



HAL
open science

Optimisation du couple revêtement anti-adhérent / matériau de creuset pour la cristallisation du silicium photovoltaïque - Application au moulage direct des wafers de Si

Charles Huguet

► **To cite this version:**

Charles Huguet. Optimisation du couple revêtement anti-adhérent / matériau de creuset pour la cristallisation du silicium photovoltaïque - Application au moulage direct des wafers de Si. Physique [physics]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI072 . tel-00845703

HAL Id: tel-00845703

<https://theses.hal.science/tel-00845703>

Submitted on 17 Jul 2013

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Charles HUGUET

Thèse dirigée par **Denis CAMEL** et
codirigée par **Nicolas EUSTATHOPOULOS**

préparée au sein des Laboratoires **DTS/LMPS du CEA-INES** et
SIMaP de l'INPG

dans l'**École Doctorale : Ingénierie - Matériaux Mécanique
Environnement Énergétique Procédés Production (I-MEP²)**

Optimisation du couple revêtement anti- adhérent / matériau de creuset pour la cristallisation du Si-PV : Application au moulage direct des *wafers* de Si

Thèse soutenue publiquement le « **14 novembre 2012** »,
devant le jury composé de :

M. Thierry DUFFAR

Professeur, SIMaP-EPM, Phelma-INP, Grenoble (Président)

M. Olivier DEZELLUS

Maître de Conférences, LMI, Université Claude Bernard, Lyon (Rapporteur)

M. Constantin VAHLAS

Directeur de Recherches, CIRIMAT-ENSIACET, Toulouse (Rapporteur)

M. Philippe CHEMIN

Directeur division Hautes-Températures Europe, Mersen, Gennevilliers, (Membre)

M. Daniel MATHIOT

Professeur, InESS, Université de Strasbourg (Membre, absent excusé)

M. Denis CAMEL

Directeur de Recherches, CEA-Grenoble, le Bourget-du-Lac, (Directeur de Thèse)

M. Nicolas EUSTATHOPOULOS

Directeur de Recherches, collaborateur bénévole au SIMaP, Phelma-INP,
Grenoble (Codirecteur de Thèse)





Remerciements

Mes premières pensées vont naturellement à Denis Camel et Béatrice Drevet qui ont accepté d'encadrer ce travail et d'échanger avec moi au quotidien, ainsi je les remercie du fond du cœur pour leur écoute, leur puissance scientifique et leur disponibilité.

De la même manière je tenais à remercier Nicolas Eustathopoulos qui bien que collaborateur bénévole, a accepté de coordonner ce travail. Il a participé à lui donner toute sa profondeur scientifique et sa touche académique, aussi merci pour sa disponibilité qui, j'en suis conscient, n'était pas aussi « normale » qu'il le laissait entendre.

Je remercie Emmanuel Flahaut qui a initié ce travail et qui, en tant que chef de laboratoire, m'a accueilli dans son équipe. Merci aussi à Anis Jouini, chef actuel du laboratoire LMPS au sein duquel s'est réalisé ce travail, qui m'a apporté son soutien indéfectible, sa bonne humeur et qui a donné une dynamique saine à ce travail.

Je souhaitais remercier cordialement Constantin Vahlas et Olivier Dezellus qui ont accepté la pénible tâche de juger ce manuscrit et d'en faire le rapport.

Merci à Jean-Paul Garandet, Etienne Pihan, Sebastien Dubois, Jordi Veirman, Arnaud Morlier et Jean-Daniel Penot pour leur disponibilité et l'apport considérable né de nos discussions. Merci aussi à Fabrice Coustier pour son aide et nos discussions sur les parties opérationnelles.

Merci à Damien Ponthenier, pour son aide répétée sur toute la partie expérimentale (revêtement, fours de cristallisation, fours de recuits, bricolage, *etc.*), et pour sa disponibilité pour couler des canons avec David. Merci aussi à Denis Chavrier, Julien Roussely et Nicolas Velet pour leurs coups de main techniques. Merci à Hélène Ligner, à la fille de la page 3 et à Emmanuelle Fayard pour leur aide sur les analyses chimiques et leur bonne humeur, ainsi qu'à Séverine Bailly et Virginie Brizé pour leur aide sur l'élaboration des revêtements monocouches et multicouches. Merci à Frédéric Mercier pour notre collaboration (même courte), à Benoît Marie pour son aide sur les techniques de caractérisation et à Rayisa Voytovitch pour son aide expérimentale et scientifique sur le four de goutte posée du SiMaP au tout début de ce travail.

Je tenais aussi à remercier Camille Dechamp que j'ai eu la chance d'encadrer en stage lors des six derniers mois de cette thèse et grâce à qui une bonne partie des résultats exposés dans ce travail ont pu être obtenus.

Merci aussi à Gaëlle Gutierrez de l'InESS (Strasbourg) pour nos échanges et pour son aide sur les analyses RBS, NRA et toutes les techniques d'analyses nucléaires (partenariat dans le cadre du projet MOSAIQUE), ainsi qu'à Laurent Leclerc du LMOPS (Université de Savoie) pour son aide sur les analyses en ATG-MS, et à Frédéric Fillot et Pierre Mur de la PFNC (CEA de Grenoble) pour leur aide sur les analyses en DRX.

Un grand merci à ma belle, Caroline Ramon, ma cousine, Anne Huguet, et aux copains, en particulier François-Xavier Robert, Antoine Dugué et Julien Cazals pour leurs lectures assidues et les corrections judicieuses qu'ils m'ont aidés à apporter à ce rapport, tant au niveau des détails que de la clarté.

Enfin une pensée envers tous ceux que l'impossibilité d'être exhaustif m'empêche de citer ici et qui m'ont aidé ou soutenu, et qui je l'espère se reconnaîtront.



Remerciements



Table des Matières

Remerciements.....	i
Table des matières.....	iii
Introduction - Contexte scientifique et technique.....	1
Chapitre I : Mise au point d'une installation de goutte posée pour l'étude du silicium liquide	13
I.II. Méthode de la goutte posée - Principe.....	15
I.II.1) Angle de contact de Young (solide idéal).....	15
I.II.2) Effet de la rugosité.....	18
I.II.3) Effet d'une inhomogénéité chimique de la surface.....	18
I.II.4) Effet d'une porosité.....	19
I.II.5) Effet d'une réaction chimique avec le substrat.....	20
I.III. Définition des besoins.....	20
I.III.1) Oxydation de Si.....	20
I.III.2) Carburation de Si.....	23
I.IV. Installation.....	25
I.IV.1) Description du four.....	25
a) Tube de travail en alumine.....	25
b) Mesure de température.....	27
I.IV.2) Réseau de gaz et système de vide.....	27
a) Système de vide.....	28
b) Circulation de gaz dans le tube de travail.....	30
c) Circuit de gaz dans la chambre des éléments de chauffe.....	30
I.IV.3) Calibration de la thermique.....	30
I.IV.4) Système optique et mesure d'angle.....	31
I.V. Qualification du four par l'étude de deux couples liquide / solide connus.....	32
I.V.1) Expérience de goutte posée Ni / Al ₂ O ₃	32
I.V.2) Expérience de goutte posée Si / SiO ₂	36
I.VI. Conclusions.....	40
Références du Chapitre I.....	41
Chapitre II: Etude des interactions entre le silicium liquide et la silice revêtue de nitrure de silicium	43
II.I Introduction.....	45
II.II. Rappels bibliographiques.....	45
II.III. Elaboration des revêtements et caractérisations microstructurales et chimiques	49
II.III.1) Description de la poudre de nitrure de silicium.....	49
II.III.2) Protocole de dépôt.....	51
II.III.3) Oxydation du revêtement.....	53
II.III.4) Protocole expérimental pour l'étude du revêtement anti-adhérent.....	54
II.IV. Etude paramétrique du comportement du revêtement Si ₃ N ₄	55
II.IV.1) Expérience de référence : Si ₃ N ₄ ^{900°C} / SiO ₂ – 20'.....	56

II.IV.2)	Effet du temps : $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}} / \text{SiO}_2$ – (long) 60'	62
II.IV.3)	Effet de la température d'oxydation du revêtement : $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}} / \text{SiO}_2$	64
II.IV.4)	Effet du débit d'argon.....	68
II.IV.5)	Effet du type de poudre (utilisation de la poudre Starck M11)	70
II.IV.6)	Synthèse des principaux résultats	71
II.V.	Analyse des résultats	72
II.V.1)	Stabilité du revêtement sous l'effet de l'argon	72
a)	Evaporation de la silice	72
b)	Réduction de la silice par Si_3N_4	74
c)	Réduction par le silicium liquide.....	75
II.V.2)	Calcul du processus limitant et conditions aux limites.....	75
a)	Détermination du processus contrôlant l'infiltration.....	75
b)	Définition de la géométrie du problème.....	76
c)	Calcul du processus limitant.....	77
d)	Calcul des conditions aux limites.....	79
II.V.3)	Infiltration sous la goutte : vitesse d'infiltration	80
a)	Etablissement du régime permanent : régime transitoire de « remplissage »	80
b)	Infiltration dans le régime établi : diffusion de O dans les pores.....	81
II.V.4)	Infiltration en mouillage secondaire	84
a)	Infiltration sous le film de mouillage secondaire	84
b)	Infiltration superficielle.....	87
II.VI.	Conclusions	88
	Références du Chapitre II.....	91

Chapitre III : Utilisation de substrats réutilisables à base de graphite.....	93	
III.I	Introduction	95
III.II	Imperméabilisation du graphite par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	96
III.III.	Etude du comportement du revêtement en Si_3N_4 : résultats expérimentaux.....	98
III.III.1)	Expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}} / \text{SiC}^{1300^\circ\text{C}} / \text{C} - 20'$	99
III.III.2)	Effet de la température d'oxydation du revêtement - Expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}} / \text{SiC}^{1300^\circ\text{C}} / \text{C} - 20'$	102
III.III.3)	Effet de la température de préoxydation du SiC.....	104
a)	Expériences $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}} / \text{SiC}^{900^\circ\text{C}} / \text{C} - 20'$ et $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}} / \text{SiC}^\emptyset / \text{C} - 20'$	104
b)	Expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}} / \text{SiC}^\emptyset / \text{C} - 20'$	105
III.III.4)	Effet du temps de contact - Expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}} / \text{SiC}^{900^\circ\text{C}} / \text{C} - 60'$	106
III.III.5)	Conclusions partielles.....	110
III.IV.	Analyse des résultats	110
III.IV.1)	Réduction de la silice par SiC en l'absence de Si liquide.....	110
III.IV.2)	Effet de SiC sur infiltration de Si liquide	113
a)	Infiltration sous la goutte.....	116
b)	Infiltration sous le film de mouillage secondaire	116
III.V.	Conclusions	117
	Références du Chapitre III	118

Chapitre IV : Moulage des wafers de silicium par écrasement.....	119
V.I. Introduction.....	121
V.II. Dispositif expérimental.....	121
V.II.1) Description du four.....	121
V.II.2) Configuration de moulage horizontale.....	124
a) Description du dispositif à écrasement.....	124
b) Calcul du poids à appliquer en surface du moule.....	125
V.II.3) Configuration de moulage verticale.....	126
V.II.4) Détermination des paramètres expérimentaux de moulage.....	127
a) Détermination du cycle température – Atmosphère en configuration « isotherme ».....	127
b) Mesure du gradient thermique en configuration de moulage vertical.....	129
V.II.5) Préparation d’une expérience de moulage.....	131
V.III. Expériences de moulage en configuration horizontale.....	131
V.III.1) Expérience de référence en moule silice.....	131
a) Analyse des phénomènes de déformation du moule et de fissuration de la plaque..	132
b) Analyse de la pollution de surface et des précipités.....	135
c) Contamination du silicium à cœur par les matériaux de moule et de revêtement....	138
d) Dopage et durée de vie.....	140
V.III.2) Utilisation de moules en graphite - infiltration réactive gazeuse.....	140
a) Analyse de la pollution de surface et des précipités.....	141
V.III.3) Utilisation de moules en graphite - dépôt CVD.....	144
a) Analyse de la pollution de surface et des précipités.....	145
b) Analyse des points de collage localisés.....	147
V.III.4) Conclusions partielles.....	150
V.IV. Expériences de moulage en configuration verticale.....	151
V.IV.1) Vitesse de solidification rapide - étude de la microstructure.....	152
a) Analyse de la pollution de surface et des précipités.....	153
b) Analyses cristallographiques et microstructurales.....	156
V.IV.2) Vitesse de solidification lente – phénomène de ségrégation.....	161
V.IV.3) Conclusions partielles.....	164
V.V. Conclusions.....	165
Références du Chapitre V.....	168

Conclusion - Conclusions générales et perspectives..... 171

Liste des contributions de l’auteur..... -1-

Annexes..... -3-

A1 : Calcul de l’épaisseur de couche limite.....	-5-
A2 : Analyses chimiques et structurales sur Si ₃ N ₄	-9-
A3 : Calcul de l’épaisseur d’oxyde à la surface des pores de Si ₃ N ₄	-13-
A4 : Siliciuration du graphite par des méthodes « bas coût ».....	-16-
A5 : Plan des moules en trois parties.....	-19-
A6 : Forme de l’oxygène dans les plaques moulées.....	-20-
A7 : Transport de l’oxygène dans le silicium liquide le long d’une plaque moulée sous l’effet d’un gradient thermique.....	-22-
Références utilisées dans les Annexes.....	-35-



Chapitre IV





Introduction



Introduction

—
Contexte Scientifique et Technique



Introduction



Bénéficiant de contextes macro-économiques et énergétiques porteurs la filière photovoltaïque s'est fortement développée dans les années 90 et 2000 avant de subir une forte contraction ces cinq dernières années, y compris dans les zones géographiques les plus dynamiques (Asie, et Chine en particulier, Allemagne, ...). Le récent développement du secteur avait été porté par des politiques incitatives (des pays Européens en particulier) et l'arrêt brutal de ces mécanismes a occasionné l'éclatement d'une mini-bulle spéculative ainsi qu'une limitation de la puissance globale installée. Ceci, combiné à un ralentissement généralisé de l'économie, a entraîné une inversion des courbes offre / demande et une surcapacité de production de silicium de qualité photovoltaïque. En témoigne la forte diminution des prix du silicium multi-cristallin de qualité photovoltaïque passant de 65 US\$/kg en 2010 à moins de 20 US\$/kg mi-2012 [ITRPV 12]. Notons tout de même que cette baisse n'est pas uniquement due à une situation économique défavorable, mais aussi en partie à la réduction des coûts de production du silicium photovoltaïque, consécutive d'améliorations technologiques importantes.

