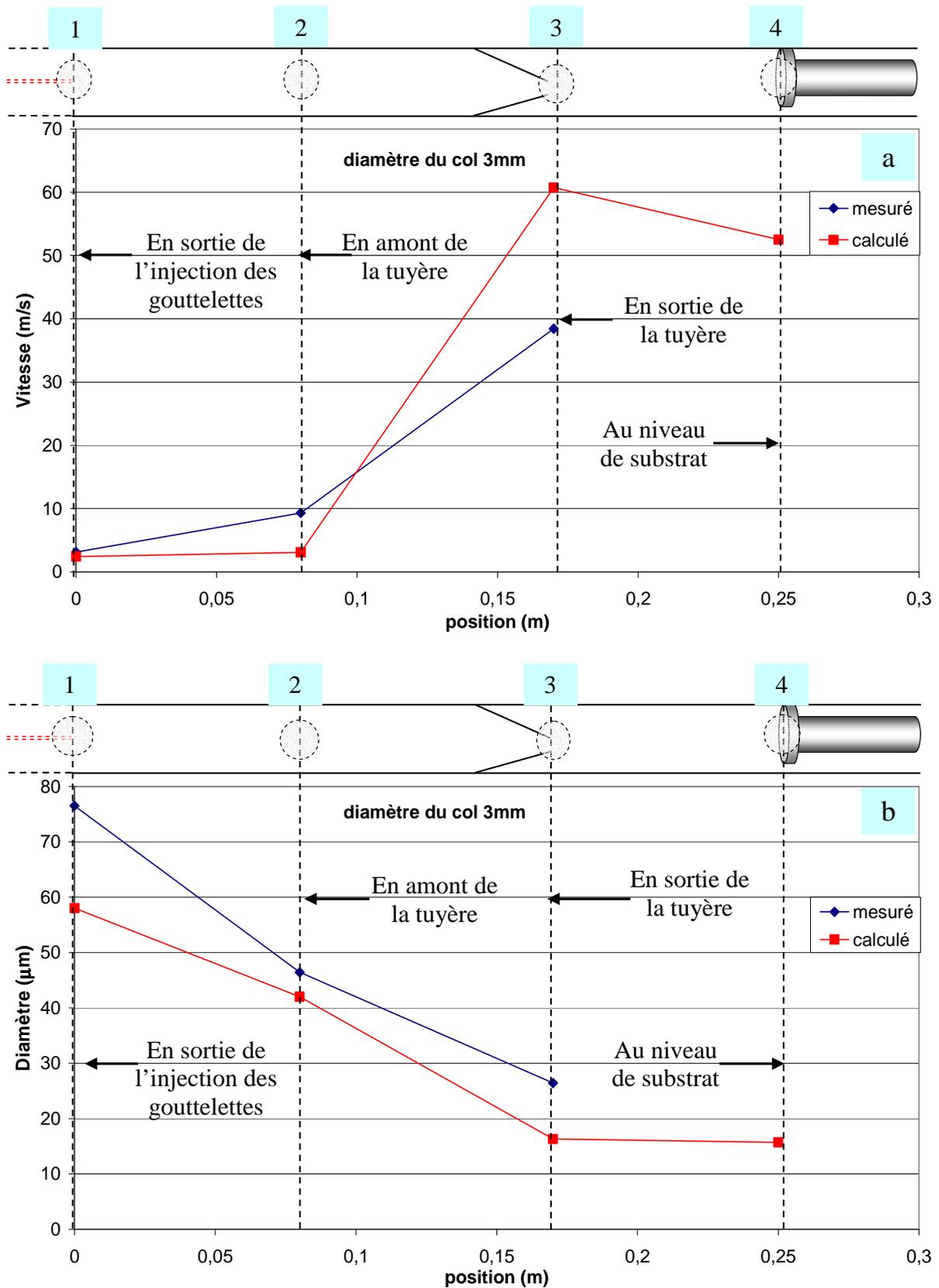


Figure 33 : Comparaison : a)- entre la vitesse moyenne des gouttelettes mesurée par LDA et celle calculée sous FLUENT ; b)- entre le diamètre moyen des gouttelettes mesuré par LDG et celui calculé sous FLUENT, le long du réacteur pour un diamètre du col de tuyère 3mm

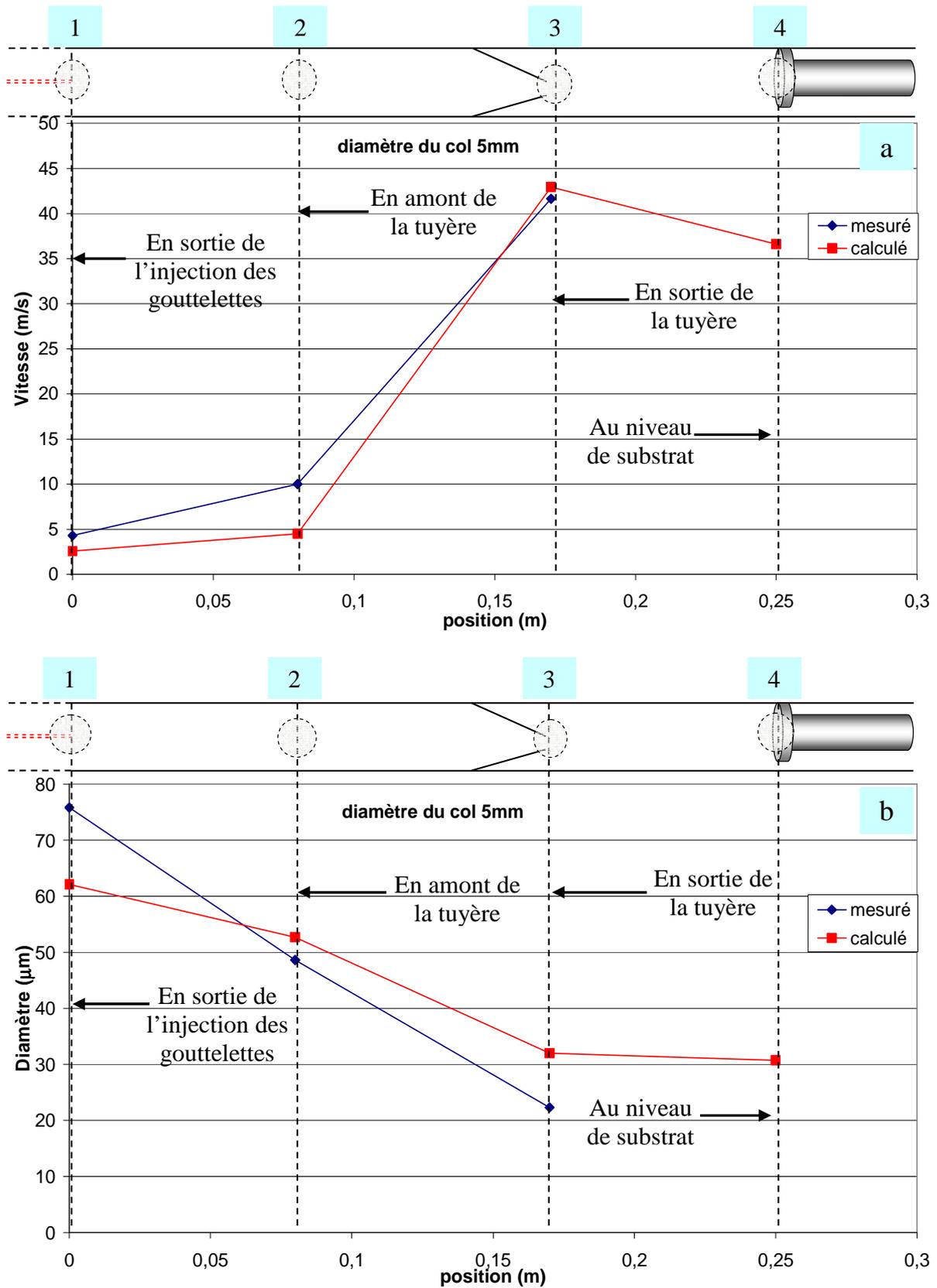


Figure 34 : Comparaison : a)- entre la vitesse moyenne des gouttelettes mesurée par LDA et celle calculée sous FLUENT ; b)- entre le diamètre moyen des gouttelettes mesuré par LDG et celui calculé sous FLUENT, le long du réacteur pour un diamètre du col de tuyère 5mm

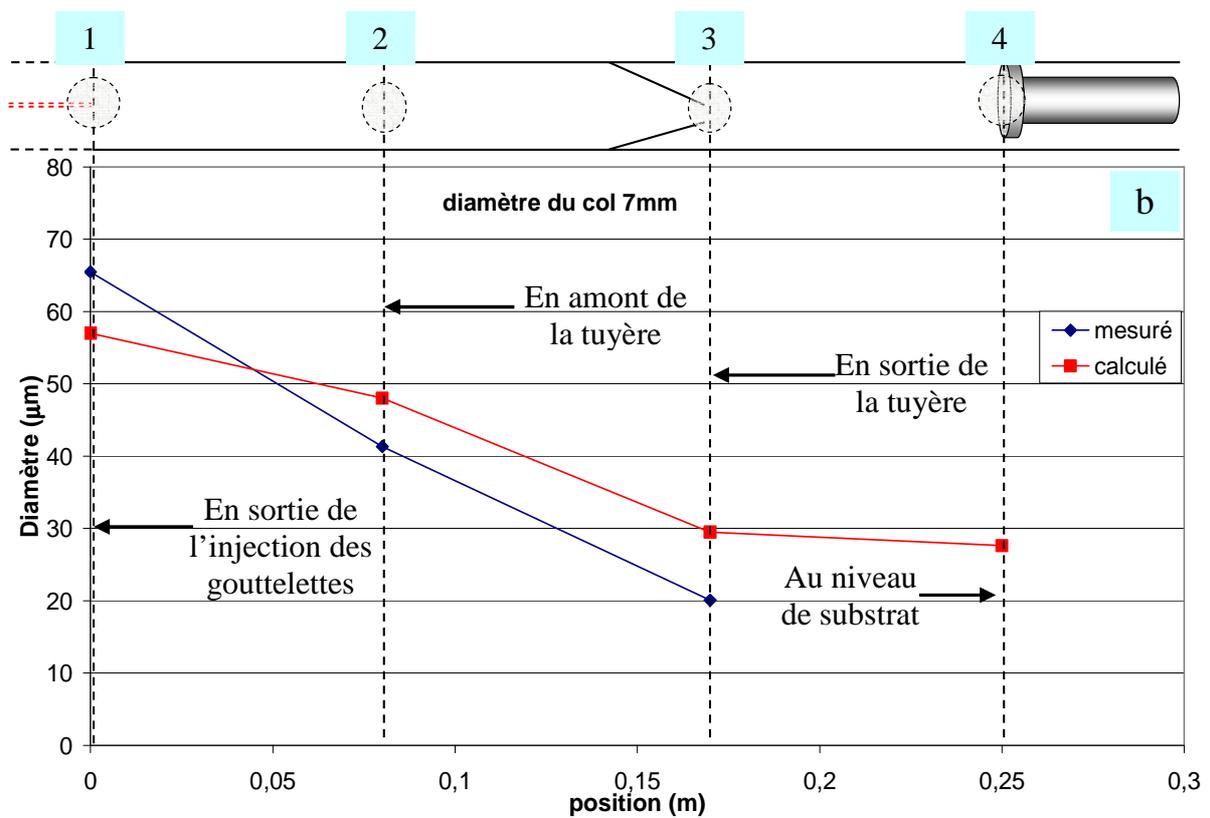
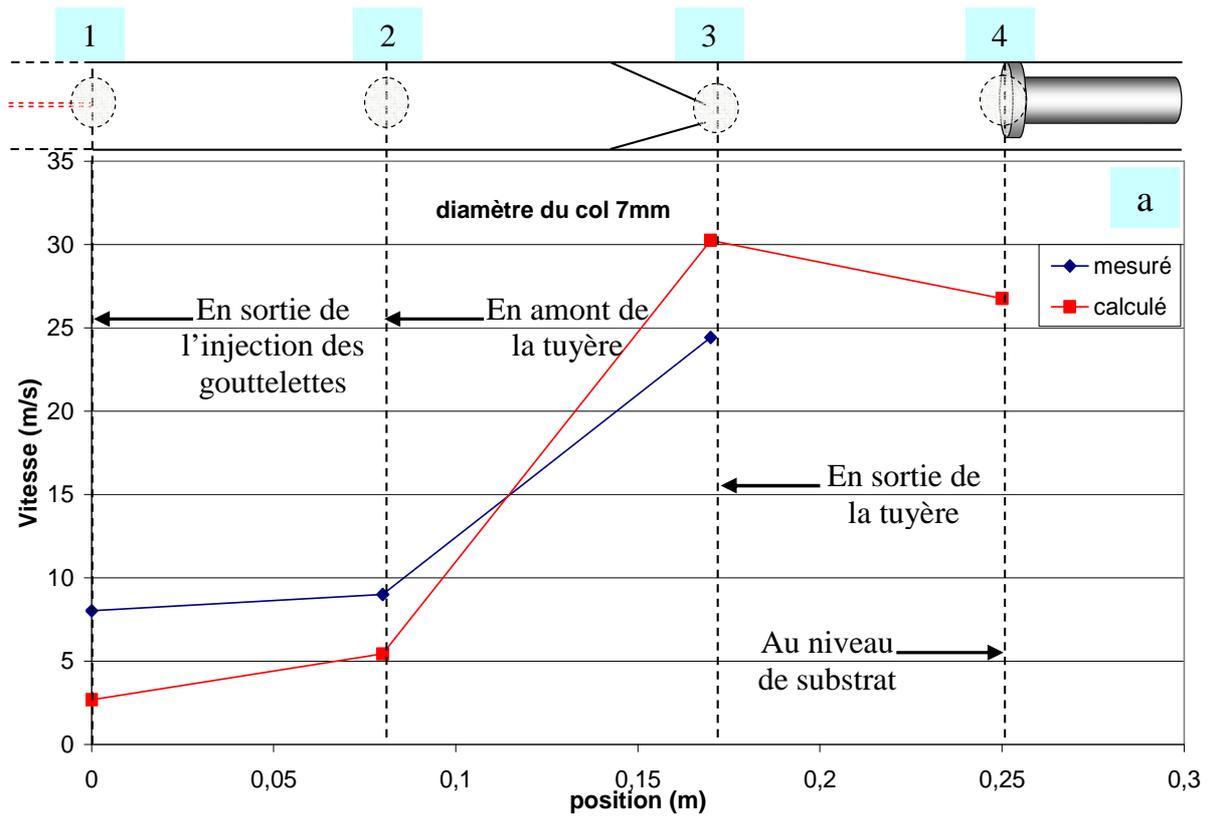


Figure 35 : Comparaison : a)- entre la vitesse moyenne des gouttelettes mesurée par LDA et celle calculée sous FLUENT ; b)- entre le diamètre moyen des gouttelettes mesuré par LDG et celui calculé sous FLUENT, le long du réacteur pour un diamètre du col de tuyère 7mm

Les tendances observées par le modèle et l'expérience sont comparables (figures 33, 34 et 35). Un tableau qui regroupe les résultats obtenus par la métrologie laser doppler et ceux calculés sous FLUENT est présenté dans l'annexe 4. Si on compare les valeurs issues de la simulation et de l'expérience, des différences apparaissent. Nous avons formulé des hypothèses qui pourraient expliquer ces différences :

- Les mesures obtenues par les techniques LDA-LDG représentent les vitesses et les diamètres moyens au point de mesure sur l'axe de symétrie du réacteur. En revanche, les calculs effectués sous le modèle représentent les vitesses et les diamètres moyens dans toute la section du réacteur.
- La solution de nitrates de zirconyl et d'yttrium a été introduite dans le réacteur par l'injection pour les mesures de LDA-LDG. Dans le modèle nous avons défini le liquide injecté dans le réacteur comme de l'eau pure.
- Les calculs des trajectoires de cette simulation sont faits à partir des conditions aux limites qui n'évoluent pas en fonction de l'injection (pression en aval toujours fixe est égale à 330 Pa).
- L'absence d'information expérimentale sur le substrat est attribuée au faible diamètre des particules ($\phi < 1 \mu\text{m}$) alors que le modèle prévoit un diamètre de 15 à 30 μm . Il faut rappeler que des variations de la luminosité du plasma sont visibles en aval de la tuyère, ce phénomène lumineux semble être provoqué par l'apparition d'ondes de chocs en sortie de tuyère. Ces ondes de chocs n'ont pas été prises en compte dans le modèle alors qu'elles peuvent participer de façon très significative à une désintégration des gouttelettes et une accélération de perte des diamètres. Ceci peut donc expliquer l'écart entre le modèle et l'expérience.

III.4 Conclusion chapitre 3 :

L'écoulement des gaz et des gouttelettes contenant les précurseurs a fait l'objet d'une étude couplant le modèle à l'expérience. Le logiciel FLUENT a été employé pour étudier l'hydrodynamique du réacteur plasma à tuyère convergente. Une étude de l'écoulement dans le cas d'introduction des gaz plasmagènes et dans le cas d'introduction du gaz Argon

(porteur) a été réalisée sur les réacteurs avec trois modèles d'écoulements différents (laminaire, turbulent k- ϵ et turbulent k- ϵ RNG).

Les résultats obtenus par les trois modèles sont cohérents. L'écart de pression de part et d'autre de la tuyère est à l'origine de l'accélération des gaz en aval du col. Les pressions calculées par le modèle à partir des conditions aux limites issus de l'expérience se révèlent être très proches de celles mesurées par les manomètres de contrôle du procédé. Ceci tend à valider le modèle et conforte les vitesses de gaz calculées dans tout le réacteur. La vitesse des gaz en sortie de tuyère est maximale pour un diamètre du col égal à 3 mm ($205,1 \text{ m.s}^{-1}$). Le faible diamètre du col provoque une surpression plus importante en amont de la tuyère ce qui entraîne une accélération importante des gaz. Cette surpression est accentuée par l'introduction du gaz porteur qui participe également à l'écoulement des gaz par la tuyère (217 m.s^{-1}).

L'introduction d'eau sous forme liquide a été simulée par le modèle RNGk- ϵ en prenant en compte les caractéristiques thermodynamiques de l'eau dans les conditions de l'expérience. Une augmentation intéressante des vitesses maximales des gaz à la sortie de la tuyère a été mise en évidence (250 m.s^{-1} , 400 m.s^{-1} , 700 m.s^{-1} pour des réacteurs de diamètre du col de tuyère 7mm, 5mm et 3mm respectivement). Les valeurs moyennes des vitesses et des diamètres des gouttelettes à la sortie de la tuyère ont été calculées ($V = 60,7 \text{ m.s}^{-1} / 42,95 \text{ m.s}^{-1} / 30,25 \text{ m.s}^{-1}$ et $D = 16,3 \mu\text{m} / 32 \mu\text{m} / 29,5 \mu\text{m}$ pour des diamètres de tuyère égal à 3, 5 et 7mm respectivement). Les données de vitesse et de diamètre calculés par le modèle ont été comparées à des valeurs expérimentales obtenues par la technique LDA/LDG couplée en ligne au réacteur.

Les caractéristiques des gouttelettes (trajectoire, diamètre, vitesse) dans le réacteur décrites par le modèle se révèlent être proches de celles mises en évidence par l'expérience. Ces données sur l'hydrodynamique du réacteur obtenu par FLUENT ont servi de base pour le développement du modèle cinétique décrit dans le chapitre suivant. Le couplage modèle / expérience se révèle être extrêmement intéressant car il permet une validation des données hydrodynamiques obtenues par la simulation.

Annexe 1 : Caractéristiques des modèles d'écoulement :

I Ecoulement laminaire :

Le modèle d'écoulement laminaire est choisi dans un grand nombre de simulations pour sa facilité d'utilisation et le bon accord en générale avec l'expérience. Les équations du modèle en coordonnée cylindrique axisymétrique (2D) sont détaillées ci-dessous :

a)- Equation de conservation de masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho v_r) + \frac{\rho v_r}{r} = S_m \quad [1]$$

Avec v_x et v_r les vitesses axiale et radiale, x et r les coordonnées axiale et radiale. ρ est la masse volumique du fluide. Le terme S_m représente un terme source de masse ajoutée au flux continu. Dans notre étude, ce terme est toujours nul.

b)- Equation de conservation de la quantité de mouvement :

- Composante axial (équation [2]) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x}(r \rho v_x v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v_r v_x) - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{v}) \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial x} \right) + F_x$$

- Composante radial (équation [3]) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x}(r \rho v_x v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v_r v_r) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \mu \left(\frac{\partial v_r}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial r} \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{v}) \right) \right] - 2 \mu \frac{v_r}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r} (\nabla \cdot \vec{v}) + F_r$$

Avec $\nabla \cdot \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r}$

c)- Equation de conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\bar{\tau}_{eff} \cdot \vec{v}) \right) + S_h \quad [4]$$

Avec $k_{eff} \nabla T$ représente les transferts énergétiques dus à la conduction où k_{eff} est le coefficient de conductivité thermique.

$\sum h_j \vec{J}_j$ représente la diffusion où \vec{J}_j le flux de diffusion de l'espèce j.

$\bar{\tau}_{eff} \cdot \vec{v}$ représente la dissipation visqueuse.

S_h est un terme source, qui représente la chaleur créée par le cisaillement de l'écoulement visqueux.

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2}$$

Où h est l'enthalpie qui dans le cas des gaz parfait se définit par :

$$h = \sum_j Y_j h_j$$

Y_j représente la fraction massique de l'espèce j , et h_j l'enthalpie de l'espèce j définie par :

$$h_j = \int_{T_{ref}}^T c_{p,j} dT$$

Où $c_{p,j}$ est la chaleur spécifique de l'espèce j .

Pour un écoulement laminaire, le nombre de Reynolds doit être inférieur à 2000. On peut vérifier que cette contrainte est vérifiée dans le réacteur, mais ce n'est plus le cas lorsque le diamètre diminue au niveau de la tuyère.

II Ecoulement turbulent :

Pour certaines conditions expérimentales les nombres de Reynolds sont supérieurs à la limite du régime laminaire et nécessite l'utilisation d'un modèle de turbulence.

Rappelons brièvement que les modèles de turbulence sont rendus nécessaires par les échelles de longueur extrêmement petites (échelles de Kolmogorov, typiquement de l'ordre de 10^{-4} m), qui rendent impossibles des simulations directes de la turbulence dans la plupart des applications, compte tenu des capacités actuelles des ordinateurs. Afin de contourner ce problème, des grandeurs moyennes sont utilisées.

En régime turbulent, toute grandeur est supposée pouvoir s'écrire comme la somme d'une valeur moyenne (surlignée) et d'une fluctuation (repérée par une apostrophe) de moyenne nulle :

$$\Phi = \overline{\Phi} + \Phi'$$

En introduisant ces quantités dans l'équation de Navier Stokes, on obtient l'équation utilisée par FLUENT® pour modéliser les écoulements turbulents (compte tenu des hypothèses retenues) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial p}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{\rho u_i' u_j'}) \quad [5]$$

Où μ désigne la viscosité dynamique ($\text{kg.m}^{-1}\text{s}^{-1}$) du fluide.

Pour une meilleure lisibilité, les barres surmontant les valeurs moyennes ont été ôtées pour l'ensemble des équations de la turbulence.

L'influence de la turbulence sur l'écoulement moyen est constituée par le dernier terme, la dérivée du tenseur de Reynolds. Afin de "fermer" le nouveau système d'équation ainsi créé (qui possède plus d'inconnues que d'équations), le logiciel FLUENT® propose trois modèles de turbulence :

II-1 Modèle k-ε :

Le modèle k-ε utilise une fermeture à deux équations, qui implique l'isotropie. Il permet une description de la turbulence à haut Reynolds. Il a été utilisé depuis de nombreuses années. Il combine économie, robustesse et large domaine d'application.

Dans ce modèle, l'hypothèse de Boussinesq permet de relier le tenseur de Reynolds aux grandeurs moyennes de l'écoulement (pour lesquelles on a supprimé la notation des barres):

$$\overline{\rho u_i u_j} = \rho \frac{2}{3} k \delta_{ij} - \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} \mu_t \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \delta_{ij} \quad [6]$$

Avec μ_t : viscosité turbulente,

δ_{ij} : symbole de Kronecker

Par définition, k vaut la moitié de la trace du tenseur de Reynolds (en utilisant la notation d'Einstein) :

$$k = \frac{\overline{u_i u_i}}{2}$$

k : énergie cinétique de turbulence.

Nous rappelons l'expression de la dissipation visqueuse turbulente :

$$\varepsilon = 2\nu \overline{s_{ij} s_{ij}}$$

Où s_{ij} est le tenseur des vitesses de déformation :

$$s_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Dans le modèle k-ε, la viscosité turbulente a pour expression :

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon}$$

Où C_μ est une constante (tableau 1)

En négligeant la gravité dans un régime stationnaire, les valeurs de k et ε sont déterminées en tout point par la résolution des équations de transport :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i k) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + G_k - \rho \varepsilon \quad [7]$$

et

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) + C_{\varepsilon 1} G_k \frac{\varepsilon}{k} - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad [8]$$

Où G_k est le terme de production de k :

$$G_k = \mu_t \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \frac{\partial u_j}{\partial x_i}$$

Les constantes empiriques $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, C_μ , σ_k et σ_ε sont données dans le tableau 1 :

$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	C_{μ}	σ_k	σ_{ε}
1,44	1,92	0,09	1	1,3

Tableau 1 : Valeurs par défaut des constantes empiriques utilisées pour le modèle k- ε

L'intensité de turbulence et la longueur caractéristique, deux conditions initiales doivent être données en entrée du modèle. Dans des conditions d'entrée simple, sans parois rugueuses, sans changement de direction brusque ou de mélange immédiatement après l'entrée, l'intensité de turbulence est de l'ordre de 2%. La longueur caractéristique est utilisée pour calculer la longueur de mélange des tourbillons de petite échelle. En général, nous prenons le rayon hydraulique de l'entrée. Le modèle ne sera sensible à ce paramètre que si des phénomènes de mélange se présentent immédiatement en aval de l'entrée.

II-2 Modèle RNG k- ε (ReNormalisation Group) :

Ce modèle aussi utilise une fermeture à deux équations, qui impliquent l'isotropie. Le RNG k- ε possède un domaine d'application encore plus vaste. En particulier, il conduit à de meilleurs résultats pour : les écoulements avec des déformations et des courbures importantes, les écoulements instationnaires, les écoulements à faible Reynolds.

Dans ce modèle, les constantes sont évaluées par des calculs théoriques et non empiriquement. Ce modèle est donc applicable beaucoup plus largement que k- ε . En particulier les effets liés aux bas Reynolds sont pris en compte et des comportements de type laminaire peuvent également être prédits.

Les modèles RNG sont un cadre général de construction de modèle dans lequel la dynamique complexe de problèmes physiques est décrite en termes d'équations « calibrées ». D'une part les mouvements gouvernant les grandes échelles, et d'autre part les comportements sur des longues durées. Par exemple, une mole de gaz contient 6.10^{23} atomes pouvant être décrits par trois fois ce nombre d'équations de Newton. La théorie cinétique des milieux dilués conduisant aux équations de Boltzmann constitue un premier calibrage. Un calibrage supérieur conduit à décrire le comportement moyen d'un ensemble d'atomes sur des échelles spatio-temporelles grandes, à l'aide des équations de la dynamique des fluides. Les mathématiques de la théorie RNG permettent d'effectuer de tels calibrages et ont été appliquées à de nombreux phénomènes physiques, notamment en dynamique des fluides, à la modélisation de la turbulence.

Les écoulements turbulents ont des tourbillons de taille variant entre l'échelle intégrale L et des vortex de taille $L / Re^{3/4}$ (échelles de Kolmogorov). Il existe d'autres tourbillons de

taille inférieure mais leur énergie est faible. La méthode RNG supprime une bande étroite voisine des tourbillons les plus faibles en les remplaçant par d'autres modes. Une fois débarrassé de cette bande étroite, ce qui permet de réduire notablement les besoins de stockage, on dispose d'un système d'équations de Navier Stokes avec une viscosité effective, des forces et un couplage non linéaire modifiés. En enlevant les tourbillons de petites échelles, le Reynolds effectif est diminué tandis que la viscosité est augmentée. La théorie RNG conduit à une relation différentielle entre la viscosité cinématique effective μ_{eff} et, k et ε . Cette relation est utilisée pour déterminer de manière plus précise la viscosité effective et permet une meilleure description des variations des propriétés de transport turbulent avec le Reynolds effectif.

Par rapport au k - ε standard, la détermination de la viscosité effective est plus élaborée mais RNG utilise aussi les équations de Navier Stokes moyennées :

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu_{eff} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad [9]$$

Les équations de transport pour k et ε sont :

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i k) = \mu_t S^2 - \rho \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\alpha \mu_{eff} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) \quad [10]$$

et

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \varepsilon) = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \mu_t S^2 - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} - R + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\alpha \mu_{eff} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right) \quad [11]$$

Où α est l'inverse du nombre de Prandtl turbulent, tiré de l'expression ci-dessous, qui permet d'inclure les variations de ce nombre avec le nombre de Reynolds :

$$\left| \frac{\alpha - 1,3929}{\alpha_0 - 1,3929} \right|^{0,6821} \left| \frac{\alpha + 2,3929}{\alpha_0 + 2,3929} \right|^{0,3679} = \frac{\mu}{\mu_{eff}}$$

Avec $\alpha_0 = 1$. Ce résultat issu de la théorie RNG permet d'appliquer les équations de transport dans les régions à bas-Reynolds, sans avoir recours à des fonctions de paroi. Puisque μ_t et α varient continument avec le nombre de Reynolds turbulent des valeurs moléculaires aux valeurs pleinement turbulentes, les équations de k et ε incluent une atténuation naturelle dans les zones voisines des parois.

Le taux de déformation R est donné par :

$$R = 2\mu S_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i}$$

Où S_{ij} est le tenseur des déformations moyennes. Dans le modèle RNG, le taux de déformation prend pour expression :

$$R = \frac{C_{\mu} \eta^2 \left(1 - \frac{\eta}{\eta_0}\right) \varepsilon^2}{1 + \beta \eta^2} k$$

Où $\eta = Sk/\varepsilon$, $\eta_0 = 4,38$, $\beta = 0,012$ et $S^2 = 2S_{ij}S_{ij}$.

La principale amélioration par rapport au k- ε standard provient de R, qui permet une prise en compte plus exacte de certaines anisotropies liées aux variations du Reynolds local. Grâce à une base théorique plus solide que le modèle k- ε classique (qui conduit notamment à des valeurs typiques un peu différentes des coefficients empiriques tableau 2), le modèle RNG k- ε donne de meilleurs résultats dans une grande variété de cas.

$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	C_{μ}	σ_{ε}
1,42	1,68	0,0845	1,39

Tableau 2 16: Valeurs typiques de coefficients du modèle RNG k- ε pour des valeurs élevées du nombre de Reynolds

II-3 Modèle des tenseurs de Reynolds :

Ce Modèle est désigné comme modèle RSM, le modèle RSM, en revanche, possède une fermeture à sept équations, qui permet de relâcher l'hypothèse d'isotropie. RSM est un modèle plus lourd et plus général. Toutefois, il nécessite plus de données en entrée et ces données supplémentaires ne sont pas nécessairement connues. Le modèle RSM est souvent mieux adapté pour des écoulements tourbillonnants.

Annexe 2 : Théorie cinétique des gaz :

La théorie cinétique des gaz considère que ces derniers sont constitués de molécules en mouvement permanent dans toutes les directions. Les chocs entre elles et avec la paroi sont parfaitement élastiques. Ce processus nous permet d'expliquer les notions de :

- Température qui mesure l'agitation des molécules, c'est-à-dire leur énergie cinétique
- Pression qui traduit les chocs sur la paroi.

Le solveur utilise une formule modifiée de Chapman-Enskog^[9] pour calculer les différents coefficients de diffusion :

$$D_{ij} = 0,00188 \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_{w,i}} + \frac{1}{M_{w,j}} \right) \right]^{1/2}}{p_{abs} \sigma_{ij}^2 \Omega_D}$$

Où p_{abs} est la pression absolue, M_w est la masse molaire et Ω_D l'intégrale de collision diffusionnelle, qui mesure les différentes interactions moléculaires dans le système. Elle est définie en fonction de la quantité :

$$T_D^* = \frac{T}{\left(\epsilon/k_B \right)_{ij}}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, et $\left(\epsilon/k_B \right)_{ij}$ qui représente une moyenne géométrique pour le mélange, du coefficient énergétique de Lennard-Jones :

$$\left(\epsilon/k_B \right)_{ij} = \sqrt{\left(\epsilon/k_B \right)_i \left(\epsilon/k_B \right)_j}$$

σ est la longueur caractéristique de Lennard-Jones, en angström, σ_{ij} en est la moyenne arithmétique pour le mélange :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$$

Annexe 3 : Données physico-chimiques de l'eau :

Pour mener à bien notre simulation et à la vu des équations activées, il nous faut paramétrer les différentes valeurs thermodynamiques de l'eau, qui sont éloignées des valeurs standards (1 bar, 25 °C) que propose par défaut le logiciel FLUENT ®.

Les conditions de travail de notre système nous imposent de prendre en considération les trois phases de l'eau (figure 1). Rappelons que l'eau est introduite sous forme liquide dans le capillaire. Cependant, la chute de pression est tellement grande dans le réacteur que celle-ci gèle presque instantanément en sortie de capillaire^[10].

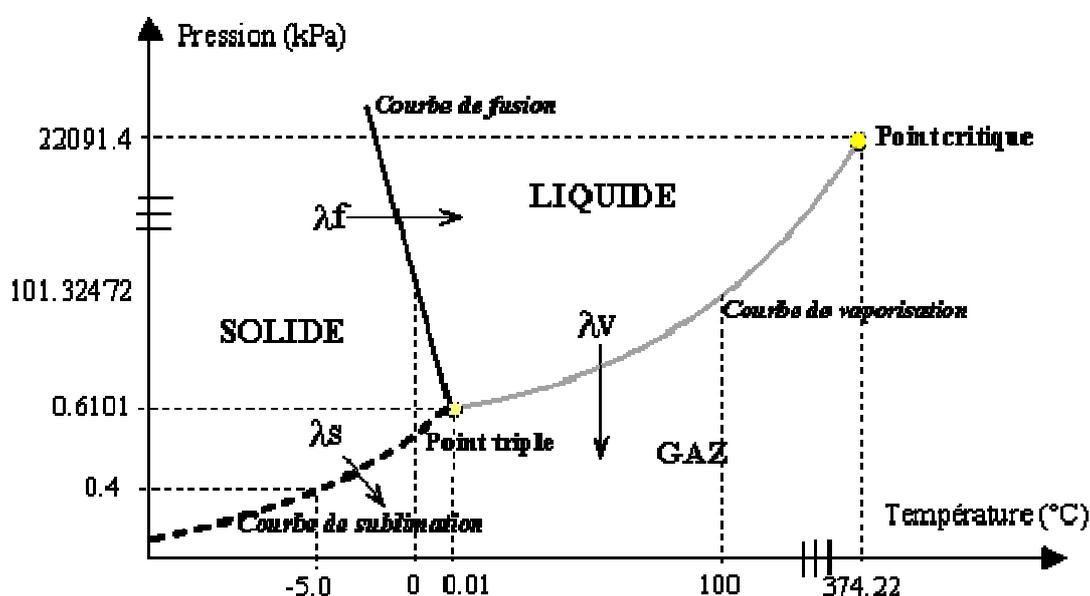


Figure 1 : Diagramme d'état de l'eau pression température, le point triple situé à $T = 273,16 \text{ K}$ ($0,01^\circ\text{C}$) et $P = 610,1 \text{ Pa}$

Pour gérer convenablement ces différentes transitions, nous avons défini la pression de vapeur saturante par un polynôme dépendant de la température (Figure 2). Les valeurs montrées sur la figure 2 sont issues des références^[11-12].

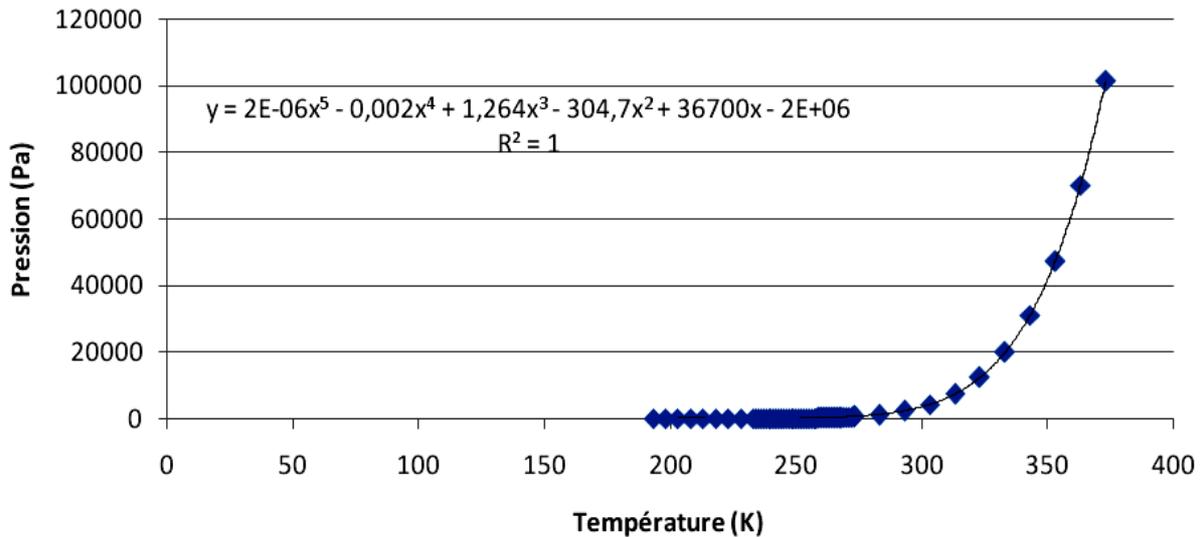


Figure 2 : Evolution de la vapeur d'eau saturante en fonction de la température

La température de la vaporisation dépend aussi de la pression. C'est pourquoi nous avons regroupé dans le tableau 3 les différentes pressions auxquels nos particules d'eau sont injectées dans la tuyère^[13]. Les températures de sublimation et de vaporisation déterminées étant très proche, nous avons décidé de prendre comme température de vaporisation la moyenne arithmétique des valeurs calculées pour chaque diamètre de col en fonction des pressions.

Diamètre du col	7 mm	5 mm	3 mm
Pression amont (Pa)	335 Pa	350 Pa	473 Pa
Température de sublimation de la glace (K)	264,99	265,42	268,39
Température de vaporisation de l'eau liquide (K)	266,75	267,22	270,46
Température Moyenne (K)	265,87	266,32	269,43

Tableau 3 : Températures de sublimation et de vaporisation de l'eau et les pressions correspondantes au trois diamètres du col de tuyère

Le point d'ébullition a été défini en fonction de la pression dans la figure 3^[13]. Ces données obtenues étant dans des gammes de pression beaucoup plus élevée que notre pression moyenne de travail (300 à 500 Pa), nous avons donc extrapolé la valeur du point d'ébullition de la courbe représentée sur la figure 3 (la température d'ébullition égale à 299,66 K).

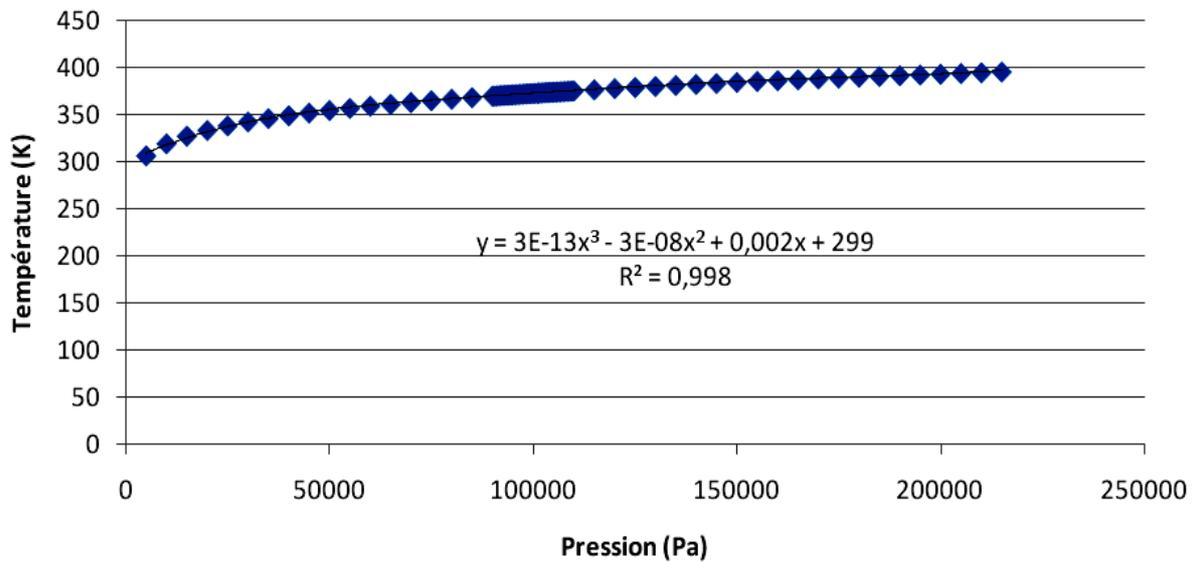


Figure 3 : Evolution de la température d'ébullition de l'eau en fonction de la pression

La tension de surface est, elle aussi dépendante de la température^[14] (figure 4).

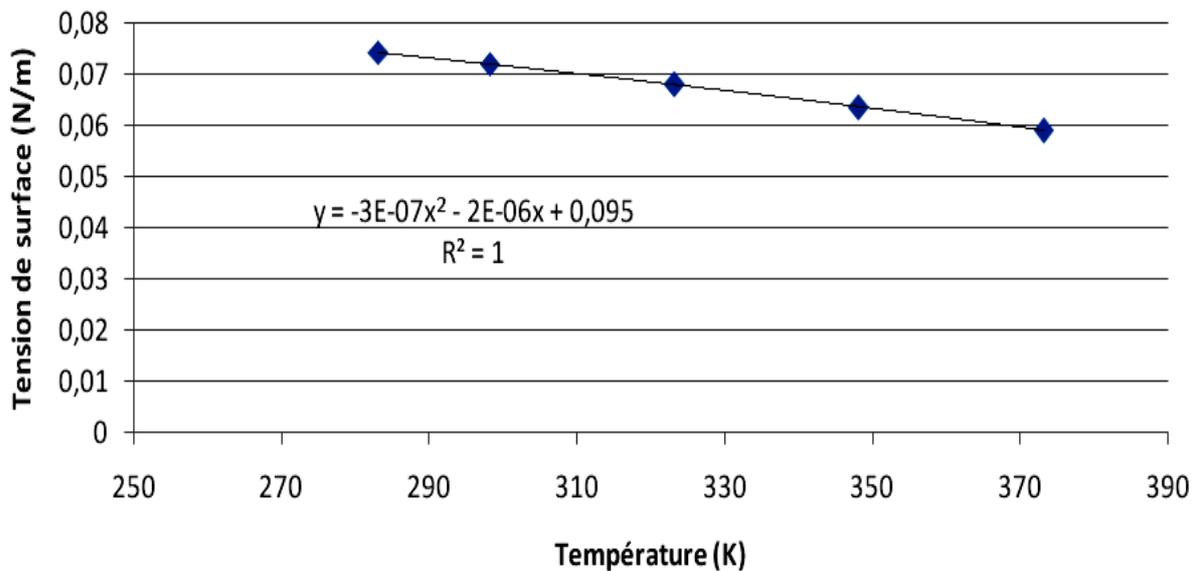


Figure 4 : Evolution de la tension superficielle de l'eau en fonction de la température

L'enthalpie de vaporisation de l'eau est définie par un polynôme en fonction de la température^[15]. Cependant, sous FLUENT®, il n'est pas possible de le paramétrer ainsi. C'est pourquoi nous avons calculé une valeur pour une température de 300 K. Nous avons procédé de même pour la conductivité thermique.

Le coefficient de chaleur spécifique, ainsi que la viscosité sont aussi définis par des polynômes fonction de la température, qui ont été tirés de la littérature^[16-17].