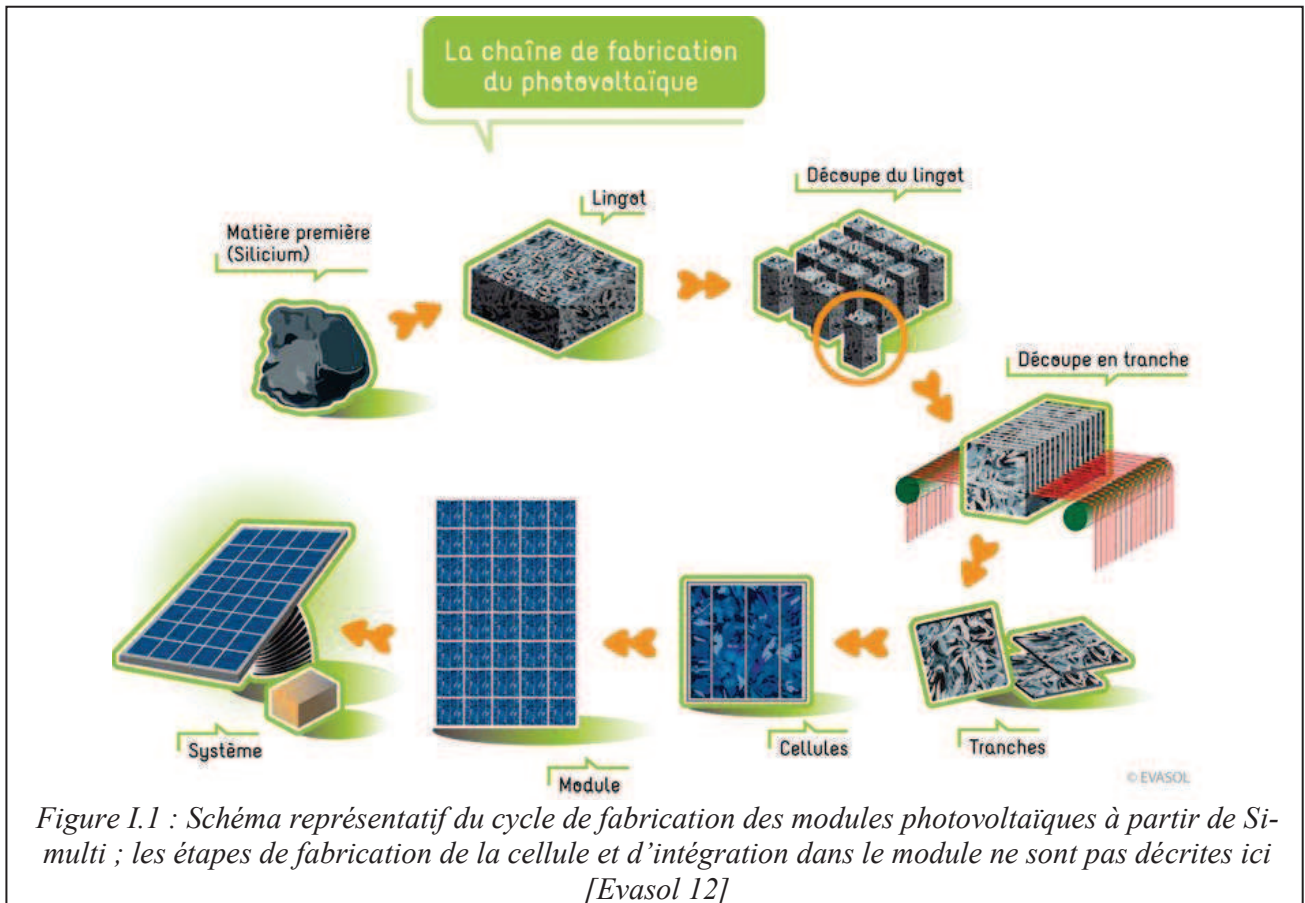
Dans ce contexte, la nécessité de développer des technologies alternatives permettant de produire du silicium à bas coût n'est plus aussi primordiale. Néanmoins, il semble évident que ces problématiques de coûts cycliques, liées à la hausse de la demande énergétique mondiale et à l'appauvrissement de la ressource, entraîneront à terme un regain d'intérêt pour l'intégration du solaire PV dans le mix énergétique global et pour l'émergence de technologies alternatives à bas coûts.

La production d'énergie photovoltaïque est basée majoritairement (> 80 %) sur l'utilisation de plaquettes (*wafers*) de silicium cristallin dont le prix reste la part prépondérante dans le coût final du module (proche de 50 %). Deux technologies principales sont à différencier : les cellules en silicium monocristallin (Si-mono), et les cellules en silicium multicristallin (Si-multi). La réalisation de cellules photovoltaïques sur des *wafers* de Si-mono permet d'atteindre des rendements de conversion photovoltaïque proches de 19 % pour du silicium de type p et jusqu'à 20,5 % pour du silicium de type n, contre 17,5 % pour les cellules réalisées sur des *wafers* de Si-multi [ITRPV 12]. Cependant, la production de silicium monocristallin nécessite l'utilisation de techniques coûteuses et dont les débits de production sont faibles comme le tirage Czochralski ou la méthode « Float-Zone ». A titre indicatif, le prix d'une plaquette de silicium de $156 \times 156 \text{ mm}^2$, qui est la taille standard utilisée dans l'industrie du PV, est de 1,45 US\$ pour un *wafers* de Si-mono contre 1,05 US\$ pour un *wafers* de Si-multi, en moyenne [PVinsight.com] (au 01/08/12).

Le Si-multi est principalement obtenu par une méthode de solidification dirigée en creuset au cours de laquelle des morceaux de silicium purifié (par voie chimique ou métallurgique) sont fondus. Ensuite, le bain de silicium est cristallisé avec une vitesse et une direction de solidification contrôlées. A l'issue de cette étape de fusion - solidification, le creuset de silice frittée utile à la formation du lingot de Si-multi est détruit. Ce creuset est revêtu d'une couche anti-adhérente constituée de poudre de nitrure de silicium (Si_3N_4) oxydée, dont le rôle est d'éviter tout contact entre le silicium liquide et le matériau de creuset, et il représente environ 5 % du prix du lingot. Les zones de bord du lingot, impropres à une utilisation dans les applications PV car polluées par les matériaux de creuset et de revêtement anti-adhérent par diffusion en phase solide des impuretés, sont éliminées dans une étape dite « d'éboutage ». A la suite de cette étape, le lingot de silicium est découpé sous forme de briques, puis de *wafers* de 160 à 300 μm d'épaisseur, à l'aide de techniques de découpes filaires. L'opération de découpe présente plusieurs inconvénients :

- La perte de matière (de 40 à 50 %) liée à l'épaisseur du fil de sciage de taille équivalente à l'épaisseur des plaquettes visée
- Les difficultés de recyclage des boues de sciage constituées d'huile, d'abrasifs et de Si
- Le coût en équipements et main d'œuvre lié à l'opération elle-même
- La casse d'environ 5 à 15 % des *wafers*, en fonction de l'épaisseur visée, lors de cette étape qui est critique du point de vue des contraintes mécaniques.

En ajoutant à cela la perte de matière lors de l'étape d'éboutage, la perte globale de matière première, non recyclable en l'état, est proche de 60 %. Les différentes étapes de fabrication d'un module photovoltaïque sont rappelées dans la Figure I.1, en insistant sur les étapes de fabrication et de mise en forme de la plaquette de silicium. La diminution tendancielle de l'épaisseur des *wafers* (objectif 120 µm pour 2020 [ITRPV 12]) rendra cette perte de matière d'autant plus critique. Dans un objectif d'abaissement des coûts de fabrication des cellules photovoltaïques, de nouveaux procédés d'élaboration directe des plaques de silicium ont été développés en supprimant l'étape de sciage.



Ainsi, la fabrication directe de plaques par voie liquide *via* des procédés par défilement a fait l'objet d'importants travaux de R&D, et de nombreuses technologies ont été explorées à des niveaux très variables. Nous signalerons que la plupart n'ont pas atteint le stade de production pour des raisons liées à une productivité modeste, un faible rendement de conversion photovoltaïque du matériau, voire un vice de principe. Parmi les procédés explorés, on distingue deux types : ceux dans lesquels un film de silicium liquide est tiré à partir d'un bain fondu puis solidifié, le ruban pouvant être soit autosupporté, comme c'est le cas dans les procédés « Edge-defined Film-fed Growth » (EFG) [Mackintosh 06], « Edge Stabilized Ribbon » (ESR) [Sachs 87] ou « Dendritic web silicon » (DWS) [Seidensticker 80], soit tiré sur un support étranger tel que dans les procédés de tirage vertical « Ruban sur Substrat Temporaire » (RST) [Belouet 87] et « Ramp Assisted Foil casting Technique » (RAFT) [Beck 87], soit tiré sur un support horizontal tel que les procédés « Ribbon Growth on Substrate » (RGS) [Lange 90] et « Crystallization on Dipped Substrate » (CDS) [Takakura 08]. Ces différentes méthodes de mise en forme sont illustrées dans la Figure I.2. On peut enfin citer les procédés où le silicium est apporté par un dépôt préalable sur un support étranger puis refondu par fusion de zone pour lui conférer la structure

crystalline requise pour l'application photovoltaïque. Ce dépôt peut en particulier être réalisé par voie gazeuse comme dans le cas du procédé « Crystalline Silicon Thin Film » [Reber 04].

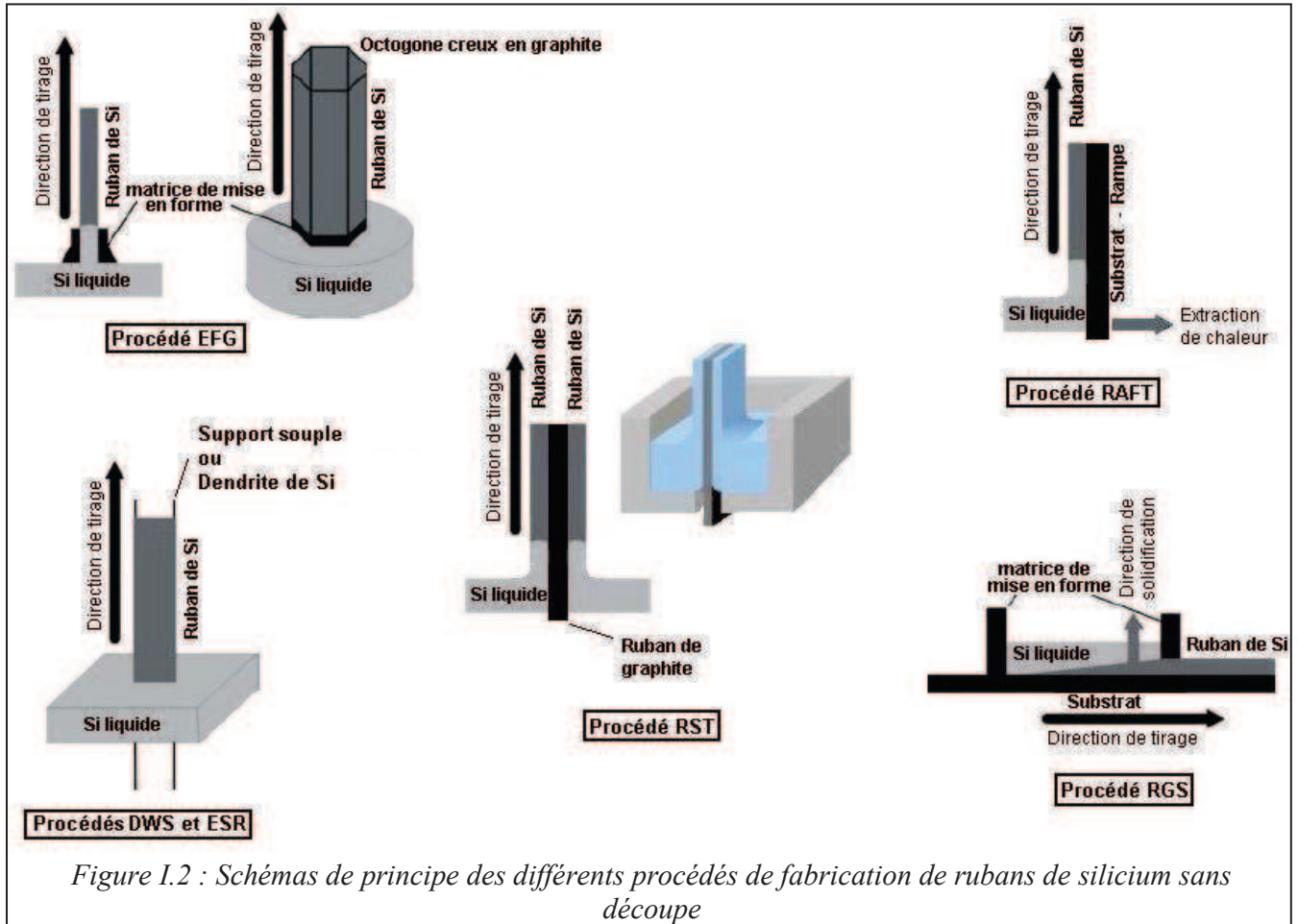


Figure 1.2 : Schémas de principe des différents procédés de fabrication de rubans de silicium sans découpe

Les techniques de rubans autosupportés EFG, ESR et DWS permettent d'obtenir des rubans d'épaisseurs de 200 à 300 μm , mais présentent de faibles vitesses de tirage (1 à 2 cm/min) ainsi que des concentrations en carbone très importantes du fait du contact intime prolongé entre les matériaux de creusets en graphite et le bain de silicium liquide. Ces procédés sont limités par des vitesses de tirages seuil au-delà desquelles la cristallisation du ruban se fait selon un mode dendritique, qui va engendrer de fortes densités de dislocations du fait du piégeage de gouttes de Si [Hayes 01] et donner au ruban une forme ondulée en zigzag.