L'ensemble des valeurs a été regroupé dans le tableau 4 :

Eau liquide			
Densité	kg.m ⁻³	ρ	998
Chaleur spécifique	J.kg ⁻¹ K ⁻¹	C_p	$8958-40,53T+1,124.10^{-1}T^2-1,014.10^{-4}T^3$
Conductivité thermique	W.m ⁻¹ K ⁻¹	k	82,83
Viscosité	kg.m ⁻¹ s ⁻¹	μ	$-24,71+4209T+4,527.10^{-2}T^2-3,376.10^{-5}T^3$
Chaleur latente de vaporisation	kJ.kg ⁻¹	h_L	2461,5 ^[18]
Point d'ébullition	K	T_{bp}	289,66
Pression de vapeur saturante	P_{sat}	Pa	Polynômes de la figure 2
Tension de surface	σ	N/m	Polynôme de la figure 4

Tableau 4 : propriétés thermo physiques de l'eau liquide prises pour l'injection d'eau

De même il nous a fallu déterminer les paramètres thermo physique de l'eau pour la phase vapeur qui ont été regroupés dans le tableau 5 :

Eau vapeur			
Chaleur spécifique	J.kg ⁻¹ K ⁻¹	C_p	$1652+0,1295T+1,850.10^{-3}T^2-1,959.10^{-6}T^3+6,384.10^{-10}T^4$ [19]
Conductivité thermique	W.m ⁻¹ K ⁻¹	K	0,03713938
Enthalpie standard	J.kmol ⁻¹	h_G	$3,443.10^6-4374T+8,618T^2-4,515.10^{-2}T^3+8,496.10^{-7}T^3$
Température de référence	K		300 K
Longueur caractéristique de L-J	Å		2,605
Paramètre d'énergie de L-J	K		572,4

Tableau 5 : propriétés thermo physiques de la vapeur d'eau prises pour l'injection d'eau

**Annexe 4 : comparaison entre les résultats obtenus par les techniques
LDA-LDG et les résultats calculés sous FLUENT :**

Diamètre du col de tuyère 3 mm	Mesurés	$V = 3,12 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 9,33 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 38,4 \text{ m.s}^{-1}$	$V = \text{Non détectés}$
		$D = 76,49 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 46,41 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 26,42 \text{ }\mu\text{m}$	$D = \text{Non détectés}$
	Calculés	$V = 2,42 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 3,08 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 60,73 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 52,53 \text{ m.s}^{-1}$
		$D = 58 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 42 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 16,3 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 15,7 \text{ }\mu\text{m}$
Diamètre du col de tuyère 5 mm	Mesurés	$V = 4,28 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 9,94 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 41,63 \text{ m.s}^{-1}$	$V = \text{Non détectés}$
		$D = 75,79 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 48,6 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 22,32 \text{ }\mu\text{m}$	$D = \text{Non détectés}$
	Calculés	$V = 2,57 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 4,48 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 42,94 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 36,61 \text{ m.s}^{-1}$
		$D = 62,1 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 52,7 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 32 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 30,7 \text{ }\mu\text{m}$
Diamètre du col de tuyère 7 mm	Mesurés	$V = 8,02 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 9 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 24,42 \text{ m.s}^{-1}$	$V = \text{Non détectés}$
		$D = 65,49 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 41,33 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 20,05 \text{ }\mu\text{m}$	$D = \text{Non détectés}$
	Calculés	$V = 2,69 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 5,44 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 30,25 \text{ m.s}^{-1}$	$V = 26,76 \text{ m.s}^{-1}$
		$D = 57 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 48 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 29,5 \text{ }\mu\text{m}$	$D = 27,6 \text{ }\mu\text{m}$

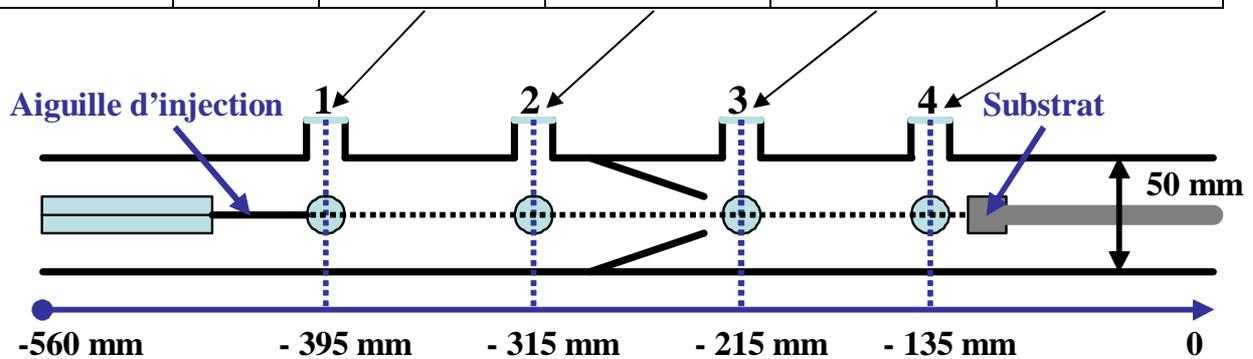


Tableau 17 : Comparaison des vitesses et des diamètres moyens mesurés avec LDA-LDG avec ceux calculés sous FLUENT pour les trois diamètres du col de tuyère

Références bibliographiques du chapitre 3 et annexes

- [1] Z. B. Zhao, B. A. Gillispie, J. R. Smith, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4746–4756.
- [2] G. B. Rudrakshi, V. C. Srivastava, J. P. Pathak and S. N. Ojha *Materials Science and Engineering A* 383 (2004) pp. 30-38.
- [3] Yong Moon Choi, Kyung Am Park, Joel Thomas Park, Hae Man Choi and Seung O. Park *Flow Measurement and Instrumentation* 10 (1999) pp. 175-181.
- [4] H. C. Man, J. Duan, T. M. Yue, *Optics and Laser Technology* 30 (1998) pp. 497-509.
- [5] www.FLUENT.com.
- [6] S. Zimmermann, *K. Landes Materials Science and Engineering A* 383 (2004) 153–157
- [7] www.dantecdynamics.com
- [8] F. Rousseau « Etude des mécanismes de formation des couches d'oxyde Perovskite par procédé plasma basse pression à tuyère supersonique pour l'élaboration de la cathode des piles à combustible SOFC. Modélisation et caractérisation expérimentale » Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie CURIE, Paris 6, Spécialité Génie des Procédés (2005).
- [9] H. A. McGee, “Molecular Engineering”, McGraw-Hill, New York, 1991
- [10] I. Isao, K. Fuschinobu Y. Hashimoto, “Freezing of a water droplet due to evaporation-heat transfer dominating the evaporation-freezing phenomena and the effect of boiling on freezing characteristics”, *Int. J. of Refrigeration* 25, (2002), 226-234
- [11] Wagner, W., Saul, A., and Pruss, A., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23, 515, 1994
- [12] Haar, L., Gallagher, J.S., and Kell, G.S., *NBS/NRC Steam Tables*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1984
- [13] J. V. Sengers and J. T. R. Watson, “Improved international formulations for the viscosity and thermal conductivity of water substance”, *J. Phys.Chem., Ref. Data*, 15, 1291-1986.
- [14] N. B. Vargaftik, et al., “International tables of the surface tension of water”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 12, (1983), 817,
- [15] Marsh, K. N., Ed., “*Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*”, Blackwell, Oxford, (1987).
- [16] Y.S. Touloukian, T. Makita, “*Thermophysical Properties of Matter : Specific Heat of non-metallic Liquids and Gases*”, vol. 6, Plenum, (1970)
- [17] R. C. Reid et al., “*The properties of Gases and Liquids*”, fourth ed., McGraw-Hill, (1987).

-
- [18] I. Castillo, R. J. Munz, “Transient heat, mass and momentum transfer of an evaporating stationary droplet containing dissolved cerium nitrate in a RF thermal Argon-Oxygen plasma under reduced pressure”, *Int J. of Heat and Mass Transfer* 50, (2007), 240-256.
- [19] A. Vasic A. Cheng, D. C. Groeneveld, “A comparison of predictions of high temperature steam properties”, *Nucl. Eng. Des.* 132, (1992), 367-379.

Chapitre IV : Etude des processus chimiques dans le réacteur plasma. Spectroscopie optique d'émission en ligne et modélisation.

IV.1 Introduction :

L'élaboration des couches d'oxydes se fait dans notre cas par l'introduction de la solution de nitrates dans un plasma d'argon et d'oxygène à basse pression. Durant la phase de dépôt, l'introduction du gaz vecteur et de la solution aqueuse comportant les nitrates dans le réacteur conduit à des changements visibles de la luminosité et de la couleur du plasma. Ce phénomène est en partie lié à la formation des radicaux OH° provenant de la dissociation de l'eau dans la décharge.

La présence des radicaux OH° en particulier et des oxygènes atomiques provenant de la dissociation des oxygènes moléculaires va entraîner la formation des liaisons de type ZrO, YO, BaO, etc recherchées pour la formation des couches d'oxyde.

Après un bref rappel sur les plasmas Ar / O₂ et Ar / O₂ / H₂O à basse pression, les résultats obtenus par la spectroscopie optique d'émission seront présentés, en particulier, l'inventaire des espèces excitées détectées dans la décharge plasma. Ensuite, la simulation des réactions chimiques dans le plasma réalisée sous un code développé dans notre laboratoire sera décrite. La simulation associée à la spectroscopie d'émission optique a permis de comprendre l'effet des différents paramètres réactionnels du plasma tels que la puissance ou la composition des gaz (Ar, O₂, H₂O) sur la formation des espèces oxydantes absolument nécessaires pour une transformation efficace des précurseurs en oxydes.

IV.2 Rappels concernant les plasmas Ar / O₂ / H₂O :

IV.2.1 Introduction :

Dans les plasmas basse pression, la température électronique peut atteindre plusieurs milliers de degrés tandis que la température des lourds (ions, atomes, molécules) est de l'ordre de quelque centaines de degrés ^[1]. Les électrons transportent l'énergie et la transfèrent aux atomes et aux molécules du gaz plasmagène par des collisions élastiques ou inélastiques. Les collisions élastiques provoquent une augmentation de l'énergie cinétique des molécules. En revanche, les collisions inélastiques génèrent la dissociation des molécules, l'ionisation des molécules et des atomes, la formation des radicaux, la production d'atomes et de molécules excités.

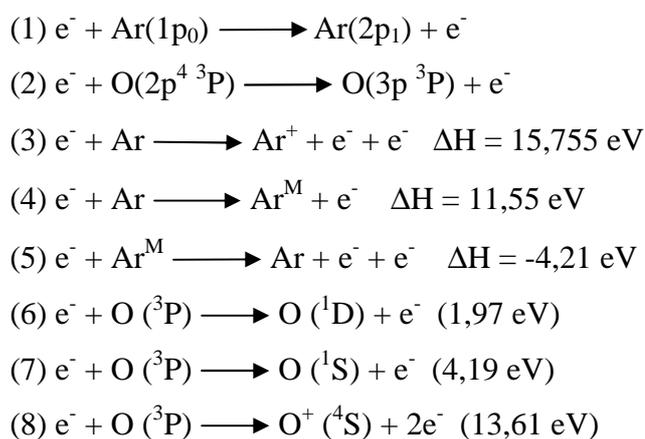
L'émission radiative de ces espèces et des recombinaisons peuvent être analysées par spectroscopie afin d'accéder à la composition chimique du plasma.

IV.2.2 Plasmas basse pression d'Ar/O₂/H₂O :

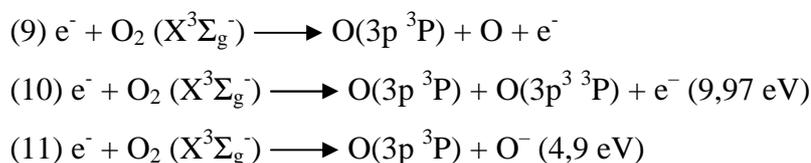
La décharge employée pour la synthèse et le dépôt des oxydes est composée d'argon et d'oxygène. Il faut également tenir compte de l'eau utilisée pour dissoudre et transporter les nitrates à oxyder. Le processus de vaporisation de cette eau dans le réacteur conduit à la production des espèces oxydantes telles que OH° et O.

Les réactions susceptibles de se produire au sein du plasma sont variées et nombreuses. Les réactions les plus importantes ont été recensées ci dessous ^[2] :

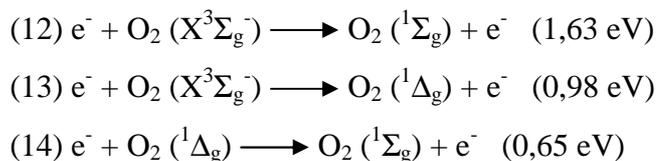
- Collision électronique directe avec les atomes à l'état fondamental :



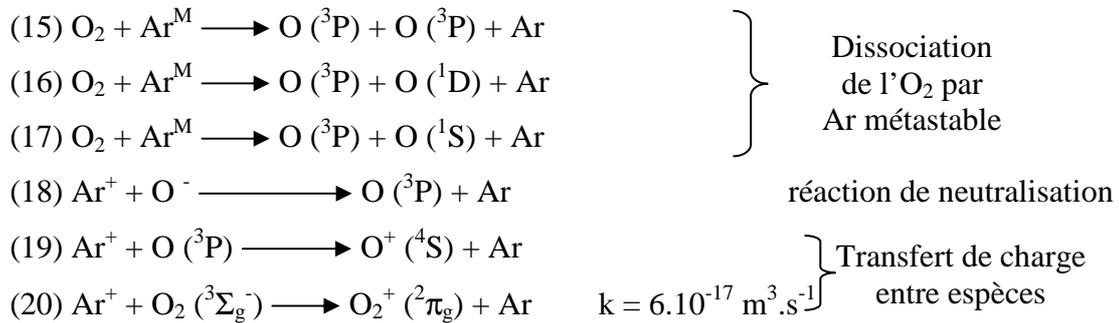
- Excitation dissociative par collision électronique directe avec les molécules à l'état fondamental :



- Excitation de l'oxygène moléculaire :



- Collision lourd-lourd :

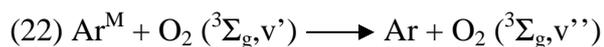


Les ions de l'oxygène moléculaire obtenus par la dernière réaction vont ensuite se dissocier en réagissant avec des électrons pour former des oxygènes atomiques selon la réaction suivante^[3] :

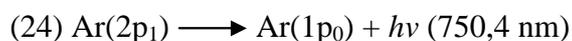


La dissociation recombinée (réaction 21) est une étape très rapide comparée à l'étape précédente (réaction 20). Autrement dit, la dissociation des ions de l'oxygène moléculaire est instantanée par rapport au transfert de charge.

- Processus de désexcitation du métastable Ar^M par l'excitation vibrationnelle de la molécule d'oxygène :

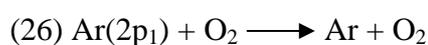


- Réactions de désexcitation radiative :

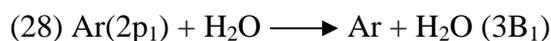


Les réactions 23 et 24 sont à l'origine d'une partie de la luminosité du plasma.

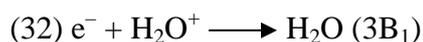
- Collision avec l'oxygène moléculaire :



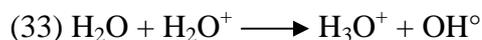
Nous savons que la solution contenant les précurseurs est essentiellement composée d'eau. L'introduction de l'eau génère des processus réactionnels en plus de ceux cités précédemment. Les états excités de l'argon interviennent dans la dissociation de l'eau et dans la formation des OH° radicalaires selon les réactions^[4] :



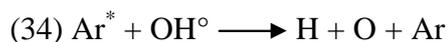
L'état excité de l'eau peut être aussi produit selon Nikitenko^[4] par les collision avec Ar⁺ ou/et les électrons :



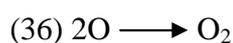
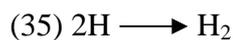
Les radicaux OH° peuvent aussi être formés à partir de H₂O⁺ :



Chen et al^[5] ont trouvé que l'argon excité réagit aussi avec les radicaux OH° en donnant l'hydrogène et l'oxygène atomiques :



L'hydrogène et l'oxygène atomiques vont ensuite se recombiner afin de former l'hydrogène et l'oxygène moléculaires.



Un modèle expliquant la formation de OH° à partir des métastables de l'argon à été proposé par F. Collier^[6] (figure 1) :

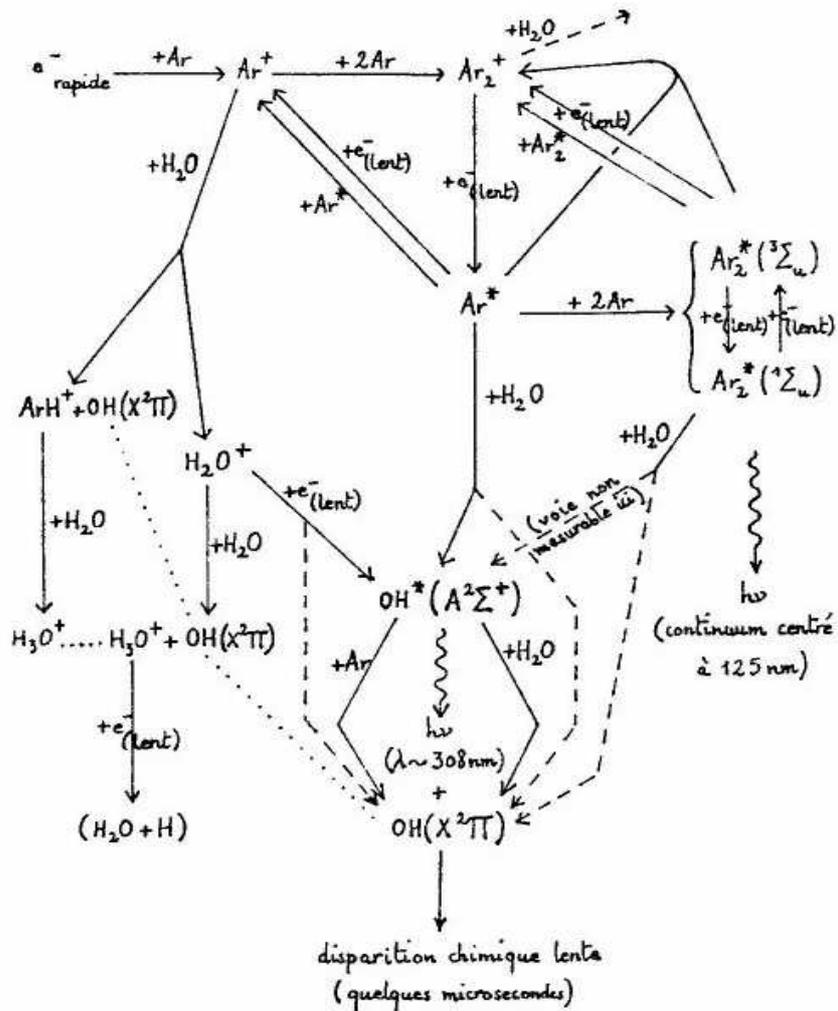
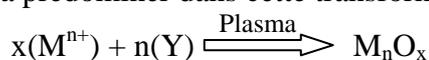


Figure 1 : Schéma cinétique Ar-H₂O expliquant la formation des radicaux OH^o^[6]

L'introduction d'eau dans le plasma va conférer au milieu réactionnel des propriétés d'oxydation plus importantes. En effet, le caractère oxydant du plasma est attribué à l'existence des radicaux OH^o dans la décharge ^[7].

IV.2.3 Les mécanismes de formation des oxydes envisagés (O et OH^o) :

Pour certains précurseurs nitrés, la transformation en oxydes exige des températures élevées (1550–1650 °C pour avoir Ba₃MgTaO₉ et > 300 °C pour obtenir YSZ). La température dans le réacteur plasma étant plus faible que les températures de synthèse de ces oxydes par voie thermique, on peut considérer que dans notre cas c'est bien la chimie et non la thermique qui va prédominer dans cette transformation.



M représente les éléments qu'on veut oxyder par plasma (Zr, Y, Ni, Ba, Mg, Ta, etc.)

Y représente les espèces oxydantes dans le plasma (OH^o, O, etc.).

IV.3 Analyse qualitative et semi quantitative des espèces dans la décharge par spectroscopie d'émission optique :

Le réacteur équipé de fenêtres latérales en quartz utilisées pour les mesures de LDA-LDG (figure 1) a permis de faire des mesures par spectroscopie dans les meilleures conditions. Néanmoins, la faible intensité du signal lumineux à l'extrémité de l'aiguille d'injection n'a pas permis d'obtenir des spectres d'émission valides. Nous présenterons donc uniquement les mesures réalisées aux points 2, 3, et 4 pour le réacteur équipé de la tuyère de 5 mm de diamètre. Le système optique retenu a permis de collecter le signal émis selon le rayon du réacteur de sorte que le résultat corresponde à une moyenne des concentrations entre la paroi et l'axe de symétrie.

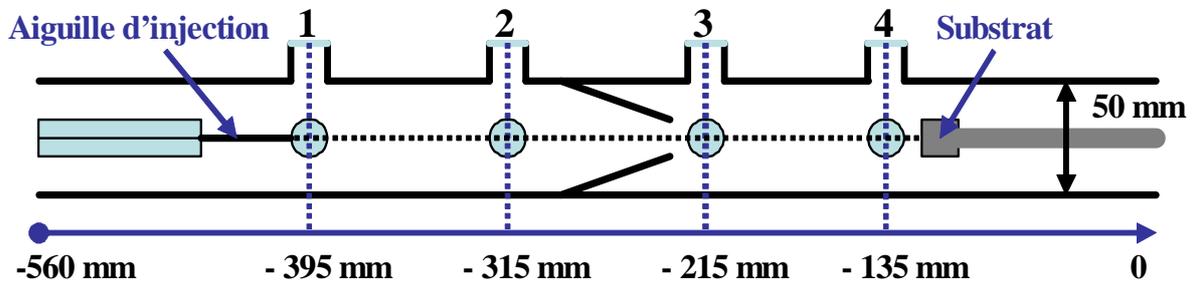


Figure 2 : Présentation du réacteur plasma à tuyère convergente utilisé pour les mesures de spectroscopie d'émission optique

IV.3.1 Les principales espèces identifiées dans le réacteur :

Avant d'analyser plus en détail l'influence des paramètres de fonctionnement du réacteur sur la production des espèces réactives et oxydantes du plasma, nous nous sommes limités à l'inventaire des espèces produites dans les conditions standards, c'est-à-dire dans le cas d'un mélange $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Nous avons observé l'argon et l'oxygène atomique dans la plage de longueur d'onde comprise entre 740 et 940 nm, l'hydrogène atomique (raie $\text{H}\alpha$) à 656,42 nm et les OH vers 309,1 nm. Les spectres des figures 3, 4 et 5 indiquent pour chaque raie la nature de l'espèce et la longueur d'onde d'émission. Pour éviter de surcharger les spectres par la suite, nous n'indiqueront plus la longueur d'onde de chaque raie.

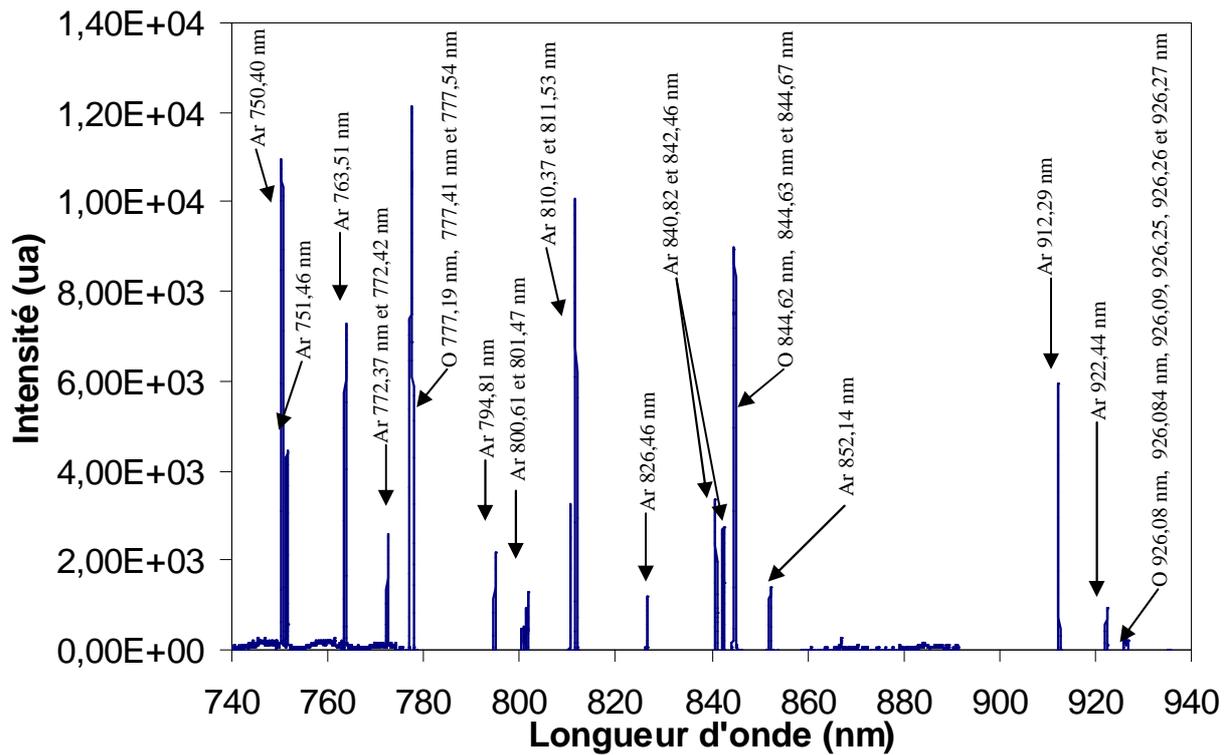


Figure 3 : Spectre d'émission du plasma représentant les raies d'argon et d'oxygène atomiques obtenu en aval de la tuyère, 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), puissance transmise au plasma = 260 W, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 100 ms

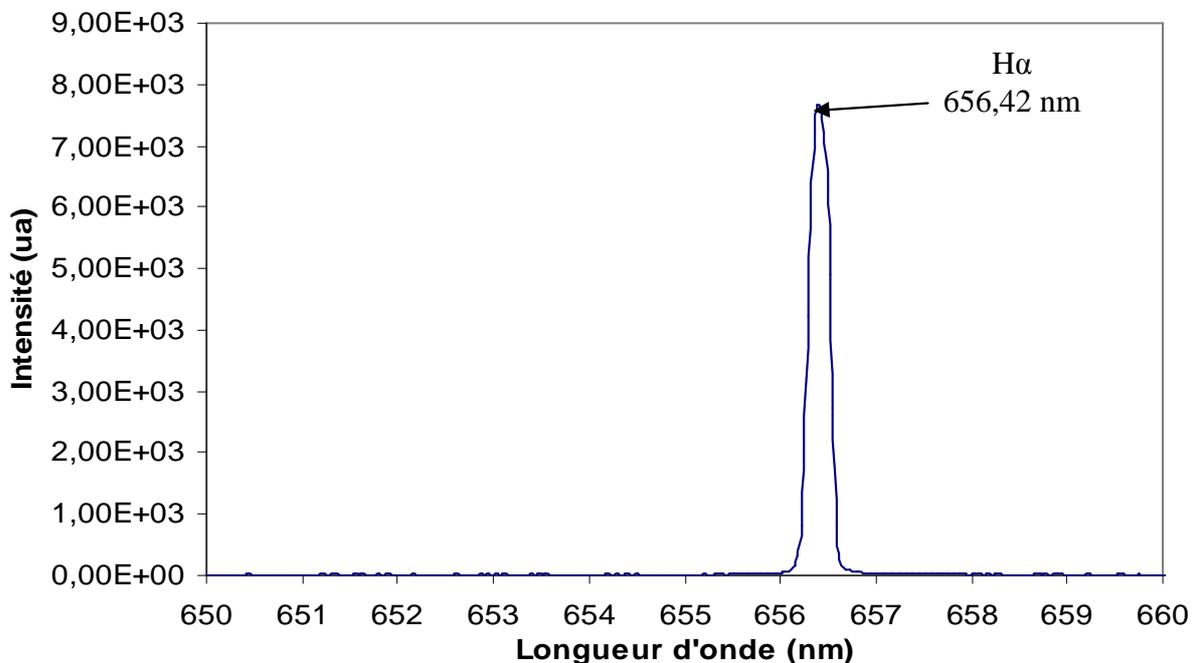


Figure 4 : Spectre d'émission du plasma montrant la raie H α mesurée en aval de la tuyère, 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), avec injection d'eau, puissance transmise au plasma = 260 W, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 100 ms

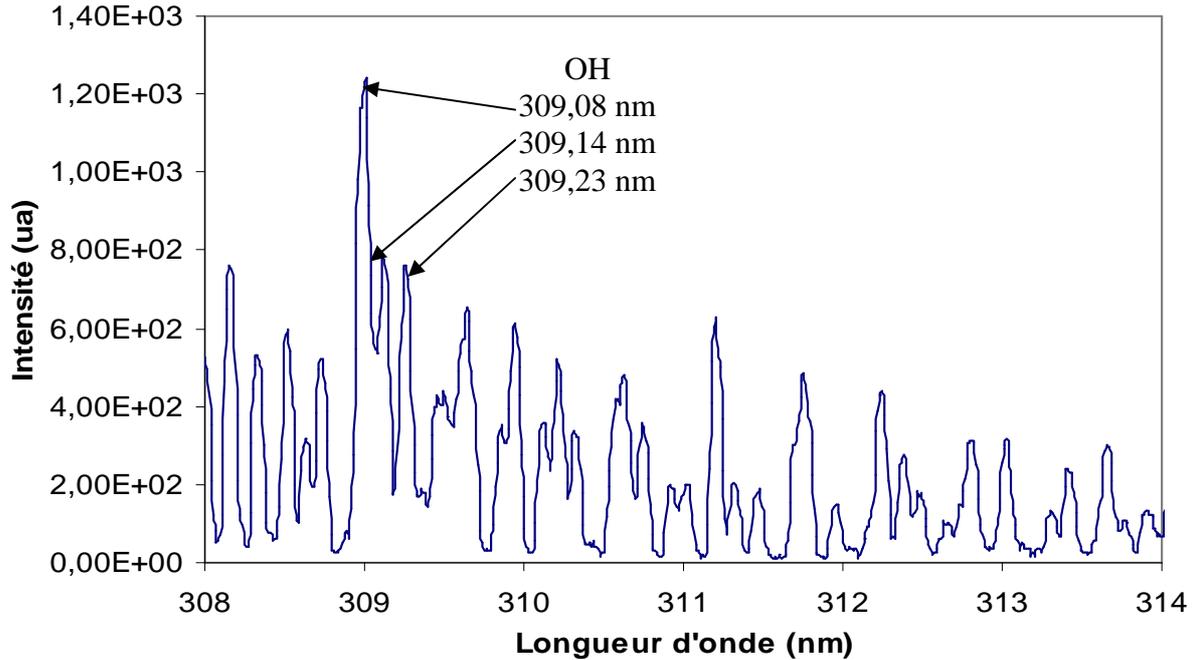


Figure 5 : Spectre d'émission représentant les bandes rotationnelles de OH^o mesurées dans le plasma en aval de la tuyère, 50% O₂ ($1,66.10^{-6} \text{ m}^3.s^{-1}$) + 50% Ar ($1,66.10^{-6} \text{ m}^3.s^{-1}$), avec injection d'eau, puissance transmise au plasma = 260 W, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 100 ms

IV.3.2 Effet de la puissance sur l'intensité des raies d'émission :

La puissance transmise au plasma est un des paramètres essentiels qui contrôle la nature et la concentration des espèces réactives présentes dans la décharge. Nous avons mené l'étude à trois niveaux de puissance 100 W, 180 W et 260 W (puissance transmise aux gaz plasmagènes). Afin de pouvoir conclure sur les interactions spécifiques au sein du plasma nous avons effectué nos mesures pour trois compositions différentes : Ar et O₂, Ar et O₂ + Ar introduit dans l'injecteur, Ar et O₂ + Ar + H₂O solution nitrée (eau +nitrates) introduit dans l'injecteur.

IV.3.2.1 Plasma Ar-O₂ :

L'étude spectrale pour cette composition (Ar + O₂ équimolaire) s'est effectuée sur la plage 745–845 nm. Nous pouvons remarquer sur le spectre de la figure 6 différentes raies d'émission de l'argon et de l'oxygène atomique. L'intensité de ces raies a été mesurée en fonction de la puissance. Les enregistrements regroupés dans les figures 1, 2 et 3 de l'annexe 1 montrent que toutes ces raies ont leur intensité qui augmente avec la puissance. Néanmoins au point 2, (annexe 1 figure 1) on peut remarquer que cette évolution reste limitée entre 100 et

180W alors qu'elle devient importante entre 180 et 260W. L'intensité de la raie d'argon à $\lambda = 750,35\text{nm}$ par exemple augmente ainsi d'un facteur 2350 lorsque la puissance croît de 45% soit 80W.

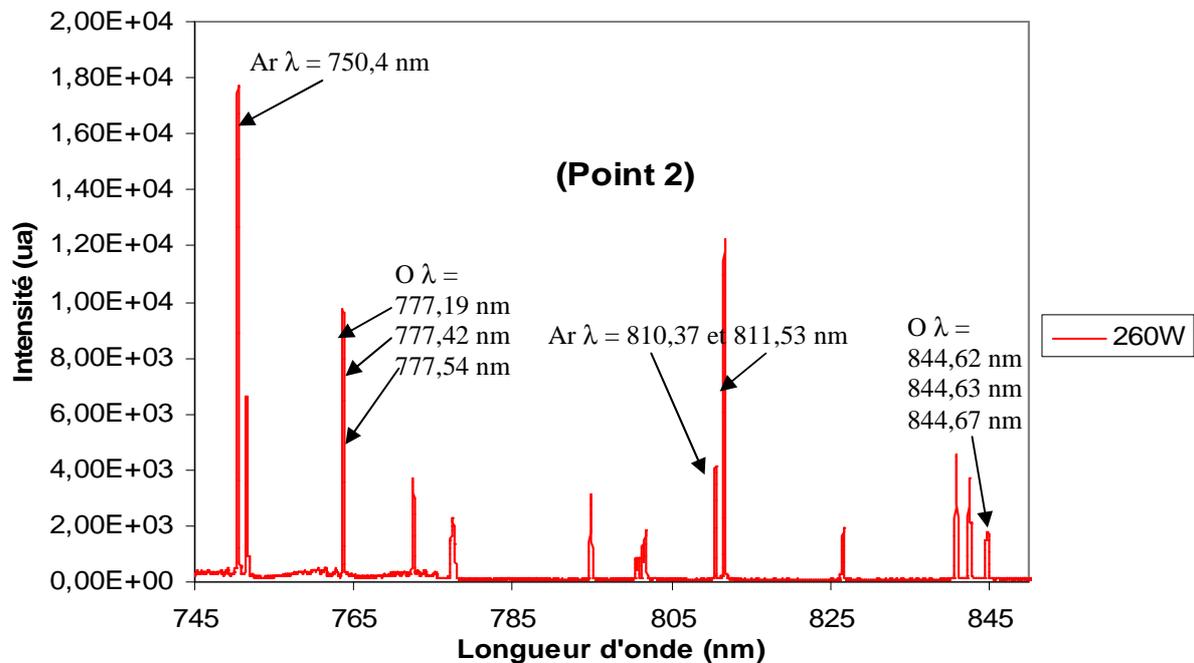


Figure 6 : Raies d'émission de l'argon et de l'oxygène atomiques retenues pour étudier l'effet de la puissance. Spectre d'émission obtenu en amont de la tuyère (point 2), 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s, puissance transmise dans le réacteur = 260W

La comparaison de ces intensités brutes reste imprécise. Afin de mener cette comparaison nous avons utilisé le logiciel ORIGIN6 qui nous permet de calculer l'aire des raies enregistrées et d'obtenir ainsi l'intensité relative. La figure 7 montre les exemples de calcul d'intensité pour les raies qui ont été retenues.

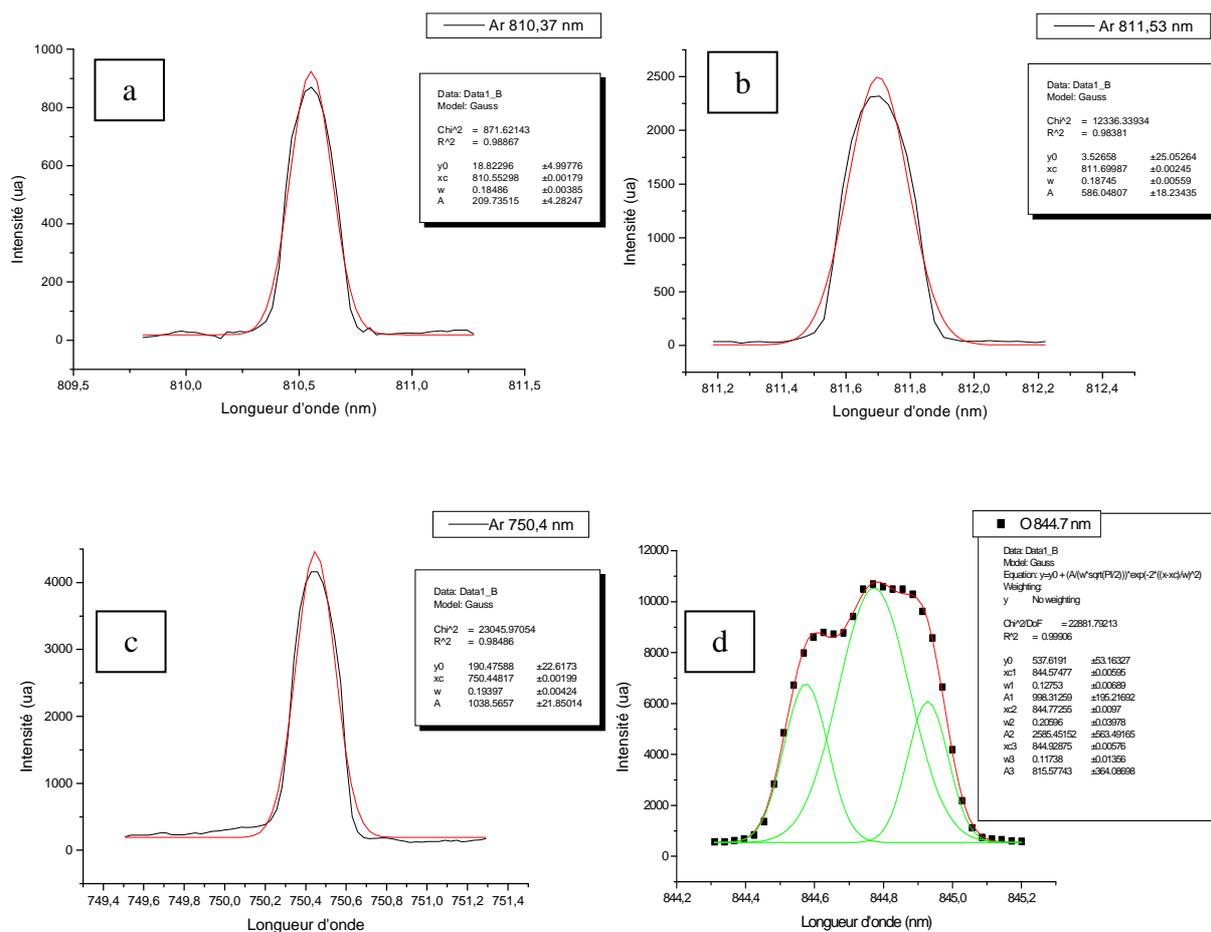


Figure 7 : Ajustement Gaussien obtenu par Origin 6 pour les raies Ar $\lambda = 750,40 - 810,37$ et $811,53$ nm et pour O $\lambda = 844,62 - 844,63 - 844,67$ nm

Nous avons remarqué que les raies de l'argon ($\lambda = 750,4 - 810,37$ et $811,53$ nm) présentaient la même évolution. Nous avons observé le même phénomène pour les raies de l'oxygène atomique ($\lambda = 777,196 - 777,418$ et $777,540$ nm et $\lambda = 844,62 - 844,63$ et $844,67$ nm). Pour simplifier l'interprétation des résultats, nous avons uniquement considéré la raie d'argon $\lambda = 750,4$ nm et les raies de l'oxygène atomique $\lambda = 777,196 - 777,418$ et $777,540$ nm.

Le calcul des aires de chaque raie reportée en unité arbitraire sur les figures 8 et 9 permet de suivre l'évolution de l'intensité relative le long du réacteur pour trois valeurs de puissance (100, 180 et 260 W).

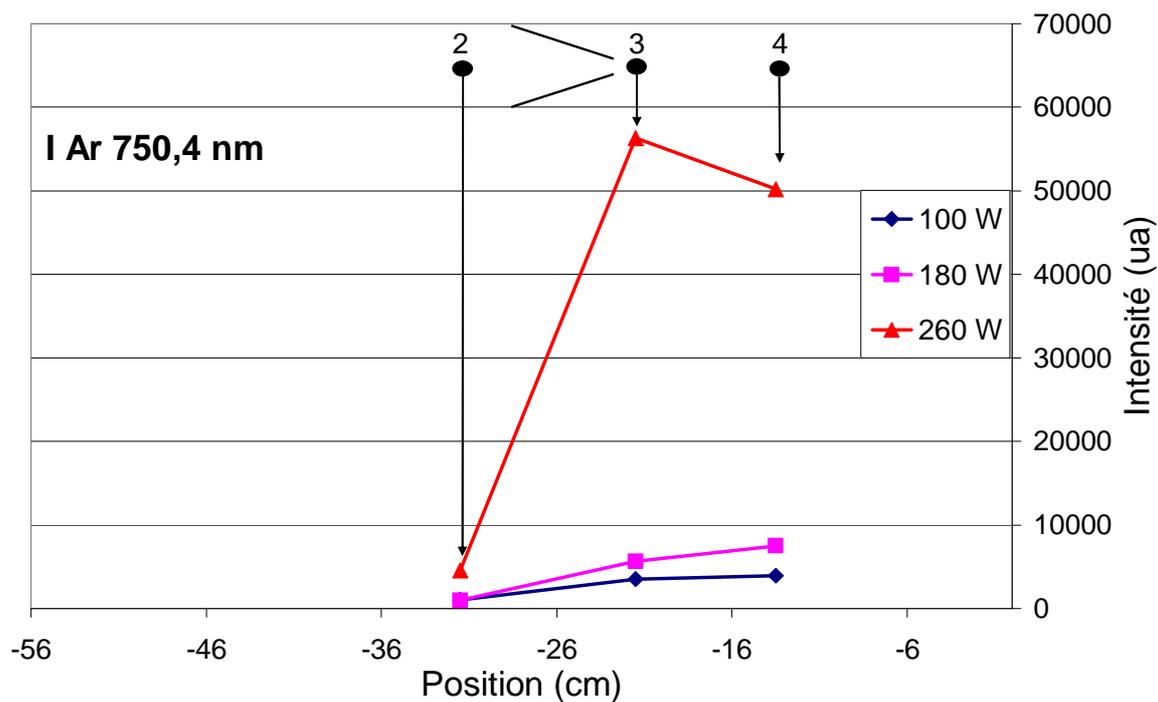


Figure 8 : Evolution de l'intensité de la raie de l'argon $\lambda = 750,4$ nm relevée sur les spectres d'émission des plasmas 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s, puissance transmise dans le réacteur = 100, 180 et 260W

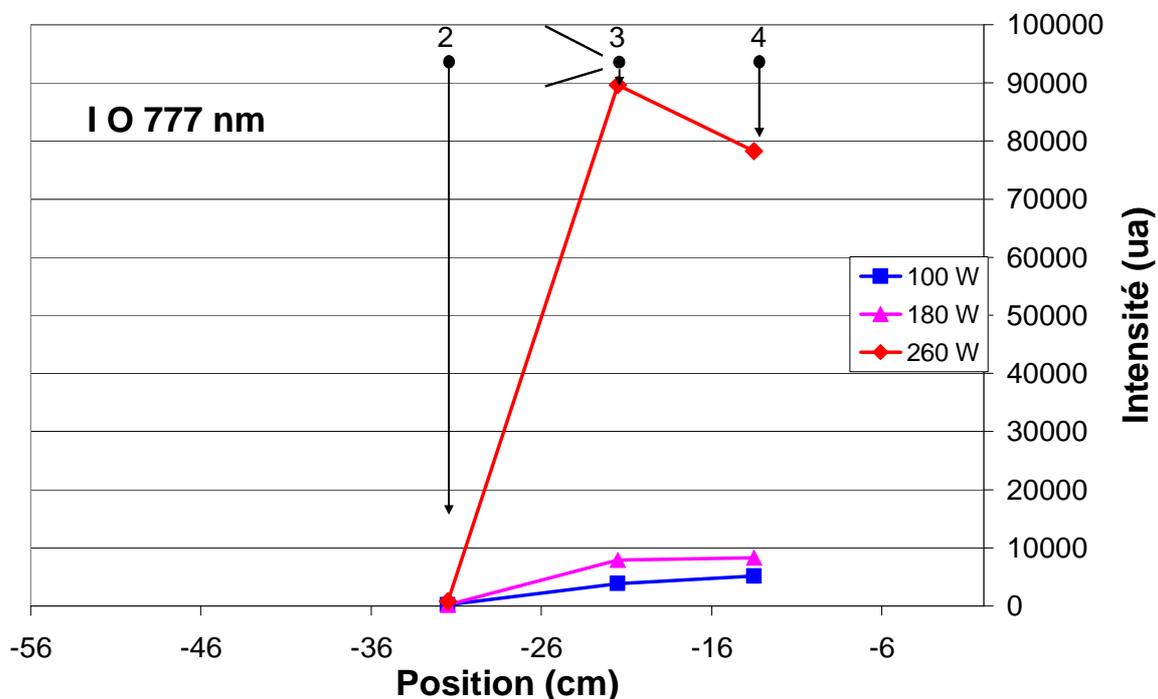


Figure 9 : Evolution de la somme des intensités des raies de l'oxygène atomique $\lambda = 777,196 - 777,418$ et - $777,540$ nm relevées sur les spectres d'émission des plasmas 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s, puissance transmise dans le réacteur = 100, 180 et 260W

L'intensité des raies de l'argon et de l'oxygène atomique reste toujours faible en amont de la tuyère (point 2) quelque soit la puissance (figures 8 et 9). Cette intensité augmente très fortement lorsqu'on se rapproche de col de la tuyère (du point 2 au point 3). Cette observation peut être expliquée par trois phénomènes :

- La diminution de la pression en sortie de la tuyère : une faible pression favorise l'apparition d'électrons de fortes énergies.
- L'augmentation de la densité de puissance : la puissance délivrée au niveau des spires est appliquée sur un petit volume.
- La densification des espèces : les espèces du plasma en circulation vont passer à travers un petit volume et vont subir plus de collisions énergétiques.

Globalement, l'intensité des espèces augmente le long du réacteur pour les deux plus faibles puissances. En revanche, l'intensité des espèces diminue entre les points 3 et 4 à 260 W. A une telle puissance, la décharge englobe totalement le porte-substrat et sa canne de maintien qui sont tous les deux en métal et reliés à la masse. Il semblerait qu'une partie de la puissance soit évacuée à ce niveau, entraînant ainsi une diminution de l'énergie des électrons susceptibles d'exciter les autres espèces du plasma. Quoiqu'il en soit, l'intensité des raies au point 4 à 260 W reste très supérieure (5 à 10 fois plus forte qu'à 100 et 180 W).

Etant donné que l'excitation de l'argon se fait généralement par les collisions avec les électrons et que la quantité de ces derniers est quasi constante dans le plasma^[8], l'évolution de l'intensité des raies d'argon aura la même allure que l'évolution de l'énergie des électrons. Afin de mettre en évidence les fluctuations de l'énergie des électrons lorsque la puissance varie de 100 à 180W et de 180 à 260W, nous avons tracé les rapports $I(\text{Ar}) 180 \text{ W} / I(\text{Ar}) 100 \text{ W}$ et $I(\text{Ar}) 260 \text{ W} / I(\text{Ar}) 100 \text{ W}$ sur la figure 10. Ceci permet d'identifier la part d'augmentation uniquement due à l'accroissement de la puissance.

L'augmentation de la puissance de 100W à 180W entraîne un accroissement linéaire de l'énergie des électrons d'un facteur 1 au point 2 et d'un facteur 2 au point 4. En revanche, le passage de 100W à 260W entraîne une augmentation d'un facteur supérieur à 15 en sortie de la tuyère. Cette importante différence entre 180 et 260 W semble être due à la modification des caractéristiques électriques de générateur engagé pour atteindre des puissances supérieures à 200 W (l'ajout des condensateurs).

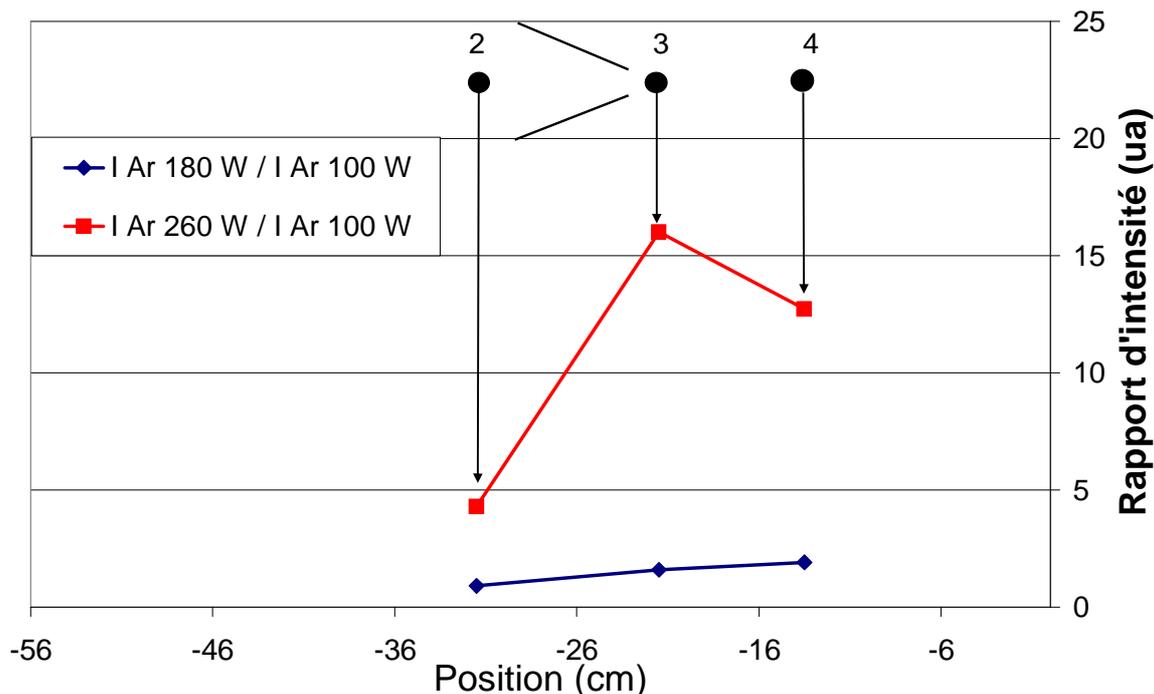


Figure 10 : Evolution des rapports d'intensité I(Ar) 180 ou 260 W / I(Ar) 100 W calculés pour $\lambda = 750,4$ nm, débits des gaz plasmagènes 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6}$ m³.s⁻¹) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6}$ m³.s⁻¹), pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s

Pour étudier l'évolution de la concentration en oxygènes atomiques, nous avons calculé les rapports I (O) / I (Ar) pour les trois valeurs de puissance (figure 11). Cette méthode permet de déterminer l'augmentation de la concentration en oxygène atomique provoquée par l'élévation de la puissance. Ainsi, le rapport I (O) / I (Ar) augmente entre le point 2 et le point 3 pour les trois valeurs de puissance. Plus la puissance est importante et plus il y a d'oxygènes atomiques produits en sortie de la tuyère (et disponible pour les réactions de formation d'oxydes). On peut cependant remarquer une diminution entre les points 3 et 4 pour les puissances de 180 et 260 W. A forte puissance, la décharge plasma est plus volumineuse et englobe le porte-substrat métallique. Il est donc probable que la diminution observée soit provoquée par la recombinaison des oxygènes atomiques au niveau de porte-substrat. La baisse est moins marquée à 260W qu'à 180 W. On peut soumettre l'hypothèse qu'une plus forte puissance va limiter la recombinaison de l'oxygène en favorisant sa dissociation dans la région proche du substrat (électrons sont plus énergétiques à 260 W qu'à 180 W).

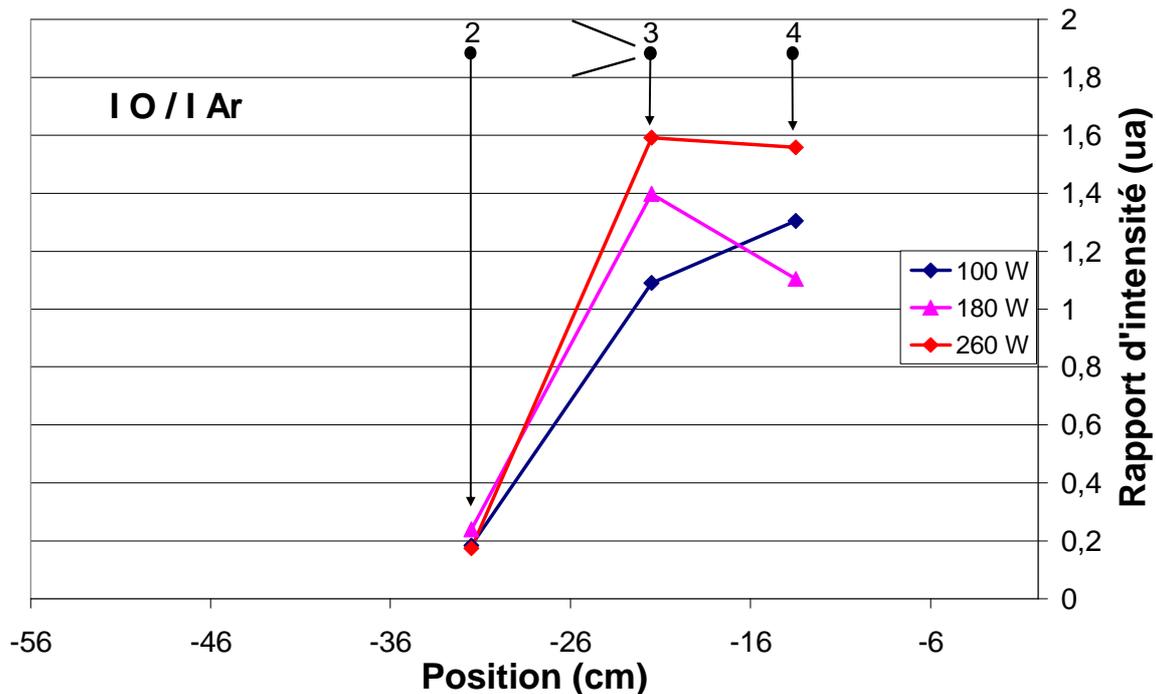


Figure 11 : Evolution des rapports d'intensité $I(O) / I(Ar)$ pour $P = 100 - 180$ et 260 W, débits des gaz plasmagènes $50\% O_2 (1,66.10^{-6} m^3.s^{-1}) + 50\% Ar (1,66.10^{-6} m^3.s^{-1})$, pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s

IV.3.2.2 Plasma Ar-O₂ + Ar dans l'injecteur :

L'introduction supplémentaire d'argon vecteur par l'aiguille d'injection (débit $1,12.10^{-6} m^3.s^{-1}$) modifie la composition du gaz plasmagène (celle-ci passe de $50\%Ar-50\%O_2$ à $67\%Ar-33\%O_2$). Elle entraîne également une augmentation de la pression en amont de la tuyère. Cependant, la pression en aval de la tuyère reste sensiblement constante (330 Pa). Cette plus grande différence de pression de part et d'autre de la tuyère se traduit par une augmentation de la vitesse de l'écoulement en aval de la tuyère (chapitre III).

La figure 12 présente l'évolution du rapport $I(O) / I(Ar)$ 100 W (représentatif de l'évolution de l'énergie des électrons). On remarque que le rapport est presque constant à 180 W. A 260 W, on retrouve la même évolution que celle relevée dans le cas précédent ($Ar 50\% + O_2 50\%$), mais celle-ci est un peu plus limitée. Nous avons précisé auparavant que l'ajout d'argon vecteur entraîne une augmentation du débit. Un plus fort débit se traduit par une diminution de la densité de puissance dissipée par espèce. Ce phénomène associé à une plus forte pression en amont peut conduire à une légère diminution de l'intensité des raies d'émission enregistrées^[9]. Ceci semble expliquer la plus faible variation du rapport à 260 W.

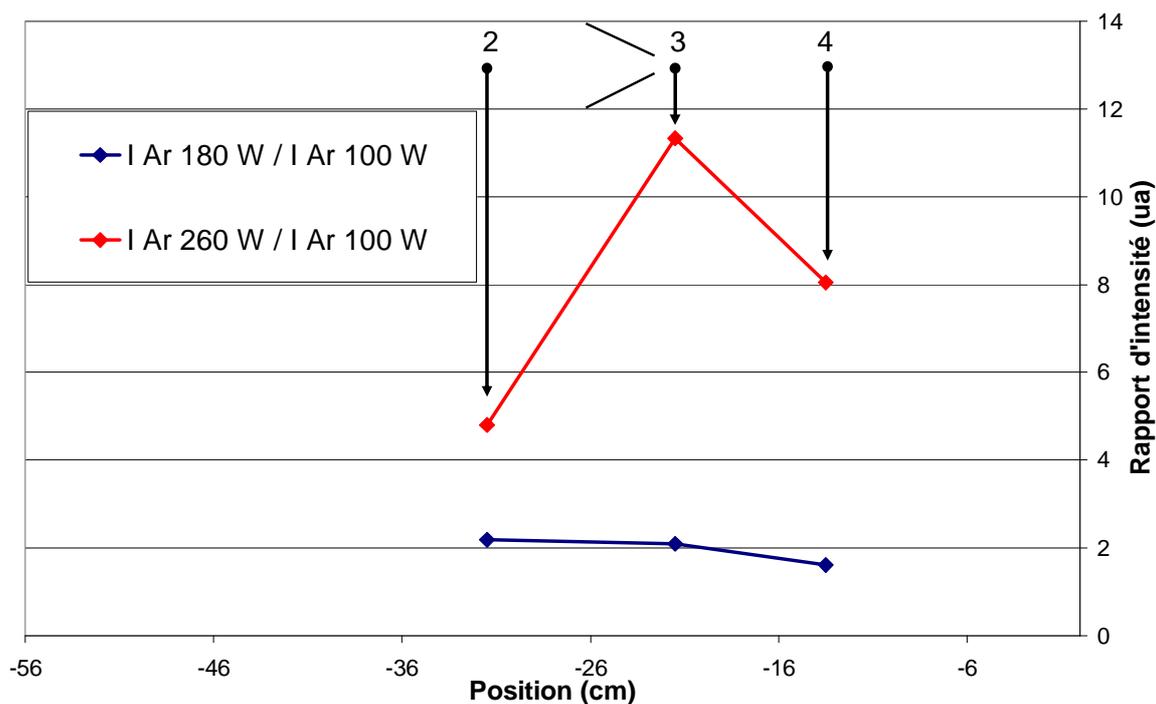
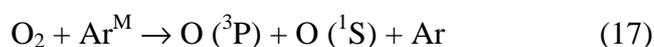
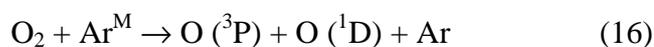
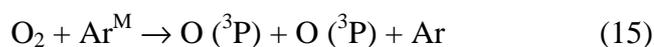


Figure 12 : Evolution des rapports d'intensité I(Ar) 180 et 260 W / I(Ar) 100 W calculés pour $\lambda = 750,4$ nm, débits des gaz plasmagènes 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), débit gaz porteur d'argon $1,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s

La figure 13 rapporte l'évolution des rapports I (O) / I (Ar) (utilisés pour étudier l'apparition de l'oxygène atomique). A 100 W, on note la même augmentation que pour le cas étudié précédemment (50% Ar + 50% O₂). A faible puissance, l'ajout d'argon supplémentaire ne semble pas jouer énormément sur l'apparition de l'oxygène atomique. A 180 W et 260 W, l'évolution est un peu plus limitée au point 3, mais on ne note plus de diminution entre le point 3 et le point 4 (on remarque au contraire une augmentation). Ainsi, l'ajout d'argon dans le mélange va favoriser la production de l'oxygène atomique entre la tuyère et le substrat et limiter sa recombinaison.

Dans les décharges Ar – O₂, les espèces excitées sont principalement produites par les collisions électroniques^[9,10]. Si on rajoute plus d'argon dans un plasma Ar-O₂ plus énergétique, les réactions de production des oxygènes atomiques à partir de l'argon seront renforcées :



La présence de l'argon en excès ne doit donc pas être considérée comme un gaz diluant mais comme un gaz réactif favorisant la production de l'oxygène atomique excité.

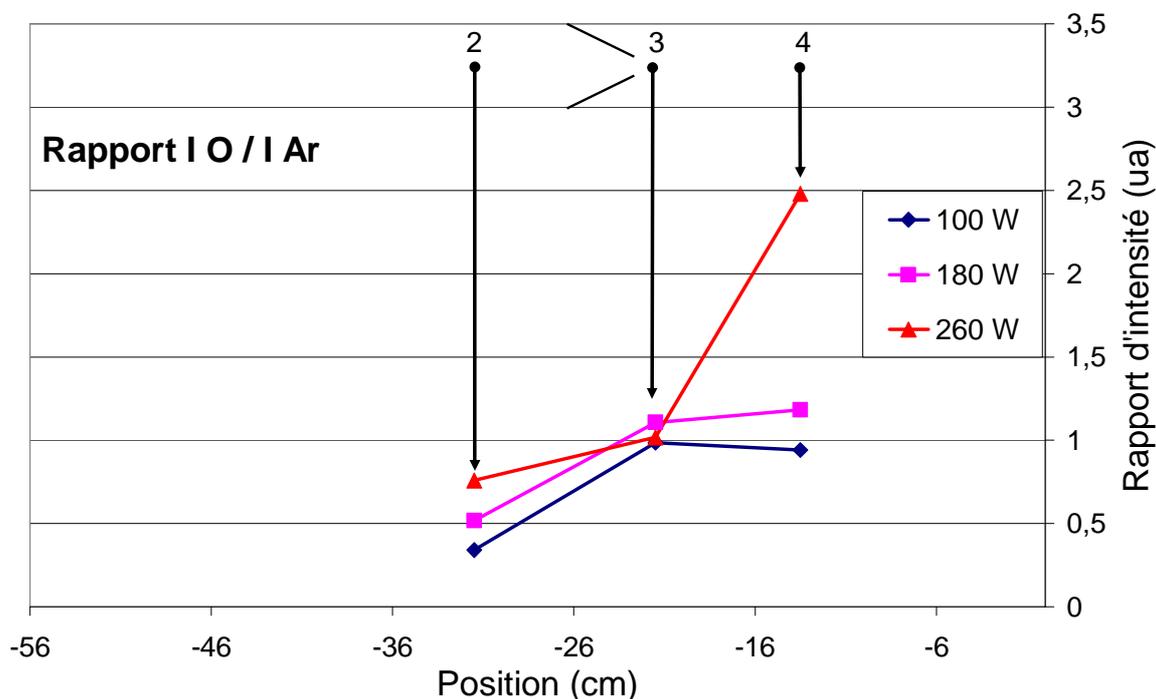


Figure 13 : Evolution des rapports d'intensité $I(O) / I(Ar)$ pour $P = 100 - 180$ et 260 W, débits des gaz plasmagènes $50\% O_2 (1,66.10^{-6} m^3.s^{-1}) + 50\% Ar (1,66.10^{-6} m^3.s^{-1})$, débit gaz porteur d'argon $1,12.10^{-6} m^3.s^{-1}$, pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s

IV.3.2.3 Plasma Ar-O₂ + Ar et solution aqueuse des précurseurs :

Le débit du gaz porteur d'argon dans l'aiguille a été fixé à $0,5.10^{-6} m^3.s^{-1}$ afin de véhiculer la solution nitrée dans le réacteur. La présence de l'eau dans le mélange injecté conduit à une importante modification de la composition du plasma et de la consommation de l'énergie transférée au plasma. Les gouttelettes introduites dans le réacteur vont passer de l'état liquide à l'état gazeux. L'ensemble des molécules d'eau va consommer une partie de l'énergie des électrons et de l'argon. Ce processus conduit en particulier à la dissociation de l'eau.

L'étude spectroscopique a conduit dans ce cas à examiner d'autres plages de longueur d'onde. Nous avons mis en évidence la présence de l'hydrogène atomique et des radicaux OH° dans le réacteur en quantité significative :

- raie H_α à $656,28$ nm (figure 14)
- raie H_β à $486,13$ nm et H_γ à $434,04$ nm (figure 15)
- bandes rotationnelles de OH° entre 308 et 313 nm (figure 16)

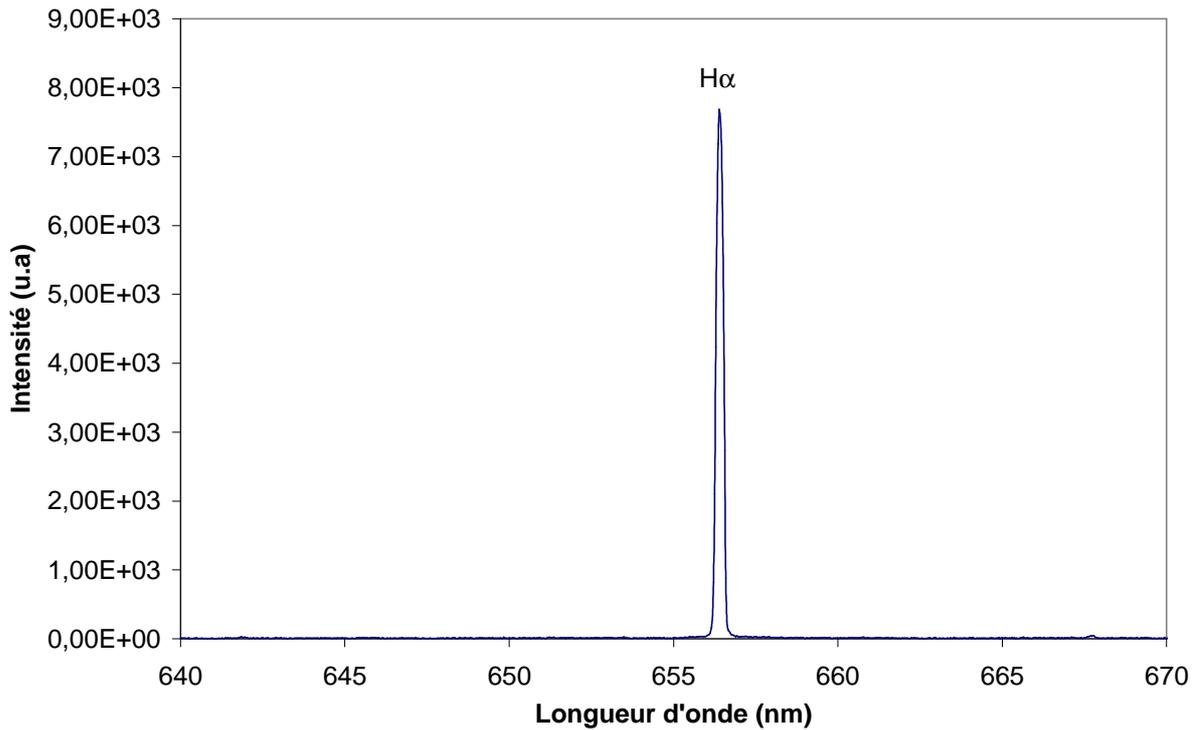


Figure 14 : Spectre d'émission montrant la raie $H\alpha$ obtenue niveau du substrat (point 4), 50% O_2 ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), débit gaz porteur d'argon $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, injection des précurseurs, pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits. min^{-1} , temps d'exposition = 0,1 s, puissance transmise dans le réacteur 260W

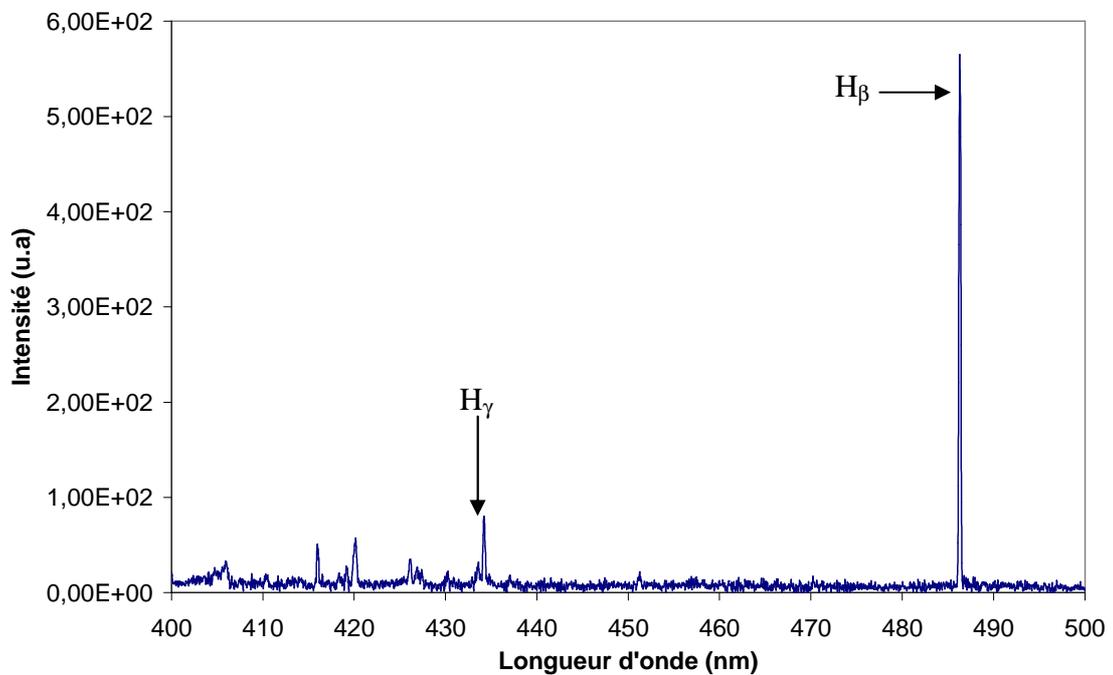


Figure 15 : Spectre d'émission montrant les raies $H\beta$ et $H\gamma$ obtenues au niveau du substrat (point 4), 50% O_2 ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), débit gaz porteur d'argon $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, injection des précurseurs, pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits. min^{-1} , temps d'exposition = 0,1 s, puissance transmise au plasma 260W

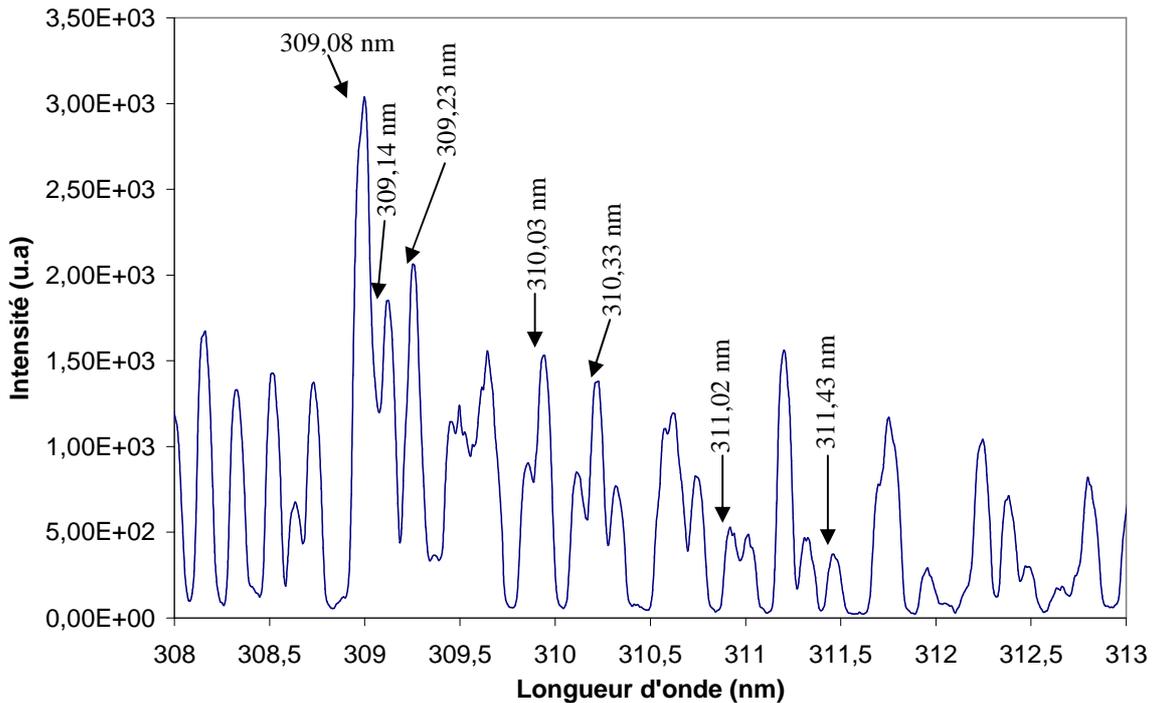


Figure 16 : : Spectre d'émission des bandes rotationnelles d'OH obtenues au niveau du substrat (point 4), 50% O₂ (1,66.10⁻⁶ m³.s⁻¹) + 50% Ar (1,66.10⁻⁶ m³.s⁻¹), débit gaz porteur d'argon 0,5.10⁻⁶ m³.s⁻¹, injection des précurseurs, pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 0,1 s, puissance transmise au plasma 260W

Tout ceci traduit l'existence du processus de vaporisation de la solution liquide et sa dissociation en radicaux OH°. Cette dissociation est probablement favorisée par la présence de l'argon dans le plasma. Les OH° sont tout à fait intéressants pour notre application puisqu'ils peuvent contribuer à la formation des oxydes.

Afin d'étudier l'effet de l'eau sur la chimie de la décharge, l'évolution de l'intensité de l'argon et de l'oxygène atomique mesurée le long du réacteur en fonction de la puissance a été reportée sur les figures 17 et 18. Corrélativement au processus de dissociation de l'eau, nous pouvons remarquer sur ces figures que les intensités d'émission de l'argon et de l'oxygène atomique sont très fortement diminuées par rapport au cas étudié précédemment (sans injection d'argon vecteur) : d'un facteur 4 pour l'argon et 25 pour l'oxygène atomique. L'introduction de l'eau cause en effet une augmentation de la pression très importante en amont de la tuyère. Une grande partie de l'énergie du plasma est également dépensée par la dissociation de l'eau dans le réacteur.

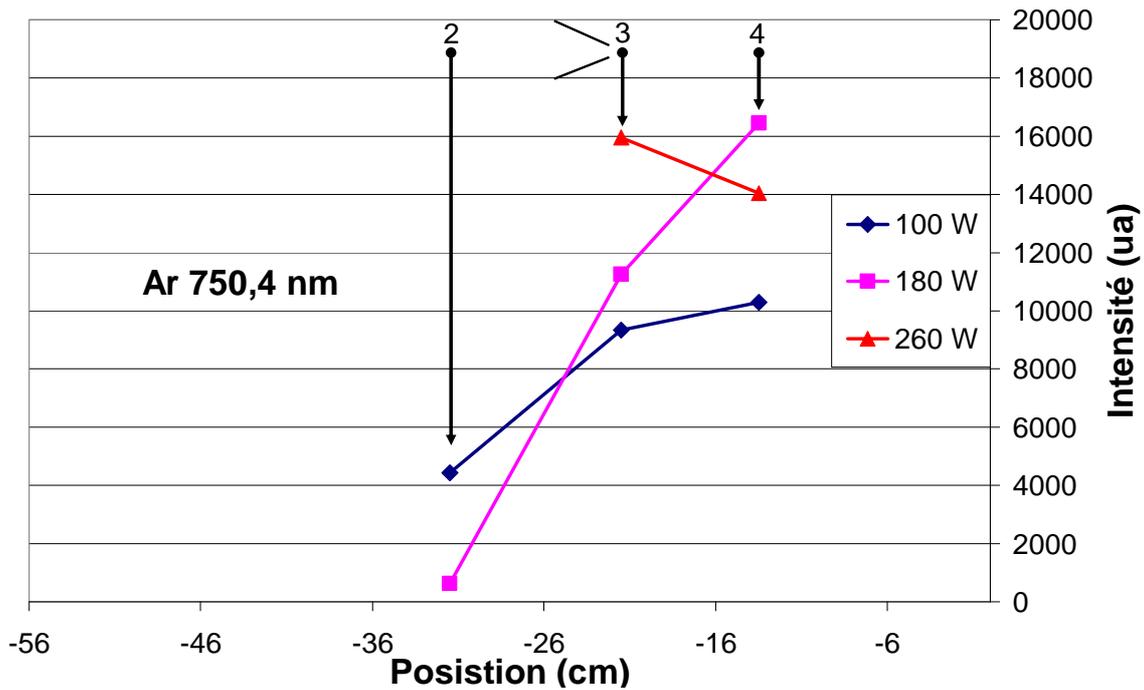


Figure 17 : Evolution de l'intensité de la raie de l'argon $\lambda = 750,4$ nm relevées sur les spectres d'émission des plasmas 50% O_2 ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), débit gaz porteur d'argon $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, injection des précurseurs, pression en aval de la tuyère=330 Pa, diamètre de col de tuyère =5 mm, réseau de spectromètre=1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition=2 s, puissances transmises au plasma=100, 180 et 260W

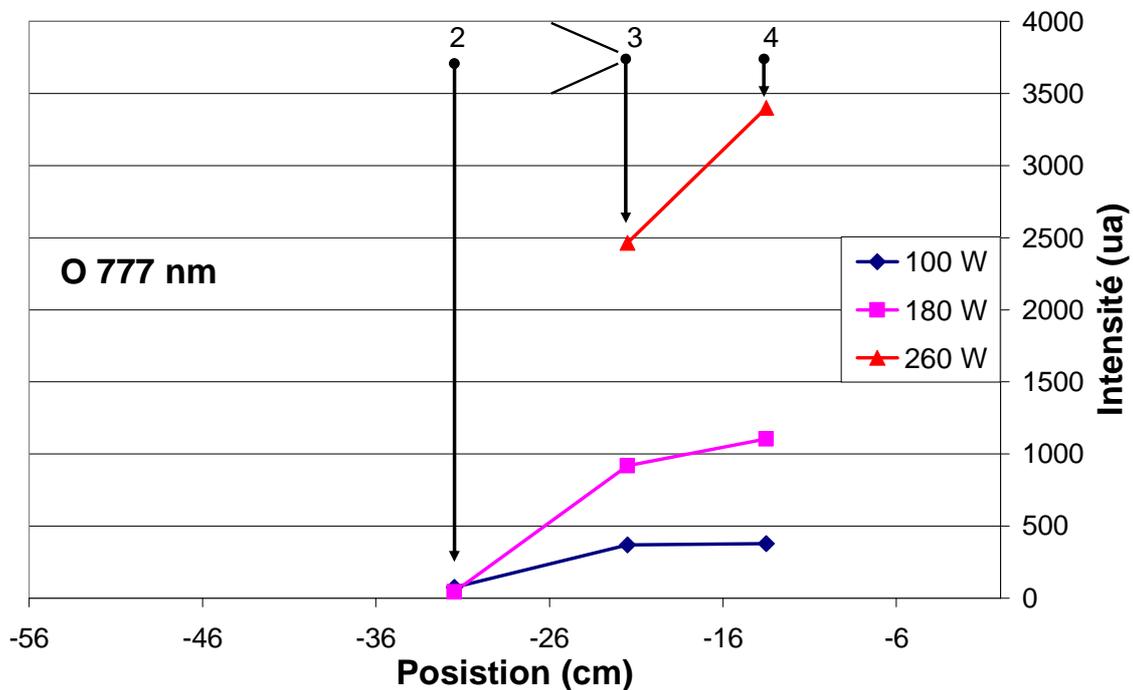
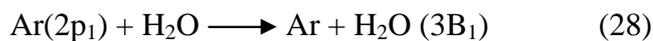


Figure 18 : Evolution de la somme des intensités des raies de l'oxygène atomique $\lambda = 777,196 - 777,418$ et $777,540$ nm relevées sur les spectres d'émission des plasmas 50% O_2 ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), débit gaz porteur d'argon $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, injection des précurseurs, pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s, puissance transmise au plasma = 100, 180 et 260W

En présence d'eau dans le plasma, on assiste à faible puissance (100 et 180W) à une augmentation continue de l'intensité des raies d'argon et de l'oxygène atomique le long du réacteur (comparable à la situation du plasma sans eau). Ceci semble indiquer que les molécules d'eau sont peu transformées et qu'elles peuvent être considérées comme quasi-inertes à faible puissance.

A forte puissance (260W), il est impossible d'effectuer une mesure au point 2 (pas de luminosité). Nous pouvons remarquer une décroissance de l'intensité d'émission de l'argon entre l'aval de la tuyère (point 3) et le substrat (point 4). On note cependant une légère augmentation de l'intensité de la raie de l'oxygène atomique ($\lambda = 777$ nm). On peut attribuer cette absence d'intensité (point 2) à la présence de la vapeur d'eau dans le plasma. En amont de la tuyère, la forte puissance (260W) transmise sert à vaporiser et dissocier l'eau, alors que ce n'est pas le cas à 100 et 180W. La part énergie consommée par les molécules d'eau n'est plus disponible en amont pour l'oxygène et l'argon en amont. En aval de la tuyère, même lorsqu'on introduit de l'eau, les oxygènes atomiques sont formés dans la décharge et sont disponibles pour la transformation des précurseurs présents dans le plasma en oxydes (en plus des OH°).

Les processus décrits dans cette partie ont été observés par Chen et al^[5]. Ils ont en effet remarqué que les intensités des raies des états excités de l'argon diminuent lorsque l'eau est introduite dans la décharge plasma. Cela laisse penser que l'argon excité va transférer son énergie aux molécules d'eau dans le plasma comme nous pouvons voir dans les réactions rappelées ci dessous :



La dissociation de l'eau conduit à la formation des hydrogènes et des radicaux OH°. L'évolution de l'intensité des raies de ces espèces a fait l'objet d'une étude le long du réacteur pour mieux comprendre le processus de dissociation de l'eau (figure 19 et 20). Notons que les trois premières raies (309,08 nm, 309,14 nm et 309,23 nm) correspondent aux OH° issus de l'excitation par impact électronique direct et les trois dernières raies (310,33 nm, 311,02 nm et 311,43 nm) sont caractéristiques des OH° issus de l'action des métastables de l'argon sur l'eau^[11].

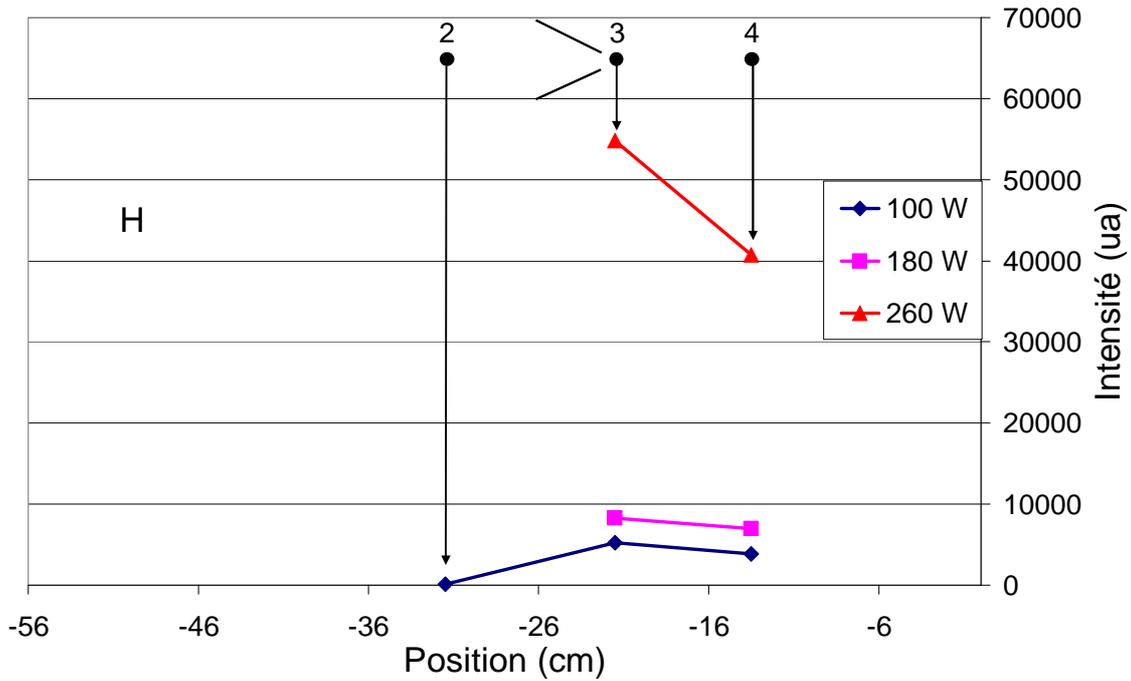


Figure 19 : Evolution de la somme des intensités des raies de l'hydrogène relevées sur les spectres d'émission des plasmas 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), débit gaz porteur d'argon $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, injection des précurseurs, pression en aval de la tuyère=330 Pa, diamètre de col de tuyère=5 mm, réseau de spectromètre=1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition=2 s, puissance transmise dans le réacteur = 100, 180 et 260W

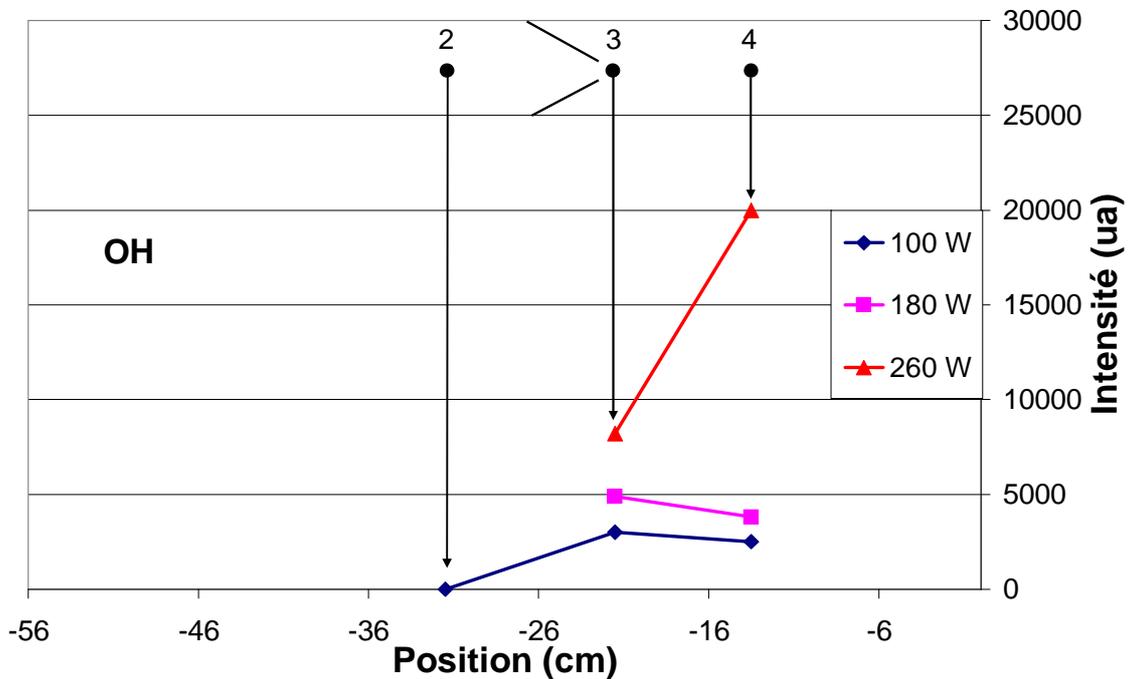


Figure 20 : Evolution de la somme des intensités des principales raies de l'OH relevées sur les spectres d'émission des plasmas 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), débit gaz porteur d'argon $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, injection des précurseurs, pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s, puissance transmise dans le réacteur = 100, 180 et 260W

Pour les puissances de 100 et 180W, l'évolution de l'intensité de l'hydrogène a la même tendance que celle des OH°. En revanche à 260W, l'augmentation de l'intensité des OH° est accompagnée par une diminution de l'intensité des raies d'hydrogène. La diminution de l'hydrogène atomique pourrait être due à sa consommation par les espèces excitées de l'oxygène moléculaire afin de former le peroxyde de l'hydrogène selon le mécanisme suivant^[4] :



Concernant les radicaux OH°, une augmentation de puissance entraîne un accroissement de l'intensité et donc une augmentation de la production des OH° par dissociation de l'eau. Ceci a une influence très importante sur la transformation des nitrates en oxydes.

IV.3.3 Effet du diamètre de col sur l'intensité des espèces :

Pour cette étude, nous avons conservé les mêmes conditions de pression et de débits et fixé la puissance à 100W. Le diamètre de col de la tuyère est le seul paramètre qui a été changé. Nous avons utilisé trois réacteurs équipés successivement d'une tuyère convergente de diamètre 3, 5 et 7 mm.

IV.3.3.1 Plasma Ar-O₂ :

Le réacteur à tuyère convergente de diamètre 5 mm a été pris comme référence. Pour étudier l'évolution de l'énergie des électrons, nous avons relevé l'évolution des intensités de l'argon dans les deux autres réacteurs par rapport aux intensités mesurées dans le cas de diamètre 5mm (figures 21).

Les rapports d'intensité sont plus importants dans les deux cas en amont de la tuyère qu'en aval. Il y a deux paramètres qui peuvent expliquer ce phénomène. Le premier est la pression et le deuxième est la densité des particules. Dans le cas d'une tuyère de 7mm, la pression en amont de la tuyère est plus faible comparée aux autres diamètres (335 Pa), ce qui peut expliquer l'intensité plus élevée en amont de la tuyère. En effet, à des pressions faibles, la température des électrons du plasma est plus importante. Les électrons sont donc plus énergétiques, et peuvent exciter plus efficacement les atomes vers des états énergétiques plus élevés. En revanche, dans le cas d'un diamètre de 3 mm, et bien que la pression dans ce cas soit

la plus élevée (467 Pa), la densité de puissance délivrée par unité de temps et de volume est plus grande (car les vitesses d'écoulement sont les plus faibles en amont).

En aval de la tuyère les rapports des intensités sont très proches ou égale 1. Cela signifie que le changement de diamètre de la tuyère n'a pas d'influence sur cette zone (au niveau de substrat).

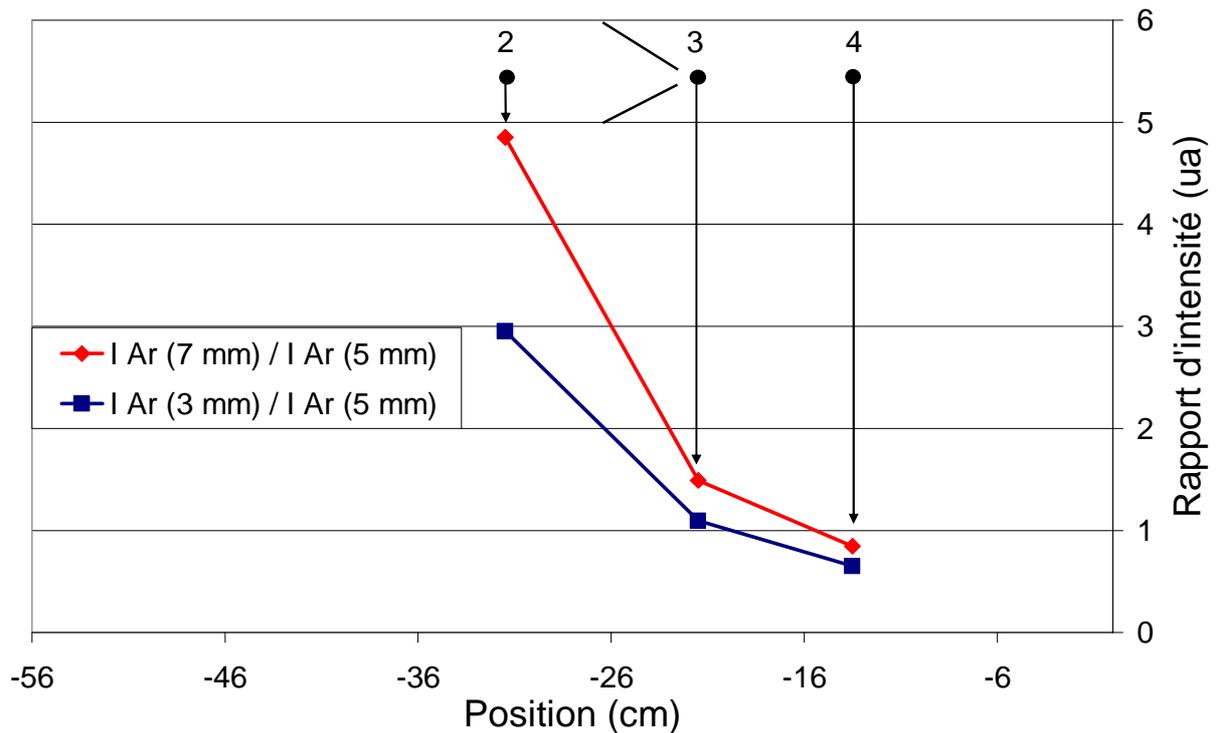


Figure 21 : Evolution des rapports d'intensité I(Ar) 3 ou 7 mm / I(Ar) 5 mm calculés pour $\lambda = 750,4$ nm, Puissance = 100W débits des gaz plasmagènes 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6}$ m³.s⁻¹) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6}$ m³.s⁻¹), pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s

Pour étudier l'évolution de la concentration de l'oxygène atomique excité, nous avons relevé les intensités de l'oxygène par rapport aux intensités de l'argon pour les trois réacteurs (figure 22).

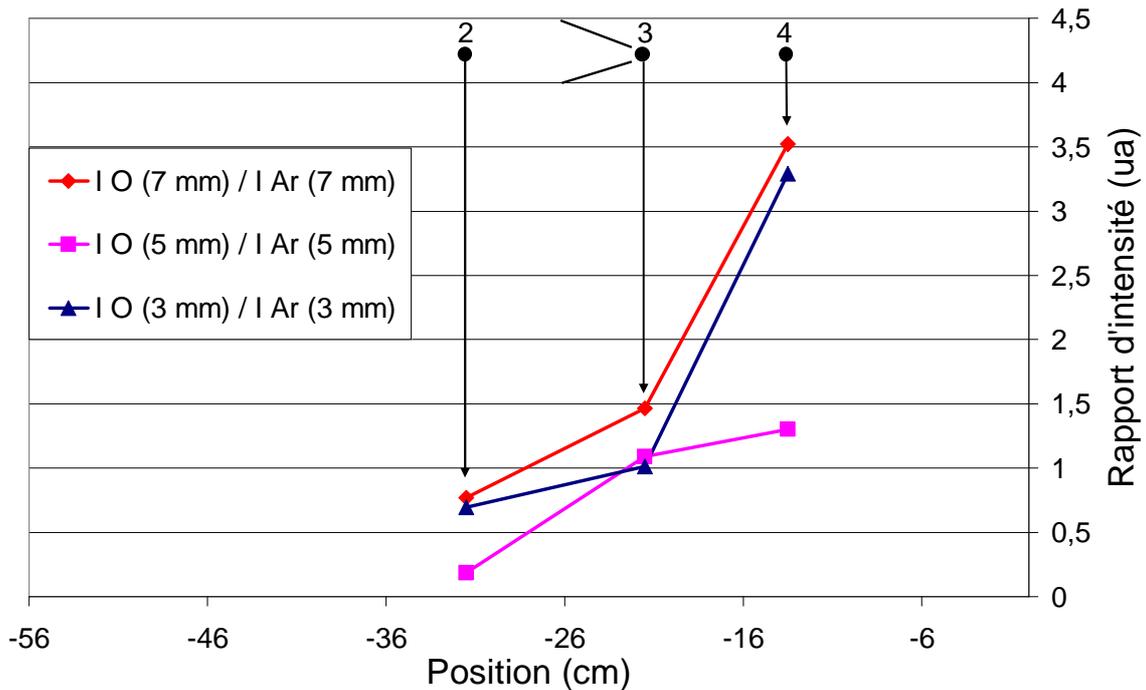


Figure 22 : Evolution des rapports d'intensité $I(O) / I(Ar)$ pour $d = 3 - 5$ et 7 mm, débits des gaz plasmagènes $50\% O_2 (1,66 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1}) + 50\% Ar (1,66 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1})$, pression en aval de la tuyère = $330 Pa$, diamètre de col de tuyère = $5 mm$, réseau de spectromètre = $1200 traits \cdot min^{-1}$, temps d'exposition = $2 s$

L'augmentation de la concentration de l'oxygène atomique le long du réacteur est bien visible dans tous les cas. L'évolution la plus importante est relevée pour une tuyère de $7 mm$. Les réacteurs équipés d'une tuyère de 7 et $3 mm$ permettent la plus grande production de l'oxygène atomique en aval de la tuyère. Pour le $7 mm$, le processus de la formation d'oxygènes atomiques peut être favorisé par la plus faible de pression en amont. Pour le $3 mm$, c'est au contraire la plus forte densité de puissance appliquée dans la zone de la tuyère qui peut expliquer la formation d'oxygènes atomiques.