Les procédés de tirage sur un support étranger « froid » présentent un intérêt tout particulier puisqu'ils permettent d'atteindre des vitesses de tirage de plusieurs mètres par minute. Cette famille de techniques regroupe le procédé de tirage vertical RAFT, ainsi que les procédés de tirage horizontal RGS et CDS. Toutefois, dans ces procédés, la chaleur est extraite par conduction dans le substrat froid (front solide/liquide parallèle au plan du ruban) ce qui génère une structure à petits grains de l'ordre 100 μm [Lu 08], orientée suivant l'épaisseur du ruban, non optimale pour l'application photovoltaïque. Une caractéristique intéressante de ces procédés est que le film de silicium est censé se détacher spontanément du substrat du fait des contraintes générées à l'interface entre le carbure de silicium (SiC) formé sur le support en graphite au contact du silicium liquide, pendant le refroidissement. Ce détachement a lieu à condition que l'épaisseur de la couche de SiC formée soit limitée à environ 100 nm [Beck 90], épaisseur compatible avec les temps de contact courts entre le support et le silicium liquide

mis en jeu dans de tels procédés. Néanmoins, de telles vitesses induisent de fortes densités de dislocations, qui viennent s'ajouter aux fortes concentrations en carbone et oxygène dans le silicium rapportées pour ces techniques [Hahn 04].

Une vitesse intermédiaire entre celle des techniques de croissance cristalline de type EFG et celle des techniques de solidification rapide de type RGS, est utilisée dans les procédés de tirage sur un substrat « chaud », comme le procédé RST. Dans ce procédé, une feuille de graphite souple traverse verticalement le bain liquide et ressort revêtue de silicium sur ses deux faces. La limite haute de la vitesse de solidification est la valeur seuil au-delà de laquelle on passe en mode de croissance dendritique, tandis que la limite basse est imposée par l'épaisseur visée pour le ruban de silicium. Par exemple, une vitesse de 10 cm/min permet de réaliser des rubans de 80 μm d'épaisseur [Belouet 87]. Il est à noter que les temps de contact entre le substrat de graphite et le silicium liquide sont beaucoup plus longs que dans les procédés RAFT et RGS. De fait, la couche de réaction interfaciale en SiC est épaisse (proche de la dizaine de microns) et ne permet pas un détachement spontané du silicium au refroidissement. Pour remédier à ce problème, le graphite est brûlé et constitue donc un consommable dans ce procédé.

Aucun des procédés de tirage mentionné ici n'autorise des vitesses de solidification lentes, garantie d'une bonne qualité cristalline et d'une faible densité de défauts dans le silicium. Le seul moyen de maîtriser parfaitement la solidification du silicium, et donc sa microstructure qui conditionne partiellement le rendement de conversion des cellules photovoltaïques, est de pouvoir rendre indépendantes l'étape de formation du film de silicium liquide et celle de sa solidification.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR intitulé MOSAÏQUE qui a pour objectif de mettre au point un procédé de cristallisation dirigée de plaques de silicium par moulage des *wafers* en parallèle, par injection. Ce procédé, contrairement aux techniques à défilement évoquées ci-dessus, devrait permettre un meilleur contrôle de la structure cristalline tout en préservant une productivité élevée. Par ailleurs, ce procédé peut s'intégrer dans des fours de cristallisation industriels existants et ne nécessiterait pas, comme pour les technologies ruban, des investissements lourds et la restructuration d'une partie de la filière de production.

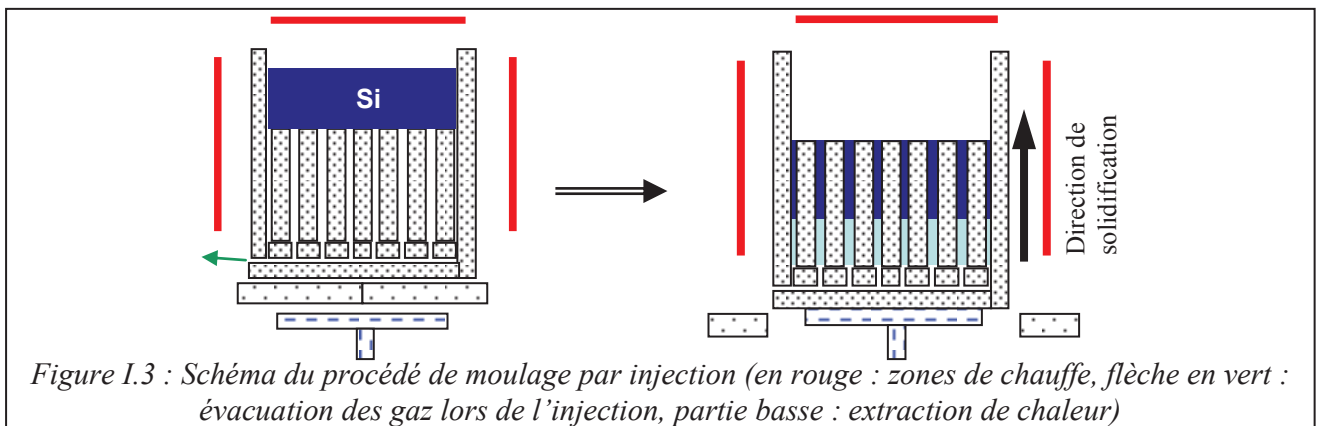
A notre connaissance, une seule équipe a publié ses travaux sur un procédé de moulage de plaque de silicium par injection *via* une surpression d'argon [Lee 01]. Lee *et al.* publient en 2001 leurs résultats expérimentaux sur deux plaquettes de $50 \times 50 \times 1 \text{ mm}^3$ moulées dans un moule en graphite, la première avec un revêtement anti-adhérent constitué de nitrure de bore (BN) et la seconde avec un revêtement anti-adhérent constitué de nitrure de silicium. La particularité de leur procédé est qu'ils utilisent un moule « froid » (1280°C) pour éviter le collage du silicium sur le matériau de moule et/ou de revêtement. Ceci leur permet de démouler facilement le Si mais occasionne la formation de petits grains (< 1 mm sur BN et < 100 μm sur Si_3N_4). De plus cette méthode de solidification rapide ne leur permet pas d'éviter une concentration trop élevée en bore entraînant un sur-dopage de Si ce qui est défavorable pour une application PV. En 2006, la même équipe publie les mêmes résultats avec les mêmes conclusions, à ceci près que l'épaisseur de la plaque moulée a été réduite à 500 μm [Lee 06].

On pourra citer en outre l'existence de deux brevets japonais et d'un brevet américain. A la lecture du premier brevet japonais [Brevet UMat 92] il paraît évident que le procédé n'a pas été testé expérimentalement dans la mesure où il y est fait mention d'éléments de moule en silice ou graphite, matériaux bien connus pour adhérer fortement au silicium solidifié conduisant à sa fissuration sous l'effet des contraintes thermomécaniques développées au refroidissement du système, et rendant par ailleurs impossible l'étape de démoulage. Le deuxième brevet [Brevet Canon 97] fait état de plaques de moule en graphite, SiC ou Si_3N_4 et revêtues du dépôt anti-adhérent standard à base de poudre de Si_3N_4 . Dans ce brevet la solidification directionnelle se fait dans une direction perpendiculaire à la surface des plaques, ce qui n'est donc pas optimal pour l'obtention d'une structure à gros grains favorable aux applications PV, dans la mesure où Si_3N_4 est connu pour être un germinant efficace pour le silicium

[Beaudhuin 09] (pages 119 à 128). Quant au brevet américain [Brevet GE 09], il revendique la fabrication des plaquettes de Si par moulage sur des substrats de graphite couverts par un mélange de poudre de Si et Si_3N_4 . Or, comme nous le verrons plus en détail dans le Chapitre III du présent travail, et comme il est prouvé par ailleurs, le contact entre le silicium liquide et le graphite revêtu de Si_3N_4 entraîne une infiltration totale rapide (moins de 5 minutes) dans le revêtement et le substrat [Drevet 10]. Notons que le brevet ne présente aucun résultat prouvant le bon fonctionnement du revêtement. Pour ce qui est de la cristallisation, le procédé se heurte aux mêmes difficultés de compromis entre vitesse de cristallisation et productivité que les autres méthodes au défilement.

Le projet MOSAÏQUE en relation avec le travail de thèse

L'idée explorée dans le projet MOSAÏQUE repose sur une cristallisation du Si qui se fait dans la direction parallèle à la surface des plaquettes (voir Figure I.3), permettant ainsi de contrôler la structure de grains. La technique de moulage mettra en œuvre un bain de silicium fondu infiltré dans un moule préalablement chauffé à la température de fusion du silicium, une méthode de solidification directionnelle et éventuellement l'utilisation d'un germe de silicium mono- ou polycristallin pour initier la solidification. La diminution de la vitesse de solidification par rapport aux procédés existants fonctionnant à vitesse élevée pourrait être compensée par la réalisation d'une série de plaques de silicium moulées en parallèle, ce qui permet d'obtenir une productivité au moins égale tout en conservant l'avantage d'une solidification dirigée à gros grains.



Dans le procédé de moulage, une difficulté majeure réside dans la mise au point du matériau constituant les plaques de moule, qui doit répondre à plusieurs contraintes. Sur le plan physico-chimique, ce matériau doit présenter une corrosion négligeable par le silicium, ne pas polluer ce dernier par des impuretés électriquement actives, et permettre un détachement spontané du silicium au cours du refroidissement. Le silicium est un élément hautement réactif avec la plupart des matériaux réfractaires métalliques ou céramiques, et le matériau de moule idéal qui serait à la fois inerte chimiquement et non adhérent avec le silicium n'existe pas [Eustathopoulos 10, Drevet 12]. A l'heure actuelle, la seule possibilité est de déposer sur un matériau massif, sélectionné pour ses propriétés mécaniques et thermiques, un revêtement à la fois non mouillable par le silicium liquide et présentant une faible cohésion. La solution employée massivement dans le domaine du photovoltaïque pour la cristallisation dirigée des lingots de silicium multicristallin est un mélange d'une poudre de Si_3N_4 et d'une solution aqueuse d'un liant organique. Cette suspension est appliquée sur le creuset, puis « déliantée » (c'est-à-dire que les produits organiques sont consommés) par recuit sous air aux alentours de 600°C [Saito 81]. Le revêtement ainsi obtenu, de plusieurs centaines de microns d'épaisseur, permet à la fois d'éviter le contact direct entre le creuset et le silicium et d'assurer le détachement du lingot solidifié au cours du refroidissement. Ce détachement est assuré par une fissuration cohésive du revêtement sous l'effet des

contraintes thermomécaniques dues à la différence de coefficients d'expansion thermique (CTE) entre le silicium et le matériau de creuset. Notons que l'utilisation d'un revêtement présentant une faible adhésion avec le moule ou le silicium conduira à une rupture interfaciale lors du refroidissement, ce qui peut être une solution envisagée. Cependant, l'utilisation de ce procédé induit une forte pollution du silicium dans les zones de bord (sur plusieurs centimètres) qui sont découpées lors de l'étape d'éboutage. Cette problématique de pureté des matériaux employés devient centrale dans le cas d'un procédé de moulage où l'épaisseur des plaques de Si devient inférieure au millimètre.

Par ailleurs, les moules doivent posséder une bonne tenue mécanique à haute température pour garantir une épaisseur constante des plaquettes de silicium, être réutilisables pour une question de coût, et de faible épaisseur pour permettre la fabrication d'un maximum de plaquettes de silicium en simultané. Compte tenu de la durée de l'étape de cristallisation en lingots (plusieurs heures à la température de fusion du silicium), la silice fondue couramment utilisée dans le procédé standard flue et ne peut être réutilisée. Pour éviter les problèmes liés à la déformation du support, le matériau retenu dans le projet MOSAÏQUE pour le procédé de moulage est le graphite. Ce matériau, qui constitue une famille à part entière, a une très bonne tenue mécanique à haute température et sa corrosion sous atmosphère de gaz neutre utilisée habituellement dans l'étape de cristallisation de Si est négligeable. Il répond aux exigences d'un faible coût et autorise un usinage facile avec des tolérances très strictes ($< 0,02$ mm) et des épaisseurs finales très faibles (< 5 mm). De plus, sa bonne conductivité thermique permet une évacuation efficace de la chaleur de solidification au cours de l'étape de cristallisation. Toutefois, le couple silicium / graphite est réactif et le silicium solidifié adhère fortement sur ce matériau, et il a été montré dans [Drevet 10] que des revêtements standards du type Si_3N_4 ne peuvent pas fonctionner quand ils sont appliqués directement sur le graphite. Notons que bien qu'utilisés de longue date dans l'élaboration de lingots de Si photovoltaïque, l'absence de connaissances fondamentales sur les phénomènes de mouillage et d'adhésion du silicium sur ces revêtements (voire même la persistance de certaines idées erronées, comme montré dans [Drevet 09]) n'ont permis jusqu'ici ni une optimisation rationnelle de ces revêtements ni la généralisation de leur utilisation sur d'autres types de matériaux que la silice. Ce n'est que très récemment que les bases d'une approche fondamentale des interactions entre Si liquide et ce type de revêtements ont été posées [Drevet 10].

Le travail de thèse : objectifs et plan

Compte tenu de l'utilisation envisagée du graphite à la place de la silice fondue, un objectif majeur de la thèse était de développer un revêtement spécifique au matériau de moule sélectionné.

La première tâche de la thèse a consisté à définir très précisément les conditions de fonctionnement du couple revêtement anti-adhérent / matériau de creuset et les modifications à apporter au procédé permettant d'utiliser le revêtement standard à base de poudre de Si_3N_4 sur graphite. Pour atteindre cet objectif, nous avons dans un premier temps poursuivi et complété par une étude paramétrique et de modélisation le travail initié par Drevet *et al.* dans [Drevet 10] sur les interactions Si - substrats revêtus, puis utilisé les conclusions de cette étude fondamentale pour mettre au point une solution adaptée à l'utilisation de moules en graphite.