Le réacteur avec un diamètre de $5 mm$ a une pression plus forte ($350 Pa$) en amont que le $7 mm$ ($335 Pa$) et une densité de puissance appliquée plus faible que le $3 mm$. Ces mesures ont fait l'objet de vérifications expérimentales multiples, on peut donc affirmer que le réacteur doté d'un col de tuyère de $5 mm$ favorise moins la production d'oxygènes atomiques que les deux autres réacteurs.

IV.3.3.2 Plasma Ar-O₂ avec injection d'Ar :

L'évolution des rapports d'intensité des raies d'argon et d'oxygènes atomique dans ce cas est reportée sur les figures 23 et 24.

Nous pouvons observer les mêmes évolutions des rapports que dans le cas précédent (paragraphe IV.3.3.1). Cependant, les rapports des intensités de l'argon dans le cas d'injection du gaz porteur sont moins importants que pour le cas où il n'y a pas d'injection. Par exemple :

En amont de la tuyère Pour l'argon :

- Sans injection du gaz vecteur $I_{Ar}(7\text{ mm}) / I_{Ar}(5\text{ mm}) \approx 5,5$,
- Avec injection du gaz vecteur $I_{Ar}(7\text{ mm}) / I_{Ar}(5\text{ mm}) \approx 3,6$

Cette diminution est due à l'augmentation de la pression en amont de la tuyère dans les trois réacteurs. Nous avons déjà évoqué ce phénomène dans le paragraphe IV.3.3.1. En revanche, les rapports des intensités de l'oxygène atomique dans le cas d'injection du gaz porteur sont plus importants que le cas où il n'y a pas d'injection. Par exemple :

En aval de la tuyère pour l'oxygène :

Sans injection du gaz vecteur $I_{O}(7\text{ mm}) / I_{Ar}(7\text{ mm}) \approx 3,5$,

Avec injection du gaz vecteur $I_{O}(7\text{ mm}) / I_{Ar}(7\text{ mm}) \approx 5,2$

L'ajout de l'argon dans notre mélange favorise la production de l'oxygène atomique surtout pour les réacteurs de 7 mm et 3 mm. Là encore, le réacteur équipé d'une tuyère de 5 mm est le moins efficace pour la production d'oxygènes atomiques.

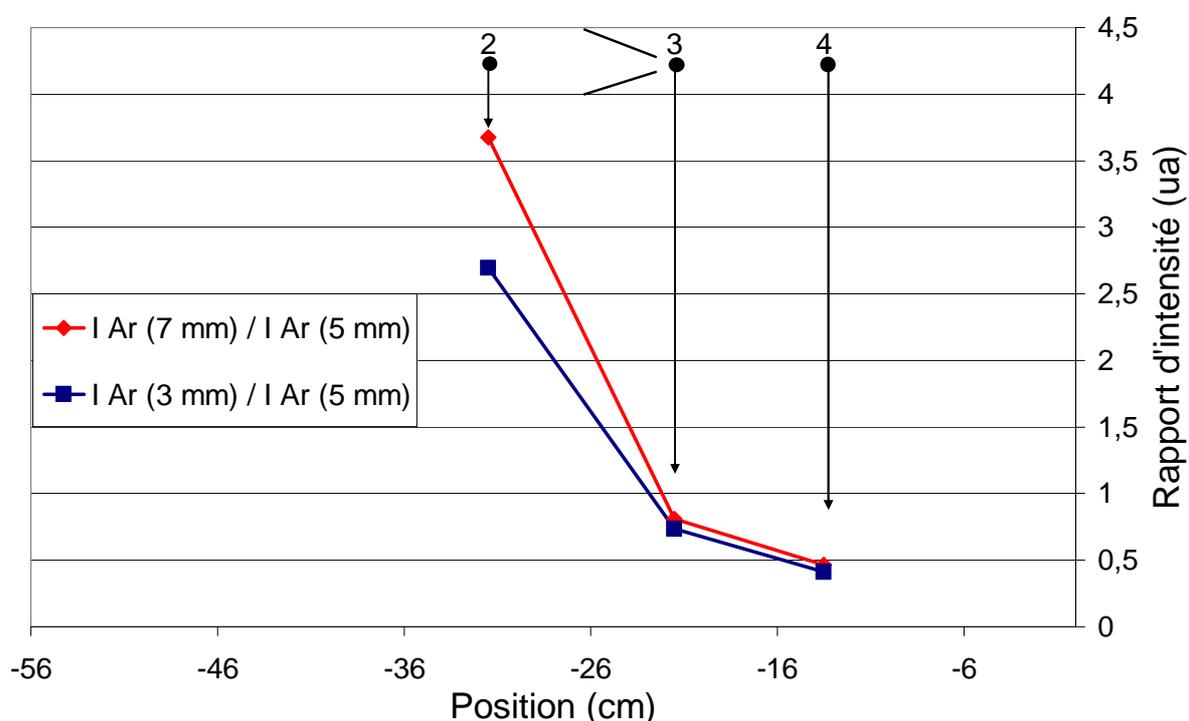


Figure 23 : Evolution des rapports d'intensité $I_{Ar}(3\text{ ou }7\text{ mm}) / I_{Ar}(5\text{ mm})$ calculés pour $\lambda = 750,4\text{ nm}$, débits des gaz plasmagènes 50% O_2 ($1,66 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), débit gaz porteur d'argon $1,12 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, pression en aval de la tuyère = 330 Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm, réseau de spectromètre = $1200\text{ traits} \cdot \text{min}^{-1}$, temps d'exposition = 2 s

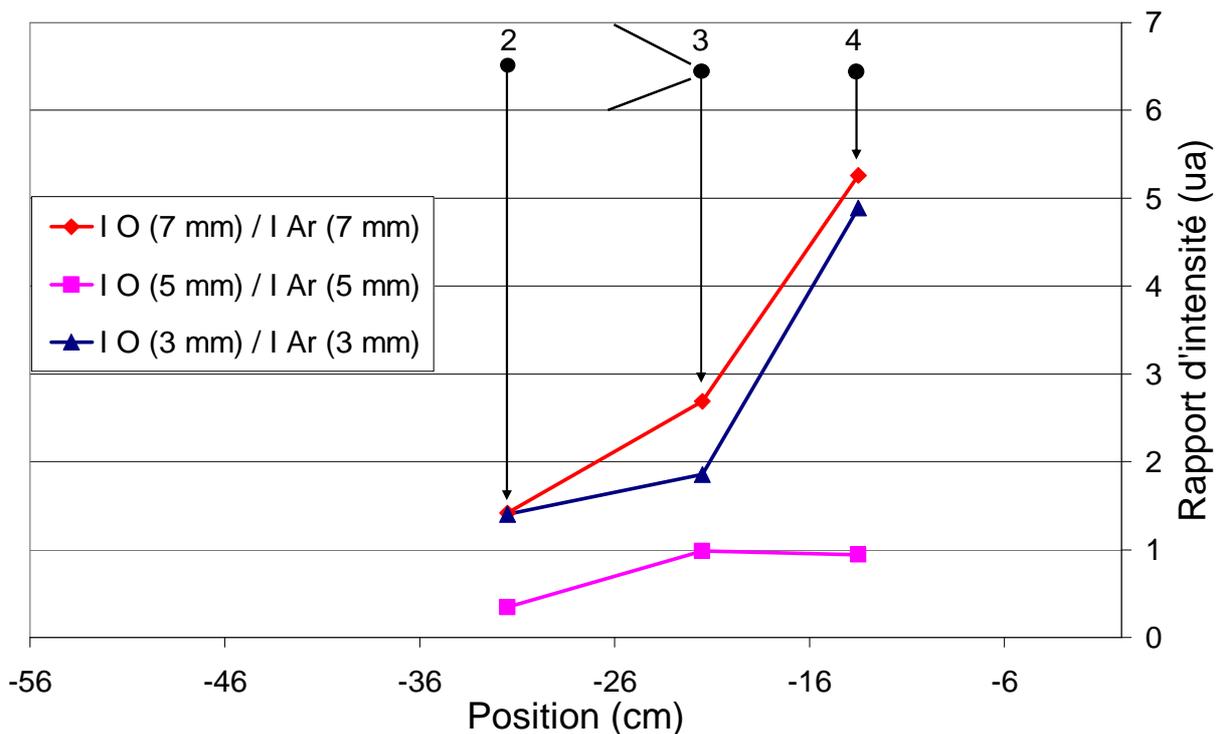


Figure 24 : Evolution des rapports d'intensité $I(O) / I(Ar)$ pour $d = 3 - 5$ et 7 mm, débits des gaz plasmagènes $50\% O_2 (1,66.10^{-6} m^3.s^{-1}) + 50\% Ar (1,66.10^{-6} m^3.s^{-1})$, débit gaz porteur d'argon $1,12.10^{-6} m^3.s^{-1}$, pression en aval de la tuyère = $330 Pa$, diamètre de col de tuyère= $5 mm$, réseau de spectromètre= $1200 traits.min^{-1}$, temps d'exposition = $2 s$

Les deux études réalisées à $100 W$ avaient pour but de voir l'influence du diamètre de la tuyère sur les espèces réactives du plasma. Il semblerait que le réacteur équipé d'une tuyère de $7 mm$ soit le plus efficace pour la production des oxygènes atomiques (intéressants pour notre formation d'oxydes).

Il aurait été enrichissant de voir l'influence du diamètre de col sur l'apparition des OH. Mais nous n'avons pas procédé à des injections d'eau car nous avons vu précédemment que cette puissance ($100 W$) joue peu sur la décomposition de l'eau. Afin de valider complètement l'efficacité du réacteur muni d'une tuyère de $7 mm$, il serait donc nécessaire de refaire le même protocole d'analyse mais à forte puissance.

IV.3.4 Bilan des mesures par spectroscopie d'émission :

Les mesures pas spectroscopie ont montré que la puissance est un paramètre extrêmement important sur l'apparition des espèces réactives. Une forte puissance va en effet

favoriser la dissociation de l'oxygène moléculaire en O et la décomposition de l'eau en OH° et H.

Le gaz vecteur (argon) dont le rôle principal est d'assurer le transport de la solution nitrée vers le réacteur intervient également dans la chimie puisqu'il accentue la formation des oxygènes atomiques. Enfin l'eau, dont le rôle est dissoudre et de transporter les précurseurs nitrés au contact des espèces réactives de la décharge, fait également partie intégrante de la chimie. La formation importante des OH° issus de la décomposition de l'eau dans le plasma va renforcer le caractère oxydant de la décharge à forte puissance.

La géométrie de la tuyère est également un paramètre important puisqu'un diamètre de la tuyère plus grand va induire une formation plus importante des O dans le réacteur. L'effet de la tuyère sur la formation des OH° reste cependant à démontrer.

IV.4 Modélisation des réactions chimiques dans le plasma Ar-O₂ :

La nature et la composition du gaz, l'effet de la puissance transmise au plasma et le diamètre de col de la tuyère jouent donc un rôle important sur la réactivité du plasma. Le contrôle du procédé de dépôt exige une bonne connaissance des processus complexes mis en jeu dans la décharge (dissociation, excitation, ionisation, oxydation...). Ce type de procédé met en jeu de nombreux phénomènes complexes (réactions en phase gazeuse, réactions en surface, ...) et fortement couplés, qui dépendent à leur tour des conditions opératoires et qui nécessitent donc une étude plus détaillée. On peut penser, dans ce contexte, que la modélisation du procédé plasma devrait être un outil puissant d'aide à la compréhension des phénomènes qui ont lieu dans le plasma.

La puissance des modèles provient du fait qu'ils peuvent donner accès à des informations difficiles voire impossibles à obtenir expérimentalement. Ils permettent de « quantifier » l'impact des paramètres du procédé (composition du gaz, température, puissance injectée, et pression). L'objectif de la modélisation de notre procédé consiste à analyser les espèces qui pourraient contenir la phase gazeuse.

Pour cela, nous nous appuyons sur un outil de modélisation numérique : un modèle homogène (0D) adapté d'un code développé au LGPPTS par W. Morscheidt^[16] en collaboration avec le LIMHP^[12].

Nous présenterons dans un premier temps le principe de la modélisation, les espèces prises en compte dans le modèle, le schéma réactionnel retenu et les paramètres du réacteur étudié. Dans un deuxième temps, nous exposerons les résultats de la simulation de la phase gazeuse en fonction de la puissance et du diamètre de col de la tuyère. Ces travaux ont été conduits par W. Morscheidt et N. Eliezer.

IV.4.1 Description du modèle :

L'objectif de ce modèle consiste à décrire les cinétiques réactionnelles des espèces dans la décharge et estimer la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) et leur énergie moyenne. Cette dernière est un paramètre couplant la cinétique électronique avec la cinétique chimique du plasma (calcul des constantes de vitesse et des densités d'espèces). Toutes les hypothèses du modèle s'appuient sur les résultats expérimentaux et sur le modèle d'écoulement réalisé sous FLUENT (présenté dans le chapitre III).

IV.4.1.1 Utilisation des lignes de courant calculées sous FLUENT :

Pour un volume extrêmement petit, le modèle couple un bilan matière (avec la résolution de l'équation de Boltzmann) et un bilan énergétique. Le volume étudié suit uniquement une ligne de courant pour prendre en compte les variations de pression, de composition (Ar-O₂-H₂O) en fonction de la position le long du réacteur et du temps (figure 25).

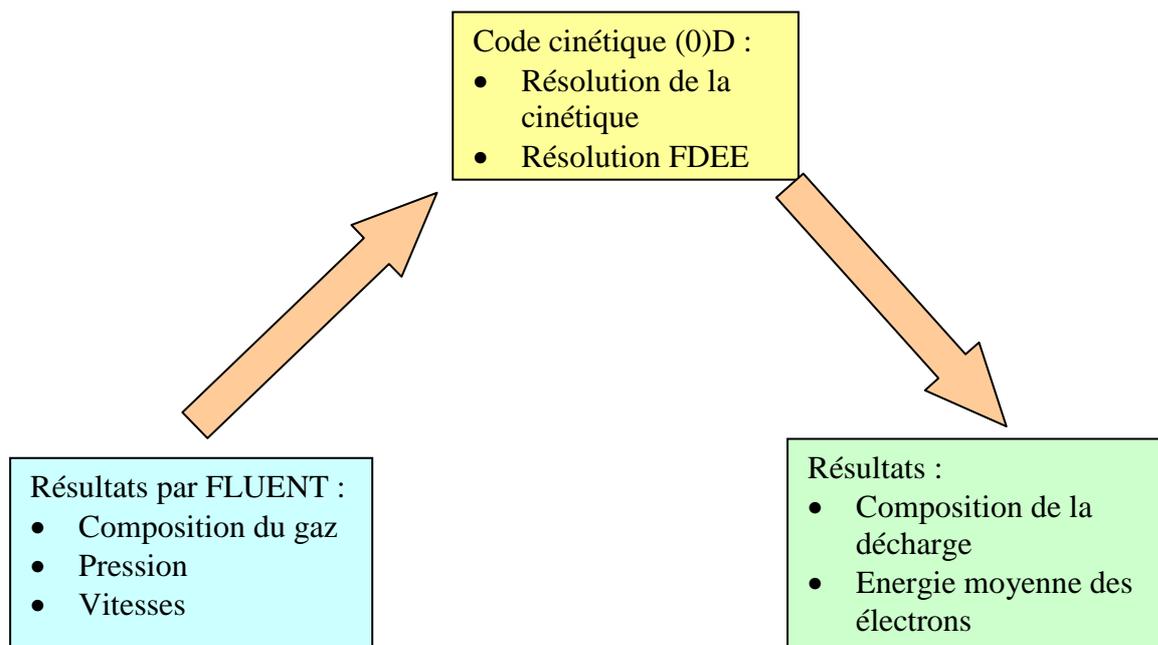


Figure 25 : Schéma représentant les étapes du calcul

IV.4.1.2 Hypothèse et équations :

Le choix d'un modèle homogène sur une ligne de courant considère qu'il faut négliger la diffusion des espèces et les pertes aux parois.

IV.4.1.2.1 Equation bilan matière des espèces du plasma :

La densité d'une espèce « s » différente des électrons, dont la densité est déterminée par conservation de la charge, est donnée par l'équation suivante :

$$V \frac{dn_s}{dt} = (R_s^{e-l} + R_s^{l-l})V + 2AR_s^{surf}$$

Avec dn_s/dt : la variation de la densité de l'espèce 's' dans le volume de la décharge [$t^{-1} \cdot m^{-3}$].

R_s^{e-l} et R_s^{l-l} : représentent les taux de production nets par unité de volume de l'espèce « s » respectivement par les collisions électrons- lourds et lourds- lourds [$t^{-1} \cdot m^{-3}$].

R_s^{surf} : représente le taux de production net par unité de surface de l'espèce « s » dû aux réactions de surface (dans notre cas il est négligé) [$t^{-1} \cdot m^{-3}$].

V : représente le volume réactionnel pris dans les calculs [m^3].

L'équation peut s'écrire d'une forme plus simple :

$$\frac{dn_s}{dt} = R_s^{e-l} + R_s^{l-l} \quad \text{Équation 1}$$

Le taux de production nette d'une espèce 's' dû aux collisions électrons-lourds est donné par :

$$R_s^{e-l} = \sum_{r=e-l} \left((\alpha_{s-r}^{(2)} - \alpha_{s-r}^{(1)}) k_r \prod_{j \neq e} (n_j \alpha_{j-r}^{(1)}) n_e \right) \quad \text{Équation 2}$$

Où k_r : constante de réaction,

n_j et n_e : les densité des espèces j et des électrons respectivement [m^{-3}],

$\alpha_{s-r}^{(1)}$ et $\alpha_{s-r}^{(2)}$: les coefficients stœchiométriques de 's' dans la réaction 'r' respectivement comme réactifs (1) et comme produit (2).

De manière similaire, le taux de production nette par les réactions lourds-lourds est donné par :

$$R_s^{l-l} = \sum_{r=e-l} \left((\alpha_{s-r}^{(2)} - \alpha_{s-r}^{(1)}) k_r \prod_{j \neq e} (n_j \alpha_{j-r}^{(1)}) \right) \quad \text{Équation 3}$$

Les constantes de réaction dépendent de la température du gaz (dans notre cas est fixe à 300 K) et de la fdee. La détermination de la fdee est expliquée en annexe II.

IV.4.1.2.2 Equation bilan énergétique :

La difficulté de ce modèle consiste à connaître la valeur d'un champ électrique réduit afin de résoudre l'équation de Boltzmann, alors que les mesures expérimentales nous donnent accès à la puissance transmise dans le réacteur. Dans le cas d'un régime stationnaire, le champ électrique réduit peut être relié par un bilan d'énergie, à la densité de la puissance transmise au réacteur. En effet, nous avons une égalité entre la densité de puissance RF transférée aux électrons et la densité de puissance dissipée dans les collisions. Le bilan d'énergie exprimé pour la décharge représente l'égalité entre les valeurs moyennées dans le temps des densités de puissance transférée aux électrons et dissipée dans les collisions par impact électronique.

Dans le cas d'une fdee stationnaire, la densité de puissance RF transférée aux électrons par les collisions s'exprime :

$$\rho_{P_{abs}} = \frac{q_e^2}{m_e} n_e \int_{\delta} \frac{E_{rms}^2}{V_{eff}} f'(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{Équation 4}$$

Où : $\rho_{P_{abs}}$ la densité de puissance électrique [W.m⁻³]

E_{rms}^2 Champ électrique efficace [V.m⁻¹]

q_e , m_e , n_e sont respectivement la charge [C], la masse [kg] et la densité [cm⁻³] des électrons.

V_{eff} est la fréquence effective [s⁻¹] qui s'exprime par la relation suivante :

$$V_{eff} = \frac{v_m^e{}^2 + \omega^2}{v_m^e}$$

Où : v_m^e est la fréquence de collision de transfert de quantité de mouvement des électrons [s⁻¹].

ω = la pulsation [rad.s⁻¹].

La densité de puissance électrique est obtenue à partir de la puissance électrique totale mesurée expérimentalement et d'une distribution de la densité de puissance. Cette dernière

définit la taille de la région dans laquelle l'énergie est effectivement transférée aux électrons et que nous appellerons « zone de dépôt d'énergie » (zone au niveau des spires dans notre cas).

Nous avons supposé dans la simulation que la densité des puissances transmises au plasma (100, 180 et 260 W) le long du réacteur est distribuée comme il est montré sur la figure 26 :

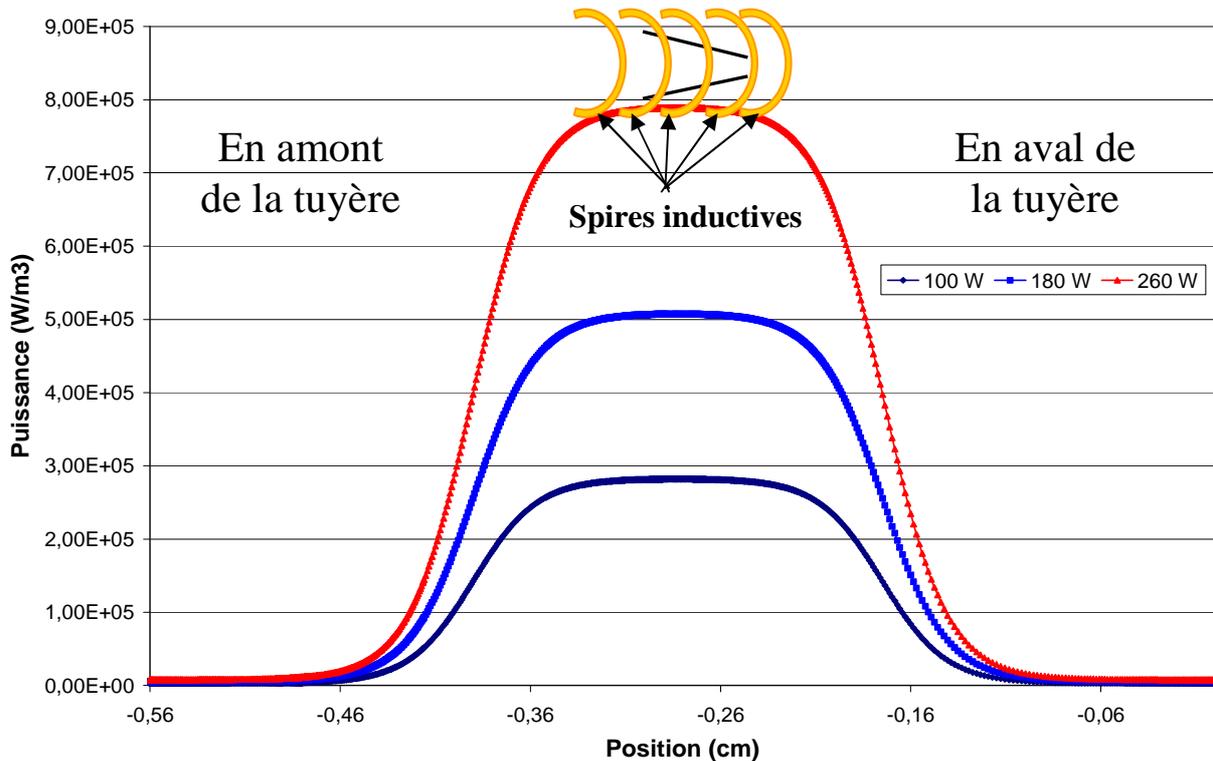


Figure 26 : Représentation de la densité de puissance le long du réacteur en absence d'écoulement

IV.4.2 Espèces et réactions prises en compte dans le modèle cinétique (cas plasma Ar/O₂ sans et avec Ar comme gaz vecteur injecté sur l'axe :

Les études expérimentales et théoriques antérieures permettent un choix cohérent des espèces à inclure dans le modèle à partir du critère d'abondance mesurée par spectroscopie d'émission, du critère de réactivité des espèces et de leur impact sur la cinétique globale de la décharge. Ainsi, il convient de noter le rôle très important des espèces métastables dont la durée de vie modifie les cinétiques chimiques. Ricard^[13] et Capitelli^[14] rapportent également le rôle important du peuplement des états de vibrations. Nous avons établi un tableau regroupant les espèces principales qui ont été prises en compte dans le modèle :

Espèces	Etats	Niveau d'énergie (ev)
O ₂	Fondamental	0 à 4,8
O ₂	Métastable (¹ Δ _g)	0,977
O ₂	Radiatif (¹ Σ _g)	1,637
O ₂ ⁺	–	12,06
O ₂ ⁻	–	-0,44
O	Fondamental (³ P)	0
O	Métastable (¹ D)	1,79
O	Métastable (¹ S)	4,19
O	Radiatif (⁵ S ₀)	9,14
O	Radiatif (³ S ₀)	9,52
O ⁺	–	13,61
O ⁻	–	-1,46
Ar	Fondamental (3s ² 3p ⁶)	0
Ar (4s)	2 métastables et 2 résonant	11,55-11,83
Ar ⁺	–	15,76
O ₃	Fondamental	0

Tableau 1 : Espèces prises en compte dans le modèle pour un mélange contenant Ar et O₂

Le plasma contient donc toutes les espèces citées précédemment, ainsi que les électrons et les photons. Comme nous avons indiqué précédemment, nous avons deux types de réactions (réactions électron-lourd et réactions lourd-lourd). Dans le cas des réactions électron-lourd, le modèle prend en compte les collisions élastiques et super-élastiques menant à des transitions entre les différents états électroniques d'Ar, O₂ et O. Les réactions de collision sont les plus importantes pour le transfert d'énergie. Les réactions prises en compte dans le modèle sont rapportées dans une liste (annexe III).

IV.4.2.1 Effet de la puissance sur la production des espèces :

L'étude de l'influence de la puissance transmise dans le plasma sur l'apparition des espèces a été réalisée pour un réacteur avec un col de tuyère de 5mm. Les données concernant l'écoulement des gaz ont été obtenues à l'aide du modèle ke-RNG sous FLUENT.

IV.4.2.1.1 Cas des gaz plasmagènes 50% Ar + 50% O₂ :

Les figures 27, 28, 29 et 30 représentent l'évolution des fractions molaires des cinq espèces majoritaires le long du réacteur en fonction de la puissance transmise au plasma.

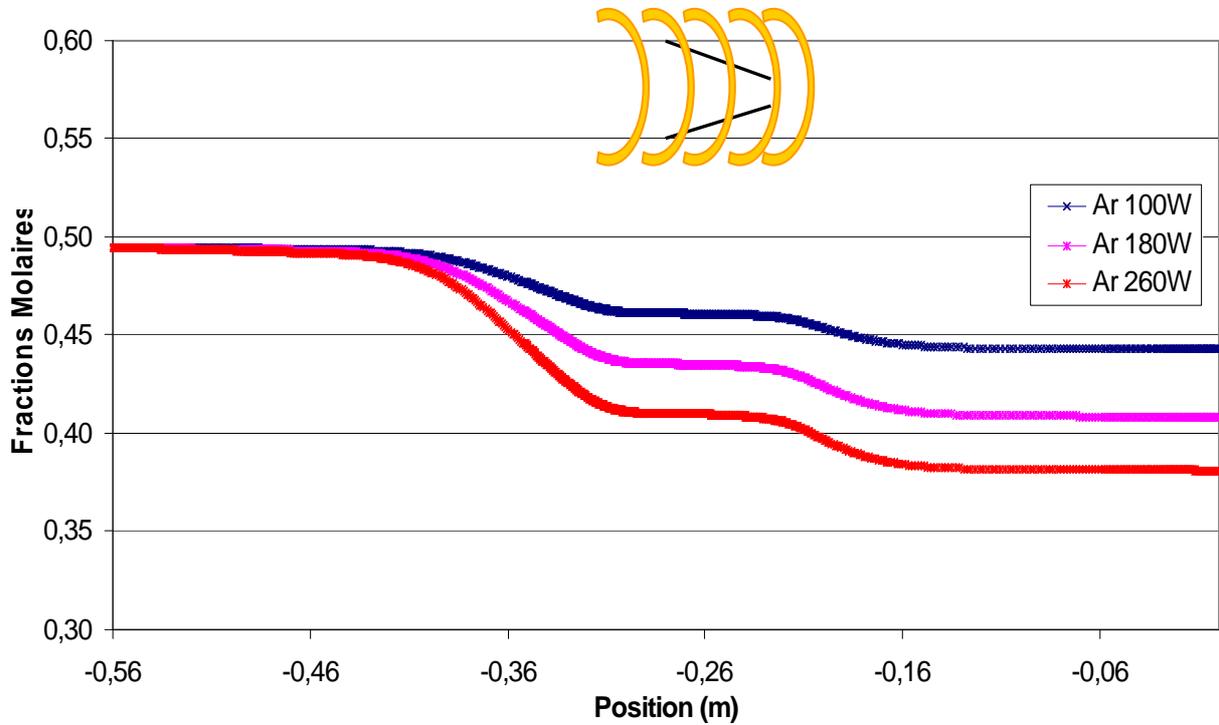


Figure 27 : Evolution de la fraction molaire de l'Ar sur l'axe du réacteur pour trois valeurs de puissance

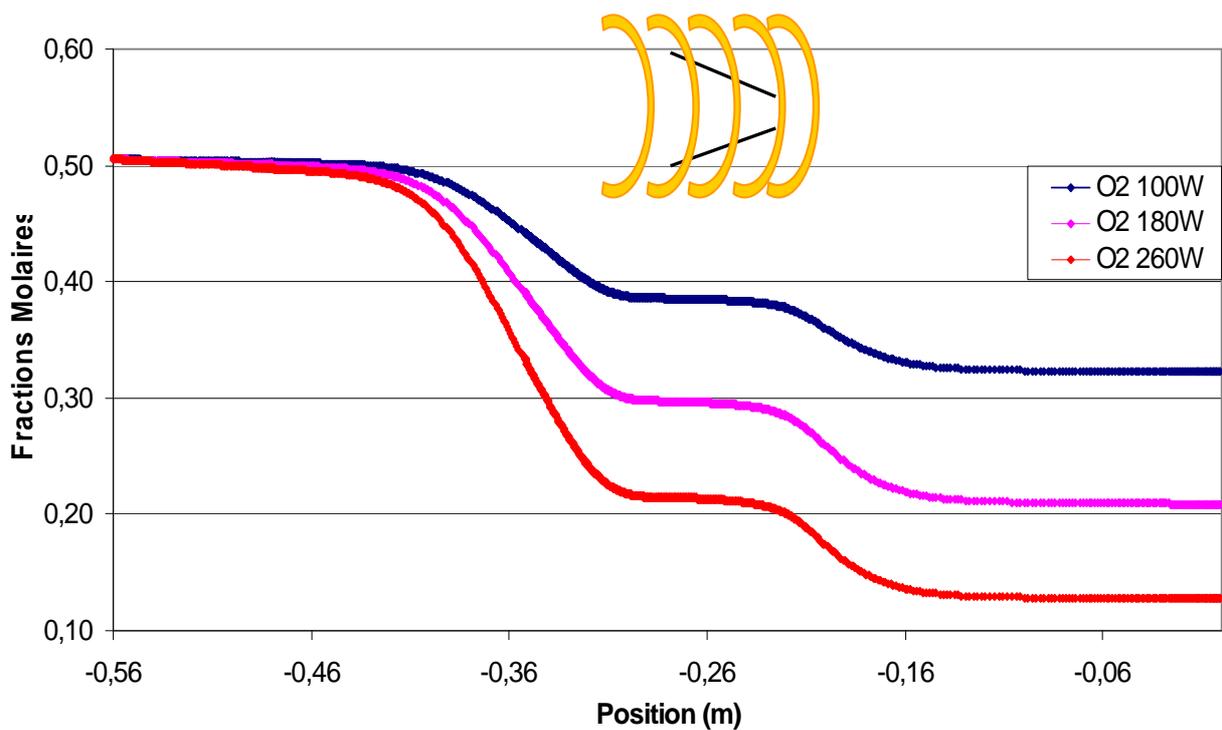


Figure 28 : Evolution de la fraction molaire de l'O₂ sur l'axe du pour trois valeurs de puissance

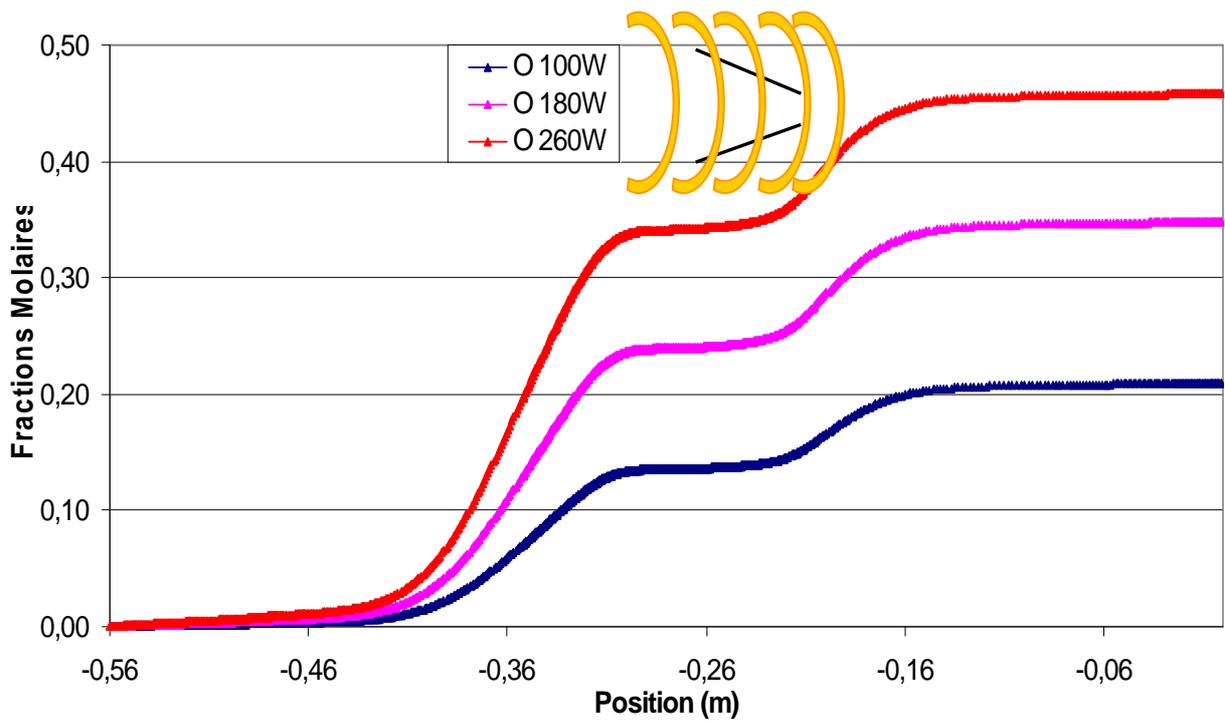


Figure 29 : Evolution de la fraction molaire de l'O atomique sur l'axe du pour trois valeurs de puissance

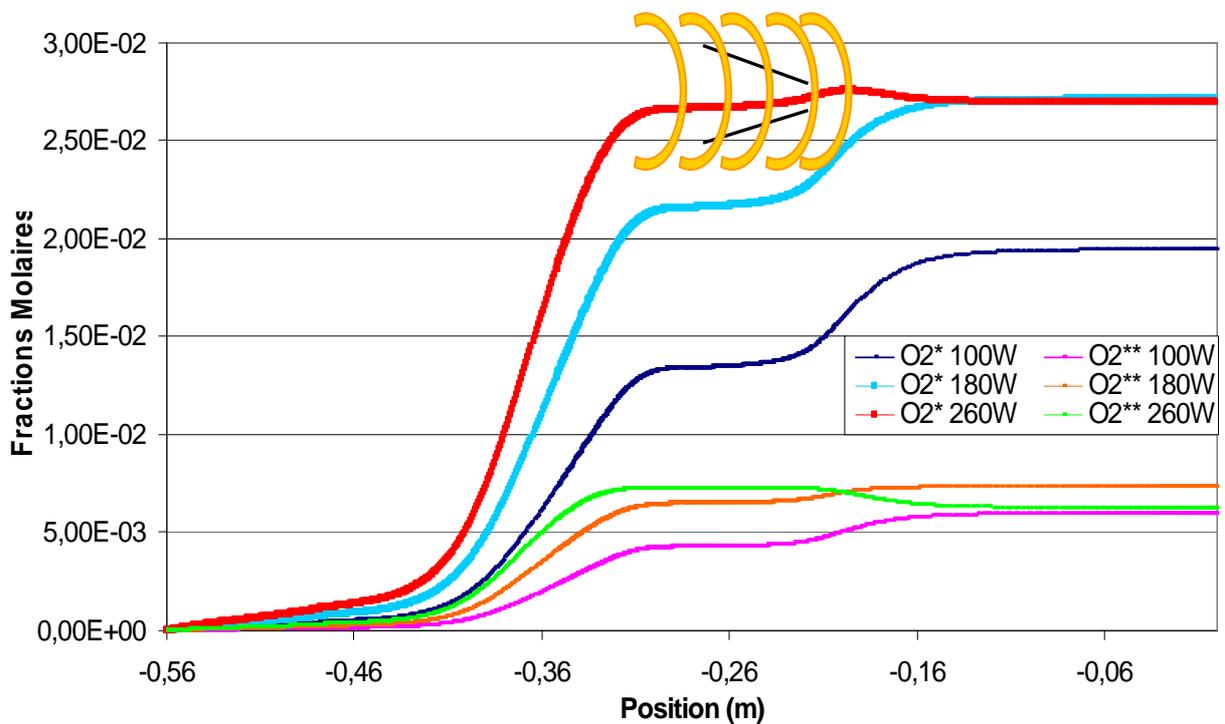


Figure 30 : Evolution de la fraction molaire de O_2^* et de O_2^{**} sur l'axe du réacteur pour trois valeurs de puissance

La notation des différentes espèces et de leur état énergétique évoqué par la suite a été simplifiée. Ainsi :

- O_2^* et O_2^{**} représentent $O_2(^1\Sigma_g)$ et $O_2(^1\Delta_g)$,
- O^* et O^{**} représentent par $O(^1D)$ et $O(^1S)$,
- Ar^* représente $Ar(4S)$.

L'évolution des fractions molaires présente toujours 3 plateaux : en amont, au niveau et en aval de la tuyère. Les fractions molaires en O, O_2^* et O_2^{**} augmentent globalement alors que les fractions molaires en Ar et O_2 diminuent le long du réacteur.

Dans tous les cas, l'augmentation ou la diminution des fractions molaires qui commence à -0,42 m est due à l'augmentation de la densité de la puissance transmise dans le réacteur (figure 30). La deuxième variation débute en sortie de la tuyère (- 0,22 m). La figure 31 représente l'évolution de la fraction molaire en électrons et la variation de pression le long du réacteur. On peut voir que la chute de pression en sortie de la tuyère entraîne une augmentation de la fraction molaire en électron. Ce processus doit être à l'origine de l'augmentation ou de la chute des fractions molaires en sortie de tuyère des différentes espèces. La consommation de l'argon, la dissociation de l'oxygène moléculaire et la production de l'oxygène atomique, dioxygène métastable et dioxygène radiatif augmentent en fonction de la puissance transmise au plasma. Par exemple les fractions molaires de l'oxygène atomique en sortie du réacteur sont respectivement égales à 20,8 % pour une puissance 100 W, 34,9 % pour une puissance 180 W et 45,8 % pour une puissance 260 W.

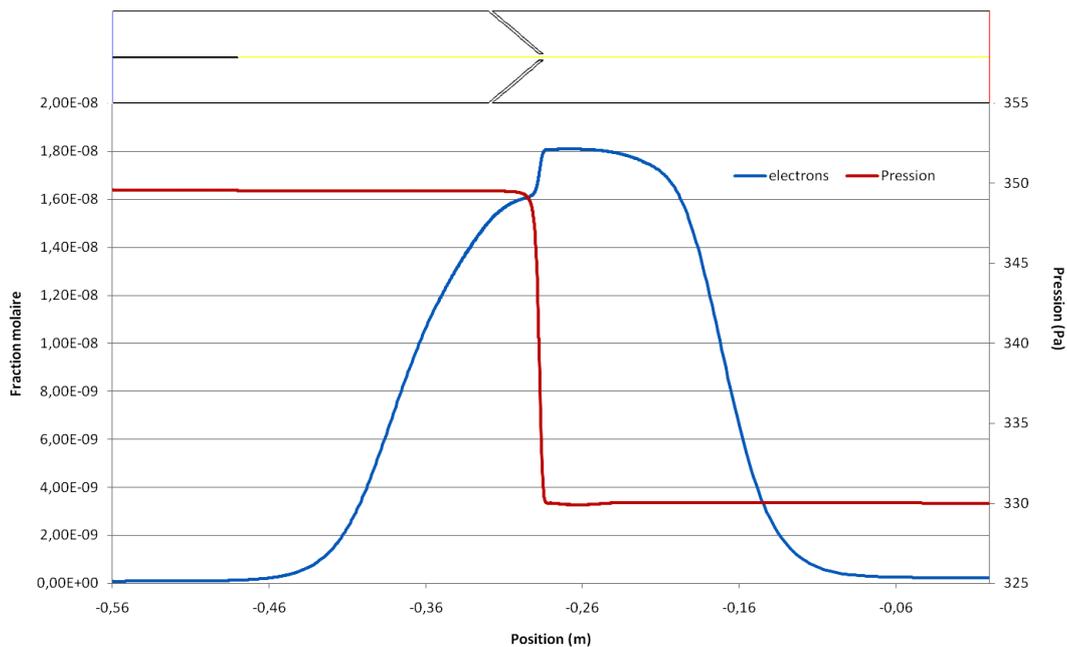


Figure 31 : Evolution de la pression et de la fraction molaire des électrons le long du réacteur

La diminution des fractions molaires de l'Ar et de l'O₂ se traduit par l'augmentation des fractions molaires des autres espèces. Lorsqu'on analyse les différents mécanismes réactionnels qui interviennent sur l'espèce dioxygène, nous remarquons que la dissociation majoritaire entraîne la production des métastables (tableau 2) :

Réactions de consommation majoritaire	% volumique
$e^- + O_2 \longrightarrow O_2^* + e^-$	29,07
$e^- + O_2 \longrightarrow O + O^-$	2,11
$e^- + O_2 \longrightarrow O + O^{**} + e^-$	25,44
$e^- + O_2 \longrightarrow O_2^{**} + e^-$	6,77
$e^- + O_2 \longrightarrow O + O^* + e^-$	36,36
Réactions de production majoritaire	% volumique
$e^- + O_2^* \longrightarrow O_2 + e^-$	9,44
$O + O^- \longrightarrow O_2 + e^-$	11,51
$O^- + O_2^+ \longrightarrow O_2 + O$	1,55
$e^- + O_2^{**} \longrightarrow O_2 + e^-$	4,13
$O^{**} + O_2^* \longrightarrow O_2 + O$	63,54

Tableau 2 : Consommation et production du dioxygène dans un mélange plasma 50% Ar + 50% O₂

Ces métastables produits et le dioxygène interviennent majoritairement dans le cycle de production de l'oxygène atomique (tableau 3) :

Réactions de consommation majoritaire	% volumique
$e^- + O \longrightarrow O^* + e^-$	32,82
$e^- + O \longrightarrow O^{**} + e^-$	2,23
Réactions de production majoritaire	% volumique
$e^- + O_2 \longrightarrow O + O^{**} + e^-$	7,35
$e^- + O_2 \longrightarrow O + O^* + e^-$	10,51
$e^- + O_2^* \longrightarrow O + O^{**} + e^-$	1,15
$O^* + O \longrightarrow 2O$	33,09
$O^{**} + O \longrightarrow 2O$	3,37
$O^{**} + O_2 \longrightarrow O_2 + O$	2,89

Tableau 3 : Consommation et production de l'oxygène atomique dans un mélange plasma 50% Ar + 50% O₂

La composition globale du plasma 50% Ar + 50% O₂ calculée par le modèle en sortie du réacteur est montrée sur la figure 32 :

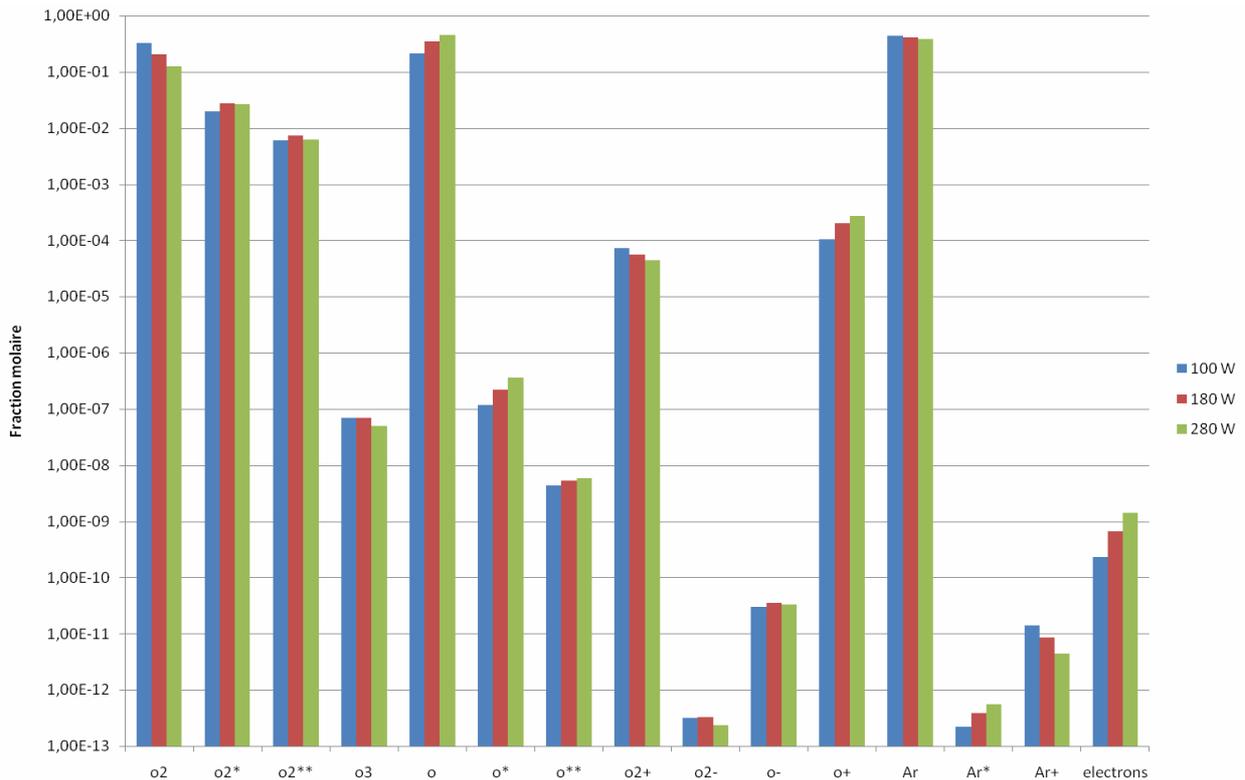


Figure 32 : Fractions molaires de toutes les espèces présentes dans un plasma 50% Ar + 50% O₂ à la sortie du réacteur pour trois puissances transmises au plasma 100W, 180W et 260W

Nous remarquons que les espèces neutres (argon et oxygène) ont les fractions molaires les plus importantes. La forte proportion d’oxygène atomique (environ 20 %) prouve la forte dissociation du dioxygène, appuyée par la formation de ses deux métastables. Enfin, on remarque que les ions issus de ces molécules existent à des proportions moindres, équivalentes à celles des électrons.