La deuxième tâche de la thèse était de contribuer à la mise en place du procédé de moulage. Cette étape a été réalisée par une étude préliminaire sur une configuration simplifiée de moulage par écrasement où un morceau de silicium est écrasé à l'intérieur du moule au cours de sa fusion. Le but recherché est de mettre en évidence les conséquences de la configuration « moulage » (caractérisée par un rapport élevé, et très défavorable *a priori*, surface de contact/volume de Si) sur l'adhérence (collage), la pollution par le revêtement et la structure des grains du silicium cristallisé.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre pose les bases scientifiques nécessaires à la bonne compréhension des phénomènes de capillarité mis en jeu, et présente une nouvelle installation (conception, mise au point et validation) adaptée à l'étude des propriétés de mouillage et d'interactions chimiques du silicium liquide avec des solides réfractaires par la méthode de la goutte posée.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale et à la modélisation des interactions entre Si liquide et des substrats de silice revêtue du revêtement standard en poudre de Si_3N_4 . Les conclusions tirées sur les mécanismes opérants sont alors utilisées dans le troisième chapitre.

Le troisième chapitre utilise donc les conclusions du précédent pour adapter aux substrats à base de graphite les revêtements standard de nitrure de silicium. Les conditions précises d'utilisation des substrats à base de graphite sont discutées d'un point de vue thermodynamique.

Le quatrième, et dernier chapitre ce document est consacré à l'élaboration des plaquettes de silicium par moulage. La méthode simplifiée de moulage par écrasement en configuration horizontale puis verticale est utilisée et des conclusions quant à la faisabilité d'une méthode de moulage par injection sont tirées.

Nous terminons par des conclusions et des perspectives.

Références utilisées dans l'introduction :

- [Beaudhuin 09] = Etude expérimentale et numérique de la précipitation d'impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque ; M. Beaudhuin - Thèse INPG, dec. 2009
- [Beck 87] = Shaped crystal growth of silicon foils by RAFT ; A. Beck, J. Geissler, D. Helmreich, R. Wahlich - Journal of Crystal Growth 82, 127-133, 1987
- [Beck 90] = Substrate development for the growth of silicon foils by Ramp Assisted Foil casting Technique (RAFT) ; A. Beck, J. Geissler, D. Helmreich - Journal of Crystal Growth 104, 113-118, 1990
- [Belouet 87] = Growth of silicon ribbons by the RAD process ; C. Belouet - Journal of Crystal Growth 82, 110-116, 1987
- [Brevet Canon 97] = Production of basic body and solar cell employing it ; N. Akiyuki – Canon Inc., JP 3596828, 1997
- [Brevet GE 09] = Procédés et appareil pour la fabrication de tranches de semi-conducteur ; J. Ralf, R. James - General Electric Company, EP 2088617 A1
- [Brevet UMat 92] = Method And Device For Producing Shape-Adjusted Crystal ; S. Shiro *et al.* - Union Material KK, JP 2947529, 1992
- [Drevet 09] = Wetting and adhesion of Si on Si₃N₄ and BN substrates ; B. Drevet, R. Voytovych, R. Israel, N. Eustathopoulos - Journal of the European Ceramic Society 29, 2363-2367, 2009
- [Drevet 10] = Wetting, infiltration and sticking phenomena in Si₃N₄ releasing coatings in the growth of photovoltaic silicon ; B. Drevet, O. Pajani, N. Eustathopoulos - Solar Energy Materials & Solar Cells 94, 425-431, 2010
- [Drevet 12] = Wetting of ceramics by molten silicon and silicon alloys : A review ; B. Drevet, N. Eustathopoulos - Journal of Materials Science DOI : 10.1007/s10853-012-6663-0
- [Eustathopoulos 10] = Basic principles of capillarity in relation with crystal growth ; N. Eustathopoulos, B. Drevet, A. Virozub, S. Brandon - Crystal Growth Processes Based on Capillarity : Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques, Chapter 1, Ed. Thierry Duffar, Wiley, 2009
- [Evasol 12] = consultation du site internet <http://www.evasol.fr>, le 01/08/12
- [Hahn 04] = Review on ribbon silicon techniques for cost reduction in PV ; G. Hahn, S. Seren, M. Kaes, A. Schönecker, J.P. Kalejs, C. Dubé, A. Grenko, C. Belouet - 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion WCPEC (joint conference of PVSC, PVSEC & PSEC), Hilton Waikoloa Village, Hawaii, USA, mai 7-12, 2006
- [Hayes 01] = Origins of defect structures in dendritic web silicon ; J.R. Hayes, X. Zhanga, D.L. Meierb, S. Mahajan - Journal of Crystal Growth 233, 451-459, 2001
- [ITRPV 12] = International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV) Results 2011 ; S. Raithel (SEMI PV Group) *et al.*, Third Edition, March 2012
- [Lange 90] = H. Lange, I.A. Schwirtlich, "Ribbon Growth on Substrate (RGS) – A new approach to high speed growth of silicon ribbons for photovoltaics", J. Crystal Growth, 104 (1990) 108-112
- [Lee 01] = Fabrication of polycrystalline Si wafer by vacuum casting and the effect of mold coating materials ; G.H. Lee, Z.H. Lee - Journal of Crystal Growth 233, 45-51, 2001
- [Lee 06] = A study on the fabrication of polycrystalline Si wafer by direct casting for solar cell substrate ; G.H. Lee, C.K. Rhee, K.S. Lim - Solar Energy 80, 220-225, 2006
- [Lu 08] = Carrier lifetime limitation defects in polycrystalline silicon ribbons grown on substrate (RGS) ; J. Lu, G. Rozgonyi, A. Schonecker - Material Science Semiconductor Processing 11, 20-24, 2008



Introduction



[Mackintosh 06] = Large silicon crystal hollow-tube growth by the edge-defined film-fed growth (EFG) method ; B. Mackintosh, A. Seidl, M. Ouellette, B. Bathey, D. Yates, J. Kalejs - Journal of Crystal Growth 287, 428-432, 2006

[PVinsight.com] = <http://pvinsights.com/index.php>, site internet consulté au 01/08/12

[Reber 04] = Crystalline silicon thin-film solar cells – recent results at Fraunhofer ISE ; S. Reber, A. Hurrel, A. Eyer, G. Willeke - Solar Energy, 77, 865-875, 2004

[Sachs 87] = Edge stabilized ribbon (ESR) growth of silicon for low cost photovoltaics ; E.M. Sachs, D. Ely, J. Serdy - Journal of Crystal Growth 82, 1-2, 117-121, 1987

[Saito 81] = A new directional solidification technique for polycrystalline solar grade silicon ; T. Saito, A. Shimura, S. Ichikawa - XV IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 576-580, 1981

[Seidensticker 80] = Silicon ribbon growth by the dendritic web process ; R.G. Seidensticker, R.H. Hopkins - Journal of Crystal Growth 50, 1, 221–235, 1980

[Takakura 08] = Effect of rapid thermal process for CDS silicon solar cell ; T. Takakura, S. Kidoguchi, I. Yamasaki, S. Okamoto, Y. Okamoto, H. Taniguchi - 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, September 1-5, 2008



Introduction





Chapitre I



Chapitre I

Mise au point d'une installation de goutte posée pour l'étude du silicium liquide



Chapitre I



I.I. Introduction

Dans ce chapitre, après une brève description des grandeurs caractéristiques du mouillage et de l'adhésion, nous présentons une nouvelle installation (conception partielle et mise au point), adaptée à l'étude des propriétés de mouillage du silicium. L'installation est validée par deux expériences réalisées sur des systèmes dont les propriétés sont bien connues : Ni / Al₂O₃ et Si / SiO₂.

I.II. Méthode de la goutte posée - Principe

La méthode de la goutte posée consiste à placer un morceau de métal solide de petite taille sur la surface d'un substrat plan, et à observer sa fusion ainsi que son étalement sur le substrat au cours d'un cycle thermique de fusion - solidification. Le morceau de métal utilisé doit être de taille suffisamment faible pour que l'on puisse négliger l'effet de son propre poids lors du processus d'étalement.

Pour cela, la taille du solide doit être inférieure à la longueur capillaire l_c , qui correspond à la hauteur de remontée sur un substrat d'un liquide parfaitement mouillant soumis à son propre poids :

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho g}} \quad (1.1)$$

où γ_{LV} est la tension de surface du liquide (en N/m) et ρ sa densité (en g/m³). On comprend donc que si le morceau initial est de taille inférieure à sa longueur capillaire, la forme de la goutte sera déterminée par les forces superficielles, et la composante du poids propre de la goutte sera négligeable. Pour le silicium, la longueur capillaire est de l'ordre de 5 mm ($\gamma_{LV} \approx 0,8$ N/m et $\rho \approx 2,5$ g/cm³). Nous utiliserons donc des morceaux de taille millimétrique.

I.II.1) Angle de contact de Young (solide idéal)

L'aptitude d'une goutte de liquide à mouiller un substrat est caractérisée par l'angle de contact macroscopique θ_m , observé à l'équilibre au cours d'une expérience. La Figure 1.1 permet de définir les grandeurs caractéristiques de la goutte : son angle de contact macroscopique, mais aussi son diamètre de base d et sa hauteur h qui nous serviront par la suite.

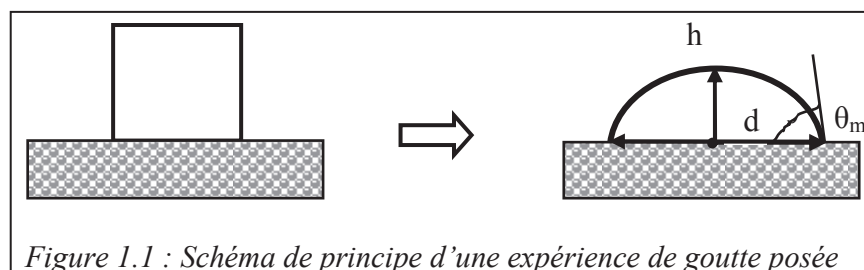


Figure 1.1 : Schéma de principe d'une expérience de goutte posée

L'angle de contact est formé à la ligne triple du système où se situe la jonction entre les trois phases liquide (L), solide (S) et vapeur (V). L'angle θ_Y défini par Young, formé entre la goutte et un substrat plan, parfaitement lisse, homogène chimiquement et dont la réactivité avec le liquide est nulle, peut être exprimé selon l'équation (1.2), faisant intervenir les énergies superficielles des interfaces solide / vapeur (γ_{SV}), solide / liquide (γ_{SL}), et liquide / vapeur (γ_{LV}).

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.2)$$

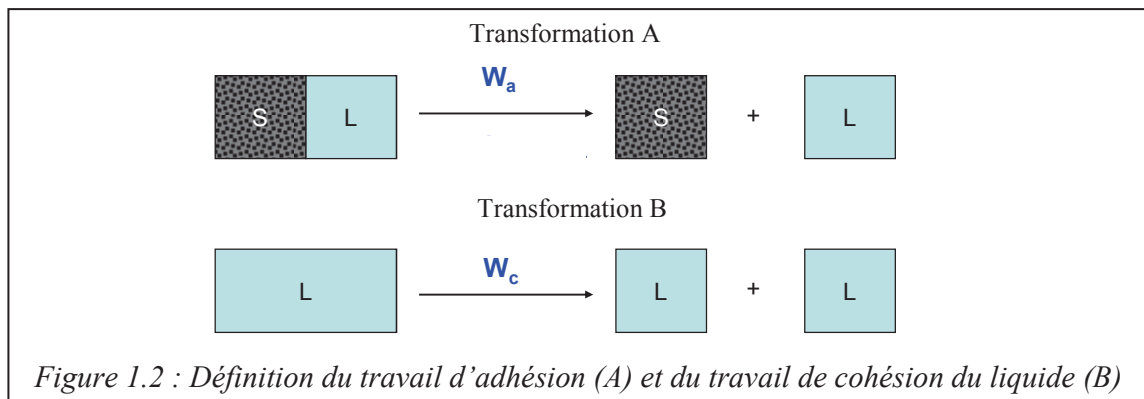
L'angle $\theta_Y = 0^\circ$ correspond à un mouillage « parfait » ou « total » et $\theta_Y = 90^\circ$ définit la transition entre mouillage ($\theta_Y < 90^\circ$) et non-mouillage ($\theta_Y > 90^\circ$).

L'angle de Young peut aussi être exprimé en fonction du travail d'adhésion W_a , qui rend compte des interactions à l'interface commune entre le liquide et le solide (transformation A sur la Figure 1.2) :

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1.3)$$

Par analogie, on peut définir le travail de cohésion W_c du liquide qui rend compte des interactions au sein de celui-ci (transformation B sur la Figure 1.2) :

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad (1.4)$$



En combinant l'équation de définition du travail d'adhésion (1.3) et l'équation de Young (1.2), on retrouve l'équation de Young-Dupré :

$$\cos \theta = \frac{W_a}{\gamma_{LV}} - 1 \quad (1.5)$$

Cette équation montre que le mouillage peut être compris comme une compétition entre les forces d'adhésion entre le liquide et le solide, qui favorisent le mouillage, et les forces de cohésion du liquide qui agissent dans le sens opposé.

Les métaux fondus sont des liquides à forte cohésion, et donc à énergie de surface élevée (γ_{LV} de l'ordre de 1 J/m^2 , à comparer aux tensions superficielles des liquides « basse température » qui vont de $0,01$ à $0,1 \text{ J/m}^2$).

Afin d'obtenir un bon mouillage d'un métal liquide sur un substrat ($\theta < 90^\circ$), celui-ci devra, d'après l'équation (1.5), développer avec le substrat des interactions fortes. Dans le cas contraire (interactions faibles : forces de Van der Waals), nous aurons $W_a \ll \gamma_{LV}$ et donc $\cos \theta \ll 0$ ce qui implique $\theta \gg 90^\circ$. Ceci est notamment le cas pour les métaux liquides non réactifs sur un substrat en carbone (Au, Ag, Cu, etc.) pour lesquels les angles de contact sont de l'ordre de 120° à 140° [Eustathopoulos 99] (pages 320 à 324) et [Dezellus 02].

Le silicium liquide a une forte affinité pour les éléments légers comme le carbone, l'oxygène, ou encore l'azote. Pour cette raison, les interactions développées entre Si et la quasi-totalité des solides réfractaires sont des interactions chimiques. Ceci explique pourquoi les angles de contact formés par Si sur différents substrats réfractaires sont en général proches ou inférieurs à 90° [Drevet 12], voir Tableau 1.1.

Substrat	θ_m
SiO ₂	80° - 90°
Al ₂ O ₃	80° - 90°
SiC	40° - 45°
Si ₃ N ₄	45° - 50°
AlN	45° - 50°
C _(vitreux)	35° - 40° *
Graphite	10° - 30° **
BN	105° - 145° *

Tableau 1.1 : Angles de contacts de Si liquide sur différents substrats céramiques à $T \sim T_{Si}^f$ voir [Drevet 12] ;

* mouillage réactif marqué ; ** dépend de la porosité du graphite

Remarque : dans [Garandet 98], Garandet *et al.* prouvent, par une minimisation de l'énergie libre du système, la validité de l'équation de Young (1.2) dans le cas de gouttes millimétriques et axisymétriques soumises à des forces de volume (type force gravitationnelle). Ils précisent néanmoins que dans la pratique, pour les couples métal / céramique, l'estimation de l'angle de Young avec une bonne précision requiert une rugosité moyenne inférieure à 10 nm.

Les hypothèses permettant d'établir l'équation de Young (1.2) étant relativement strictes, il semble évident que l'angle de Young θ_Y représentant un contact parfait et l'angle macroscopique θ_m observé dans la pratique ne sont pas égaux.

Il est bien établi expérimentalement que l'équilibre de la ligne triple sur un solide réel (présentant une rugosité ou des hétérogénéités chimiques) peut être obtenu pour une infinité d'angles de contact situés dans un intervalle fini autour de θ_Y . Cet intervalle est défini par des angles d'avance θ_a et de recul θ_r de la ligne triple, qui correspondent respectivement à un processus d'étalement ou de retrait du liquide sur le substrat. On observe expérimentalement que les angles d'avance sont toujours supérieurs aux angles de recul [Eustathopoulos 99] (page 22). Le domaine d'hystérésis de l'angle de contact est défini par un angle d'avance maximal et un angle de recul minimal de la ligne triple. Par conséquent, l'angle de contact macroscopique doit se situer dans l'intervalle :

$$\theta_r^{\min} < \theta_m < \theta_a^{\max} \quad (1.6)$$

I.II.2) Effet de la rugosité

Wenzel [Wenzel 36] (cité dans [Eustathopoulos 99] pages 23 et 24) montre que l'angle de contact à l'équilibre stable sur un solide rugueux, θ_w (angle de Wenzel), est donné par l'équation :

$$\cos \theta_w = k \cdot \cos \theta_Y \quad (1.7)$$

où le facteur k est le rapport entre l'aire réelle de la surface rugueuse et l'aire géométrique de la surface ($k > 1$). Ce modèle suppose que la taille des défauts (rugosité) est négligeable devant les dimensions de la goutte. La relation (1.7) prédit une augmentation de l'angle pour les systèmes intrinsèquement non mouillants et une diminution pour les systèmes mouillants, mais elle ne considère pas de domaine d'hystérésis de θ .

Le modèle de Shuttleworth et Bailey [Shuttleworth 48] (cité dans [Eustathopoulos 99], pages 28 à 30) considère que la ligne triple s'immobilise sur un défaut de surface quand l'angle local formé avec le substrat est égal à l'angle de Young, tandis que l'angle macroscopique est mesuré par rapport au plan géométrique défini par la surface, voir Figure 1.3.

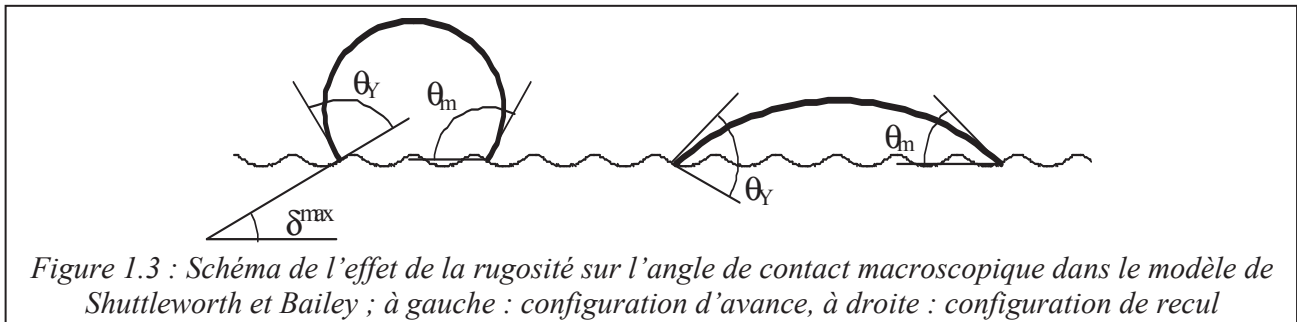


Figure 1.3 : Schéma de l'effet de la rugosité sur l'angle de contact macroscopique dans le modèle de Shuttleworth et Bailey ; à gauche : configuration d'avance, à droite : configuration de recul

Dans le cas d'une rugosité bidimensionnelle constituée de sillons parallèles à la ligne triple (perpendiculaires au plan d'observation de la goutte), les valeurs de l'angle macroscopique sont alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_a^{\max} = \theta_Y + \delta^{\max} \\ \theta_r^{\min} = \theta_Y - \delta^{\max} \end{array} \right. \quad (1.8a)$$

$$\theta_r^{\min} = \theta_Y - \delta^{\max} \quad (1.8b)$$

où δ^{\max} est l'angle de la pente maximale de la rugosité du substrat (Figure 1.3). Les auteurs montrent que la ligne triple s'immobilise sur une pente descendante ($\theta_m = \theta_a^{\max}$) quand la goutte s'étale tandis qu'elle s'immobilise sur une pente ascendante ($\theta_m = \theta_r^{\min}$) après un recul. Les états ainsi définis sont des *équilibres métastables* correspondant à des minima locaux de l'énergie potentielle du système.

I.II.3) Effet d'une inhomogénéité chimique de la surface

La présence de deux phases de compositions chimiques différentes à la surface d'un substrat conduit à des phénomènes similaires au cas de la rugosité. Dans le cas d'une surface composée d'une phase A de fraction surfacique α et d'une phase B de fraction surfacique β que le liquide mouille selon les angles θ_α et θ_β respectivement (avec $\theta_\alpha > \theta_\beta$), l'angle de contact à l'équilibre stable est donné par l'équation de Cassie [Cassie 48] (cité dans [Eustathopoulos 99] pages 36 à 40) :

$$\cos \theta_C = \alpha \cos \theta_\alpha + \beta \cos \theta_\beta \quad (1.9a)$$

que l'on peut écrire aussi :
$$\cos \theta_C = \alpha \cos \theta_\alpha + (1 - \alpha) \cos \theta_\beta \quad (1.9b)$$

Cette équation est analogue à l'équation de Wenzel (1.7) dans le cas des surfaces rugueuses. On montre que dans ce cas, les angles maximal d'avance et minimal de recul sont donnés par les équations :

$$\begin{cases} \theta_a^{\max} = \theta_\alpha \\ \theta_r^{\min} = \theta_\beta \end{cases} \quad (1.10a)$$

$$\begin{cases} \theta_a^{\max} = \theta_\alpha \\ \theta_r^{\min} = \theta_\beta \end{cases} \quad (1.10b)$$

I.II.4) Effet d'une porosité

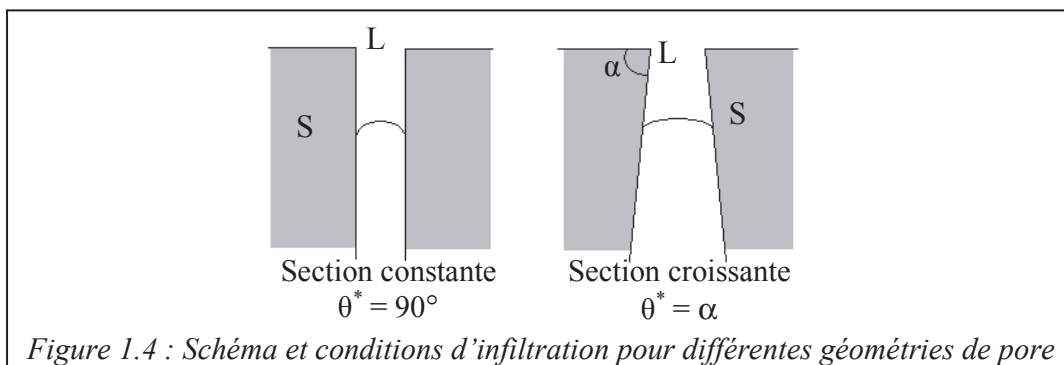
Considérons maintenant le cas d'un substrat poreux. Si le liquide est non mouillant ($\theta_Y \gg 90^\circ$), il ne va pas s'infiltrer dans la porosité et nous nous retrouvons donc dans le cas particulier d'un substrat rugueux. Si le liquide est intrinsèquement mouillant ($\theta_Y \ll 90^\circ$), on considère alors que la porosité est complètement infiltrée par le liquide, et on se rapproche du cas particulier d'une surface inhomogène chimiquement. En effet, en utilisant le même raisonnement que précédemment, l'équation de Cassie donne :

$$\cos \theta_C = \alpha_s \cos \theta_s + \alpha_p \cos \theta_p \quad (1.11)$$

avec α_s la fraction surfacique du substrat solide, θ_s l'angle de contact sur le substrat, α_p la fraction surfacique de pores et θ_p l'angle de contact sur la porosité remplie de liquide (égal à 0°). On peut donc réécrire l'équation précédente comme suit :

$$\cos \theta_C = (1 - \alpha_p) \cos \theta_s + \alpha_p \quad (1.12)$$

Remarque : dans le cas où la porosité est infiltrée par le liquide, la condition théorique de l'infiltration est $\theta_Y < \theta^* = 90^\circ$ (où θ^* est l'angle critique d'infiltration), mais dans la pratique l'infiltration nécessite un angle bien inférieur à 90° , jusqu'à 50° en fonction de la forme des pores [Trumble 98, Kaptay 05], voir aussi Figure 1.4. En effet, dans le cas idéal d'un pore à section constante, l'infiltration conduit à la création d'interfaces solide / liquide au détriment d'interfaces solide / vapeur d'aire égale. Si $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$, ou ce qui revient au même, si $\theta_Y < 90^\circ$, alors l'infiltration est spontanée. Par contre, dans le cas où la section du pore est croissante, il faudra créer une surface de liquide supplémentaire par rapport à une porosité de section droite, ce qui entraîne un surcoût énergétique. Il est facile de montrer que dans ce cas la condition d'une infiltration spontanée est $\theta_Y < \alpha$ (voir Figure 1.4).



I.II.5) Effet d'une réaction chimique avec le substrat

On peut distinguer deux types de réactions entre un solide et un métal liquide : la formation d'une phase intermédiaire (notée p sur la Figure 1.5) et la dissolution simple du solide dans le liquide qui conduit à la formation de cavités macroscopiques sous la goutte [Eustathopoulos 99] (pages 75 à 103). Ces réactions vont être responsables de deux types de mouillage différents : le mouillage réactif avec formation d'un tiers composé et le mouillage « dissolutif », voir Figure 1.5.

Dans le premier cas, l'angle de contact à l'équilibre capillaire θ_m correspond à l'angle formé sur le produit de réaction. Il a été montré que la vitesse d'étalement est dans ce cas égale à la vitesse de croissance du composé p à la ligne triple parallèlement à l'interface [Dezellus 02]. On ne détaillera pas ici le cas du mouillage dissolutif car nous n'avons pas rencontré ce type de comportement dans le cadre de ce travail.

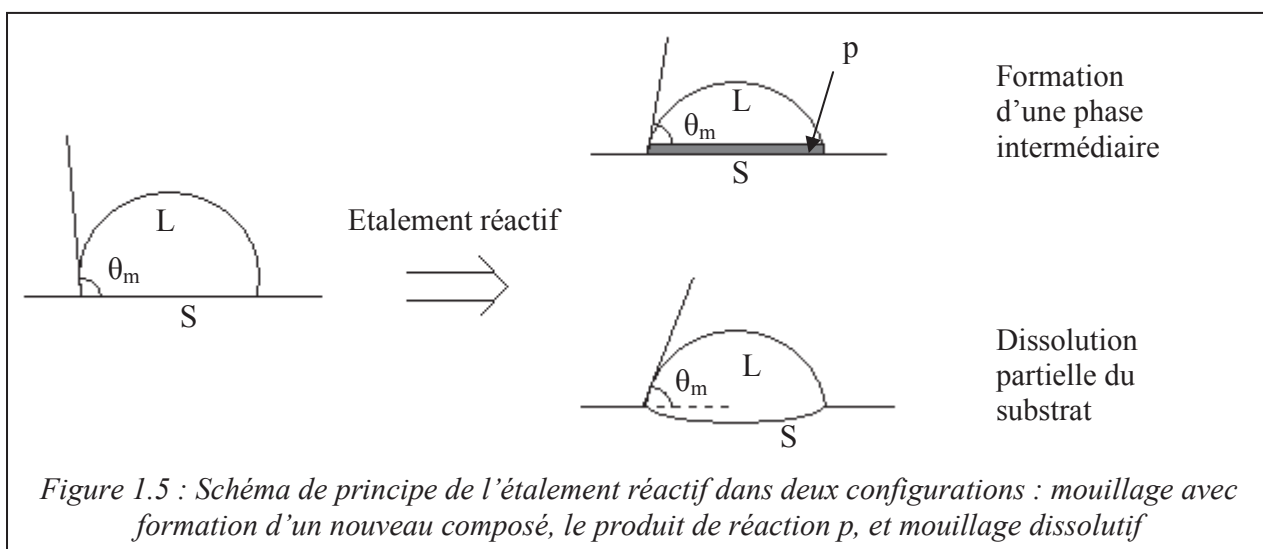


Figure 1.5 : Schéma de principe de l'étalement réactif dans deux configurations : mouillage avec formation d'un nouveau composé, le produit de réaction p, et mouillage dissolutif

I.III. Définition des besoins

Comme on l'a dit, l'affinité du silicium pour les éléments légers (O, C, N) est forte, ce qui peut expliquer sa facilité à s'oxyder ou à se carburer. Une attention particulière devra donc être portée à l'environnement de travail afin d'éviter des pollutions non souhaitées liées à ces espèces.