IV.4.2.1.2 Cas d’injection d’argon complémentaire dans l’axe du réacteur :

L’influence de l’injection de l’argon vecteur au niveau de l’axe du réacteur sur les fractions molaires des espèces a été étudiée. L’évolution des fractions molaires des cinq espèces majoritaires a aussi été représentée pour les trois valeurs de puissance le long du réacteur (figures 33, 34, 35 et 36).

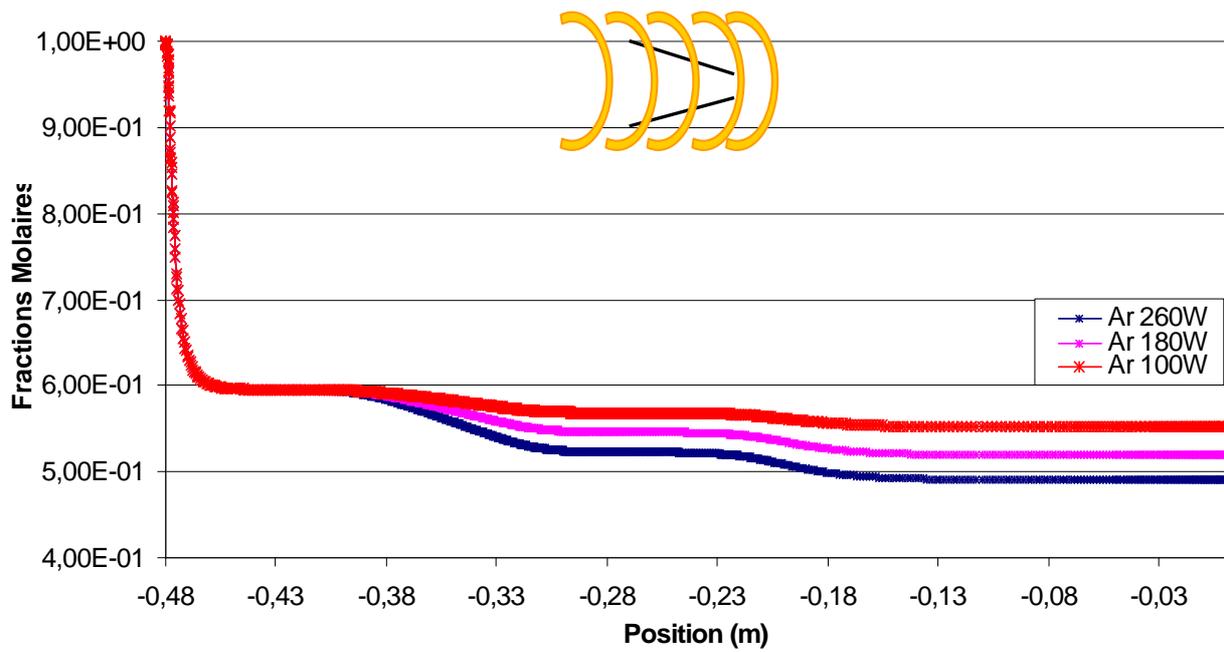


Figure 33 : Evolution de la fraction molaire de l'Ar sur l'axe du réacteur pour trois valeurs de puissance (cas d'injection argon porteur)

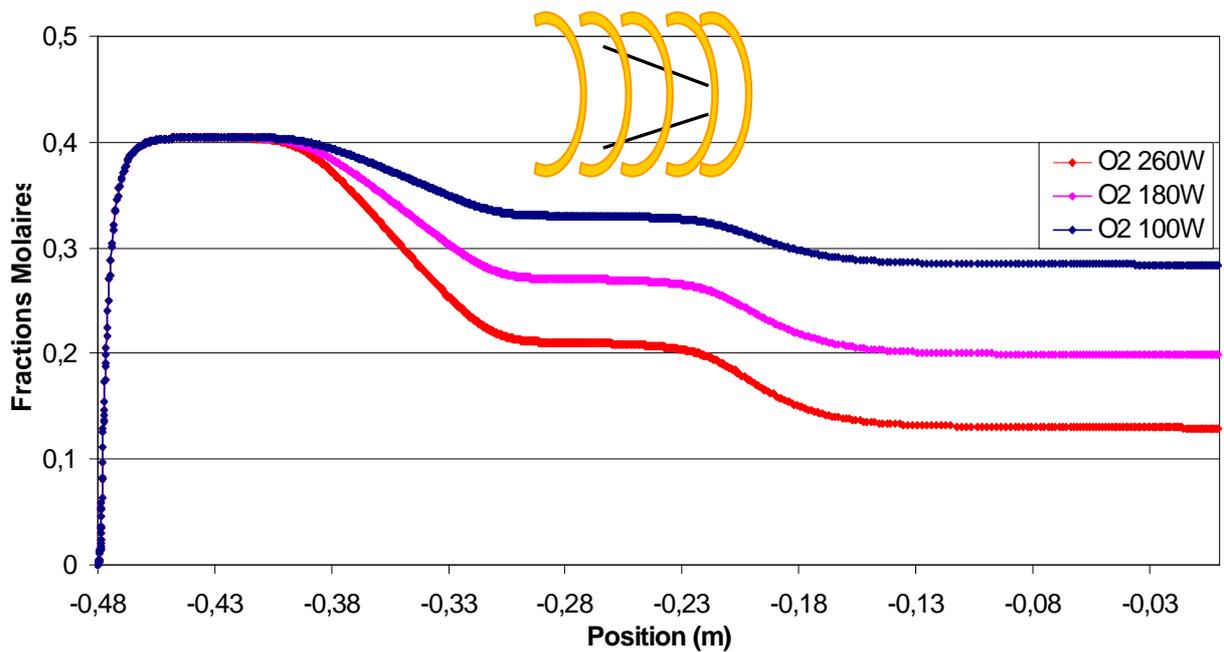


Figure 34 : Evolution de la fraction molaire de l'O₂ sur l'axe du réacteur pour trois valeurs de puissance (cas d'injection argon porteur)

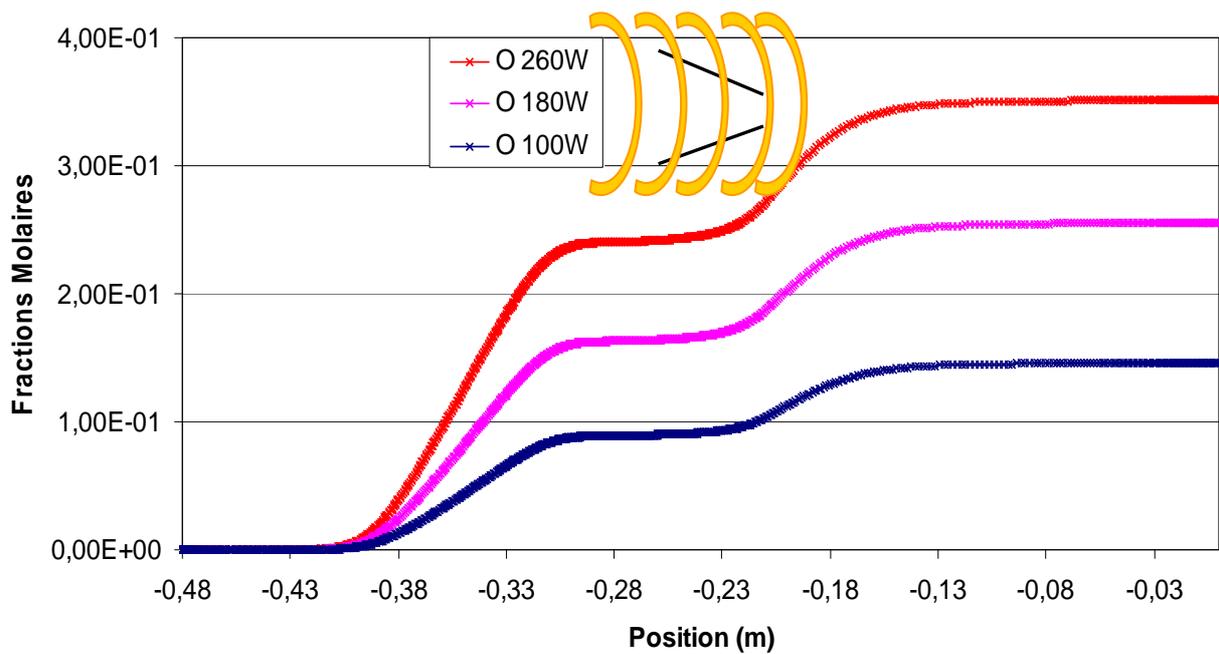


Figure 35 : Evolution de la fraction molaire de l'O atomique sur l'axe du pour trois valeurs de puissance (cas d'injection argon porteur)

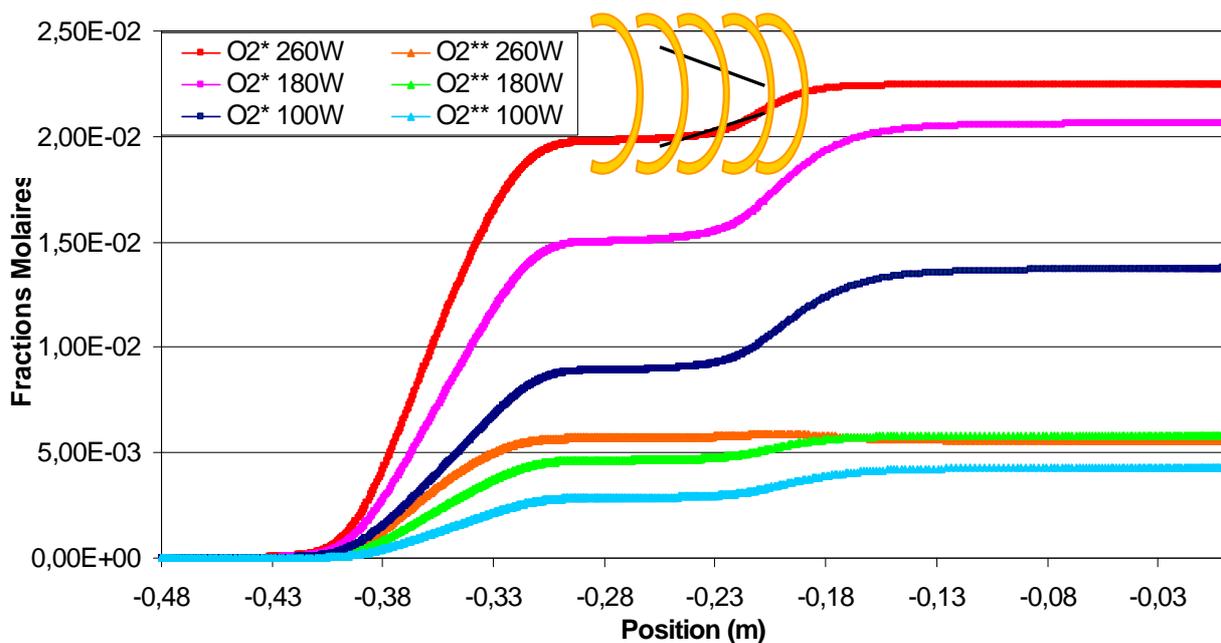


Figure 36 : Evolution de la fraction molaire de O_2^* et de O_2^{**} sur l'axe du réacteur pour trois valeurs de puissance (cas d'injection argon porteur)

La figure 33 représente l'évolution des fractions molaires de l'argon sur l'axe du réacteur. Les fractions molaires en Ar passent de 1 à 0,6 entre -0,48 m (point d'introduction de l'argon complémentaire) et -0,46 m. En même temps, on remarque une augmentation des valeurs des fractions molaires en O_2 de 0 à 0,4 (figure 34). Comme nous l'avons indiqué précédemment, les calculs se font sur la ligne de courant située sur l'axe qui comporte

également le point d'injection du gaz vecteur d'argon. Nous remarquons dans ce cas aussi, la présence des deux évolutions (augmentation ou diminution selon l'espèce). La première qui est liée à l'augmentation de la densité de puissance (à -0,42) et la deuxième, liée à la diminution de la pression (à -0,22).

La comparaison entre les fractions molaires des deux cas (sans et avec injection gaz vecteur) n'est pas malheureusement réalisable à cause du changement de la composition du gaz plasmagène.

IV.4.2.2 Effet du diamètre de col de tuyère sur l'apparition des espèces :

Pour cette étude, la puissance transmise dans le réacteur a été fixée à 100W et nous avons fait varier le diamètre de col de tuyère (3, 5 et 7 mm). Les calculs ont été réalisés à l'aide du modèle ke-RNG sur une ligne de courant axiale qui passe par le point d'injection du gaz vecteur d'argon.

IV.4.2.2.1 Cas des gaz plasmagènes 50% Ar + 50% O₂ :

L'évolution des fractions molaires des cinq espèces majoritaires sur l'axe du réacteur en fonction de diamètre de col de tuyère est montrée sur les figures 37, 38, 39 et 40 :

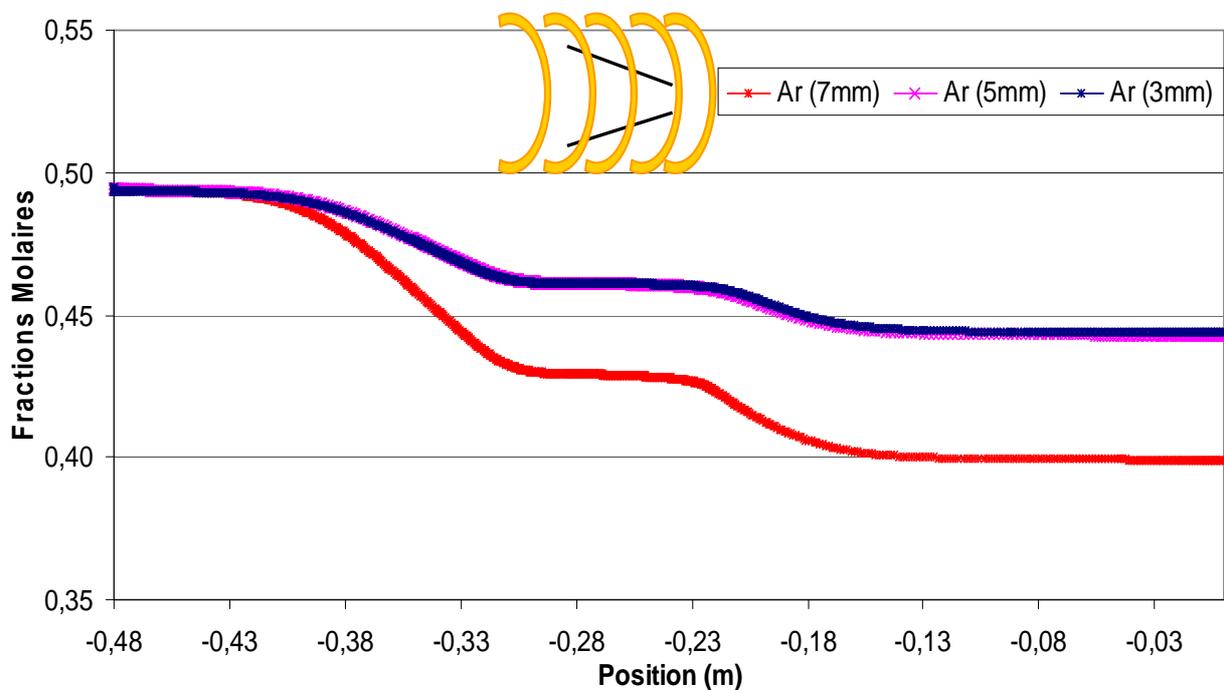


Figure 37 : Evolution de la fraction molaire de l'Ar sur l'axe du réacteur pour trois diamètres de col, pour une puissance transmise au plasma de 100W

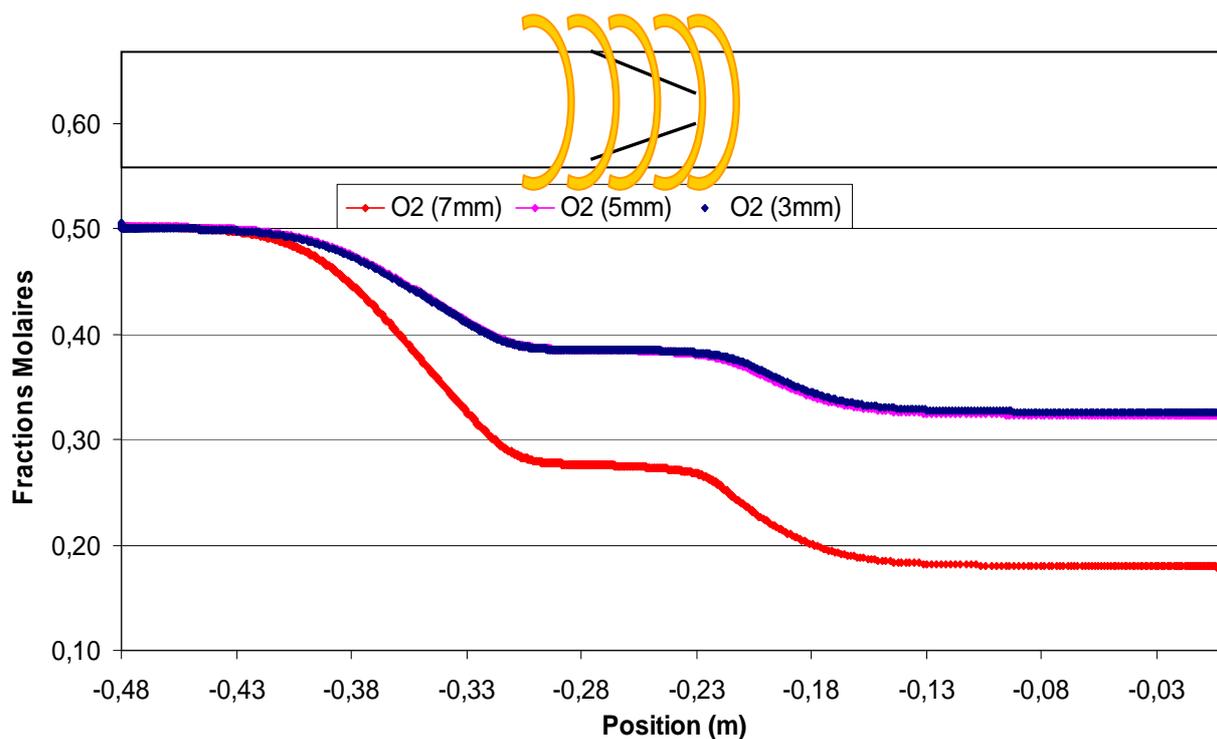


Figure 38 : Evolution de la fraction molaire de l' O_2 sur l'axe du réacteur pour trois diamètres de col, pour une puissance transmise au plasma de 100W

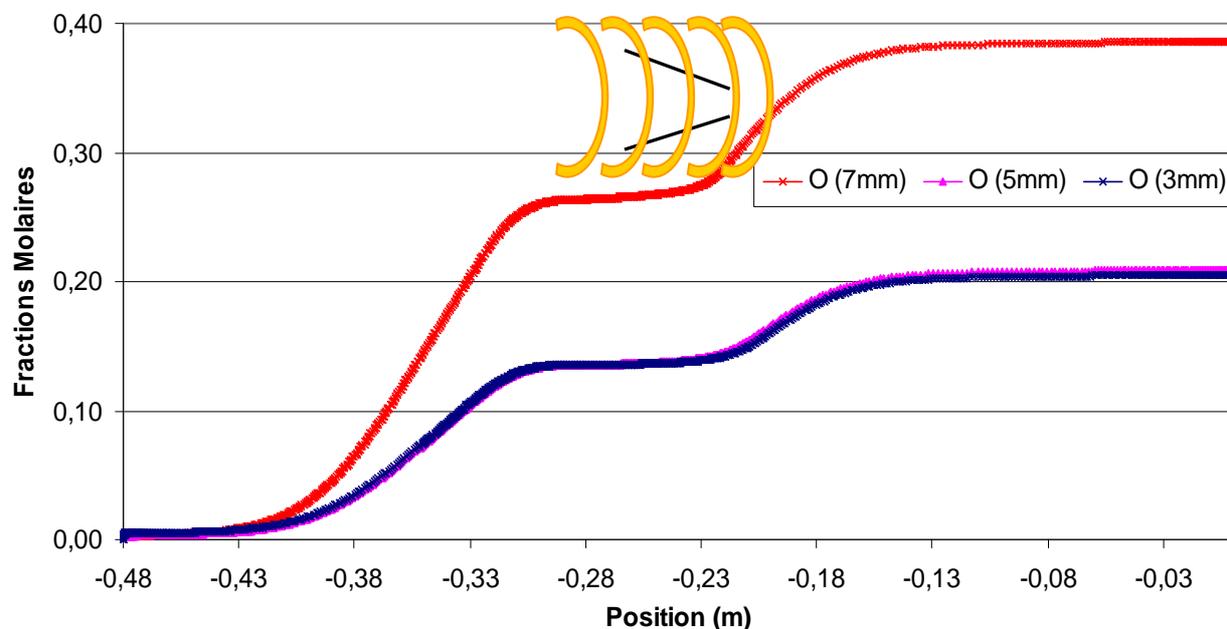


Figure 39 : Evolution de la fraction molaire de l' O atomique sur l'axe du réacteur pour trois diamètres de col, pour une puissance transmise au plasma de 100W

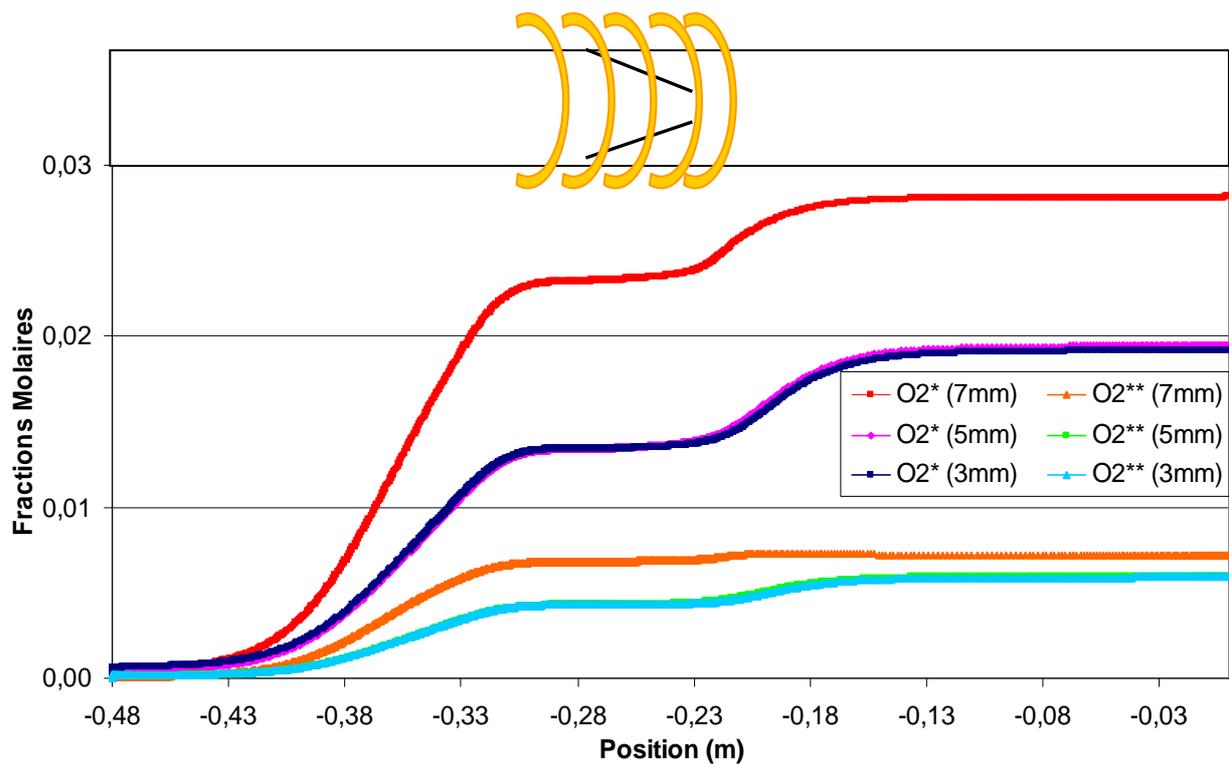


Figure 40 : Evolution de la fraction molaire de l'O₂* et de O₂ sur l'axe du réacteur pour trois diamètres de col, pour une puissance transmise au plasma de 100W**

Nous remarquons que la consommation de l'argon, la dissociation de l'oxygène moléculaire, la production de l'oxygène atomique et la formation de O₂(¹Σ_g) et O₂(¹Δ_g) augmente lorsque le diamètre de col est de plus en plus grand (3mm → 5mm → 7 mm). Si les variations des fractions molaires sont pratiquement les mêmes pour les cols du 3 et 5 mm, ce n'est plus le cas pour un col de 7 mm. On voit en effet des écarts plus importants si on compare l'évolution de fractions molaires pour les cols de 3 et 7 mm de diamètre. Ce phénomène peut être expliqué par deux paramètres différents. En premier lieu, la pression en amont de la tuyère diminue de 493 Pa à 335 Pa quand le diamètre de col passe de 3 à 7 mm. À ces pressions faibles, la température des électrons du plasma est plus importante. Les électrons sont donc plus énergétiques et les collisions électrons-lourds sont plus efficaces. En deuxième lieu, le temps de séjour en aval de la tuyère augmente. La vitesse des gaz diminue (chapitre III) de 205,10 m.s⁻¹ à 43,70 m.s⁻¹ quand le diamètre de col de la tuyère augmente de 3mm à 7mm. Lorsque ce temps de séjour augmente, le nombre de collisions entre les espèces est plus important sachant qu'elles sont également plus efficaces.

Le modèle montre que le réacteur équipé d'une tuyère de 7 mm favorise la production des O. La spectroscopie optique d'émission a détecté la même tendance. Ceci est un point extrêmement intéressant et nous permet d'entrevoir un début de validation du modèle. Cependant, la simulation n'en est qu'à son commencement et d'autres travaux sont nécessaires, en particulier la simulation de l'injection d'eau dans la décharge.

IV.5 Conclusion chapitre 4 :

L'étude spectroscopique du plasma hors-équilibre Ar – O₂ a mis en évidence la présence d'espèces réactives variées de type Ar*, O, OH° et H. Ces espèces vont intervenir dans la formation des oxydes au sein du réacteur. Le changement des paramètres qui contrôlent le plasma (puissance, pression, composition de gaz plasmagène, débit, etc) a une grande influence sur l'apparition de ces espèces. En particulier, l'apparition des espèces réactives dépend fortement de la puissance. En effet, l'augmentation de la puissance favorise la formation de l'oxygène atomique provenant de la dissociation de l'oxygène moléculaire et la génération des radicaux OH° résultant de la décomposition de l'eau.

L'introduction du gaz vecteur d'argon, qui pousse les précurseurs vers le réacteur et les transporte à travers le plasma, favorise également la production de l'oxygène atomique. Le diamètre de la tuyère a également une influence sur la formation des espèces. A priori, le réacteur qui possède une tuyère de 7 mm est plus efficace vis-à-vis de la production des O le long du réacteur.

L'évolution des fractions molaires des différentes espèces dans le plasma a été étudiée à l'aide du modèle développé dans notre laboratoire. Les fractions molaires présentent toujours deux évolutions marquées dont une qui correspond à l'augmentation de la densité de la puissance transmise au plasma à -0,42 et l'autre qui coïncide avec la chute de pression en sortie de col de la tuyère à -0,22 m. Le modèle a également confirmé la plus grande efficacité du réacteur équipé d'une tuyère de 7 mm vis-à-vis de la production des oxygènes atomiques, ce qui permet d'envisager un début de validation.

Les bases du modèle ont été posées. Une étude complémentaire concernant l'évolution des fractions molaires des OH° dans le cas où l'on considère l'introduction de l'eau reste absolument nécessaire.

**Annexe I : Evolution de l'intensité de l'argon et de l'oxygène atomique
(cas plasma 50% Ar + 50% O₂)**

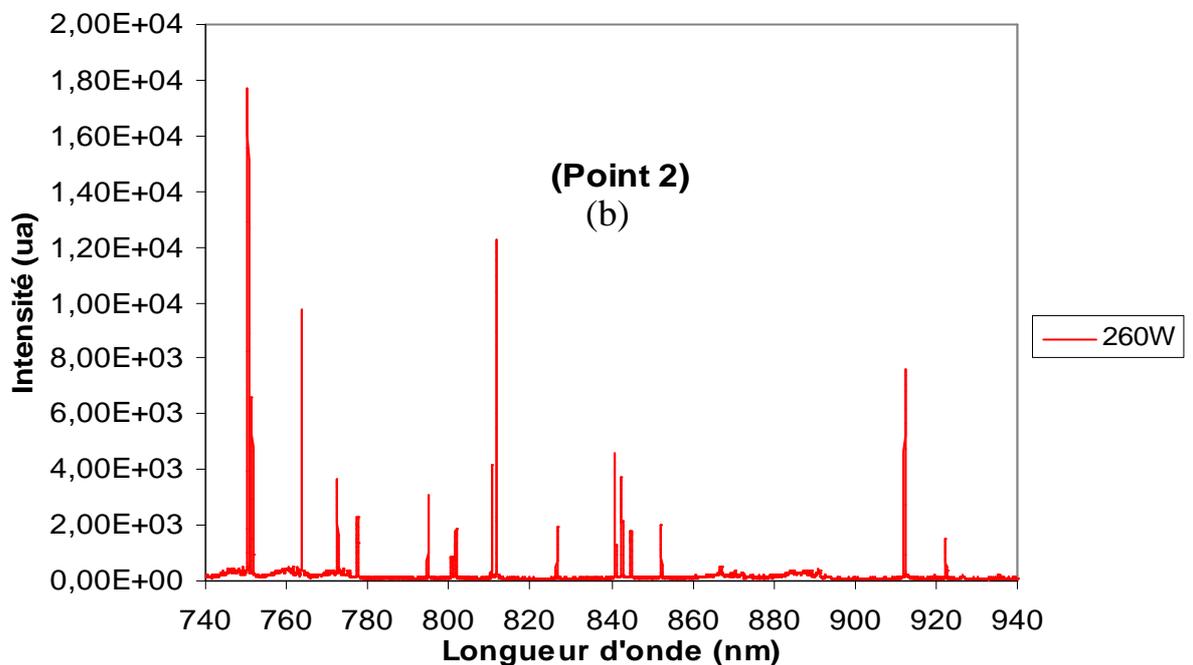
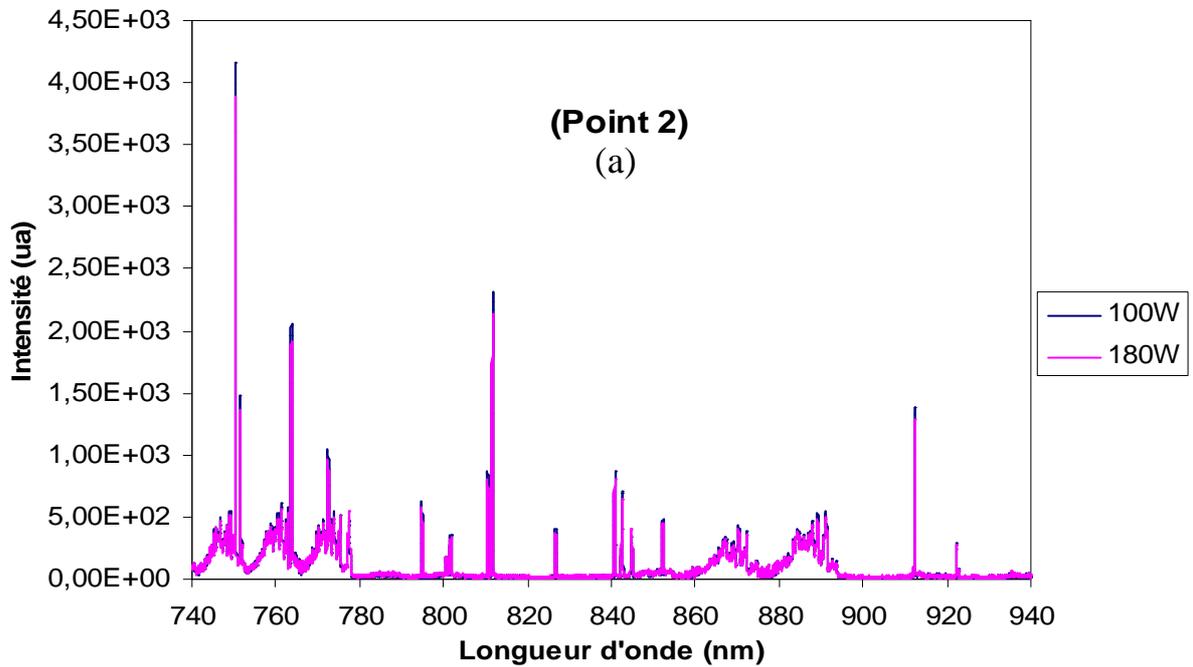


Figure 1 : Spectre d'émission obtenu par plasma basse pression en amont de la tuyère (point 2), 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), pression en aval de la tuyère = 330Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s, puissance transmise dans le réacteur = pour (a) 100 et 180W, pour (b) 260W

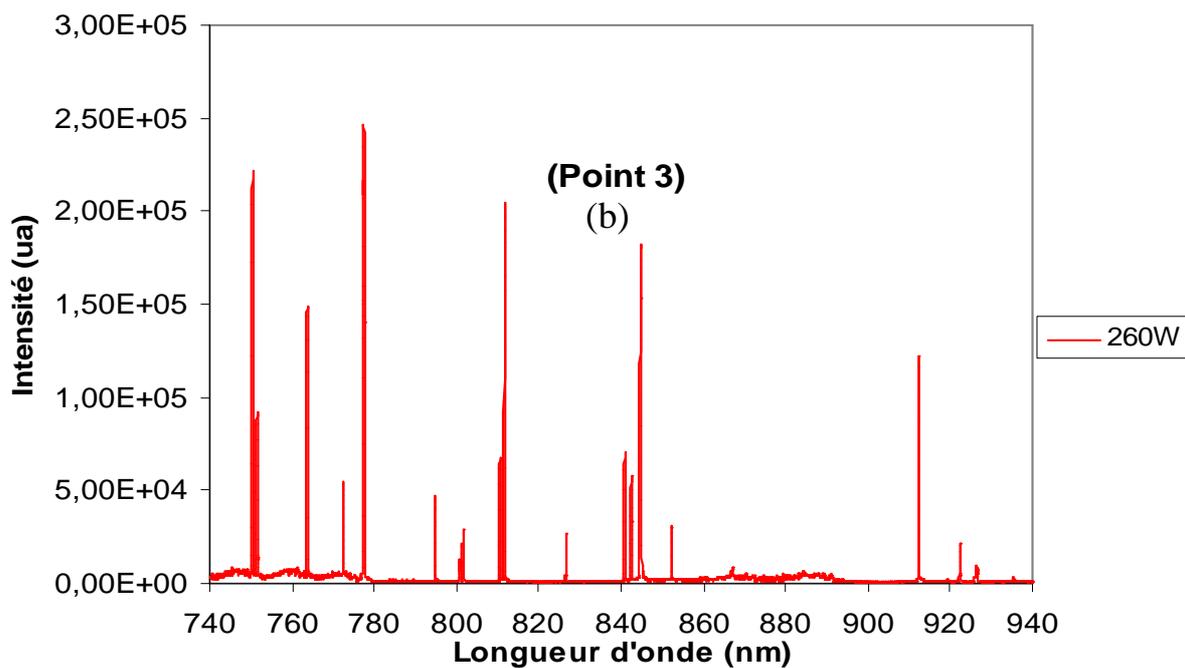
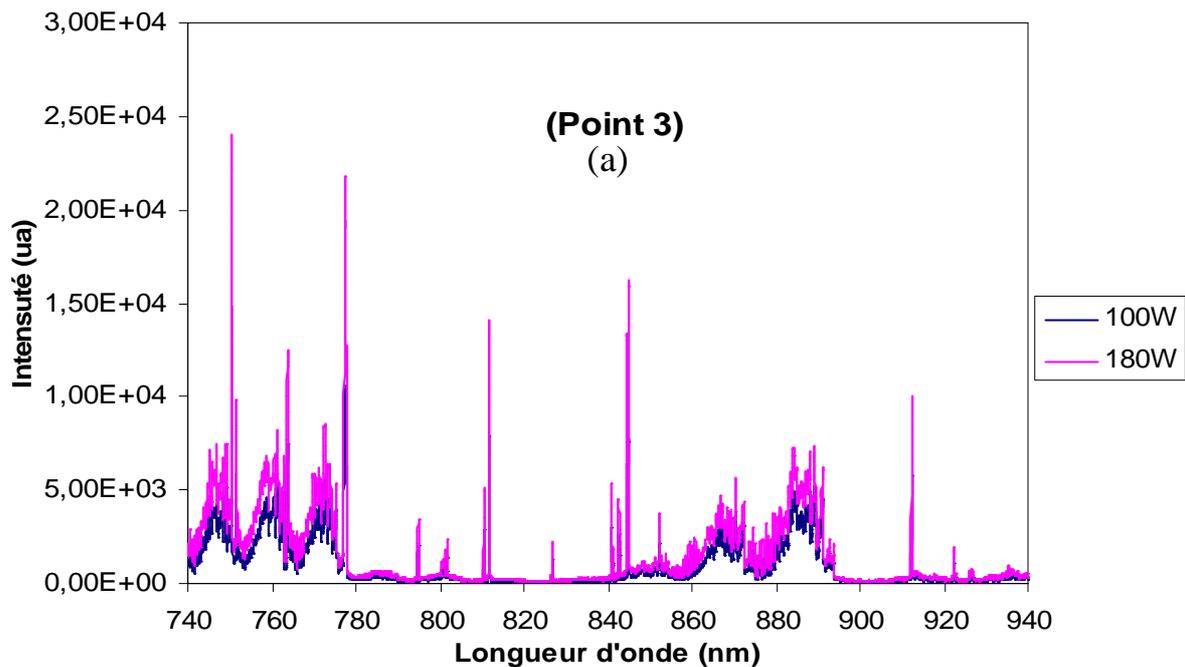


Figure 2 : Spectre d'émission obtenu par plasma basse pression à la sortie de la tuyère (point 3), 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), pression en aval de la tuyère = 330Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s, puissance transmise dans le réacteur = pour (a) 100 et 180W, pour (b) 260W

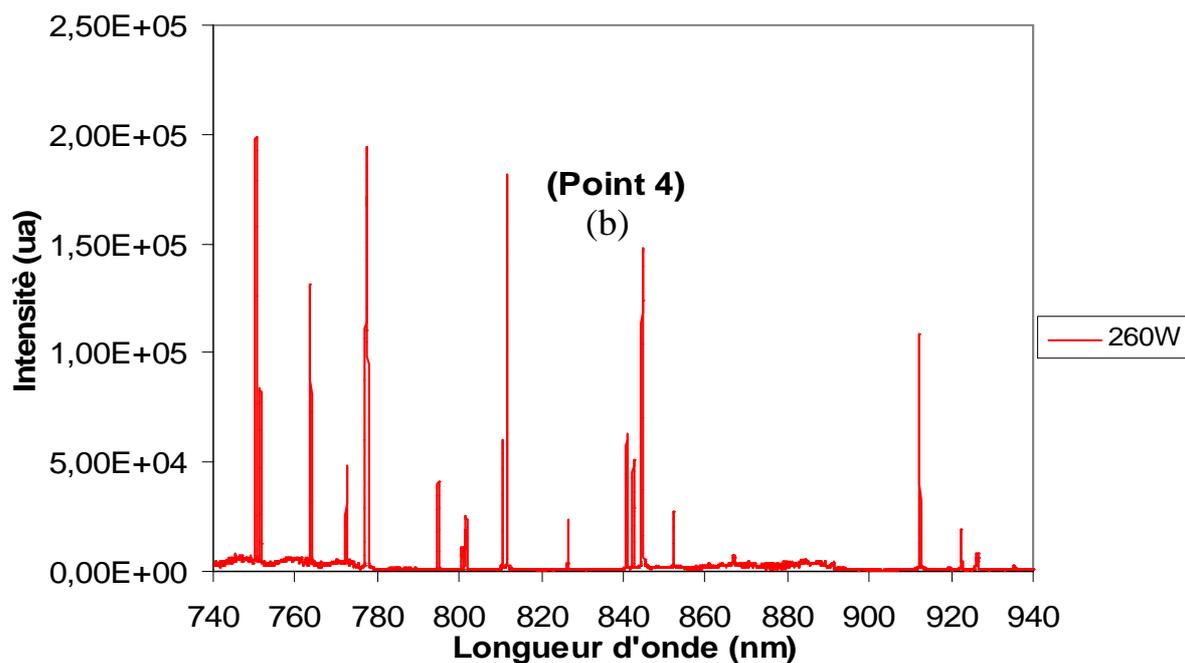
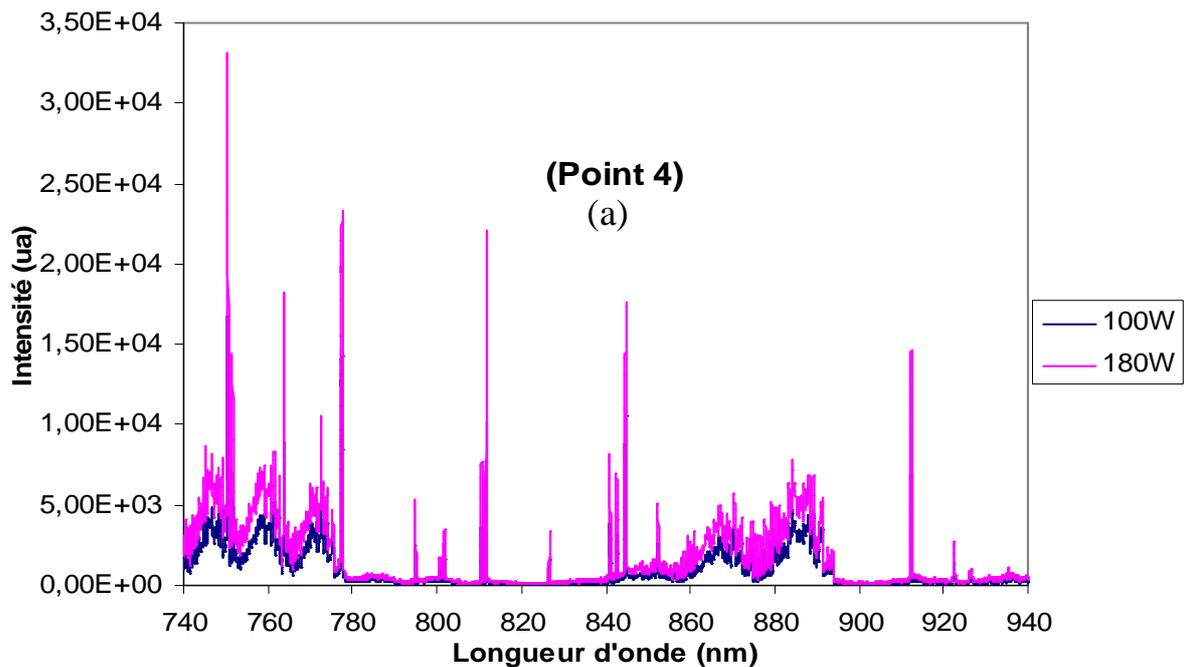


Figure 3 : Spectre d'émission obtenu par plasma basse pression au niveau du substrat (point 4), 50% O₂ ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) + 50% Ar ($1,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), pression en aval de la tuyère = 330Pa, diamètre de col de tuyère = 5 mm réseau de spectromètre = 1200 traits.min⁻¹, temps d'exposition = 2 s, puissance transmise dans le réacteur = pour (a) 100 et 180W, pour (b) 260W

Annexe II : Détermination de la Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE) :

La détermination de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) nécessite la résolution de l'équation de Boltzmann. La résolution de l'équation 1 fait intervenir un terme de production de l'espèce dans la région homogène du plasma. Dans le cas des réactions par impact électroniques, les constantes de réactions sont obtenues à partir du produit de convolution entre la FDEE et la section efficace. On considère que les collisions sont suffisantes nombreuses pour aboutir à une FDEE quasi-isotrope, ce qui permet de négliger le poids des termes anisotropes d'ordre supérieur. Dans ces conditions, l'équation de Boltzmann s'écrit sous la forme suivante ^[15] :

$$\frac{\partial f'(\varepsilon, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_E}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial J_{el}}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial J_{ee}}{\partial \varepsilon} + In(\varepsilon) + Sup(\varepsilon) \quad \text{Équation 5}$$

Avec $f'(\varepsilon, t)$ la densité d'énergie des électrons comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ à l'instant t . J_E , J_{el} et J_{ee} représentent les flux d'électrons dans le domaine des énergies dues au chauffage par le champ électrique, aux collisions élastiques et aux collisions électrons-électrons. In et Sup étant respectivement les termes sources dus aux collisions inélastiques et super-élastiques, ils ont définis comme suit :

$$In(\varepsilon) = \sum_{s,i,j} \left(\nu_{i \rightarrow j}^{In}(\varepsilon + \varepsilon_{i \rightarrow j}) - \nu_{i \rightarrow j}^{In}(\varepsilon) \right) f'(\varepsilon, t)$$

$$Sup(\varepsilon) = \sum_{s,i,j} \left(\nu_{i \rightarrow j}^{Sup}(\varepsilon - \varepsilon_{i \rightarrow j}) - \nu_{i \rightarrow j}^{In}(\varepsilon) \right) f'(\varepsilon, t)$$

Trois solutions de la FDEE (jusqu'à 20 eV) sont représentées sur la figure 1.

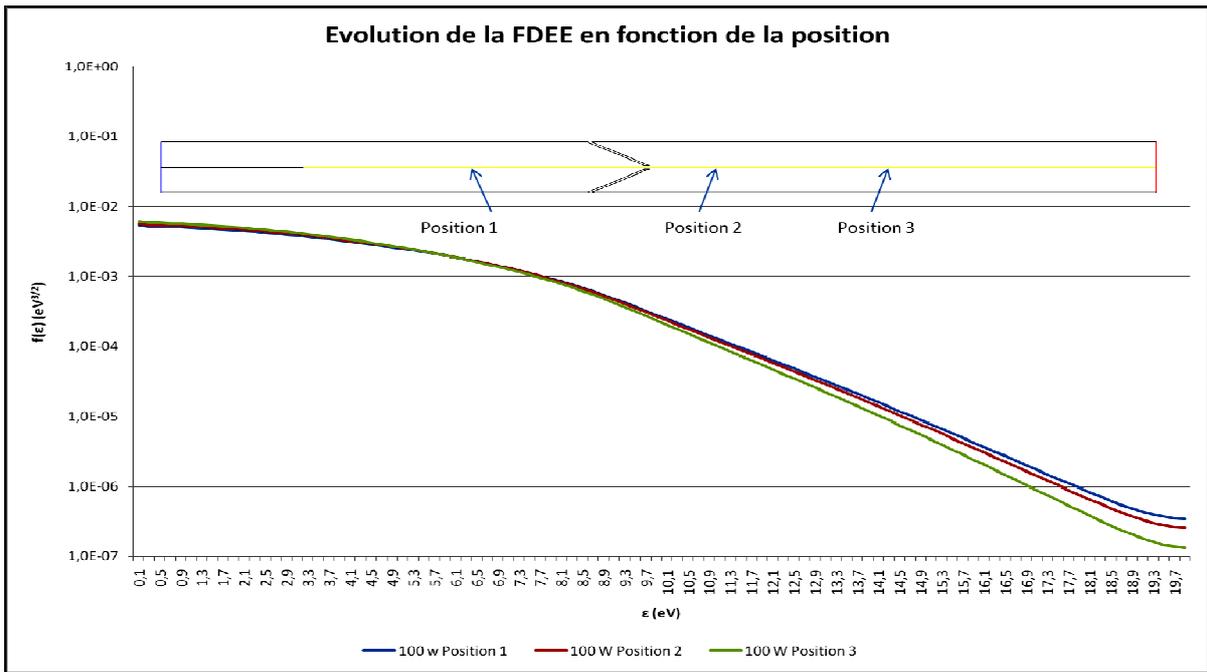


Figure 1 : Différentes FDEE calculées à différentes positions

Annexe III : Réactions chimiques prises en compte dans le modèle :

Nous présentons ci-dessous la liste des réactions prises en compte dans notre modèle cinétique^[8, 16, 17, 18]. Les données nous permettent de calculer les constantes de vitesses de réaction sous trois formes :

- sous la forme de sections efficaces de collision (type de données noté « FSE »)
- sous la forme de constantes en fonction de la température (type de données noté « FKR »)
- sous la forme de lissages de type Arrhenius (type de données noté « ArH »).

Nous avons remplacé $O_2(^1\Sigma_g)$ et $O_2(^1\Delta_g)$ par O_2^* et O_2^{**} , $O(^1D)$ et $O(^1S)$ par O^* et O^{**} dans l'ensemble de nos réactions, et Ar (4s) par Ar^* , H ($2s^2S_{1/2}$) par H^* , H (radiatifs n=3 (3s...)) par H^{**} .

Réactions d'excitation	Réactions d'ionisation	$Ar^+ + H \rightarrow Ar + H^+$
$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{**} + e^-$	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$
$e^- + O_2 \rightarrow O_2^* + e^-$	$e^- + O^{2+} \rightarrow O^{2+} + 2e^-$	$H + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2$
$e^- + Ar \rightarrow Ar^* + e^-$	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$
$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{**} + e^-$	$e^- + O \rightarrow O^+ + 2e^-$	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$
$e^- + O \Rightarrow O^* + e^-$	$e^- + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$
$e^- + O \rightarrow O^{**} + e^-$	$e^- + Ar^* \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	$OH + OH \rightarrow O + H_2O$
$e^- + H \rightarrow e^- + H^*$	$e^- + O^+ \rightarrow O^+ + 2e^-$	$OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$
$e^- + H \rightarrow e^- + H^{**}$	$e^- + O^{**} \rightarrow 2e^- + O^+$	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$
Réactions de désexcitation	$e^- + H_2 \rightarrow 2e^- + H_2^+$	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$
$e^- + O_2 \rightarrow O_2 + e^-$	$e^- + H \rightarrow 2e^- + H^+$	$HO_2 + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$
$O_2^{**} + e^- \rightarrow e^- + O_2^*$	$Ar^* + H_2 \rightarrow H_2^+ + Ar + e^-$	$HO_2 + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$
$e^- + Ar^* \rightarrow Ar + e^-$	Réactions de dissociation	$OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$
$O_2 + Ar^* \rightarrow Ar + O_2$	$H_2O + e^- \rightarrow OH^+ + H + 2e^-$	$2H + H_2 \rightarrow 2H_2$
$O + Ar^* \rightarrow Ar + O$	$H_2O + e^- \rightarrow O^+ + H_2 + 2e^-$	$3H \rightarrow H_2 + H$
$e^- + O_2^{**} \rightarrow O_2 + e^-$	$H_2O + e^- \rightarrow H^+ + OH + 2e^-$	$H_2 + H_2^+ \rightarrow H_3^+ + H$
$O^* + O \rightarrow 2O$	Réactions de recombinaison	$Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H$
$e^- + O^{**} \rightarrow O + e^-$	$O^- + O \rightarrow O_2 + e^-$	$ArH^+ + H_2 \rightarrow Ar + h_3^+$
$e^- + O^* \rightarrow e^- + O$	$O^- + O_2^{**} \rightarrow O + O_2 + e^-$	$Ar^* + H_2 \rightarrow ArH^{**} + H$
$O^{**} + O \rightarrow O^* + O$	$O^- + O_2^* \rightarrow O_3 + e^-$	$ArH^{**} + H_2 \rightarrow H_3^+ + Ar$
$O^{**} + O \rightarrow O + O$	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2^*$	$H_2^+ + Ar \rightarrow ArH^+ + H$
$O^{**} + O_2 \rightarrow O^* + O_2$	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2^{**}$	$2H + Ar \rightarrow H_2 + Ar$
$O^{**} + O_2 \rightarrow O_2 + O$	$O_3 + O \rightarrow 2O_2$	$Ar + H_3^+ \rightarrow Ar^+ + H + H_2$
$O^{**} + O_2^* \rightarrow O_2 + O$	$H^+ + 2H_2 \rightarrow H_3^+ + H_2$	$Ar^* + H_2 \rightarrow ArH^* + H$
$O_3 + O^{**} \rightarrow O_3 + O$	$O + H_2 \rightarrow H + OH$	$OH + O \rightarrow O_2 + H$
$H^{**} \rightarrow H^* + hv$	$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$H_2 + O \rightarrow OH + H$
$e^- + H^* \rightarrow H + e^-$	$O + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$OH + H \rightarrow H_2 + O$
$e^- + H^{**} \rightarrow H + e^-$	$H + O_2 \rightarrow O + OH$	$H_2O + H \rightarrow OH + H_2$
$ArH^{**} + Ar \rightarrow ArH^* + Ar$	$H + HO_2 \rightarrow O + H_2O$	$H_2O + O \rightarrow 2OH$
$Ar^* + H_2 \rightarrow H_2 + Ar$	$H + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2$	$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$

$2OH \rightarrow H_2 + O_2$	Réactions d'attachement dissociatif	Réactions de neutralisation
$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$e^- + O_2^+ \rightarrow O + O^-$	$e^- + O^+ \rightarrow O + 2e^-$
$H_2O + O \rightarrow H + HO_2$	$e^- + O_2^+ \rightarrow O + O^-$	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow 2O_2$
$H_2O + O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$e^- + O_2 \rightarrow O + O^-$	$O_2^- + O^+ \rightarrow O_2 + O$
$H_2O + OH \rightarrow H_2 + HO_2$	$e^- + O_3 \rightarrow O_2^- + O$	$O^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O$
$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$	$e^- + O_3 \rightarrow O_2 + O^-$	$O^- + Ar^+ \rightarrow Ar + O$
$OH + OH \rightarrow H + HO_2$	$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H$	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + 2O$
$OH + O_2 \rightarrow O + HO_2$	$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H$	$O^+ + O^- \rightarrow 2O$
$HO_2 + H_2 \rightarrow H + H_2O_2$	$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H$	$2e^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + e^-$
$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$	$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H$	$2e^- + O^+ \rightarrow O + e^-$
$H_2O + OH \rightarrow H + H_2O_2$	$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H$	$e^- + H_3^+ \rightarrow H + H_2$
$H_2O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + HO_2$	Réactions de transfert de charge	$e^- + H_2^+ \rightarrow 2H$
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O$	$O^- + O_2^+ \rightarrow O_2^- + O$	$2e^- + H^+ \rightarrow e^- + H$
$H_2O + O_2 \rightarrow H_2O_2 + O$	$O_2 + Ar^+ \rightarrow O_2^+ + Ar$	$H_2^+ + 2e^- \rightarrow e^- + 2H$
$O_3 + H \rightarrow OH + O_2$	$O + Ar^+ \rightarrow O^+ + Ar$	$H_3^+ + 2e^- \rightarrow e^- + H + H_2$
$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$	$e^- + H_3^+ \rightarrow 3H$
$HO_2 + O_2 \rightarrow O_3 + OH$	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e^-$	$e^- + H_3^+ \rightarrow H^+ + H_2$
$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	$H_2^+ + H \rightarrow H^+ + H_2$	$e^- + H^+ \rightarrow H + hv$
$O_3 + H_2 \rightarrow OH + HO_2$	$H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$	$e^- + H^+ \rightarrow H^+ + hv$
$O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$	$Ar^+ + H_2 \rightarrow Ar + H_2^+$	$e^- + H^+ \rightarrow H^+ + hv$
$H_3^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H_2$	$Ar + H_2^+ \rightarrow Ar^+ + H_2$	$Ar^+ + 2e^- \rightarrow Ar^+ + e^-$
$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$	$H^+ + O \rightarrow O^+ + H$	Autres réactions
$O^- + H_2 \rightarrow OH^- + H$	$O^+ + H \rightarrow H^+ + O$	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow 2O_2 + e^-$
$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	$O^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O$	$H^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + e^-$
$H + H \rightarrow H_2$	$H_2O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + H_2O$	$H^{++} + H_2 \rightarrow H_3^+ + e^-$
$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$	$ArH^+ + e^- \rightarrow Ar + H^+$	
$H + O \rightarrow OH$	$ArH^+ + e^- \rightarrow Ar + H + hv$	
$H + OH \rightarrow H_2O$		
$H + O_2 \rightarrow HO_2$		
$H_2O + O \rightarrow OH + OH$		
$H_2O + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + OH$		
$O + O \rightarrow O_2$		
$OH + O \rightarrow HO_2$		
$OH + OH \rightarrow H_2O_2$		
$H_2O_2 + O \rightarrow H_2O + O_2$		
$O^- + H_2 \rightarrow H_2O + e^-$		
$OH^- + H \rightarrow H_2O + e^-$		
$OH^- + O \rightarrow HO_2 + e^-$		

Tableau 1 : réactions présent en compte dans le modèle cinétique

Références bibliographiques du chapitre IV et de l'annexe

- [1] E. Pfender, M. Boulos, P. Fauchais. *Methods and Principles of Plasma Generation in Plasma Technology in Metallurgical Processing* (pub.) Iron and Steel Soc. Warrendale PA 15086, USA, (1987)
- [2] S. Saloum, M. Naddaf. *Vaccum* 82 (2008), 66-71
- [3] M. F. A. M. Van Hest, A. Klaver, D. C. Scharm, M. C. M. Van De Sanden, *Thin Solid Films* 449 (2004), 40-51
- [4] S. I. Nikitenko, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000), 249-253
- [5] X. Chen, S. L. Suib, Y. Hayashi, H. Matsumoto, *Journal Of Catalysis* 201 (2001), 198-205
- 6 F. Collier, *Réactivité dans les plasmas*, école d'été d'Aussois, Ed. de Physique, (1983), 173-241.
- [7] F. Rousseau, M. Nikravech, E. Francke, J. Milpied, D. Morvan, J. Amouroux, *High Technology Plasma Processes* 8 (2004), 407-416
- [8] Willy Morscheidt, *Modélisation d'un réacteur RF à couplage capacitif en mélange Ar-O₂ dans les conditions utilisées pour le procédé de dépôt par voie plasma d'oxyde d'étain*, thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Spécialité Génie des Procédés et Hautes Technologies (Octobre 2002).
- [9] D. LIU, Y. XU, X. YANG, S. YU, Q. SUN, A. ZHU, T. MA. *Diamond and related Materials* 11 (2002), 1491-1945
- [10] S. Iordanova, I. Koleva, *Spectrochimica acta, Part B* 62 (2007), 344-356
- [11] N. Bauduin, « Dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dopé par procédé plasma CVD basse pression. Caractérisation énergétique et réactionnelle de la décharge par techniques spectroscopiques et modélisation », Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Spécialité Génie des Procédés et Hautes Technologies (Septembre 2001).
- [12] W.Morscheidt, K.Hassouni, N. Bauduin, J.Amouroux, F.Arefi-Khonsari, "On the use of a global kinetics models for the investigation of energy deposition and chemistry in RF argon-oxygen plasmas working in the torr regime, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* vol.23, issue No.1 (2003), 117-140
- [13] V. Vancoppenolle, P.-Y. Jouan, A. Ricard, M. Wautelet, J.-P. Dauchot, M. Hecq, *Applied Surface Science*, 205 (2003), 249-255
- [14] M. Capitelli, M. Dilonrdo, *Chimical Physics*, 30 (1978), 95-107
- [15] G. Colonna, C.Gorse, M.Capitelli, R.Winkler J.Wilhelm, *Chemical Physics Letters*, 213 (1993), 5-9

[16] K. Hassouni, Un modèle cinétique complet de 147 réactions de volume et environs 36 réactions de surface impliquant des éléments H et C, non publié.

[17] http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/data/frames.html

[18] http://jila.colorado.edu/collision_data/electron.txt

**Chapitre V : Caractéristiques physico-chimiques des couches
d'oxydes obtenues pour les piles SOFC et les barrières thermiques**

V.1 Introduction :

L'élaboration par procédé plasma de couches minces d'oxydes céramiques à propriétés contrôlées connaît un fort développement depuis quelques années (piles SOFC, électrochimie, électronique, aérospatiale...). Ce type de procédé s'affranchit en effet des problèmes rencontrés par les procédés céramiques en voie humide (temps, coût, pureté...) ^[1,2,3,4,5].

Les plasmas thermiques peuvent être employés pour élaborer des couches minces céramiques à la pression atmosphérique (comme YSZ par exemple) ^[3,4]. La méthode consiste à fondre une poudre à stœchiométrie contrôlée pour élaborer des couches par projection plasma sur le substrat. La croissance des couches est très rapide, cependant, ces procédés peuvent provoquer l'apparition de phases indésirables ^[2] et la diffusion d'espèces de part et d'autre de l'interface dépôt / substrat ^[6,7].

Le procédé utilisé au laboratoire pour déposer les couches d'oxydes a été décrit dans le chapitre II. Il consiste à injecter une solution aqueuse contenant les précurseurs nitrés dans un plasma d'argon + oxygène à basse pression. Les transformations chimiques et physiques conduisent à des dépôts qui doivent répondre aux objectifs que nous nous sommes fixés. Les domaines d'application des couches d'oxydes réalisées sous plasma basse pression (piles à combustible ou barrières thermiques) imposent que les matériaux présentent une composition exacte et une grande pureté. Les couches, dont la structure doit être poreuse ou dense selon l'application, doivent également présenter une forte adhérence avec le substrat.

Ce chapitre a pour objectif de présenter les caractérisations physicochimiques des couches réalisées sous plasma et de corrélérer l'influence des différents paramètres de fonctionnement du plasma tels que la nature des précurseurs, la puissance et la distance séparant la tuyère du substrat. La microscopie électronique à balayage a permis d'étudier l'aspect et la morphologie des dépôts. L'EDX et la diffraction des rayons X ont été employées afin de contrôler la composition et la pureté des composés. Enfin, la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée afin d'étudier l'effet des paramètres plasma sur le taux de conversion des précurseurs nitrés en oxydes.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des couches d'oxydes destinées aux piles à combustible de type SOFC (YSZ dense et NiO poreux). Les propriétés des

couches d'oxydes pour application barrières thermiques (YSZ et BMT) seront présentées dans la deuxième partie.

V.2 Dépôts pour la pile SOFC : électrolyte YSZ, anode NiO et anode composite NiO/YSZ :

V.2.1 Analyse physico-chimique des couches d'YSZ :

Plusieurs couches d'YSZ 8% mol ont été réalisées et analysées afin de contrôler leur composition, leur structure et leur morphologie. Ces dépôts ont été élaborés selon les conditions opératoires suivantes :

- Précurseurs : nitrates de Y et ZrO en solution,
- Utilisation du système d'injection nébuliseur + électrovanne,
- Puissance plasma variable de 10 à 260 W selon le dépôt,
- Gaz plasmagène composé d'un mélange Ar et O₂. La composition en Ar et en O₂ peut varier selon les cas mais le débit maximal des gaz plasmagènes a été fixé à 100 ml / min.

V.2.1.1 Observation de la surface et de la coupe des couches d'YSZ par MEB :

L'analyse par la microscopie électronique à balayage (modèle S440LEICA) permet une observation fine de la surface et de la section des dépôts. Rappelons que pour la pile SOFC, l'électrolyte doit être dense afin d'éviter que le comburant et le combustible ne se rencontrent.

Trois dépôts d'YSZ réalisés selon différentes méthodes (1, 2 et 3) ont été observés par MEB.

Méthode 1 : la couche d'YSZ a été déposée à partir d'injections pulsées de précurseurs nitrés. La couche a ensuite été recuite à 1200°C selon le schéma présenté sur la figure 1 :

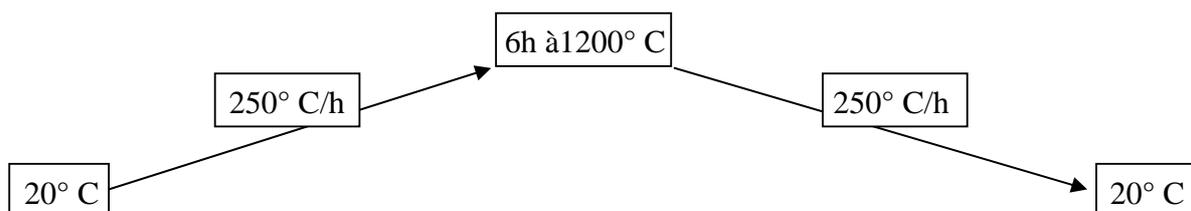


Figure 1 : Schéma du recuit

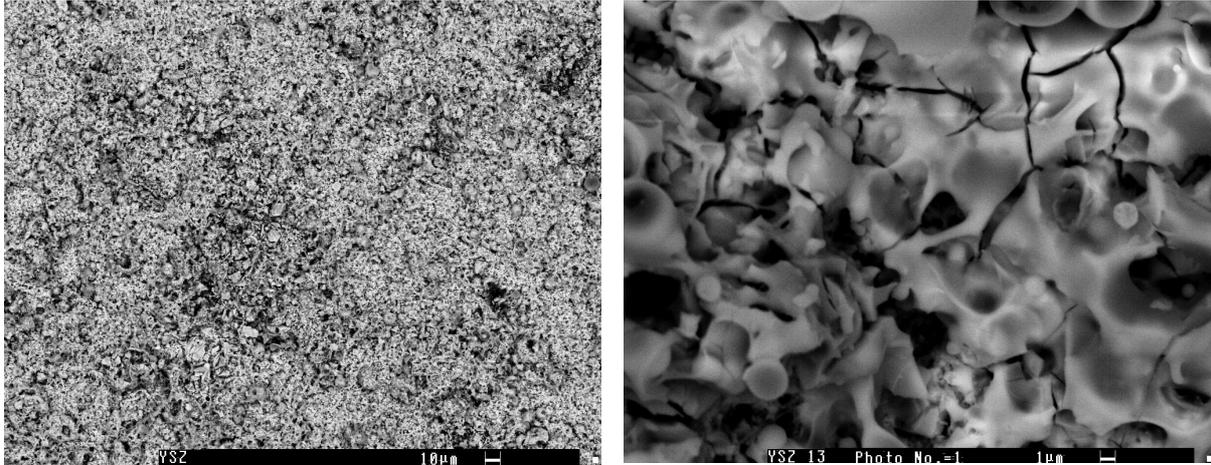


Figure 2 : Photographies de MEB du dépôt d'YSZ réalisé selon la méthode 1. Conditions plasmas P = 260 W débit des gaz Ar =50 ml/min O₂ = 50 ml/min.

La figure 2 présente deux photographies MEB du dépôt obtenu par la méthode 1. Il apparaît clairement que la porosité est relativement élevée. La couche d'YSZ réalisée d'après la méthode 1 ne pourrait donc pas être employée comme électrolyte de la pile SOFC.

Méthode 2 : Le dépôt d'YSZ a été réalisé en plusieurs étapes :

- Etape 1 : Réalisation d'un gel de nitrates d'Yttrium et nitrates de Zirconyl en évaporant légèrement la solution de départ,
- Etape 2 : Application d'une couche de gel sur le substrat et traitement par plasma Ar / O₂,
- Etape 3 : Recuit du dépôt d'YSZ à 1200°C pendant 6 h (figure 1).

Les observations MEB de ce dépôt (figure 3) montrent que le matériau a une densité plus grande. Cependant, si la porosité a disparu, la couche obtenue à partir du gel ne présente pas une adhérence satisfaisante sur le substrat. Les méthodes 1 et 2 ont donc été associées pour réaliser un 3^{ème} dépôt d'YSZ.

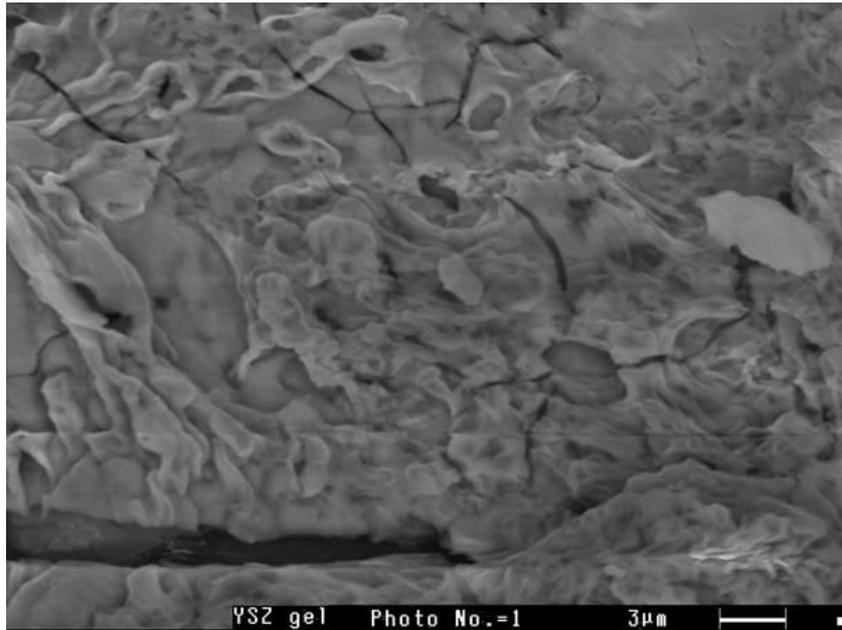


Figure 3 : Photographie MEB du dépôt d'YSZ préparé à partir d'un gel de nitrates de zirconium et d'yttrium. Conditions plasmas $P = 260$ W débit des gaz Ar =50 ml/min $O_2 = 50$ ml/min

Méthode 3 : Là encore la couche d'YSZ a été synthétisée en plusieurs étapes :

- Etape 1 : Dépôt pendant 10 min d'YSZ par injection pulsée de la solution nitrée à l'aide du système nébuliseur + électrovanne,
- Etape 2 : Application d'une couche de gel,
- Les étapes 1 et 2 sont répétées alternativement jusqu'à l'obtention d'une couche épaisse,
- Etape finale : recuit de la couche à 1200°C pendant 6 h.

La figure 4 montre deux photographies MEB de la surface de la couche. Celle-ci se compose de zones denses séparées entre elles par un grand nombre de craquelures. Une photo MEB de la section du dépôt (figure 5) démontre que le volume de la couche est également dense. Malheureusement, les craquelures visibles à la surface semblent se prolonger jusqu'au niveau du substrat. Cette méthode doit donc être améliorée afin d'éliminer ces craquelures et permettre l'emploi des couches d'YSZ déposées par plasma en tant qu'électrolyte des piles SOFC.

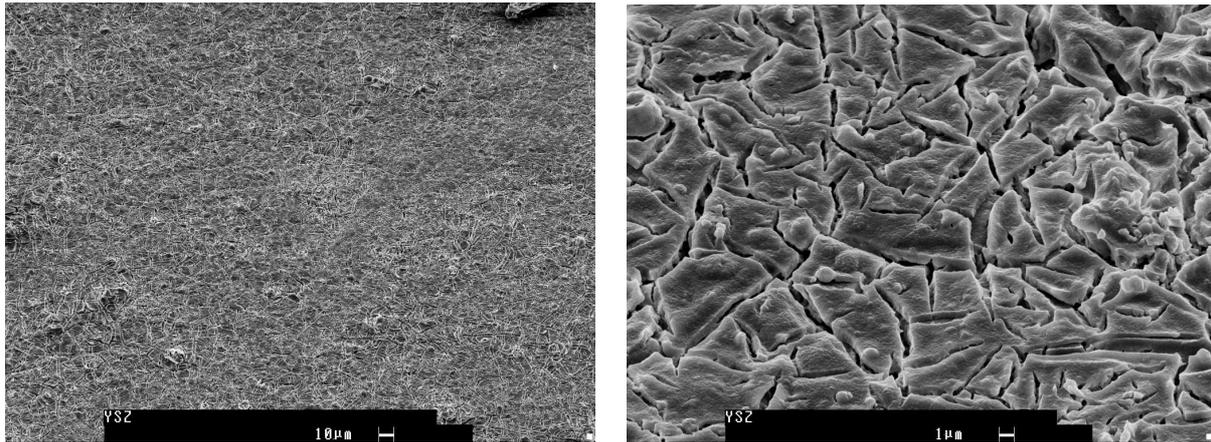


Figure 4 : Photographies MEB de la surface du dépôt d'YSZ préparé par injections + couches de gel.
Conditions plasma : P = 260 W débit des gaz Ar =50 ml/min O₂ = 50 ml/min

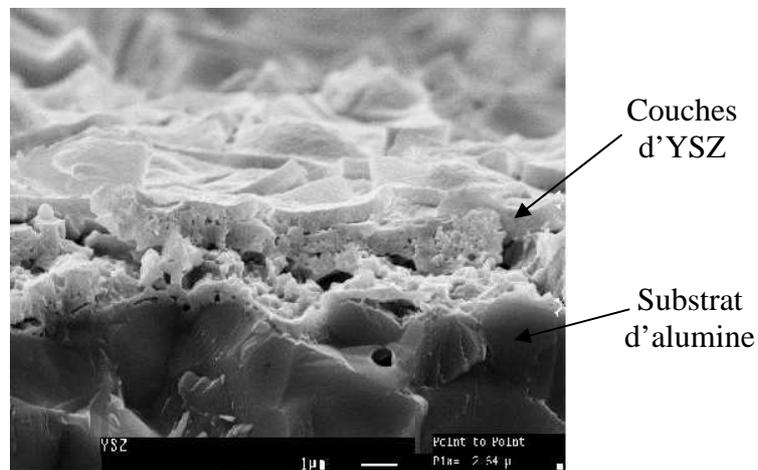


Figure 5 : Photographies MEB de la section du dépôt d'YSZ préparé par injections + couches de gel

V.2.1.2 Etude de la structure cristalline et de la pureté des couches par diffraction aux rayons X (DRX) :

La DRX a été employé afin d'étudier la structure cristalline et la pureté des couches d'YSZ déposées sous plasma. Plusieurs dépôts d'YSZ ont été analysés en sortie de réacteur et ils ne présentaient pas de raies caractéristiques d'une structure cristalline. Il semblerait donc que les conditions de synthèse dans le réacteur plasma ne permettent pas au dépôt d'acquérir une structure cristalline. Ceci provient du fait que la thermique dans le réacteur plasma basse pression est faible puisque la température au niveau du substrat ne dépasse pas les 300°C.

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, YSZ est susceptible d'acquérir une structure cristalline lors d'un traitement thermique à haute température. Les spectres RX

présentés ci dessous ont été obtenus sur un dépôt d'YSZ 8 % mol avant (figure 6) et après un recuit à 1200°C (figure 7)

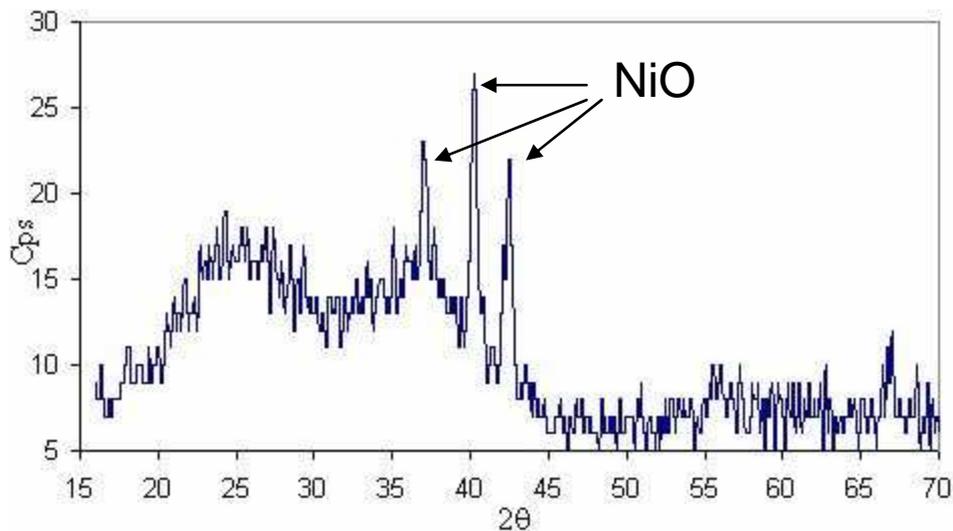


Figure 6 : Spectre RX d'un dépôt de YSZ sur NiO avant le recuit

Le spectre de la figure 6 ne montre que les raies caractéristiques du substrat de NiO. Ceci souligne le caractère amorphe d'YSZ. En revanche, l'identification des raies sur le spectre figure 7, et la comparaison avec un spectre RX réalisé sur une poudre d'YSZ commerciale (figure 8) confirme que le dépôt a acquis une structure cristalline caractéristique d'YSZ lors du recuit.

Il est important de souligner le fait qu'il n'y a pas de raies correspondant à des impuretés telles que des $Zr(OH)_4$ susceptible de se former lors de la synthèse d'YSZ.

Il ressort donc de ces analyses que le recuit à 1200°C permet à YSZ d'acquérir une structure cristalline. Ceci va contribuer à améliorer la tenue mécanique et à stabiliser la couche d'YSZ, en particulier à haute température. Autre point important, YSZ ne contient pas d'impuretés préjudiciables pour un emploi en tant qu'électrolyte pour la pile SOFC.

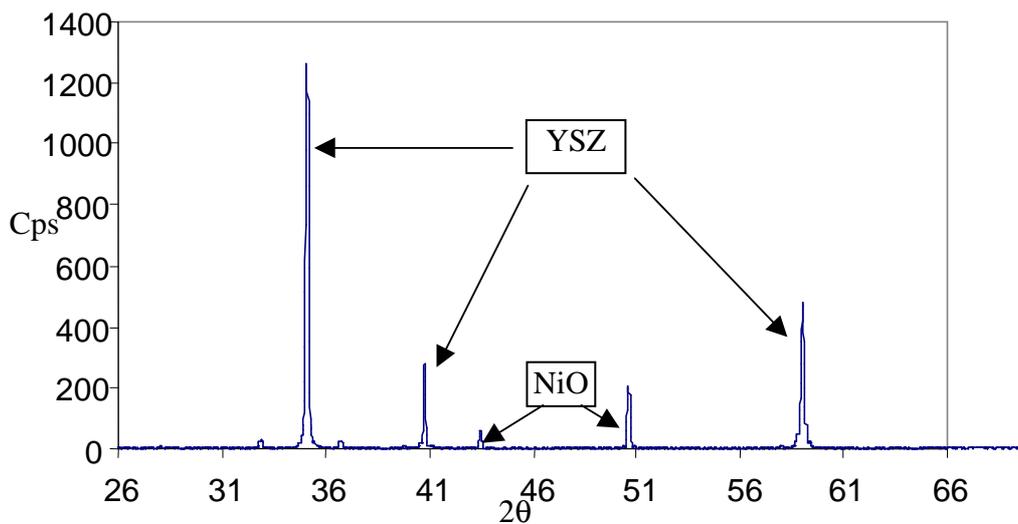


Figure 7 : Spectre RX d'un dépôt de YSZ sur NiO après le recuit à 1200°C pendant 6h

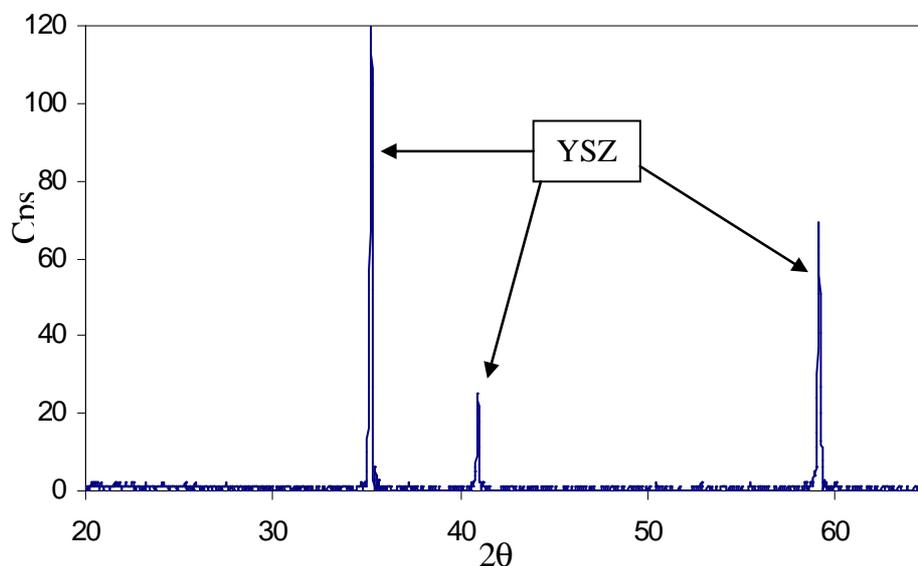


Figure 8 : spectre RX d'une poudre d'YSZ commercial 10-15% wt

V.2.1.3 Etude du taux de conversion des nitrates en YSZ :

A ce stade expérimental, il est important d'identifier les processus réactionnels qui assurent l'oxydation des précurseurs nitrés en YSZ dans le réacteur plasma. Une méthode d'analyse par infrarouge, développée dans le cadre de la thèse de F. Rousseau, a été adaptée afin d'étudier l'effet des paramètres plasma sur le taux de conversion des nitrates en YSZ.

V.2.1.3.1 Description de la méthode d'analyse par IR :

L'appareil utilisé pour l'étude est un BRUKER IFS 48 à transformée de Fourier. L'intensité des bandes d'absorption en IR est liée à la quantité en masse des atomes. L'intensité des bandes de nitrates à 1370-1700 cm^{-1} (figure 9 a) et YSZ à 550 cm^{-1} (figure 9 b) peut nous permettre de réaliser une analyse quantitative du taux de conversion des précurseurs nitrés en oxyde de zirconium et d'yttrium.

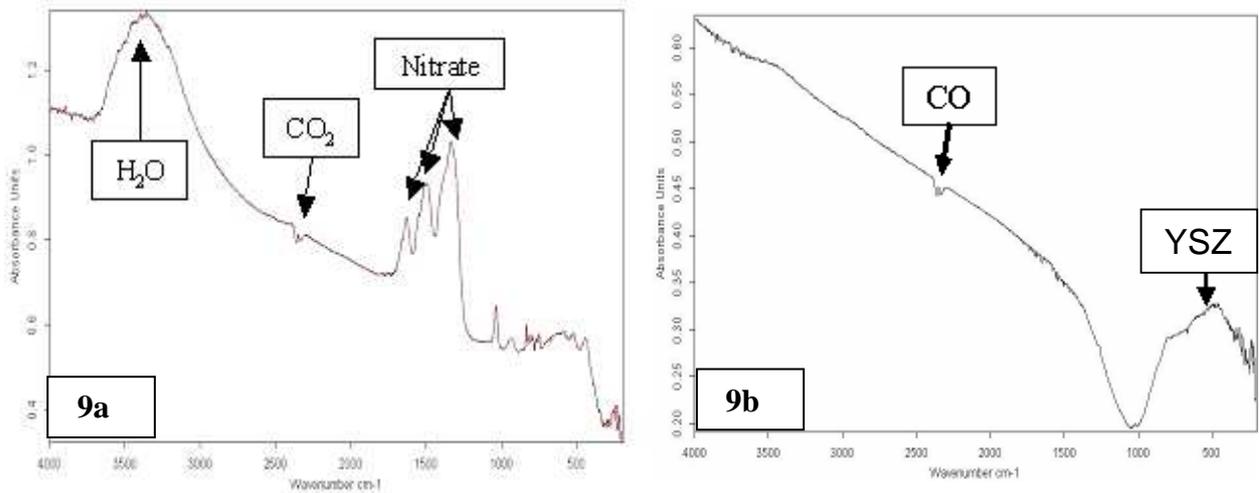


Figure 9 (a) : Spectre IR réalisé sur un mélange solide de nitrates de zircone et d'yttrium

Figure 9 (b) : Spectre IR réalisé sur une poudre d'YSZ commercial

Dans notre cas, le taux de conversion des nitrates en oxydes (α) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{\left[\frac{\text{Masse}(\text{nitrates})}{\text{Masse}(\text{nitrates}) - \varepsilon(\text{impuretés})} \right]^{initial} - \left[\frac{\text{Masse}(\text{nitrates})}{\text{Masse}(\text{nitrates}) + \text{Masse}(\text{YSZ}) - \varepsilon(\text{impuretés})} \right]^{final}}{\left[\frac{\text{Masse}(\text{nitrates})}{\text{Masse}(\text{nitrates}) - \varepsilon(\text{impuretés})} \right]^{initial}}$$

Dans cette expression, nous pouvons négliger les impuretés car leur masse est extrêmement faible par rapport à la masse des nitrates et de YSZ. Lorsque la masse de YSZ est égale à 0 (nitrates pur), le taux de conversion α est égal à zéro. En revanche, lorsque que la masse des nitrates est égale à 0 (YSZ pur), α devient égal à 1 (taux de conversion de 100 %).

L'expression du taux de conversion peut s'exprimer plus simplement :

$$\alpha = 1 - \frac{\text{Masse}(\text{nitrates})}{\text{Masse}(\text{nitrates}) + \text{Masse}(\text{YSZ})}$$

Nous avons élaboré une courbe d'étalonnage permettant de lier les intensités des bandes NO_3^- ($1370\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) et YSZ commercial (550 cm^{-1}) au rapport :

$$\frac{\text{Masse}(\text{nitrates})}{\text{Masse}(\text{nitrates}) + \text{Masse}(\text{YSZ})}$$

Pour réaliser cette courbe, les nitrates sous forme solides ont été mélangés avec du YSZ commercial dans les proportions suivantes :

- 75 mg de nitrates / 25 mg de YSZ commercial,
- 50 mg de nitrates / 50 mg de YSZ commercial,
- 22,6 mg de nitrates / 78,4 mg de YSZ commercial,
- 10 mg de nitrates / 90 mg de YSZ commercial.

Les quatre mélanges ont fait l'objet d'une analyse IR afin de pouvoir déterminer les intensités des bandes NO_3^- et YSZ sur les spectres (exemple de spectres sur la figure 10). Notons que les intensités des bandes ont été mesurées par rapport à la ligne de base du spectre tracée entre 200 et 4000 cm^{-1} .

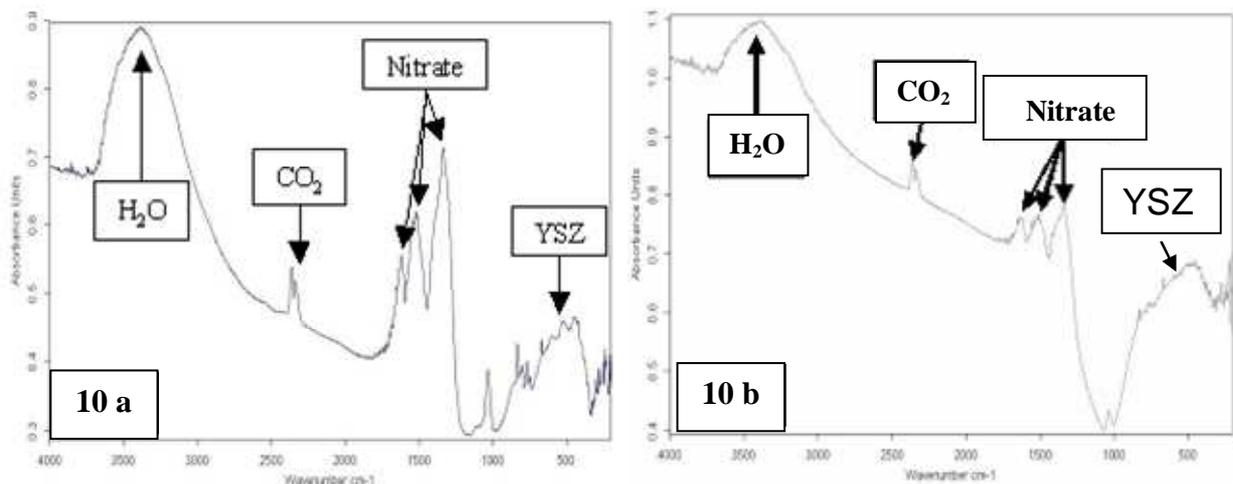


Figure 10 : Spectres IR réalisés sur des mélanges nitrates de zirconyle et d'yttrium + YSZ commercial.

10(a) : 75 % en masse de nitrates de zirconyle et d'yttrium + 25 % en masse d'YSZ commercial

10(b) : 22,6 % en masse de nitrates de zirconyle et d'yttrium + 78,4 % en masse d'YSZ commercial

Les intensités relevées pour les quatre mélanges ont permis de tracer une courbe représentant le rapport $\frac{I_n}{(I_n + I_{YSZ})}$ (où I_n et I_{YSZ} sont respectivement l'intensité du pic de nitrates et l'intensité du pic du YSZ commercial) en fonction du rapport des masses

$\frac{Mn}{(Mn + M_{YSZ})}$ (où Mn et M_{YSZ} sont respectivement la masse des nitrates et la masse du YSZ

commercial) (figure 11). Pour un rapport $\frac{Mn}{(Mn + M_{YSZ})}$ égal à zéro (pas de nitrates), nous

avons considéré que le rapport des intensités était égal à zéro. Pour un rapport des masses égal à 1 (100 % de nitrates), nous avons considéré que le rapport des intensités était égal à 1. Nous avons ainsi pu tracer la courbe sur six points expérimentaux avec un coefficient de corrélation très satisfaisant.

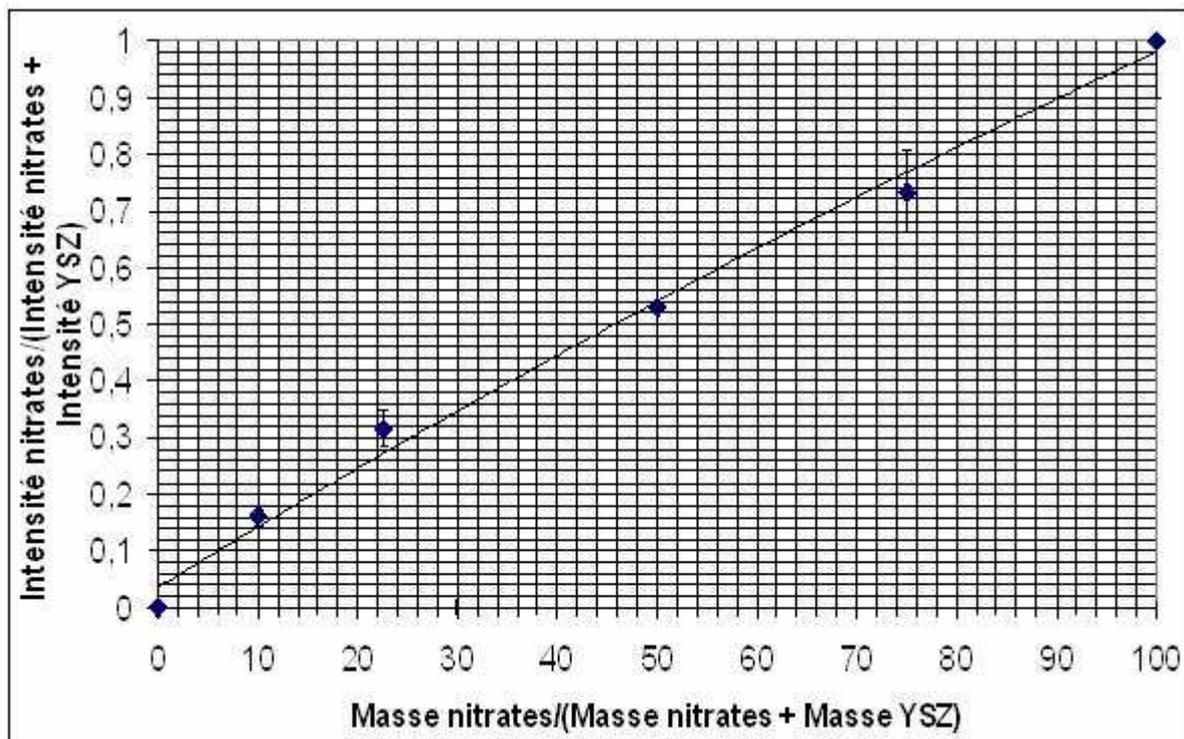


Figure 11 : Courbe d'étalonnage permettant de déterminer le rapport des masses à partir du rapport des intensités IR

Grâce à cette courbe, il est possible de déterminer le rapport $\frac{Mn}{(Mn + Mp)}$ à partir des

intensités relevées à $1370-1700 \text{ cm}^{-1}$ et 550 cm^{-1} sur les différents spectres IR des dépôts de YSZ. Les effets des paramètres réactionnels intervenant sur la synthèse de YSZ vont donc pouvoir être mis en évidence.