I.III.1) Oxydation de Si

La formation d'un film d'oxyde à la surface de la goutte de Si liquide l'empêche de se déformer convenablement et la mesure des angles de contact est faussée. Les conditions favorables à l'étude du silicium sont définies par un calcul thermodynamique permettant d'identifier l'état chimique de la surface du silicium en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le four. Ce calcul est basé sur la méthode utilisée dans [Israël 09] (pages 124 à 133 et 178 à 180). Dans ce qui suit, l'exposant ^{*} est utilisé pour désigner la pression partielle de l'espèce considérée à l'équilibre triphasé $Si_{(L)} / SiO_{2(S)} / \text{gaz}$ (voir Figure 1.6 a). Les exposants ^f et ^s désignent la valeur des pressions partielles dans le four et à la surface de la goutte, respectivement, voir Figure 1.7. L'équilibre thermodynamique d'une goutte de silicium saturé en oxygène placée dans un flux de gaz contenant une pression partielle d'oxygène $P_{O_2}^{f*}$ peut être décrit par les réactions suivantes :



où L, S et G désignent les phases liquide, solide et gazeuse, respectivement. Les flux d'oxygène arrivant depuis le four vers la surface de la goutte J_o^+ et sortant de la surface de la goutte J_o^- , principalement sous la forme de SiO (Figure 1.6), sont donnés par les équations :

$$J_o^+ = 2\left(\frac{D_{O_2}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{P_{O_2}^{f*} - P_{O_2}^s}{\delta}\right) \quad (1.13)$$

$$J_o^- = \left(\frac{D_{SiO}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{P_{SiO}^s}{\delta}\right) \quad (1.14)$$

où D_{O_2} et D_{SiO} sont les coefficients de diffusion respectivement de O_2 et de SiO dans le gaz, et δ est l'épaisseur de la couche limite dans le gaz, voir Figure 1.7.

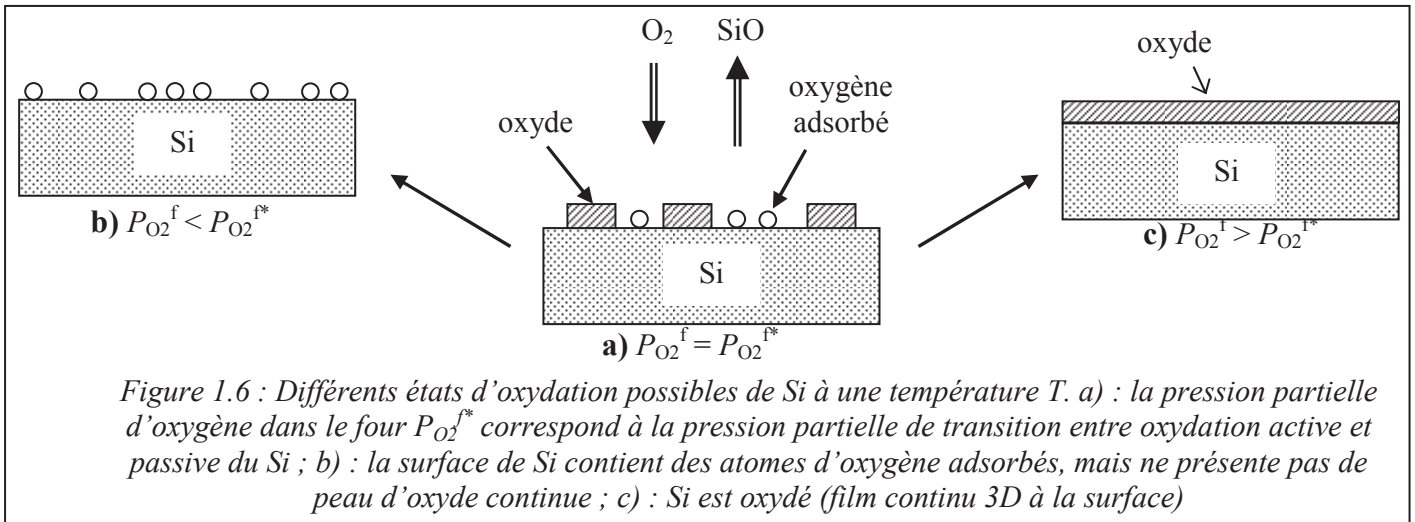


Figure 1.6 : Différents états d'oxydation possibles de Si à une température T . a) : la pression partielle d'oxygène dans le four $P_{O_2}^{f*}$ correspond à la pression partielle de transition entre oxydation active et passive du Si ; b) : la surface de Si contient des atomes d'oxygène adsorbés, mais ne présente pas de peau d'oxyde continue ; c) : Si est oxydé (film continu 3D à la surface)

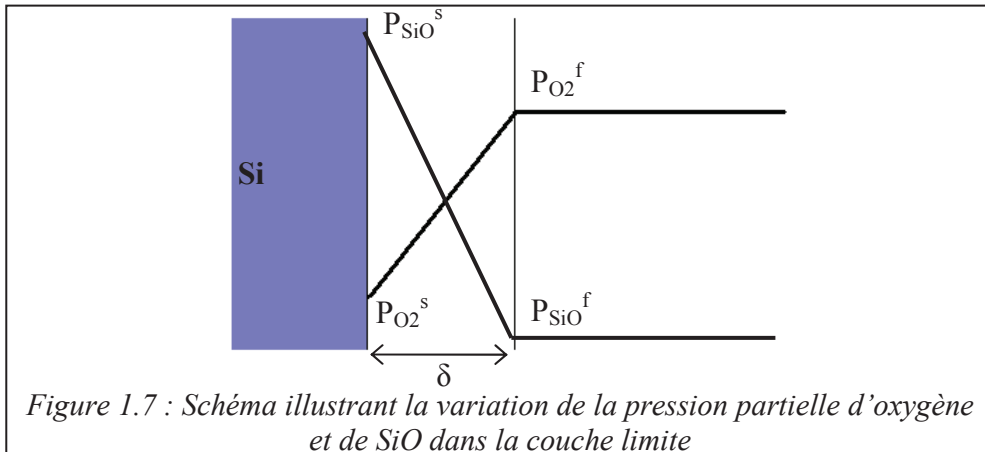
En supposant que $P_{O_2}^s \ll P_{O_2}^{f*}$ (nous vérifierons cette hypothèse *a posteriori*), et en prenant pour le rapport des coefficients de diffusion de O_2 et de SiO dans le gaz la valeur donnée par [Jacobson 93] $D_{SiO}/D_{O_2} = 1,62$, la condition d'égalité des flux ($J_o^+ = J_o^-$) est vérifiée pour $P_{O_2}^{f*} = n \cdot P_{SiO}^s$ avec $n = 0,8$ (ou $n = 0,4$ si le four est sous vide [Israël 09] page 171).

En combinant les réactions {1.1} et {1.2}, on obtient la réaction suivante :



La variance thermodynamique est définie de façon classique comme étant la somme du nombre de constituants indépendants (ici deux constituants Si et O) et du nombre de variables intensives du système (ici T et P) à laquelle on soustrait le nombre de phases présentes ($\text{SiO}_{2(S)}$, $\text{Si}_{(L)}$ et le gaz). L'équilibre {1.3} est donc monovariant. Ceci implique que si la température est fixée, les pressions partielles $P_{O_2}^s$ et P_{SiO}^s sont complètement définies, ce qui donne accès à la valeur correspondante de $P_{O_2}^{f*} = n \cdot P_{SiO}^s$.

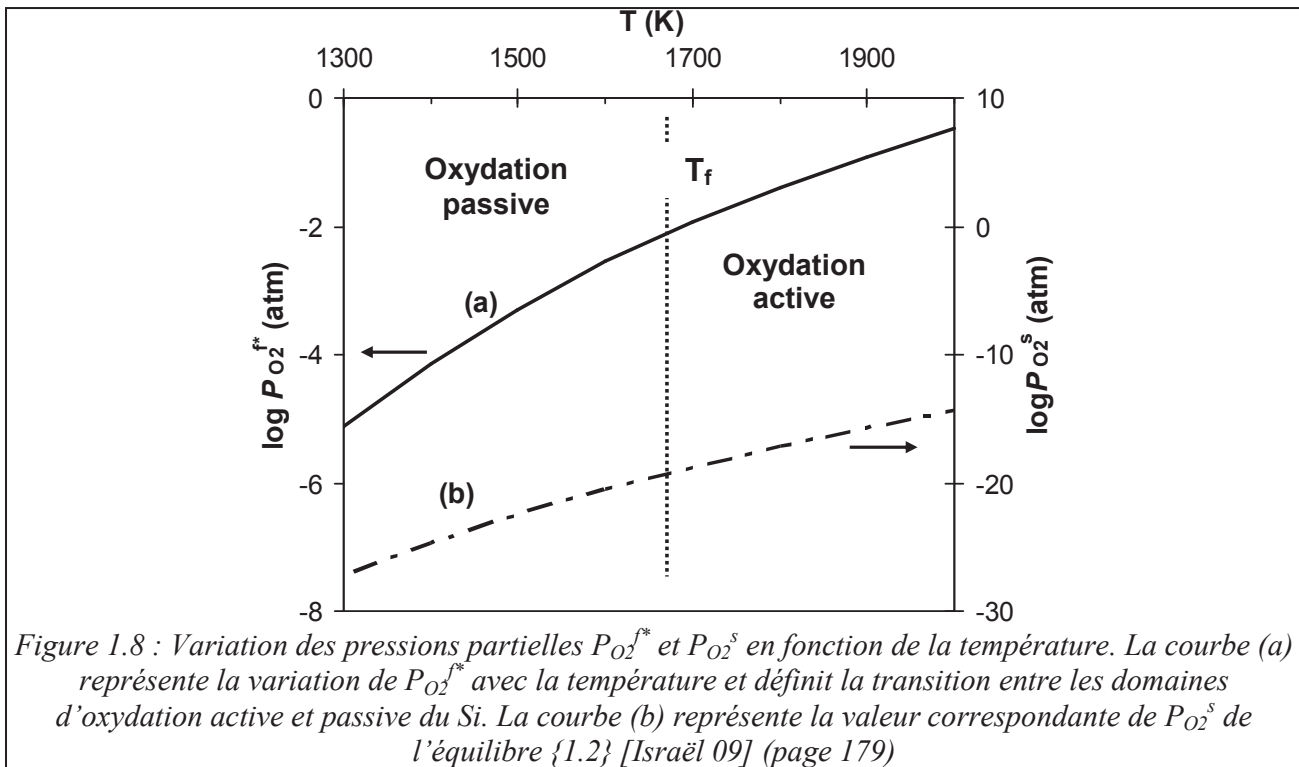
La Figure 1.8 donne les variations de la pression partielle d'oxygène dans le four et de la pression partielle d'oxygène à la surface de la goutte en fonction de la température pour l'équilibre triphasé {1.3}. A titre d'exemple, pour $T = T_f^{Si} = 1685 \text{ K}$: $P_{O_2}^{f*} \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ et $P_{O_2}^s = 10^{-19} \text{ atm}$. On vérifie que l'hypothèse faite pour réaliser ce calcul est valable ($P_{O_2}^s \ll P_{O_2}^{f*}$).



Si à une température donnée la pression dans le four est supérieure à $P_{O_2}^{f*}$, le silicium sera couvert d'un film continu de silice (configuration c sur la figure Figure 1.6), et l'oxydation de Si aura lieu par la réaction {1.1} (oxydation dite "passive"). Si $P_{O_2}^f < P_{O_2}^{f*}$ (configuration b sur la Figure 1.6), alors l'oxydation sera dite "active", et aura lieu selon la réaction {1.2}. Dans ce dernier cas, on peut calculer la pression partielle d'équilibre de l'oxygène à la surface d'une goutte désoxydée en réécrivant l'égalité des flux $J_{O_2}^+ = J_{O_2}^-$. On obtient ainsi :

$$P_{O_2}^s = \left[\left(\frac{2 \cdot D_{O_2}}{D_{SiO}} \right) \left(\frac{P_{O_2}^f}{K_2} \right) \right]^2 \approx \left(\frac{P_{O_2}^f}{K_2} \right)^2 \quad (1.15)$$

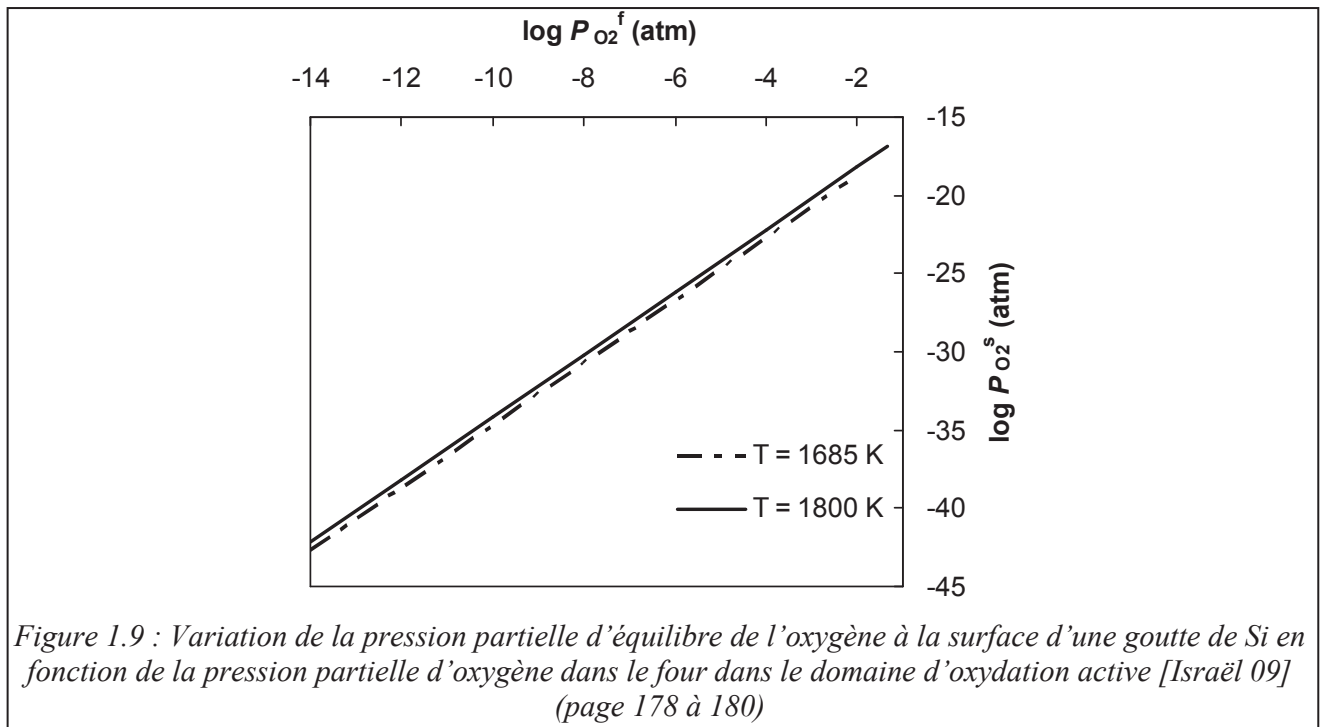
où K_2 est la constante d'équilibre de la réaction {1.2}. La variation de $P_{O_2}^s$ avec $P_{O_2}^f$ est représentée sur la Figure 1.9.



Remarque : Cette relation est également valable avec une bonne précision dans le cas du régime thermomoléculaire (vide poussé).

Sur un plan pratique la question importante est de savoir quelle est la valeur limite de la pression partielle que l'on peut fixer dans le four sans oxyder la goutte de silicium liquide. Cette valeur n'est pas égale à $P_{O_2}^s$ (correspondant à la pression de décomposition de la silice, réaction inverse de {1.1}) qui est extrêmement faible (10^{-19} atm à 1685 K) et très difficile à obtenir expérimentalement. Grâce à la formation du sous-oxyde volatil SiO , cette pression limite est égale à $P_{O_2}^{f*} = 8.10^{-3}$ atm (voir Figure 1.8). Cette valeur est tout à fait compatible avec l'utilisation d'un flux d'argon de qualité commerciale pour lequel P_{O_2} est comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} atm.

Toutefois dans la pratique, la désorption des différents constituants du four lors de la montée en température ou encore les microfuites peuvent augmenter la valeur de P_{O_2} dans l'enceinte et il faudra prendre un soin particulier pour éviter la formation d'une couche épaisse de silice en surface de Si durant cette phase (d'après la Figure 1.8, pour $P_{O_2} \approx 10^{-5}$ atm l'oxydation de Si est du type "passive" pour $T < 1300$ K). En effet, pour des raisons cinétiques, la formation d'une couche épaisse de SiO_2 peut retarder voire même supprimer la désoxydation de Si prévue à plus haute température [Mailliart 08].



I.III.2) Carburation de Si

Au début de ce travail, le Laboratoire LMPS du CEA-INES disposait de plusieurs installations permettant de se placer dans des conditions de désoxydation aisée de Si à sa température de fusion. Néanmoins, la plupart de ces installations contient du graphite dans des proportions non négligeables (voir la description du four de cristallisation utilisé dans le Chapitre IV), que ce soit dans les résistances, les isolants, les supports ou les éléments susceptibles dans le cas de fours inductifs.

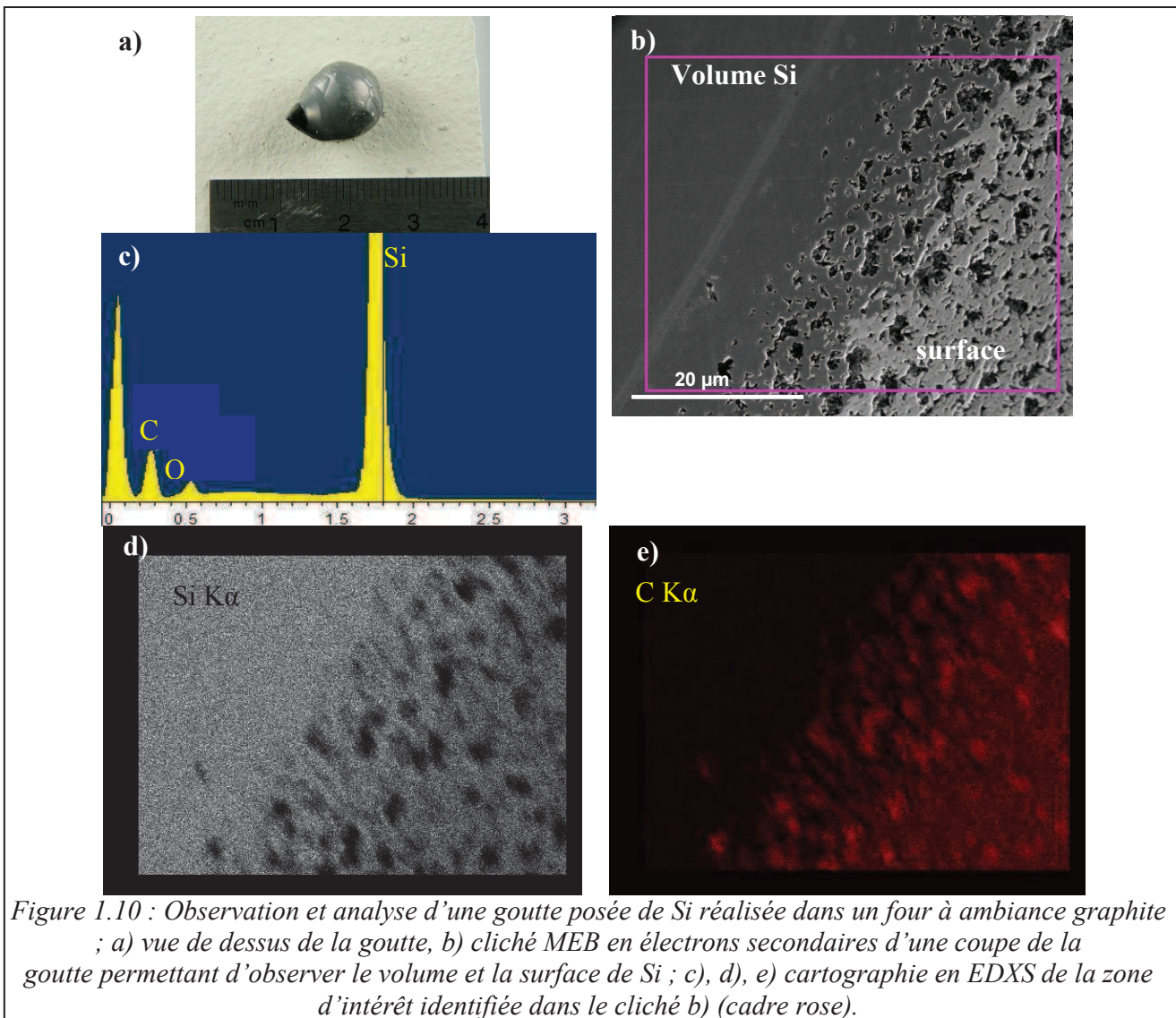
Or l'utilisation de graphite en présence d'une certaine quantité d'oxygène (contenu dans le gaz, ou encore provenant de la désorption des différents éléments) va entraîner la création de CO gazeux qui va pouvoir réagir avec la surface du Si et former du carbure de silicium (SiC) selon la réaction :



Nous avons observé la "carburation" de Si à plusieurs reprises lors de nos expériences de goutte posée, comme illustré sur la Figure 1.10.

On constate que la surface de la goutte solidifiée n'est pas brillante mais mate, Figure 1.10 a, et constituée principalement de SiC. La formation d'un film de carbure de silicium à la surface de la goutte empêchera sa déformation sous l'effet des forces capillaires, rendant la méthode inopérante. La présence de graphite est particulièrement néfaste dans la configuration goutte posée où le rapport surface / volume est très élevé (problème beaucoup moins critique dans la configuration lingot).

Nous concluons qu'il est nécessaire d'exclure du tube laboratoire de notre installation tout élément contenant du graphite.



I.IV. Installation

I.IV.1) Description du four

Comme nous venons de le voir, l'utilisation d'une enceinte contenant du graphite n'est pas adaptée à l'étude des interactions entre le silicium liquide et la silice revêtue en configuration de goutte posée.

Nous avons donc choisi d'utiliser un four tubulaire résistif dont le tube de travail est constitué d'alumine (Al_2O_3). Les particularités de ce four sont les suivantes :

- son enceinte est en Al_2O_3 et les résistances (en molybdène) sont situées en dehors du tube de travail, dans une chambre indépendante placée sous gaz inerte
- il est muni d'un système d'éclairage interne d'un côté et d'un hublot en silice de l'autre afin de pouvoir observer la fusion et l'étalement du Si
- le système d'éclairage est fixé sur une bride mobile permettant d'ouvrir le four et de positionner précisément l'échantillon
- sa température maximale d'utilisation est de $1750^\circ C$ et il est prévu pour tenir un vide primaire de 10^{-3} mbar jusqu'à une température de $1000^\circ C$

Un schéma descriptif de l'installation est donné sur la Figure 1.13. Pour cette installation, la partie four a été fournie par la société HTM, et les éléments optiques, à savoir le bâti support, le système d'éclairage et le système d'acquisition sont fournis par la société Krüss GmbH. Le dispositif de pompage a été fourni par la société Oerlikon-Leybold Vacuum.

a) Tube de travail en alumine

L'alumine est un matériau stable mécaniquement à notre température de travail ($T \approx 1450^\circ C$). Ceci fait partie des critères de choix évidents pour l'utilisation de ce matériau. Néanmoins, à haute température, l'alumine peut se volatiliser suivant la réaction :



où la pression partielle à l'équilibre du sous-oxyde volatile Al_2O dépend à la fois de la température et de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère. L'aluminium transporté sous forme d' Al_2O peut alors diffuser vers la goutte et se dissoudre dans Si.

Le calcul suivant en ordre de grandeur peut nous permettre d'estimer la quantité d'Al dissoute dans Si au cours d'une expérience. Sans s'attacher au détail des réactions intermédiaires, et aux considérations cinétiques, on peut écrire la réaction entre l'alumine et le silicium sous la forme :



La constante d'équilibre de cette réaction $K_{1.6}$ s'écrit :

$$K_{1.6} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) = P_{O_2}^{3/2} \cdot a_{(Al)_{Si}}^2 \quad (1.16)$$

où ΔG_r^0 est l'énergie standard de Gibbs de la réaction (états standards de référence : l'aluminium liquide pur et l'oxygène gazeux à une pression d'une atmosphère). L'activité de Al en solution dans Si peut s'écrire :

$$a_{(Al)_{Si}} = \gamma_{(Al)_{Si}} \cdot x_{(Al)_{Si}} \quad (1.17)$$

d'où l'expression suivante pour la fraction molaire $x_{(Al)_{Si}}$:

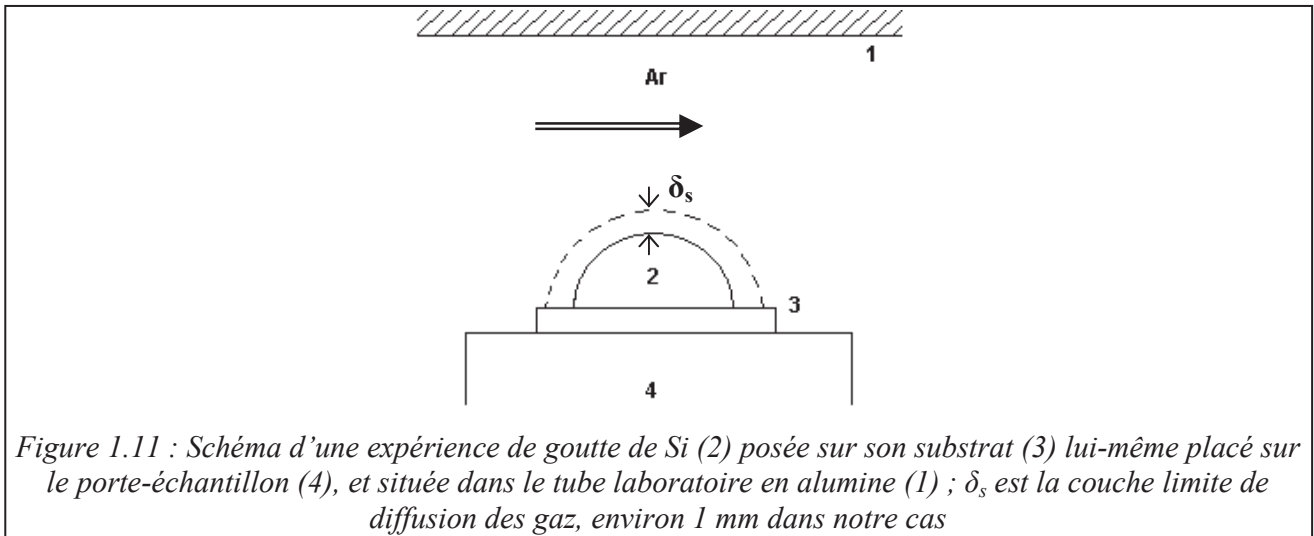
$$x_{(Al)_{Si}} = \frac{1}{\gamma_{(Al)_{Si}}} \sqrt{\frac{e^{\left(\frac{-\Delta G_r^0}{RT}\right)}}{P_{O_2}^{3/2}}} \quad (1.18)$$

La valeur de ΔG_r^0 à 1700 K est 1128 kJ par mole d' Al_2O_3 [Chase 98]. La valeur du coefficient d'activité de Al à dilution infinie dans Si est $\gamma_{(Al)_{Si}} = 0,42$ [Feufel 97]. Une limite inférieure de $x_{(Al)_{Si}}$ est obtenue en prenant pour la pression partielle d'oxygène la quantité contenue dans l'argon de pureté commerciale, à savoir $P_{O_2} \approx 5 \cdot 10^{-6}$ atm. L'application numérique nous donne $x_{(Al)_{Si}} \approx 10^{-13}$, ce qui correspond à une concentration de $2 \cdot 10^9$ atomes par cm^3 , bien en deçà des niveaux de pollution critiques, même en microélectronique. Cette valeur justifie aussi notre choix de ne pas tenir compte de la cinétique.

Une limite supérieure pour $x_{(Al)_{Si}}$ est obtenue en considérant pour P_{O_2} la valeur imposée par la réaction {1.2} de formation du SiO (soit $P_{O_2}^s \approx 10^{-25}$ atm, voir Figure 1.9). Nous obtenons $x_{(Al)_{Si}} \gg 1$, indiquant que le tube d'alumine ne serait pas stable pour des valeurs de P_{O_2} si faibles.