V.2.1.3.2 Rôle de la puissance plasma sur le taux de conversion :

Les réactions de transformation des nitrates en YSZ dans le réacteur plasma sont favorisées par deux processus complémentaires :

– **Processus énergétique** : le nitrate de zirconyle se décompose^[8] progressivement par l'effet thermique selon les étapes suivantes :

- A partir de 110 °C il se forme le composé : $2 \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2, \text{ZrO}_2, 7 \text{H}_2\text{O}$
- > 150 °C : $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2, 2 \text{ZrO}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$,
- > 215 °C : $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2, 7 \text{ZrO}_2, 5 \text{H}_2\text{O}$
- > 250 °C : $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2, 10 \text{ZrO}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$
- Au delà de 300 °C, il ne reste pratiquement plus que la zircone.

– **Processus chimique du plasma** :

- Action des oxygènes atomiques O issus de la décomposition de O_2 ,
- Action des hydroxyles OH° issus de la dissociation de H_2O .

Afin d'étudier l'effet de la puissance du plasma sur le taux de conversion, trois dépôts d'YSZ ont été réalisés respectivement à 10, 160 et 260 W. Précisons que pour les dépôts élaborés à 10 et 160 W, la température relevée au niveau du substrat n'a jamais dépassé les 100°C. Les spectres IR des trois dépôts sont représentés sur les figures 12 (10W), 13 (160W) et 14 (260W).

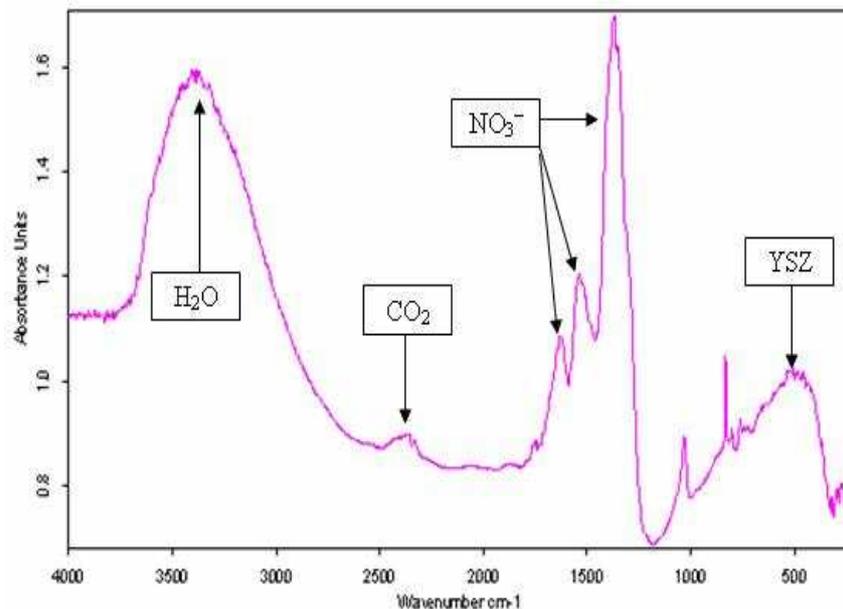


Figure 12 : Spectre IR d'un dépôt de YSZ obtenu à partir des nitrates d'yttrium et de zirconyle à P = 10 W, débit des gaz Ar =50 ml/min O₂ = 50 ml/min

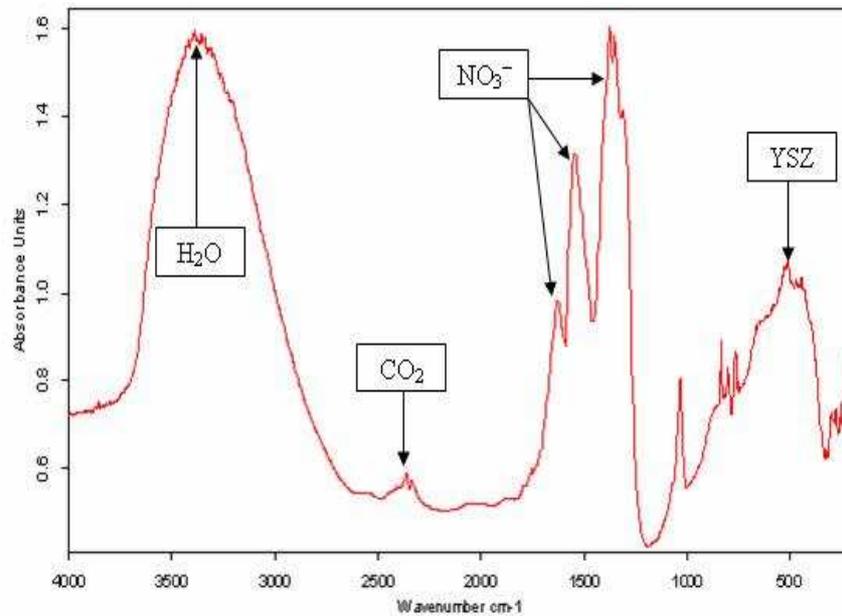


Figure 13 : Spectre IR d'un dépôt de YSZ obtenu à partir des nitrates d'yttrium et de zirconyle à P = 160 W, débit des gaz Ar =50 ml/min O₂ = 50 ml/min

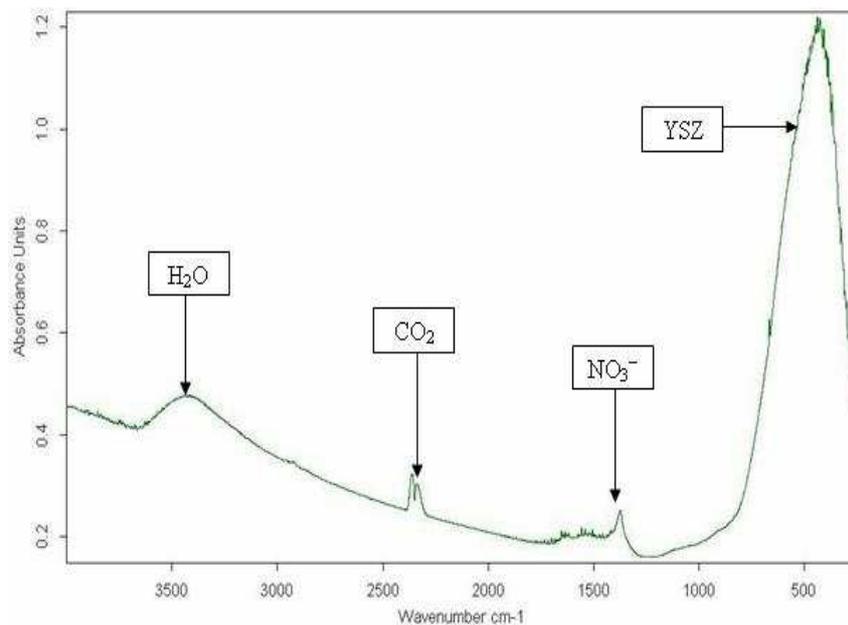


Figure 14 : Spectre IR d'un dépôt de YSZ obtenu à partir des nitrates d'yttrium et de zirconyle à P = 260 W, débit des gaz Ar =50 ml/min O₂ = 50 ml/min

Si on compare les trois spectres, nous pouvons voir que plus la puissance est forte, plus l'intensité de la bande caractéristique d'YSZ augmente (au détriment de l'intensité de la bande des nitrates). Une puissance importante va donc favoriser la transformation des nitrates en YSZ.

La figure 15 représente l'évolution du taux de conversion en fonction de la puissance de la décharge. Le taux de conversion est proche de 60 % lorsque la puissance est inférieure à 160 W. Dans ce cas là, la température au niveau du substrat étant inférieure à 100°C, seule l'action oxydante du plasma a assuré la transformation des nitrates en YSZ en vol et sur la couche en formation. Nous avons montré dans le chapitre IV qu'une forte puissance favorisait la production des espèces O et OH. Pour des puissances plus fortes (supérieures à 200 W), la température au niveau du porte-substrat peut dépasser les 200°C. Le processus thermique va donc s'associer aux propriétés oxydantes qui sont beaucoup plus fortes à haute puissance, ce qui va permettre une transformation des nitrates en YSZ quasi complète (taux de conversion égale à 98,5 % pour une puissance de 260 W).

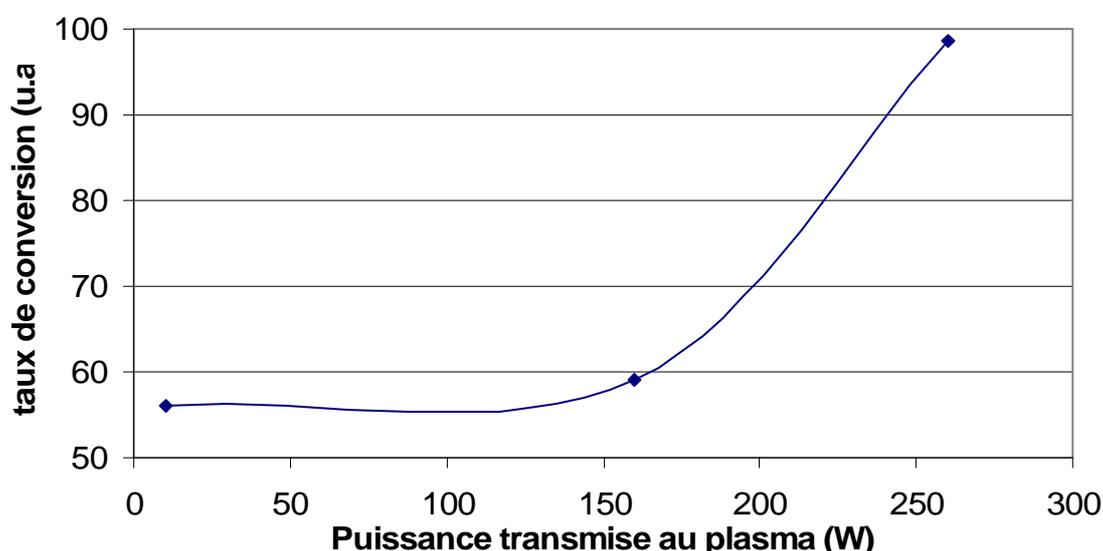


Figure 15 : Evolution le taux de conversion en fonction de la puissance transmise au plasma

Nous avons vérifié que pour obtenir un taux de conversion proche de 100 % par un processus thermique, il faut porter les précurseurs nitrés à 1200°C pendant 9 h selon le schéma représenté sur la figure 16. Les propriétés oxydantes du plasma paraissent donc extrêmement intéressantes puisqu'elles permettent d'obtenir en sortie de réacteur des couches d'YSZ avec des taux de conversion proche de 100 % à des températures relativement faibles ($T < 300^{\circ}\text{C}$).

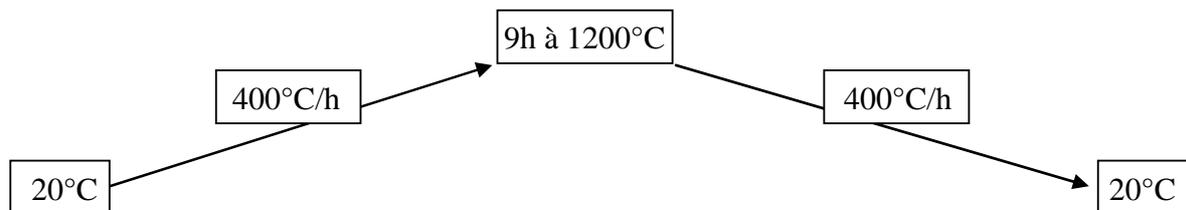


Figure 16 : Traitement thermique des précurseurs nitrés utilisé pour obtenir des taux de conversion proche de 100 %

V.2.1.3.3 Effet des oxygènes atomiques, des radicaux OH^\bullet et du temps de traitement sur le taux de conversion :

Parallèlement à l'étude précédente, nous avons développé deux protocoles expérimentaux afin de voir dans quelle mesure l'action chimique du plasma pour former des oxydes était active au niveau du substrat.

Dans les deux cas, la première étape a consisté à élaborer une couche d'YSZ à une puissance plasma de 160 W. Le taux de conversion calculé à partir des données IR était de l'ordre de 60 %. Ce dépôt a ensuite été replacé sur le porte-substrat et a subi l'action d'un plasma Ar / O_2 . Dans l'un des deux cas, le substrat a été soumis à des injections d'eau bidistillée afin d'ensemencer le plasma par des radicaux OH^\bullet . Notons que la température au niveau du substrat est toujours restée inférieure à 100°C . Le taux de conversion du dépôt d'YSZ traité uniquement par le plasma Ar- O_2 n'a pas subi d'évolution particulièrement remarquable en fonction du temps. En revanche, le taux de conversion du dépôt qui a subi l'action plasma Ar- $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ marque une évolution significative dans le temps comme nous pouvons la voir sur la figure 17.

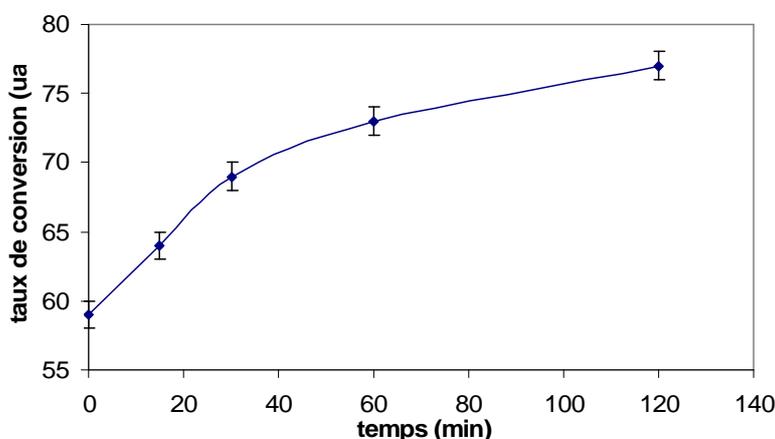


Figure 17 : Evolution de taux de conversion des nitrates en YSZ en fonction du temps de traitement par plasma, P = 160 W, débit des gaz Ar = 50 ml/min O_2 = 50 ml/min, injection d'eau distillée

L'augmentation du taux de conversion montre bien que la chimie du plasma est également active au niveau de la couche en formation. Cette étude prouve ainsi que les radicaux OH° assurent la transformation des nitrates qui n'ont pas réagi en vol au niveau du dépôt entre deux injections de précurseurs.

V.2.2 Caractérisation des couches de NiO :

L'étude concernant la réalisation de couches poreuses de Ni-NiO et Ni-NiO-YSZ sous plasma basse pression est présentée dans cette partie. A partir d'une poudre des nitrates de Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nous avons préparé une solution de concentration 90 g/l de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cette dernière a été employée pour la réalisation des couches de Ni-NiO.

V.2.2.1 Observation des dépôts de NiO réalisés à basse et forte puissance plasma :

V.2.2.1.1 Dépôts de NiO réalisés à faible puissance plasma :

Nous avons étudié tout d'abord le rôle de la distance séparant la tuyère du substrat sur l'homogénéité des dépôts. Trois dépôts de NiO ont été réalisés selon les conditions opératoires suivantes :

- Puissance plasma : 15 W,
- Gaz plasmagène : $\text{Ar} = 50 \text{ ml. min}^{-1}$ et $\text{O}_2 = 50 \text{ ml. min}^{-1}$,
- Injection d'une solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- Système d'injection : nébuliseur ultrasonique + électrovanne,
- Pression d'injection (en amont de la vanne) : 50000-60000 Pa,
- Durée du dépôt : 35 min,
- T max au niveau du substrat : 150°C ,
- Distance tuyère-substrat : 6, 8 et 10 cm.

La figure 18 présente les photographies de trois échantillons. Lorsque la distance tuyère-substrat est faible, les particules projetées ont tendance à former un dépôt sur une zone réduite. Pour obtenir un dépôt homogène sur tout le substrat, la distance tuyère-substrat doit être supérieure à 10 cm. La couleur verte des dépôts est caractéristique des nitrates de Ni. Les

processus à l'origine de l'oxydation des nitrates en NiO ne semble pas avoir lieu à faible puissance.



Figure 18 : Photographie des dépôts réalisés à 15 W à partir des nitrates de Ni avec différentes distances tuyère-substrat

La figure 19 présente une photographie MEB prise sur le dépôt de NiO réalisé avec une distance tuyère-substrat égale à 10 cm. Les observations montrent que la surface du dépôt est peu poreuse. Les analyses EDS rassemblées sur la figure 20 démontre que la quantité en oxygène est trop importante, et confirme la mauvaise transformation des nitrates en NiO. Les espèces réactives responsables de la transformation nitrate \rightarrow oxyde n'étaient sans doute pas présentes en quantité suffisante dans la décharge plasma.

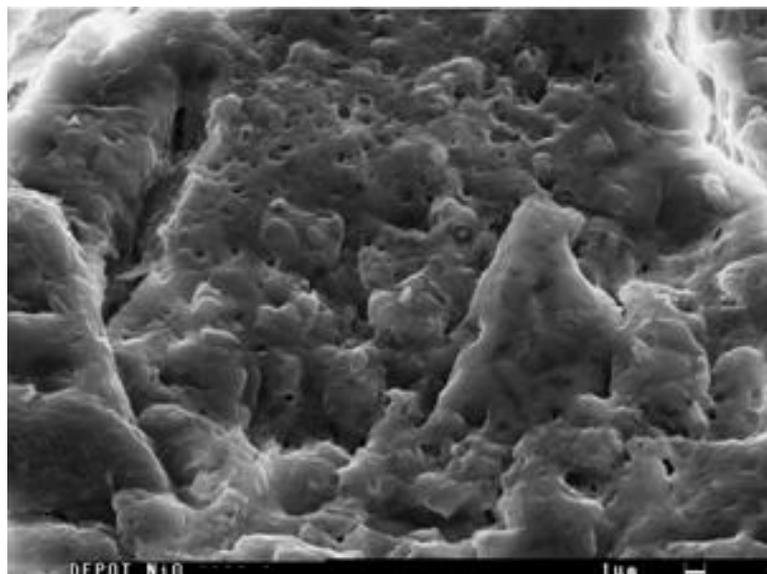


Figure 19 : Photographie MEB d'un dépôt obtenu à 15 W à partir de nitrate de nickel, distance tuyère-substrat : 10 cm.

Element	Line	Wt%	At%
Ni	KA1	42.02	16.50
O	KA1	57.98	83.50
C	KA1	0.00	0.00
Total		100.00	100.00

Figure 20 : Tableau présentant les analyses quantitatives par EDS du dépôt obtenu à 15 W à partir de nitrate de nickel avec une distance tuyère-substrat égale à 10 cm.

V.2.2.1.2 Dépôts de NiO réalisés à forte puissance plasma :

En gardant les mêmes conditions de travail que précédemment, trois dépôts ont été réalisés à une puissance de 260 W afin d'avoir une oxydation des nitrates plus efficace. Chaque dépôt a été élaboré en plusieurs étapes de 8 min afin de permettre au réacteur de se refroidir régulièrement. En effet, la température relevée au niveau du substrat pouvait dépasser les 300°C à la fin de chaque étape. Précisons enfin que le substrat a subi une rotation d'un quart de tour à chaque pause pour que le dépôt soit le plus homogène possible.

Les photographies des dépôts (figure21) rapportent que les dépôts sont de couleur noire, ce qui est caractéristique de NiO. Le dépôt le plus homogène a été obtenu là encore pour une distance tuyère-substrat égale à 10 cm.

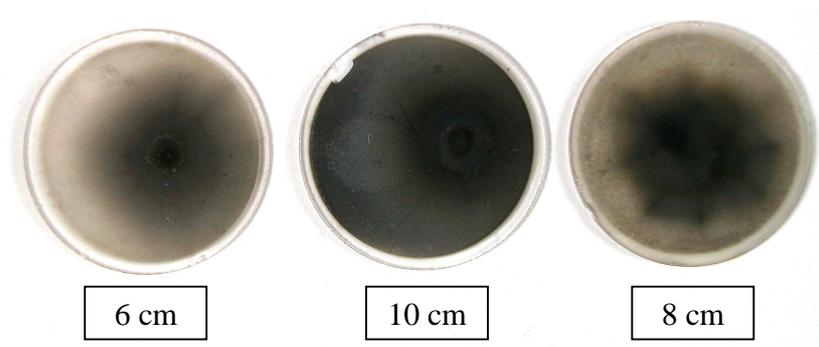


Figure 21 : Photographies des dépôts réalisés à 260 W à partir des nitrates de Ni avec différentes distances tuyère-substrat

La figure 22 présente une photographie MEB de la couche obtenue pour une distance tuyère-substrat égale à 10 cm. La surface de la couche apparaît granuleuse et très poreuse. L'analyse EDS complémentaire au MEB (figure 23) montre une composition caractéristique de NiO (50 % Ni et 50 % O). Toutes les observations confirment que la transformation des nitrates en NiO a bien eu lieu à forte puissance dans le plasma. Une puissance importante

permet de produire plus d'espèces oxydantes dans la décharge. Ces dernières assurent ainsi plus efficacement les processus d'oxydation des nitrates.

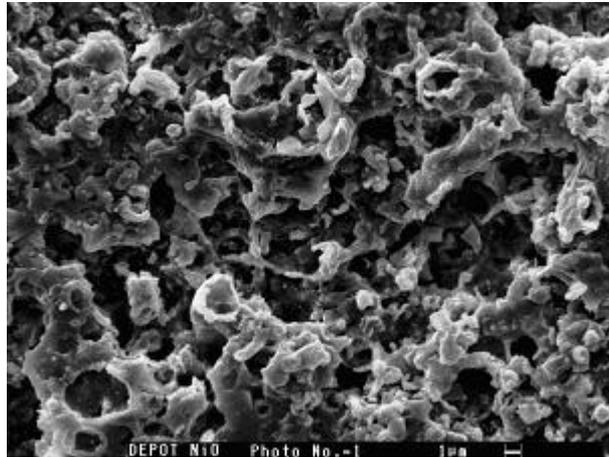


Figure 22 : Photographie MEB d'un dépôt obtenu à 280 W à partir de nitrates de nickel, distance tuyère-substrat : 10 cm.

Element	Line	Wt%	At%
Ni	KA1	77.08	47.83
O	KA1	22.92	52.17
C	KA1	0.00	0.00
Total		100.00	100.00

Figure 23 : Tableau présentant les analyses quantitatives par EDS du dépôt obtenu à 260 W à partir de nitrate de nickel avec une distance tuyère-substrat égale à 10 cm.

V.2.2.2 Etude de taux de conversion des nitrates en NiO :

L'analyse par IR présentée dans la partie consacrée à YSZ a été adaptée afin d'étudier le taux de conversion des nitrates en NiO dans le réacteur plasma.

V.2.2.2.1 Présentation de l'analyse IR développée pour NiO :

La figure 24 présente les spectres IR de deux dépôts de NiO et de NiO-YSZ. L'analyse des couches montre la présence de nitrates résiduels. Les bandes caractéristiques de NiO et YSZ sont présentes, mais se superposent comme nous pouvons le voir en comparant les deux spectres (élargissement de la bande à 550 cm^{-1} lorsqu'il y a YSZ). Le chevauchement des bandes rend difficile une analyse quantitative des spectres IR de NiO-YSZ. Dans un premier temps, nous avons donc étudié le taux de conversion des nitrates pour les dépôts de NiO seuls.

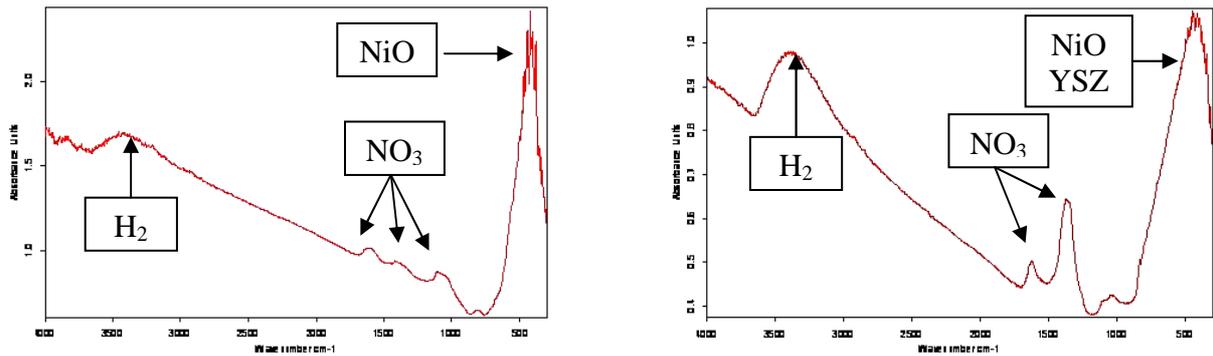


Figure 24 : Spectres d'IR de deux dépôts, à droite un cermet de NiO/YSZ et à gauche un dépôt de NiO

Comme dans le cas d'YSZ, nous avons élaboré une courbe d'étalonnage permettant de lier l'intensité de la bande des NO_3^- à la masse. Nous avons ainsi préparé les trois mélanges suivants :

- 1) 0,3 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 20 mg CsBr
- 2) 0,5 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 20 mg CsBr
- 3) 1 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 20 mg CsBr

Précisons que chaque mélange a été préparé trois fois pour limiter les erreurs et gagner en précision. Les neuf mélanges ont été analysés par IR et les intensités de la bande de nitrates (figure 25).

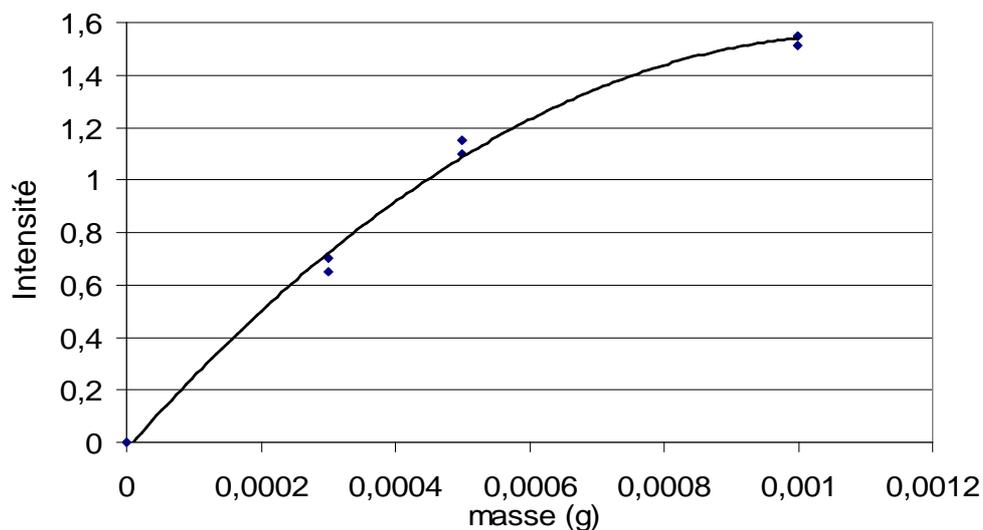


Figure 25 : Courbe d'étalonnage permettant de déterminer la masse de nitrates dans le dépôt à partir de leur intensité

V.2.2.2.2 Rôle de la distance tuyère-substrat et de la puissance sur le taux de conversion :

Nous avons ensuite déposé différentes couches de NiO afin d'étudier le rôle de la distance tuyère-substrat et de la puissance plasma sur le taux de conversion. A chaque fois, nous avons prélevé environ 0,7 – 0,8 mg de notre dépôt pour les analyses IR. Sur chaque spectre, l'intensité de la bande de nitrates a été relevée et rapportée à la masse correspondante à l'aide de la courbe d'étalonnage. Le taux de conversion de nitrates en oxyde a ensuite été calculé d'après la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\text{Masse(dépôt)} - \text{Masse(nitrate)}}{\text{Masse(dépôt)}} \times 100$$

À l'aide de cette relation, nous avons pu étudier l'effet de la distance entre le substrat et la tuyère sur le taux de conversion (figure 26). Nous avons réalisé six dépôts d'oxyde de nickel dont trois à P = 260W et trois à P = 15 W, les conditions expérimentales montrées dans le tableau 1 :

Puissance transmise au plasma	Débit de gaz	Temps de dépôt	Distance entre la tuyère et le substrat
15W ou 260 W	O ₂ = 25 ml/min + Ar = 25 ml/min	35 min	6 cm 8 cm 10 cm

Tableau 1 : Conditions expérimentales retenues pour l'étude du taux de conversion

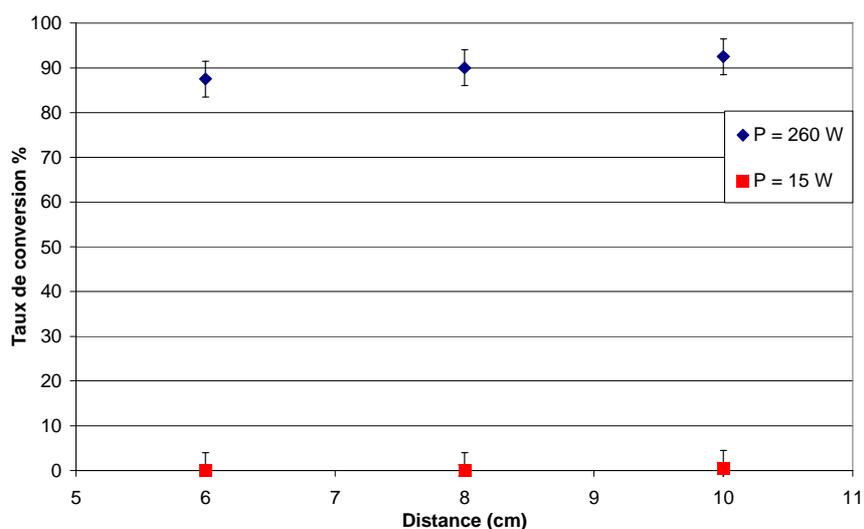


Figure 26 : Evolution de taux de conversion en fonction de la distance substrat–tuyère avec une puissance transmise au plasma P = 260 W (en bleu) et P = 15 W (en rouge)

Les taux de conversion des six dépôts ont été tracés en fonction de la distance tuyère-substrat. D'après la figure 26, et pour une puissance de 260 W, le taux de conversion augmente légèrement (environ 2,5%) lorsque la distance tuyère-substrat augmente. Cette augmentation du taux de conversion est due à l'augmentation du temps de séjour des particules à travers le plasma.

A faible puissance, le taux de conversion des nitrates en NiO ne dépasse pas les 0,5 % quelle que soit la distance séparant la tuyère du substrat. Ceci démontre bien le manque d'espèces réactives dans la décharge due à la trop faible puissance. Il est donc absolument indispensable de travailler à une puissance supérieure, en l'occurrence 260 W, pour obtenir des dépôts de NiO présentant un taux de conversion supérieur à 90 %.

V.2.2.3 Caractérisation des couches de NiO obtenues avec le système d'injection « aiguille + capillaire » :

Un dépôt de NiO a été synthétisé à partir du système d'injection par aiguille. Cette couche a été réalisée selon les conditions opératoires suivantes (tableau 2) :

Composition du gaz plasma	Puissance transmise dans le réacteur	Pression dans le réacteur	Durée
O ₂ : 25ml/min Ar : 25ml/min	P ≈ 420 W	300 Pa	20 minutes

Tableau 2 : Conditions expérimentales retenues pour un dépôt de NiO à partir du système d'injection par aiguille

Le dépôt obtenu présentait une couleur noire bien caractéristique du NiO. Bien que la durée du dépôt n'ait pas excédé les vingt minutes, la couche paraissait bien épaisse (>10 µm) par rapport au système d'injection nébuliseur, rugueuse et homogène. Les observations MEB de la surface du dépôt attestent de la présence de porosités en nombre important (figure 27). Bien que cet échantillon n'ait pas subi de traitement thermique à haute température, les analyses par DRX révèlent un début de cristallisation de NiO. Il est en effet possible de distinguer, sur le spectre de diffraction (figure 28), les deux pics caractéristiques du NiO à $\theta = 43,58$ et $\theta = 51,78$.

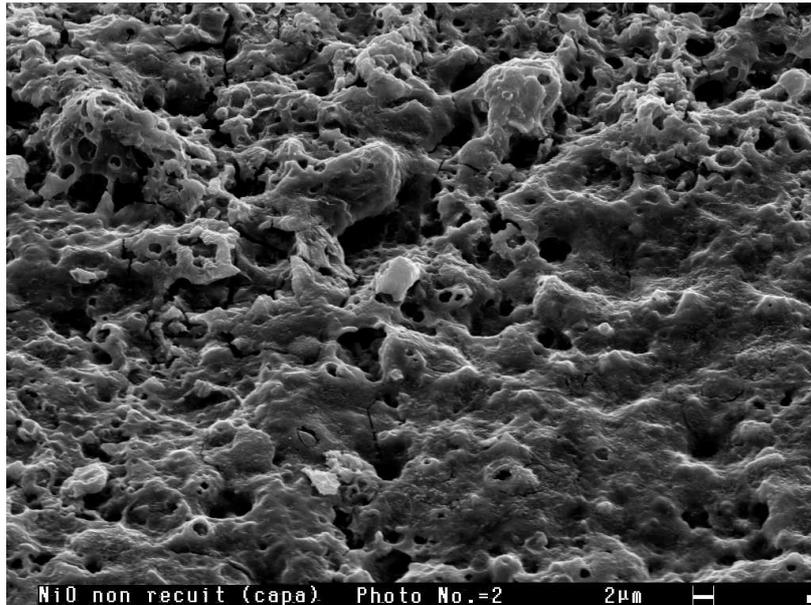


Figure 27 : Photographie MEB d'un dépôt de NiO obtenu à 420 W avec le système d'injection par aiguille, distance tuyère-substrat : 10 cm.

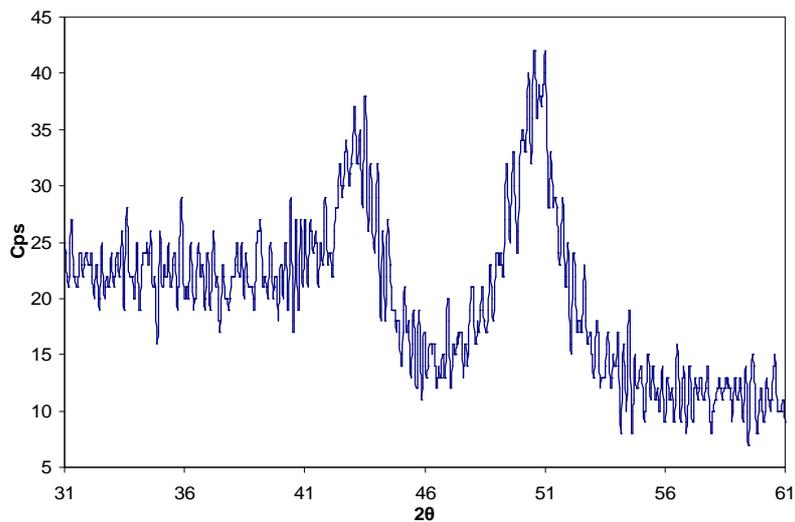


Figure 28 : Spectre de diffraction X d'un dépôt de NiO obtenu à 420 W avec le système d'injection par aiguille, distance tuyère-substrat : 10 cm.

Après avoir obtenu ces résultats encourageants au moyen du système d'injection par aiguille, nous avons choisi de poursuivre avec ce dispositif afin d'en vérifier toutes les vertus.

V.2.3 Analyse des couches à gradient de concentration de type NiO/YSZ^[9] :

Ce genre de dépôt est conçu pour éviter les phénomènes indésirables qui existent à l'interface entre deux couches de composition chimique différentes. Afin de réaliser un dépôt de NiO / YSZ sur un substrat de quartz, nous sommes partis d'une solution ne contenant que $Y(NO_3)_3$ et $ZrO(NO_3)_2$. Durant la phase de dépôt, et au fur et à mesure que le niveau de la

solution diminuait, des nitrates de Ni ont été ajoutés de manière continue jusqu'à obtenir une solution pratiquement pure en Ni. Par cette méthode, la concentration en YSZ diminue progressivement alors que celle en Ni augmente. Les conditions plasma employées pour la réalisation de ce dépôt sont présentées dans le tableau suivant (tableau 3) :

Composition du gaz de plasma	Puissance transmise dans le réacteur	Pression	Durée
O ₂ : 50ml/min Ar : 50ml/min	P ≈ 320 W	300 Pa	30 minutes

Tableau 3 : Conditions expérimentales retenues pour réaliser un cermet de NiO/YSZ à partir du système d'injection par aiguille

Il faut préciser que le dépôt de NiO-YSZ a subi un recuit à 750°C pendant 1 h afin de finaliser la transformation des nitrates résiduels et la cristallisation du dépôt.

V.2.3.1 Analyse MEB-EDX de la surface et de la coupe d'un dépôt de YSZ-NiO de faible épaisseur :

Les photos MEB de la surface montrent la présence de porosités et de craquelures (figure 29). Ces dernières sont probablement causées par la différence de coefficient d'expansion thermique entre le substrat de quartz et le dépôt ou bien par la sortie de l'eau résiduelle lors du recuit.

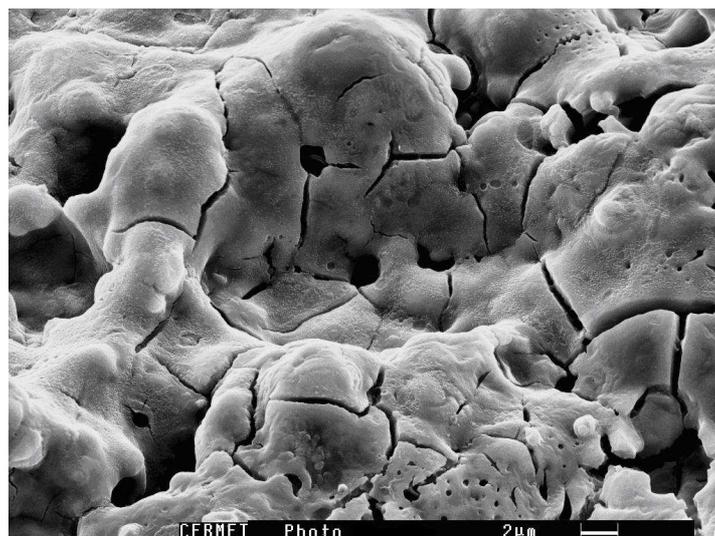


Figure 29 : Photographie MEB de la surface du dépôt NiO/YSZ déposé à partir du système d'injection (aiguille)

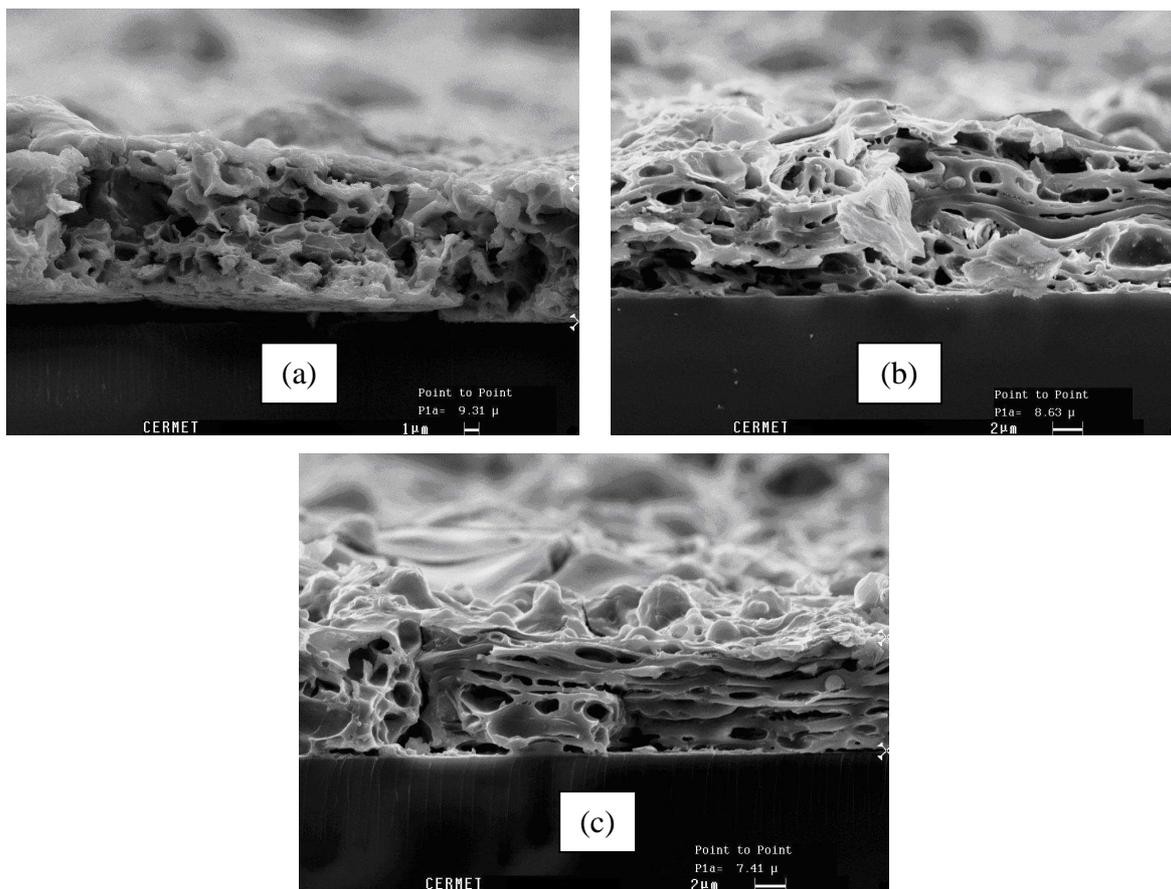


Figure 30 : Photographies MEB de la section du dépôt NiO/YSZ déposé à partir du système d'injection à aiguille : (a) au centre ; (b) au milieu (entre le centre et la périphérie) ; (c) à la périphérie.

L'observation de la section du dépôt par MEB en passant par le centre (figure 30a), par le milieu (figure 30b) et la périphérie (figure 30c) montre la présence de larges porosités. L'épaisseur au centre de la couche est de l'ordre de 10 μm . L'épaisseur diminue progressivement pour atteindre une valeur supérieure à 7 μm en périphérie.

Afin de s'assurer de la présence des gradients de concentration en YSZ et Ni dans le cermet, des analyses EDS ont été pratiquées sur une zone proche du quartz (tableau de gauche, figure 31) et sur une zone proche de la surface (tableau de droite, figure 31)

Element	Line	Wt%	At%
Zr	LA1	79.08	78.65
Y	LA1	20.92	21.35
Ni	KA1	0.00	0.00
Total		100.00	100.00

Zone proche du substrat

Element	Line	Wt%	At%
Zr	LA1	34.28	25.46
Y	LA1	3.33	2.54
Ni	KA1	62.39	72.00
Total		100.00	100.00

Zone proche de la surface

Figure 31 : Analyses EDS du dépôt de NiO/ YSZ déposé à partir du système d'injection à aiguille

Les résultats de l'EDS montrent qu'il n'y a pas de NiO dans la zone proche du substrat (YSZ pur). Par contre, la zone située près de la surface est très concentrée en NiO. L'ajout continu de Ni dans la solution de départ conduit donc à la formation de gradient de composition favorable pour la compatibilité du dépôt avec un substrat d'YSZ.

V.2.4 Analyse des couches à gradient de composition de l'ensemble YSZ/YSZ-NiO/NiO (électrolyte + anode de la pile SOFC) :

V.2.4.1 Description de la méthode employée pour la synthèse de l'ensemble YSZ/YSZ-NiO/NiO :

Le dépôt d'un ensemble multi-couches de type YSZ/YSZ-NiO/NiO a été réalisé en trois étapes successives :

a)– Dans un premier temps, une couche d'YSZ dense est déposée (selon les conditions décrites précédemment). Une solution concentrée de nitrates est injectée dans le plasma avec une puissance $P = 260 \text{ W}$ pour obtenir un dépôt dense d'YSZ avec 10% mol d' Y_2O_3 .

b)– dans un deuxième temps, nous effectuons quelques injections des nitrates d'Yttrium et de Zirconyl afin d'obtenir des couches poreuses d'YSZ. Nous réalisons ensuite la couche de concentration dégradée d'YSZ-NiO comme nous avons montré précédemment (en partant d'une solution ne contenant que des nitrates d'Y et ZrO. Au cours de la phase de dépôt, nous rajoutons la solution de nitrate de Nickel dans la solution initiale).

c)– Nous injectons enfin une solution pure de nitrate de Nickel dans les conditions permettant d'obtenir une couche poreuse de NiO.

Durant le dépôt d'YSZ dense, une couche blanche homogène est apparue sur le substrat du quartz. En injectant ensuite le mélange des nitrates d'Yttrium, de Zirconyl et de Nickel la couleur de la surface de la couche déposée est devenue grise. Lors de la phase d'injection du nitrate de Ni pure la couleur est passée du gris au noir. Le schéma représentant les trois étapes nécessaires à la réalisation de l'ensemble YS /YSZ–NiO/NiO est reporté sur la figure 32.

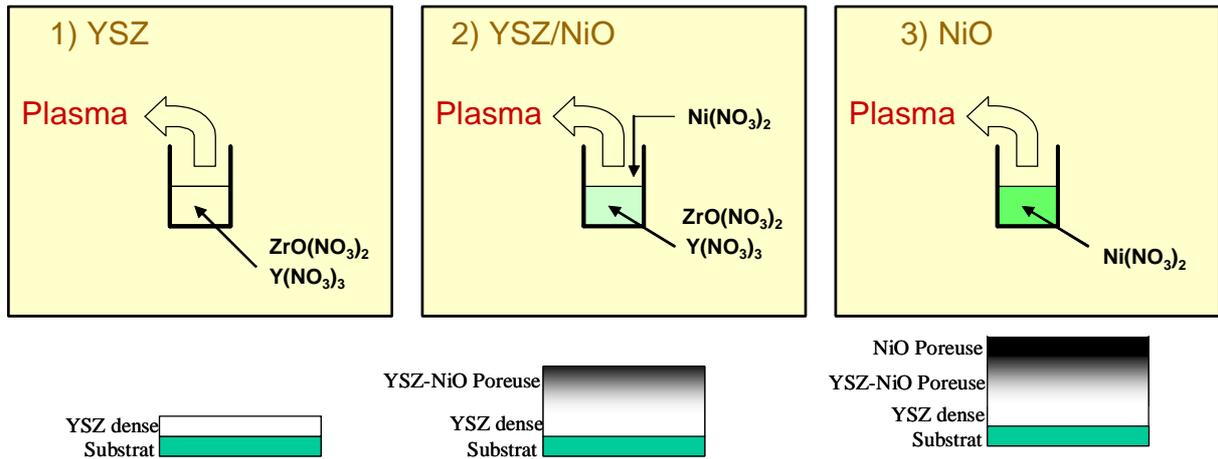


Figure 32 : présentation des étapes suivies pour réaliser un dépôt multi-couches de YSZ/YSZ-NiO/NiO

Afin de finaliser la transformation des nitrates en oxyde, le dépôt a subi à un recuit selon le schéma montré dans la figure 33.

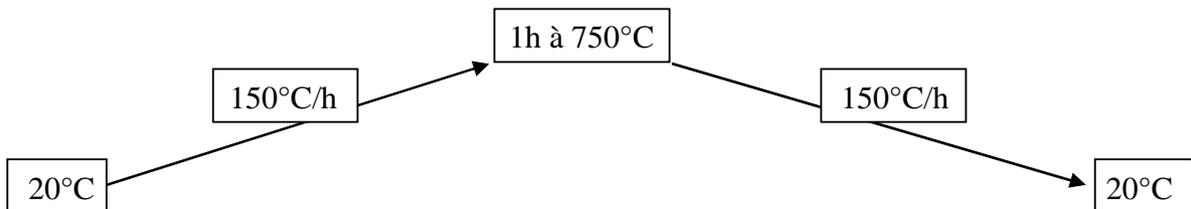


Figure 33 : Traitement thermique de dépôt multi-couches de types YSZ/YSZ-NiO/NiO

V.2.4.2 Analyse MEB-EDX d'un ensemble YSZ/YSZ-NiO/NiO de grande épaisseur :

Les observations de la section des dépôts ont été réalisées par MEB (figure 34).

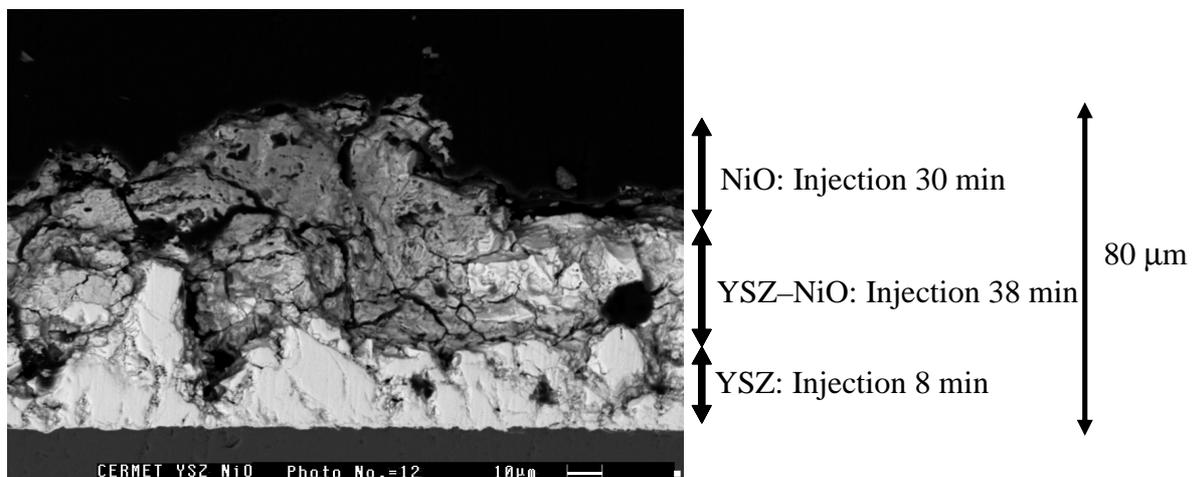


Figure 34 : Photographie MEB de la section de l'ensemble d'YSZ/YSZ-NiO/NiO avec le temps de dépôt

L'ensemble multicouche présente une épaisseur de l'ordre de 80 μm . La couche d'YSZ, en contact avec le substrat, est dense alors que les couches supérieures sont poreuses. La morphologie de l'ensemble multicouche est en adéquation avec l'application SOFC.

La figure 35 présente l'analyse EDX réalisée sur une ligne le long de section de l'ensemble multicouche depuis la surface jusque vers le substrat. Les résultats montrent que seul le Ni est détecté à la surface du dépôt ce qui confirme que NiO couvre complètement l'ensemble. Ensuite, la concentration de Ni diminue progressivement lorsqu'on s'éloigne de la surface du dépôt. Au contraire, les concentrations en Y et Zr augmentent alors au fur et à mesure que l'on se rapproche du substrat. Tout ceci confirme bien la présence des gradients de concentration en Ni, Y et Zr sur toute la section de l'ensemble multicouche. Cette propriété, extrêmement intéressante et difficile à obtenir, peut contribuer à améliorer la compatibilité chimique des différentes couches de la pile SOFC entre elles.

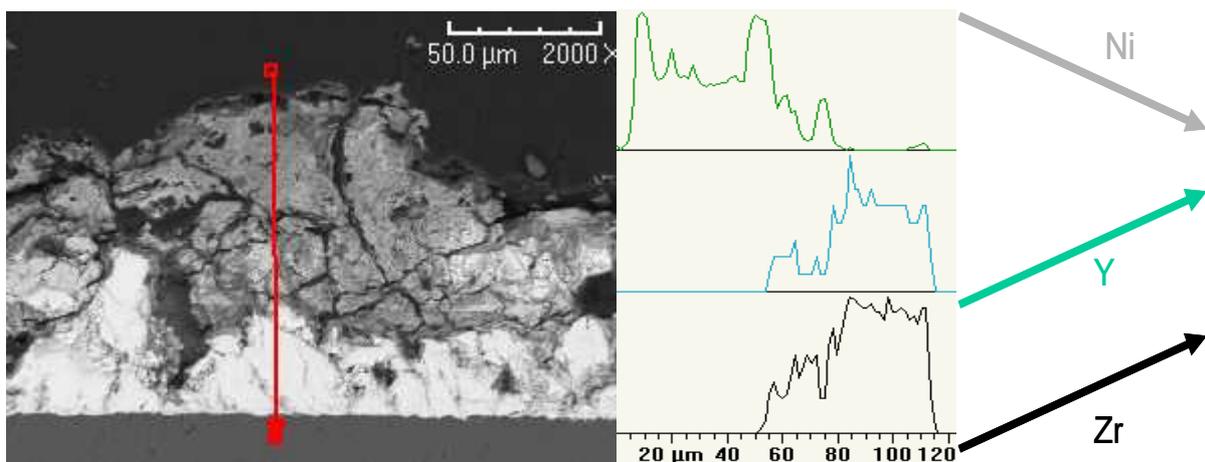


Figure 35 : Analyse EDX réalisée sur la section d'un dépôt de l'ensemble d'YSZ/YSZ-NiO/NiO

V.3 Dépôt de $\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ pour application barrière thermique^[10] :

La partie bibliographique consacrée au BMT ($\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$) rapporte que ce type de composé est particulièrement difficile à déposer sous forme de couche mince sur un substrat. Les Perovskites poreux de type $\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ présentent une diffusivité thermique adaptée à l'exigence d'un bouclier thermique. Pour répondre au mieux à cette application, la stoechiométrie doit être précise et sa porosité doit être supérieure à 10 %. Ce travail en

collaboration avec l'ONERA consistait à déposer le Perovskite $Ba_3MgTa_2O_9$ sur des pastilles d'alumine. L'épaisseur de la couche à déposer devait dépasser 100 μm .

Les précurseurs en solution choisis pour l'élaboration de la couche BMT sont rappelés ci dessous (tableau 4) :

Elément	Composition de la solution	Source
Ba	10 g/l Ba, 2 à 5% HNO_3	Standard solution ICP/DCP Alfa Aesar
Mg	10 g/l Mg, 2 à 5% HNO_3	Standard solution ICP/DCP Alfa Aesar
Ta	10g/l Ta, 40 g/l $H_2C_2O_4$, 0,4 % H_2SO_4	ONERA

Tableau 4 : Précurseurs retenus pour la réalisation des couches de BMT

Le but de l'étude était donc d'oxyder ces précurseurs par les espèces O et OH° dans le réacteur plasma afin d'obtenir un dépôt de BMT présentant la structure cristalline, la composition, la porosité et l'épaisseur requise. Les couches obtenues ont fait l'objet de caractérisation physico-chimiques (MEB-EDS, DRX) au sein de l'ONERA, ce qui nous a permis d'ajuster les paramètres du procédé afin d'obtenir des composés présentant les propriétés spécifiées.

Les dépôts de BMT ont été synthétisés selon les conditions opératoires suivantes (tableau 5) :

Composition du gaz de plasma	Puissance transmise dans le réacteur	Pression dans le réacteur
O ₂ : 50ml/min Ar : 50ml/min	P \approx 180 W	\approx 3 mbar

Tableau 5 : conditions expérimentales retenues pour préparer un dépôt de BMT

Nous avons utilisé des substrats d'alumine. Les dépôts ont tous été portés à 1200°C pendant 2 h afin de finaliser la transformation des précurseurs qui n'auraient pas réagis avec les espèces réactives du plasma. Cette opération à haute température permet d'éliminer le carbone résiduel provenant de l'acide oxalique. Le poids du dépôt diminuait d'environ 25 % durant l'étape de recuit. Ce phénomène peut être attribué au départ de l'eau, des nitrates et également à celui du carbone de l'acide oxalique lors du traitement thermique. La couche paraît granuleuse et homogène. Notons que des tests d'arrachage par scalpel ont montré que la couche adhérait très fortement à l'alumine (figure 36).



36a



36b

Figure 36 : Photographies d'un dépôt de BMT élaboré sous plasma basse pression $P = 180W$

36a : en sortie de réacteur, 36b : après un recuit à $1200^{\circ}C$ pendant 2 h

V.3.1 Observation par MEB de la surface et de la section du BMT :

L'observation de la surface du BMT souligne la présence de nombreuses craquelures comme nous pouvons le voir sur la figure 37. Il est possible que ces craquelures soient formées par la sortie de l'eau présente dans le dépôt lors du recuit.

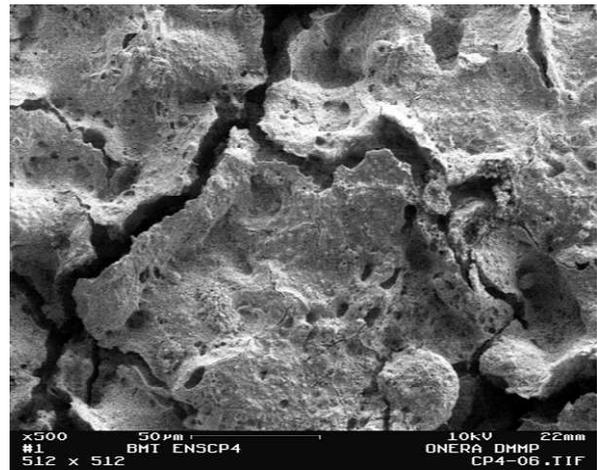
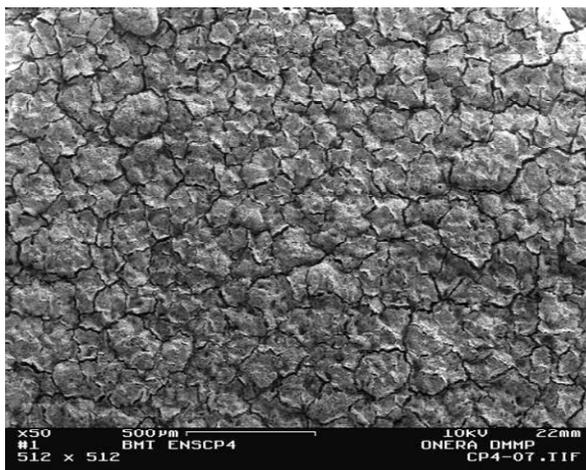


Figure 37 : Photographies MEB de la surface du BMT élaboré sous plasma et recuit à $1200^{\circ}C$ pendant 2h

Les figures 38 et 39 présentent des photographies MEB de la section du dépôt de BMT. L'analyse MEB montre que l'épaisseur de la couche poreuse est de l'ordre d'une centaine de μm . On peut noter aussi une très bonne infiltration du dépôt dans les pores du substrat en alumine. Le BMT apparaît stratifié et segmenté (figure 39). La stratification a probablement pour origine le mode de formation du dépôt (empilement de fines gouttelettes qui arrivent sur le substrat). La segmentation, avec une fissuration perpendiculaire à l'interface substrat/dépôt, peut provenir du rétreint accompagnant le départ de l'eau s'il en restait, et/ou du retrait lié au frittage du dépôt lors du traitement thermique après réalisation du dépôt.

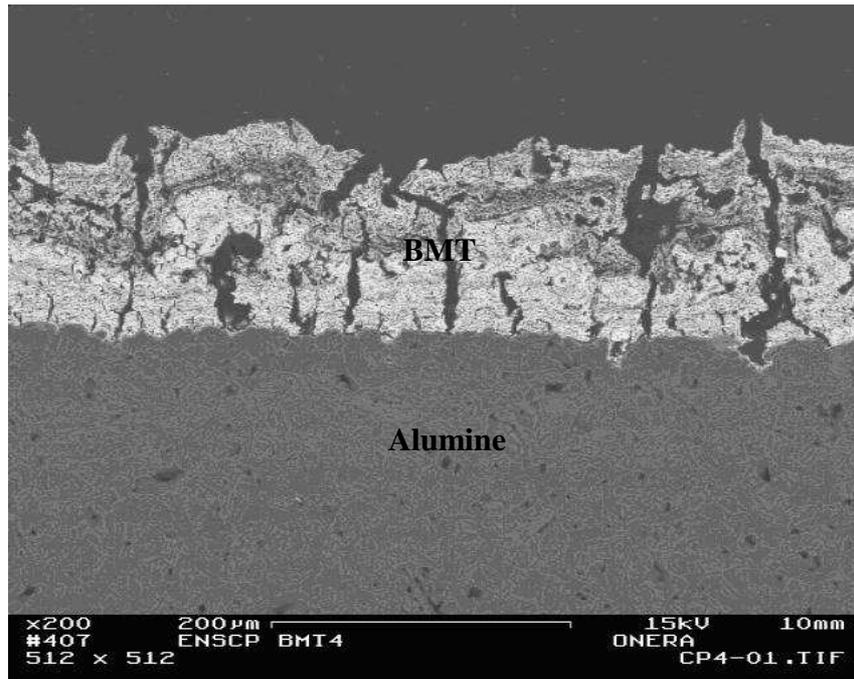


Figure 38 : Photographie MEB de la section du dépôt de BMT élaboré sous plasma basse pression, P = 180W et recuit à 1200°C pendant 2h

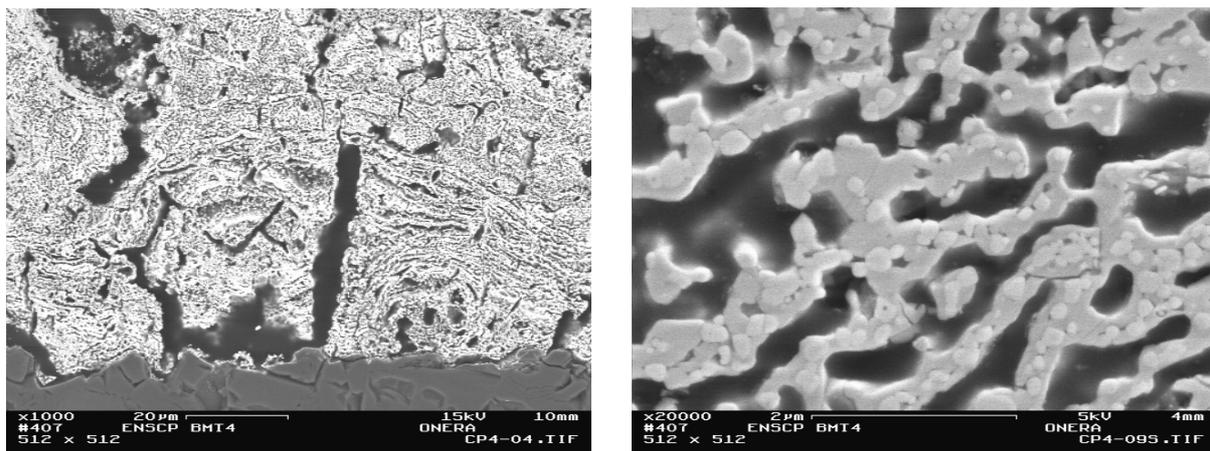


Figure 39 : Photographies MEB à plus fort grossissement de la section du dépôt de BMT élaboré sous plasma basse pression, P = 180W et recuit à 1200°C pendant 2h

V.3.2 Etude de la composition de la couche par EDS (visualisation sous forme de diagramme ternaire) :

Des analyses EDS ont été réalisées sur les trois zones de la section du dépôt (section polie et perpendiculaire au faisceau d'électrons) représentés sur les figures 40 et 41. A noter que les conditions d'analyse étaient loin d'être idéales :

- matériau polyphasé et poreux,
- zone 2 trop poreuse pour être analysée de façon fiable par EDS.

Les résultats présentés sont donc à prendre avec précaution mais ils peuvent indiquer des tendances.

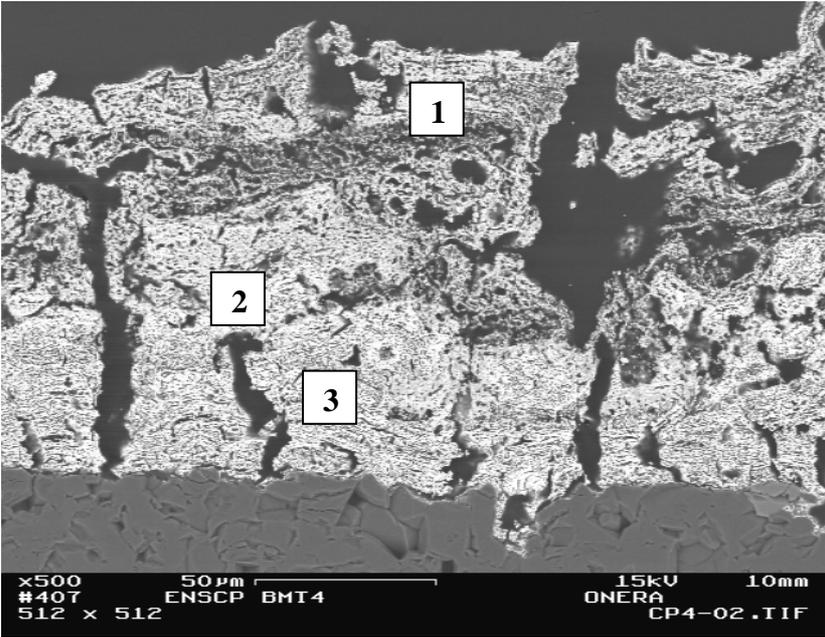
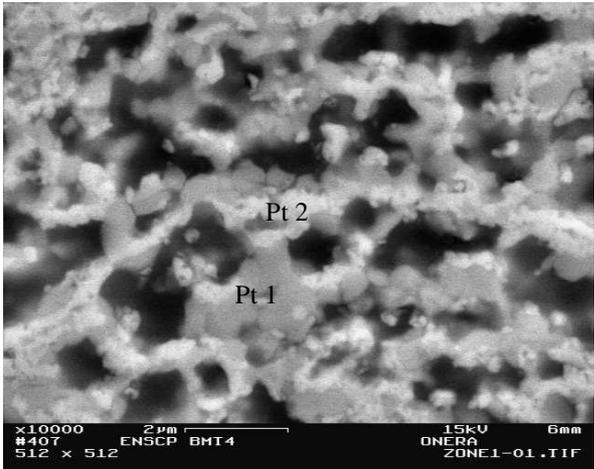
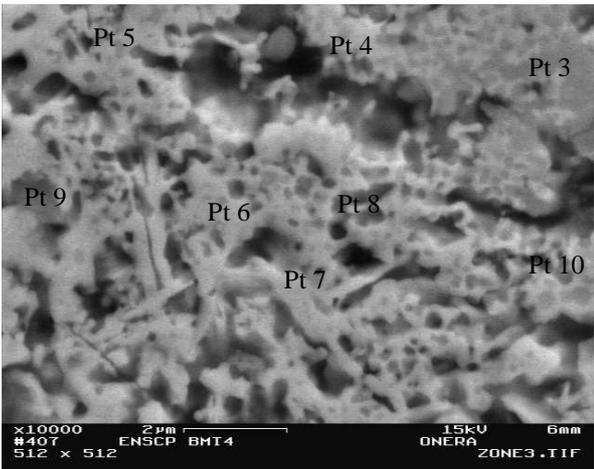


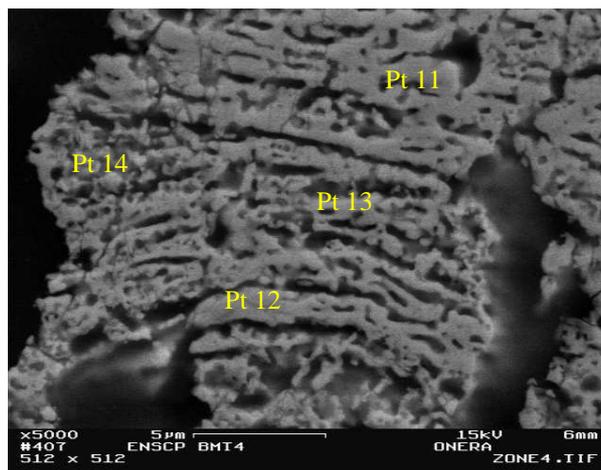
Figure 40 : Zones de la section du dépôt retenues pour les analyses EDS



Zone 1



Zone 2



Zone 3

Figure 41 : Représentation des points d’analyses EDS choisis dans les différentes zones de la section du dépôt de BMT

Le tableau 6 présente les résultats bruts sur les trois différentes zones. Le soufre est présent en quantité significative dans la partie supérieure du dépôt (zones 1), et en faible quantité dans la partie inférieure (zone 2), tandis que dans la zone 3 nous ne trouvons aucune trace de soufre (proche de substrat de l’alumine).

% atomiques	Ba	Mg	Ta	S	O
Zone 1 pt1	17	1,7	1,6	15	65
Zone 1 pt2	17	4,5	9	4,6	65
Zone 2 pt3	17	0,9	2,8	13	66
Zone 2 pt4	17	3	12	1,9	65
Zone 2 pt5	16	3	14	0	66
Zone 2 pt6	18	2,8	15	0	64
Zone 2 pt7	20	0,9	16	0	63
Zone 2 pt8	30	1	17	0	52
Zone 2 pt9	20	0	19,5	0	60
Zone 2 pt10	19	2	6	9	64
Zone 3 pt11	18	4	15	0	62
Zone 3 pt12	17	5	15	0	63
Zone 3 pt13	32	5	17	0	45
Zone 3 pt14	18	4	13	0	64

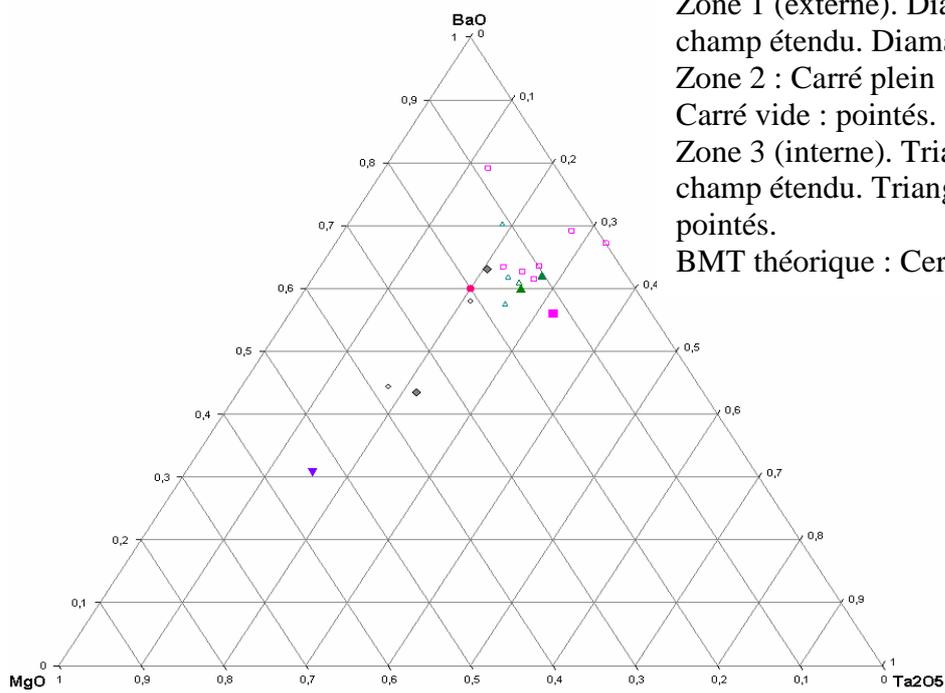
Tableau 6 : Résultats d’analyse EDS sur la coupe du dépôt du BMT (pointés)

En supposant que ce soufre soit uniquement sous la forme de BaSO_4 , nous pouvons calculer la quantité de Ba contenue dans BaSO_4 pour en déduire la quantité de Ba restante. On suppose ensuite que le Ba restant, Mg et Ta sont sous forme d'oxydes BaO , MgO et Ta_2O_5 . Le tableau 7 représente les pourcentages molaires des différents oxydes calculés à partir de cette méthode. Les points représentatifs ont été reportés ensuite sur le diagramme ternaire $\text{BaO-MgO-Ta}_2\text{O}_5$ de la figure 42.

% molaires	BaO	MgO	Ta₂O₅
Zone 1 pt1	44	38	18
Zone 1 pt2	58	21	21
Zone 3 pt3	63,5	14	22
Zone 3 pt4	63	12	25
Zone 3 pt5	61,5	11,5	27
Zone 3 pt6	64	10	26,5
Zone 3 pt7	69	3,1	28
Zone 3 pt8	76	2,5	21,5
Zone 3 pt9	67	0	33
Zone 3 pt10	79	8	12,5
Zone 4 pt11	61	14	25
Zone 4 pt12	58	17	25
Zone 4 pt13	70	11	19
Zone 4 pt14	62	14,5	23,5
<i>BMT théorique</i>	60	20	20

Tableau 7 : Compositions calculées à partir des analyses EDS et en supposant que le soufre était sous forme BaSO_4

Le point 2 de la zone 1 est celui qui a la composition la plus proche de BMT théorique. La plupart des points représentatifs de ces compositions d'oxyde sont clairement regroupées dans la zone proche de la phase BMT.



Zone 1 (externe). Diamant plein : champ étendu. Diamant vide : pointés.
 Zone 2 : Triangle bas plein : champ étendu (très poreux)

Zone 1 (externe). Diamant plein : champ étendu. Diamant vide : pointés.
 Zone 2 : Carré plein : champ étendu. Carré vide : pointés.
 Zone 3 (interne). Triangle haut plein : champ étendu. Triangle haut vide : pointés.
 BMT théorique : Cercle plein

Figure 42 : Représentation des résultats d'analyse EDS sur la section du dépôt dans le diagramme ternaire BaO-MgO-Ta₂O₅

V.3.3 Etude de la pureté et de la structure du BMT par DRX :

La couche de BMT a été analysée par DRX. La figure 43 présente le spectre de diffraction obtenu. L'indexation montre que les pics les plus intenses correspondent à la phase BMT recherchée. Toutes les raies de cette phase sont présentes et avec des intensités relatives qui correspondent à peu de chose près à celles de la fiche JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies). Néanmoins, si cette phase est majoritaire selon les intensités du diagramme de diffraction, elle n'est pas seule. Outre BaSO₄, phase clairement identifiée par diffraction de rayons X, il existe au moins une autre phase minoritaire qui n'a pas pu être identifiée dans le diagramme de diffraction.

En plus de la phase BMT, on trouve quasiment toutes les raies d'une structure qui correspond à BaSO₄ (fiche 24-1035, orthorhombique) avec des paramètres très légèrement différents mais avec des intensités relatives qui correspondent bien à celles de BaSO₄ comme le montre la figure 44. L'intensité de la raie la plus grande de cette phase est 12% celle de la plus intense du BMT. Le fait que les paramètres sont légèrement différents peut provenir

d'une substitution partielle du Ba par Mg par exemple. Il reste quelques raies d'intensité faible qui n'ont pu être indexées au BMT ou à BaSO_4 .

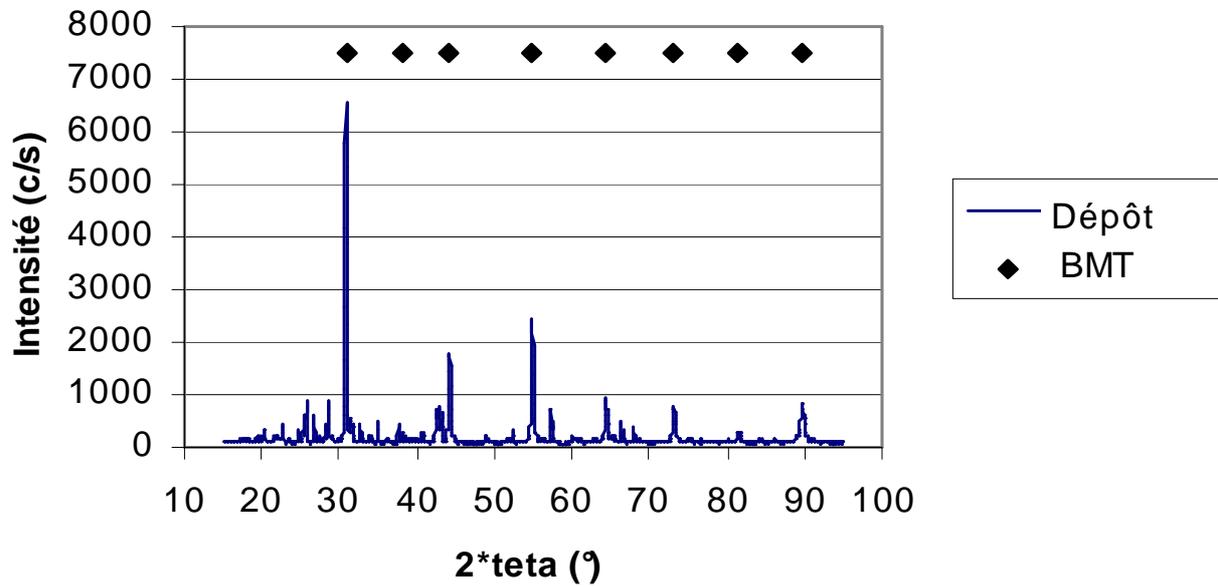


Figure 43 : Spectre de RX obtenu pour un dépôt de BMT

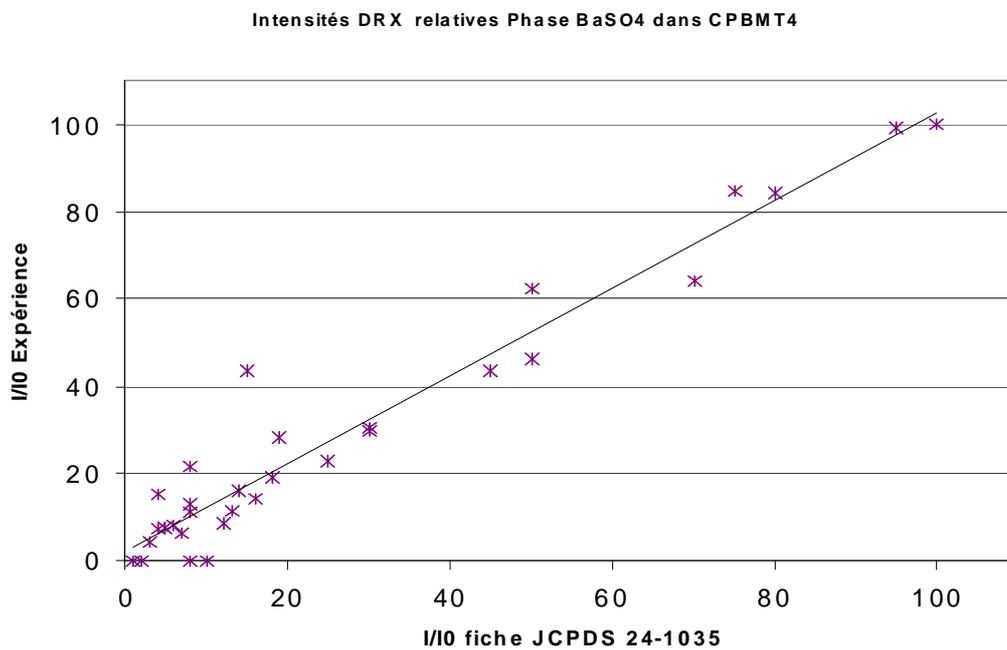


Figure 44 : Comparaison des intensités relatives de diffraction de rayons X de la phase BaSO_4 dans le dépôt et des intensités répertoriées dans la fiche JCPDS 24-1035

V.4 Conclusion chapitre 5 :

Le réacteur plasma basse pression à tuyère supersonique a été employé pour la réalisation de l'anode et l'électrolyte de la pile SOFC d'une part, et pour le dépôt d'une barrière thermique type $\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ d'autre part.

La qualification des propriétés des couches d'oxydes obtenues nous montre que le procédé utilisé au laboratoire répond aux obligations que nous nous sommes fixées. Le procédé plasma permet le dépôt de couches d'YSZ d'une dizaine de μm d'épaisseur (en accord avec la tendance actuelle pour les SOFC). Les analyses MEB et DRX ont démontré que la couche présentait la composition et la pureté attendue. A l'heure actuelle, la densification des couches d'YSZ n'est pas encore maîtrisée. Les dépôts présentent en effet des craquelures qui pourraient provenir de la différence de coefficient d'expansion thermique entre ce dernier et le substrat. Les prochaines études qui consisteront à réaliser des dépôts d'YSZ sur des substrats d'YSZ permettront de vérifier cette hypothèse.

La conception du procédé plasma nous a permis d'obtenir des dépôts multicouches de NiO-YSZ présentant des gradients de concentration en YSZ et en Ni. Le système d'injection nous permet en effet de contrôler de manière très précise la composition du dépôt au cours de sa croissance. Cet aspect est un des points forts du procédé par rapport aux techniques par voies humides, et nous permet d'envisager la réalisation d'une cellule complète de pile SOFC type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - YSZ / YSZ / YSZ-NiO présentant de multiples gradients de concentration.

L'étude des dépôts de BMT dans le réacteur plasma à tuyère supersonique en est à ses débuts, mais commence à démontrer ces possibilités. La DRX a en effet montré que la phase cristalline BMT est majoritaire dans les dépôts. Les dépôts présentent une quantité non négligeable de BaSO_4 formé à partir des nitrates de Ba et de l'acide sulfurique contenu dans la solution d'oxalate de Ta. L'emploi d'une solution d'oxalate de Ta dépourvue de H_2SO_4 nous permet d'envisager la réalisation d'une couche pure de BMT. La structure des couches et leur épaisseur sont quant à elles en adéquation avec les critères recherchés pour un emploi en tant que barrière thermique.

Références bibliographiques du chapitre 5

- [1] C. Monterrubio-Badillo, H. Ageorges, T. Chartier, J. F. Couderc, P. Fauchais, Progress in Plasma Processing of Material 2003, Proceedings of the 7th European Conference on Thermal Plasma Processes, Strasbourg, France, June 18-June 21, (2002), 535-541
- [2] G. Schiller, M. Muller, F. Gitzhoffer, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, 25-29 May 1998, Nice, France, pp. 1363-1367
- [3] S. (Rob) Hui, X. Ma, H. Zhang, J. Dai, J. Roth, T. D. Xiao, D. E. Reisner, Solid Oxide Fuel Cells VIII (SOFC VIII), Proceedings of the international Symposium, Electrochemical Society Proceedings, Ed. S.C. Singhal, 07, (2003), 330-338.
- [4] M. C Brant, L. Dessemond, Solid State Ionics, 138, (2000), 1-17
- [5] R. J. Bell, G. J. Millar, J. Drennan, Solid State Ionics, 131, (2000), 211-220
- [6] A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler, Solid State Ionics 111, (1998), 185-218
- [7] J. A. M. Van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, Solid State Ionics 52, (1992), 303-312
- [8] Ph. Albert, A. Chretien, J. Flahaut, W. Freundlich, J.P. Langeron, P. Lehr, Nouveau Traité De Chimie Minérale TOME IX, (1963), 635-640
- [9] F. Rousseau, S. Awamat, M. Nikravech, D. Morvan, J. Amouroux, Surface & Coatings Technology 202, (2007), 1226–1230
- [10] F. Rousseau, S. Awamat, D. Morvan, J. Amouroux, R. Mevrel, Surface & Coatings Technology 202, (2007), 714–718

Conclusion générale

Conclusion générale:

Le procédé plasma hors équilibre à tuyère convergente utilisé au laboratoire a pour objectif la synthèse d'oxydes à partir des précurseurs nitrés dissous dans l'eau. Ces oxydes doivent résister aux hautes températures et présenter une grande pureté et une porosité adaptée tout en ayant une bonne adhérence sur le substrat. La technique que nous avons développée permet d'obtenir des dépôts multicouches complexes avec gradients de concentration tels que YSZ–YSZ/NiO–NiO (électrolyte et anode dans les PAC type SOFC). Le procédé plasma est également capable de réaliser des couches minces d'oxydes complexes telles que le BMT ($\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_2$ pour l'application barrière thermique) alors que ce matériau n'existe que sous forme massive.

Notre travail a débuté par la mise au point d'un système d'injection par aiguille permettant d'injecter l'aérosol de la solution contenant les précurseurs dans le plasma. Ce nouveau système d'injection présente plusieurs avantages (rendement plus élevé 30%, vitesse de croissance du dépôt plus importante entre 5 et 50 $\mu\text{m}/\text{h}$, possibilité d'injecter aisément plusieurs solutions de façon simultanée, en parallèle ou de manière alternative). Pour mettre en évidence les caractéristiques particulières de ce nouveau système, deux études ont été engagées.

La première porte sur le modèle sous FLUENT qui nous a permis de comprendre l'écoulement des gaz et des particules dans le réacteur. Nous avons plus particulièrement étudié le rôle du diamètre du col de la tuyère sur les champs de vitesses des gaz plasmagènes et sur le comportement des gouttelettes (trajectoire, vitesse, diamètre, taux d'évaporation). Le modèle a été validé par des mesures expérimentales effectuées à l'aide de l'anémométrie et la granulométrie laser Doppler. Une bonne convergence s'est établie entre les calculs issus du modèle et les résultats expérimentaux pour les vitesses en sortie de la tuyère de diamètre du col 5 mm (43 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ théoriquement et 42 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ expérimentalement). Il en est de même pour les diamètres en sortie de la tuyère de diamètre du col 5 mm (32 μm théoriquement et 22 μm expérimentalement). Cette étude a montré le rôle important de la tuyère sur l'accélération des vitesses (en sortie de la tuyère de diamètre du col 3 mm) des gaz 700 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et des particules (60 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ théoriquement et 39 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ expérimentalement).

Dans la deuxième, nous avons effectué une étude sur les processus chimiques du plasma. La spectroscopie d'émission optique a permis d'accéder à la réactivité de la décharge. Dans le cas d'un plasma d'argon-oxygène, nous avons enregistré la présence des espèces Ar^* et O provenant de la dissociation de l'oxygène moléculaire. Lorsqu'on introduit la solution aqueuse des précurseurs, la décomposition de l'eau est mise en évidence par la présence des radicaux OH° et l'hydrogène atomique. Le plasma dispose donc d'espèces oxydantes O et OH° capables de transformer les précurseurs nitrés aux oxydes.

Le suivi des intensités de certaines raies d'émission des espèces montre qu'elles augmentent en aval de la tuyère avec la puissance du plasma et le diamètre du col de la tuyère. La présence de l'eau dans le plasma conduit à une plus grande consommation énergétique pour sa dissociation avec la formation des radicaux OH° et corrélativement une diminution de la concentration Ar^* et O .

La simulation des réactions chimiques du plasma d'argon-oxygène a permis de suivre l'évolution des fractions molaires des espèces Ar , O_2 , $\text{O}_2(^1\Sigma_g)$, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ et O dans le plasma avec la variation de la puissance, de la composition de gaz plasmagène et du diamètre du col de la tuyère. Cette étude a montré une augmentation importante des fractions molaires des espèces actives (Ar^* , $\text{O}_2(^1\Sigma_g)$, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ et O) dans le plasma en sortie de la tuyère lorsque le diamètre du col de la tuyère augmente.

Les analyses MEB des ensembles multicouches destinées à l'application des PAC indiquent la présence d'une couche dense au niveau du substrat et poreuse lorsqu'on s'approche de la surface. Les analyses EDS ont montré l'existence de gradients de concentration le long de la section de l'ensemble multicouche : gradient de concentration de Ni quand on passe de la surface vers le substrat et un gradient inversé pour Zr et Y.

Les dépôts destinés à l'application barrière thermique (TBC) présentent une structure à la fois poreuse et colonnaires. Cette structure répond parfaitement aux contraintes liées à la dilatation du matériau et à la limitation du transfert thermique lorsqu'elle est exposée à un important flux énergétique.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous a permis d'étudier le rôle des différents paramètres plasma sur le taux de conversion des précurseurs nitrés en oxydes. Cette

technique a confirmé le rôle important des radicaux OH° sur l'augmentation du taux de conversion. L'augmentation de la puissance accroît la concentration en espèces réactives dans le plasma (Ar^* , O et OH°). Tout ceci favorise une transformation optimale des nitrates en oxydes. On peut ainsi atteindre un taux de conversion 98 % pour une puissance de $P = 260 \text{ W}$.

La diffraction des rayons X a confirmé la pureté des dépôts préparés par ce procédé et la structure cristalline des dépôts est équivalente à celle des produits recherchés.

En dépit de ces conclusions satisfaisantes, l'amélioration du procédé doit donner lieu à d'autres études. Une investigation sérieuse sur le rôle de l'évaporation de l'eau ou du temps de séjour des gouttelettes sur la formation des radicaux OH° reste nécessaire. Les dépôts obtenus pour les SOFCs (cathode, électrolyte et anode) doivent être caractérisés électriquement à haute température par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

En conclusion, ce réacteur plasma présente une grande souplesse d'utilisation avec ses nombreux paramètres opératoires parfaitement contrôlés. Il permet d'obtenir des dépôts d'épaisseur, de porosité et de structure contrôlées, ainsi qu'à une composition parfaitement définie et de grande pureté.

RESUME

L'objectif de cette étude consiste à élaborer des couches d'oxydes qui seront utilisées dans des dispositifs fonctionnant à haute température. Les oxydes synthétisés répondent bien aux propriétés recherchées dans les piles à combustible à électrolyte solide et les barrières thermiques. Cet objectif a été atteint grâce à l'utilisation d'un plasma hors-équilibre généré dans un réacteur à tuyère convergente supersonique. Un aérosol contenant les précurseurs nitrés est introduit, à l'aide du système d'injection adapté, dans le réacteur plasma en vue d'obtenir les dépôts d'oxydes recherchés. La mise au point d'un nouveau système d'injection a rendu possible la réalisation des dépôts réputés difficiles à élaborer. L'étude hydrodynamique de l'écoulement des gaz et des particules dans le réacteur a été réalisée de deux façons. D'une part, le modèle développé sous FLUENT a indiqué que la vitesse des gaz plasmagènes en sortie de la tuyère peut atteindre 700 m.s^{-1} . D'autre part, l'anémométrie laser-Doppler a montré le rôle important de la tuyère convergente qui accélère l'écoulement des particules. La spectroscopie d'émission optique a révélé l'importance de cette tuyère sur la concentration des espèces réactives dans le plasma et sa contribution sur la dissociation de l'eau par la présence des radicaux OH° et des H atomiques. Un code développé dans notre laboratoire a permis d'étudier l'évolution des fractions molaires des espèces réactives le long du réacteur en fonction de la puissance et du diamètre du col de la tuyère. La microscopie électronique à balayage a mis en évidence la morphologie des dépôts synthétisés. La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier a été employée pour quantifier l'influence des différents paramètres sur le taux de conversion des précurseurs en oxydes. La diffraction des rayons X a confirmé la pureté des dépôts et la structure cristalline correspondante.

Mots clés : SOFC, procédé plasma, tuyère convergente, YSZ, NiO, TBC, BMT, multicouches, LDA, OES, IRTF, DRX.

ABSTRACT

The objective of this study is the development of processes for the creation of oxide films to be used in devices which are designed to function at high temperature. Such synthetic oxides are well-suited toward applications in solid oxide fuel cells and thermal barriers. Non-equilibrium plasma generated in a reactor with a supersonic convergent nozzle was used for the deposition of the oxide films. A nitrated chemical precursor was introduced to the plasma reactor in aerosol form via an adapted injector system. This new aerosol injection system coupled with the plasma enabled the development of oxide layer types which are reputed to be technically difficult to obtain. Study of the fluid dynamics of the gas-particle system was done in two ways. First, a numerical simulation developed using the software FLUENT indicated that the velocity of the plasma exiting a convergent nozzle in the system may be as much as 700 m/s . Second, laser-Doppler anemometry experiments showed the importance of the role of the convergent nozzle for gas/particle acceleration. Emission spectroscopic measurements showed the important effect of the convergent nozzle on the concentration of reactive species in the plasma and its contribution to the dissociation of water observed by the presence of OH radical and H bands. Software was developed permitting the study of the evolution of the molar fraction of reactive species along the reactor as a function of the plasma power and the diameter of the convergent nozzle. Scanning electron microscopy was used to study the morphology of the synthetic oxide deposits. Fourier transform infrared spectroscopy was used to quantify the influence of different parameters on the conversion yield. X-ray diffraction spectroscopy was used to measure the purity of the deposits and their corresponding crystal structures.

Keywords: SOFC, plasma process, convergent nozzle, YSZ, NiO, TBC, BMT, multilayer, LDA, OES, FTIR, DRX.