Notons toutefois que la réaction {1.2} exerce une influence sur la pression partielle d'oxygène à l'intérieur de la couche limite de diffusion des gaz (Figure 1.7). Son épaisseur δ_s (dans le cas d'une sphère), peut être évaluée selon une méthode similaire à celle employée par Mailliart pour la configuration de la goutte posée [Mailliart 08], voir Annexe A1, et dans notre cas elle est de l'ordre du millimètre, voir Figure 1.11. Au-delà, c'est bien l'oxygène contenu dans le gaz qui détermine la valeur de P_{O_2} sur la surface de l'alumine. On peut donc s'attendre à une pollution négligeable quand on opère avec de l'argon de pureté commerciale. Tous les exemples de gouttes de Si analysées par EDXS dans ce travail ont montré l'absence de pollution en Al (limite de détection en analyse qualitative $\sim 0,1$ % at.). Sur ce point, nous ferons deux remarques : (i) nous n'avons aucun intérêt à travailler avec de l'argon préalablement désoxydé pour lequel P_{O_2} peut atteindre, suivant les cas, des valeurs très faibles ($< 10^{-20}$ atm). L'Ar doit être suffisamment pur pour éviter l'oxydation *in situ* de Si, mais la concentration en O ne doit pas être trop faible pour éviter une pollution par l'alumine (ou autre oxyde réfractaire), (ii) pour les mêmes raisons, nous n'avons aucun intérêt à réaliser la fusion de Si sous vide primaire, et encore moins sous vide secondaire. L'emploi d'un vide de bonne qualité est toutefois intéressant pour favoriser la désorption des parois lors de la montée en température.

Le compromis entre ces deux impératifs (stabilité chimique de Al_2O_3 et désorption des parois) sera de chauffer le four sous vide jusqu'à 800°C (à cette température la décomposition de l'alumine par la réaction {1.5} est négligeable) puis de monter à la température de travail (légèrement supérieure à T_{Si}^f) sous un flux d'argon de pureté commerciale.



b) Mesure de température

Le contrôle de la température est réalisé par un thermocouple de type C (tungstène-rhénium (5 %) / tungstène-rhénium (26 %)) positionné entre les résistances et le tube de travail. Ce thermocouple sert pour la régulation de la température et il est situé dans une atmosphère inerte, au même titre que les résistances en Mo. Le chauffage est assuré par un régulateur Eurotherm™ réglé en PID (Proportionnel-Intégral-Dérivé).

La mesure de la température de l'échantillon est réalisée par un thermocouple de type B (platine-rhodium (30 %) / platine-rhodium (6 %)) positionné dans une gaine en alumine fermée et dont l'extrémité est située dans le porte-échantillon, à moins de 3 mm de l'échantillon, voir la Figure 1.13. L'utilisation d'une gaine en alumine permet d'éviter la destruction prématurée du thermocouple sous l'effet corrosif du gaz SiO produit lors des expériences de goutte posée décrites ici. Cette configuration sera testée au cours d'une expérience de validation de l'installation.

On peut d'ores et déjà noter que dans la mesure où nous travaillons avec des métaux purs, le thermocouple de mesure sera étalonné *in situ* sur la fusion du métal pour chaque expérience.

Remarque technique : à haute température, les brides de chaque côté du tube peuvent atteindre des températures de l'ordre de 200°C ou plus. Ceci, en plus d'un risque de brûlure pour l'opérateur, peut occasionner la détérioration des joints assurant l'étanchéité du système (Viton™). Deux ventilateurs ont donc été fixés au niveau de chaque bride afin d'en assurer le refroidissement.

I.IV.2) Réseau de gaz et système de vide

Afin d'instaurer l'atmosphère inerte nécessaire à la réalisation d'expériences de goutte posée, le tube de travail est relié à un panneau de gaz permettant soit d'obtenir un vide primaire dans le four, soit une atmosphère de gaz inerte statique ou circulant.

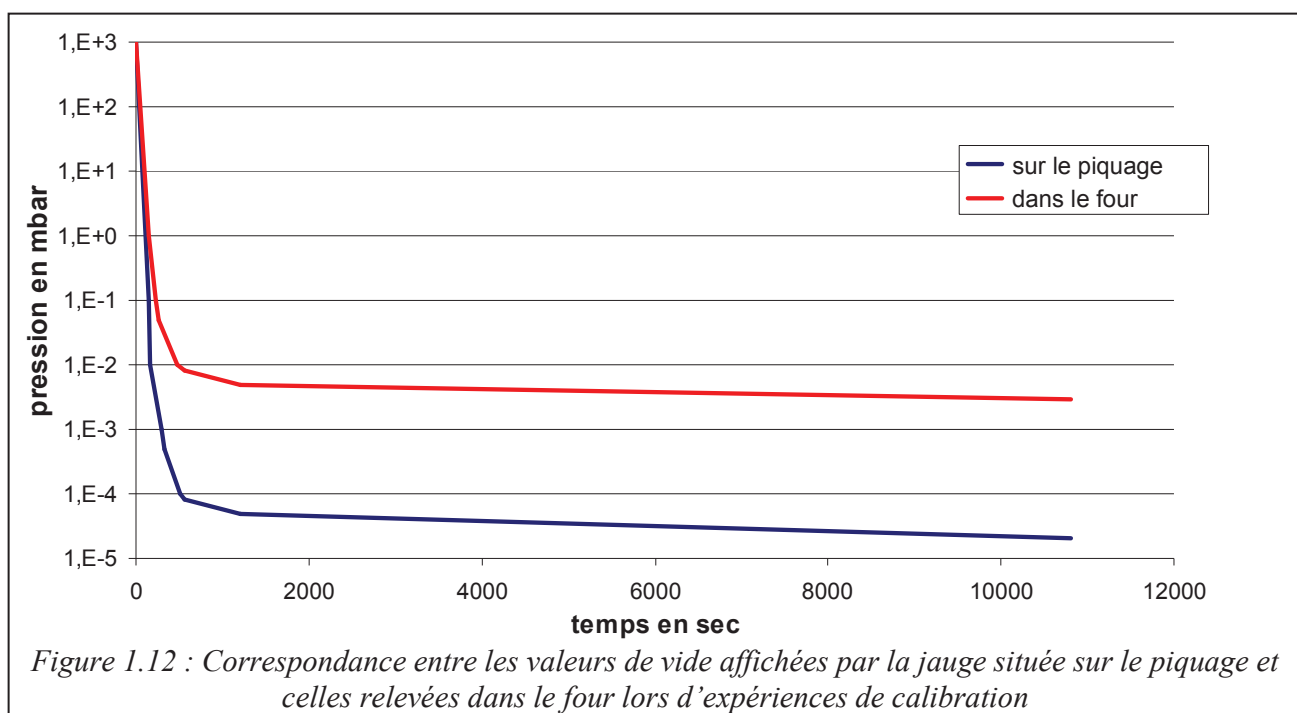
a) Système de vide

Le vide est obtenu dans le four à l'aide d'un groupe de pompage sec combinant une pompe primaire à membranes et une pompe turbo-moléculaire (Turbolab80™). Ce système de pompage permet d'obtenir un vide secondaire en sortie de pompe (10^{-7} mbar). La vitesse de pompage annoncée pour ce groupe combiné est de 65 l/s (pour N_2), et le volume interne de l'enceinte de travail est estimé à $V_{int} \approx 0,64$ l. Néanmoins, le piquage permettant de pomper dans le four est réalisé avec un tuyau de diamètre 6 mm et d'une longueur de plusieurs dizaines de millimètres, ce qui entraîne une perte de charge considérable au niveau de ce piquage (forte réduction de diamètre de la conduite).

Pour des raisons techniques, la jauge de pression est positionnée du côté du système de pompage et non dans le tube de travail (voir en bas à droite du schéma de la Figure 1.13). La valeur de vide mesurée par la jauge surestime donc largement le vide obtenu dans le four.

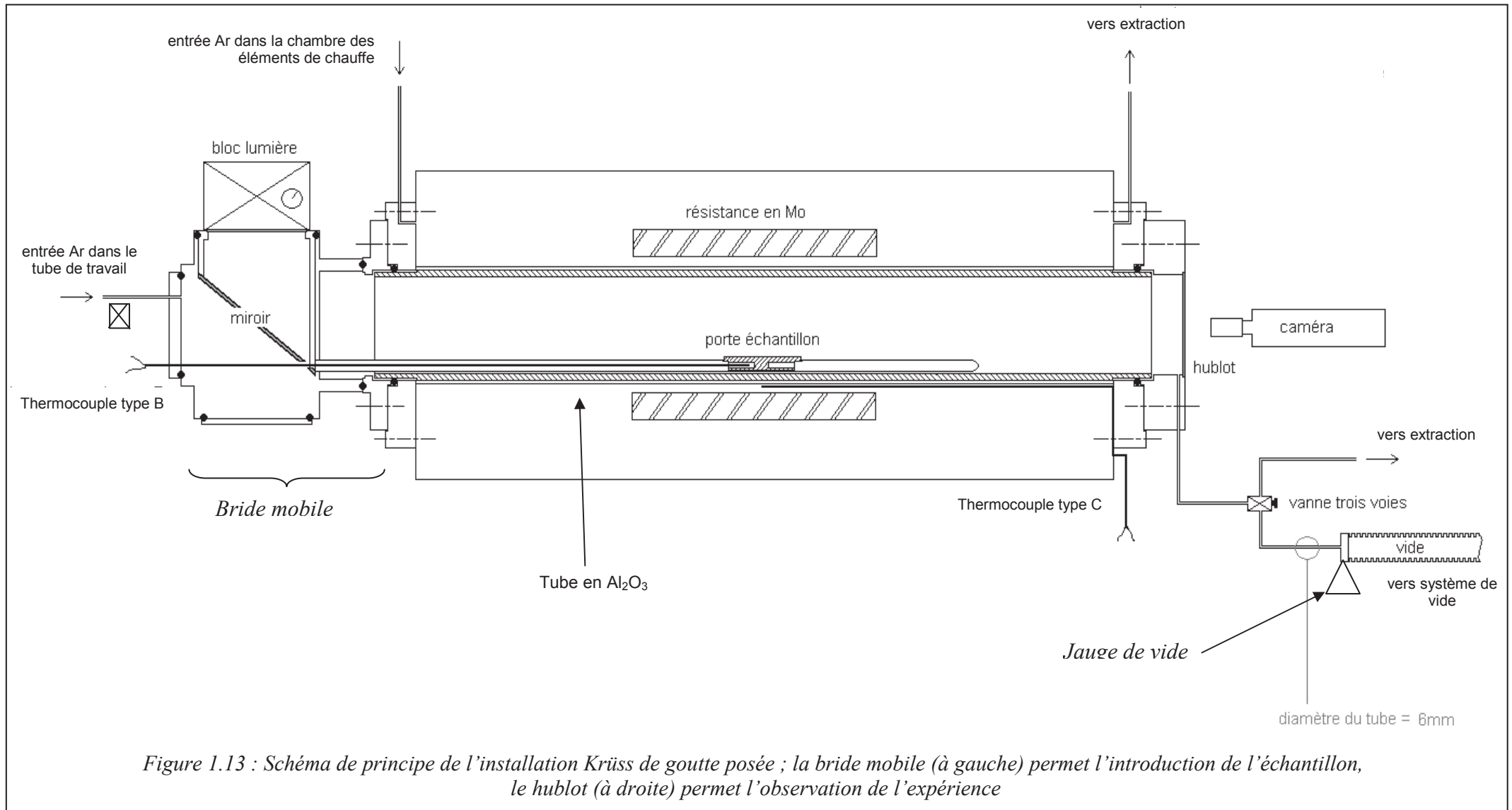
Une expérience de calibration nous a permis de mesurer le vide obtenu dans le four, comparativement à la valeur indiquée par la jauge. Pour ce faire, nous avons positionné la jauge en bout de tube à la place de la bride mobile (à gauche sur le schéma de la Figure 1.13).

La Figure 1.12 présente les correspondances obtenues entre les valeurs de vide annoncées par la jauge dans sa position actuelle et les valeurs de vide mesurées dans le four.



Ces deux valeurs diffèrent d'une décade au début du pompage et se stabilisent à deux décades d'écart après 20 minutes.

Dans notre configuration, malgré l'utilisation d'une pompe turbo-moléculaire, on ne pourra pas atteindre des vides poussés dans l'enceinte en des temps raisonnables (on atteint 5.10^{-3} mbar en 15 à 20 minutes). L'utilisation d'un vide primaire dans l'enceinte sera validée expérimentalement dans le chapitre suivant.



b) Circulation de gaz dans le tube de travail

Le gaz utilisé dans notre configuration expérimentale est de l'argon (AirProduct qualité technique) de pureté commerciale, contenant environ 5 ppm d'impuretés, essentiellement sous forme d'oxygène et de vapeur d'eau. L'arrivée de gaz dans le tube de travail est assurée par un débitmètre à bille manuel qui peut délivrer des débits d'argon allant de 0,1 à 3,4 l/min, avec une précision de 10 % (à 21°C et 1 bar).

Une vanne trois voies positionnée en sortie du circuit de gaz (voir en bas à droite du schéma de la Figure 1.13) permet d'établir :

- soit une atmosphère statique d'argon (vanne fermée)
- soit une atmosphère d'argon circulant (vanne ouverte orientée vers l'extraction)
- soit le vide (vanne d'entrée de gaz fermée et vanne 3-voies ouverte orientée vers le système de vide)

En condition normale d'expérience, le débit d'argon est fixé à 0,7 l/min. Lors de la circulation de gaz, une légère surpression (10 mbar) est appliquée dans la chambre afin de minimiser les risques de fuite.

c) Circuit de gaz dans la chambre des éléments de chauffe

Les résistances chauffantes en molybdène ainsi que le thermocouple de régulation (type C) sont situés dans une chambre indépendante. En effet, Mo est très sensible à l'oxydation à partir de 600°C, et les thermocouples de type C ne fonctionnent qu'en atmosphère inerte. Aux températures de travail, il faut donc éviter tout contact avec l'oxygène. C'est pourquoi un réseau de gaz secondaire dédié a été mis en place afin de travailler en permanence avec un balayage d'Ar dans la chambre des éléments de chauffe. Comme pour le réseau principal, une légère surpression (10 mbar) est appliquée dans la chambre afin de minimiser les risques de fuite.

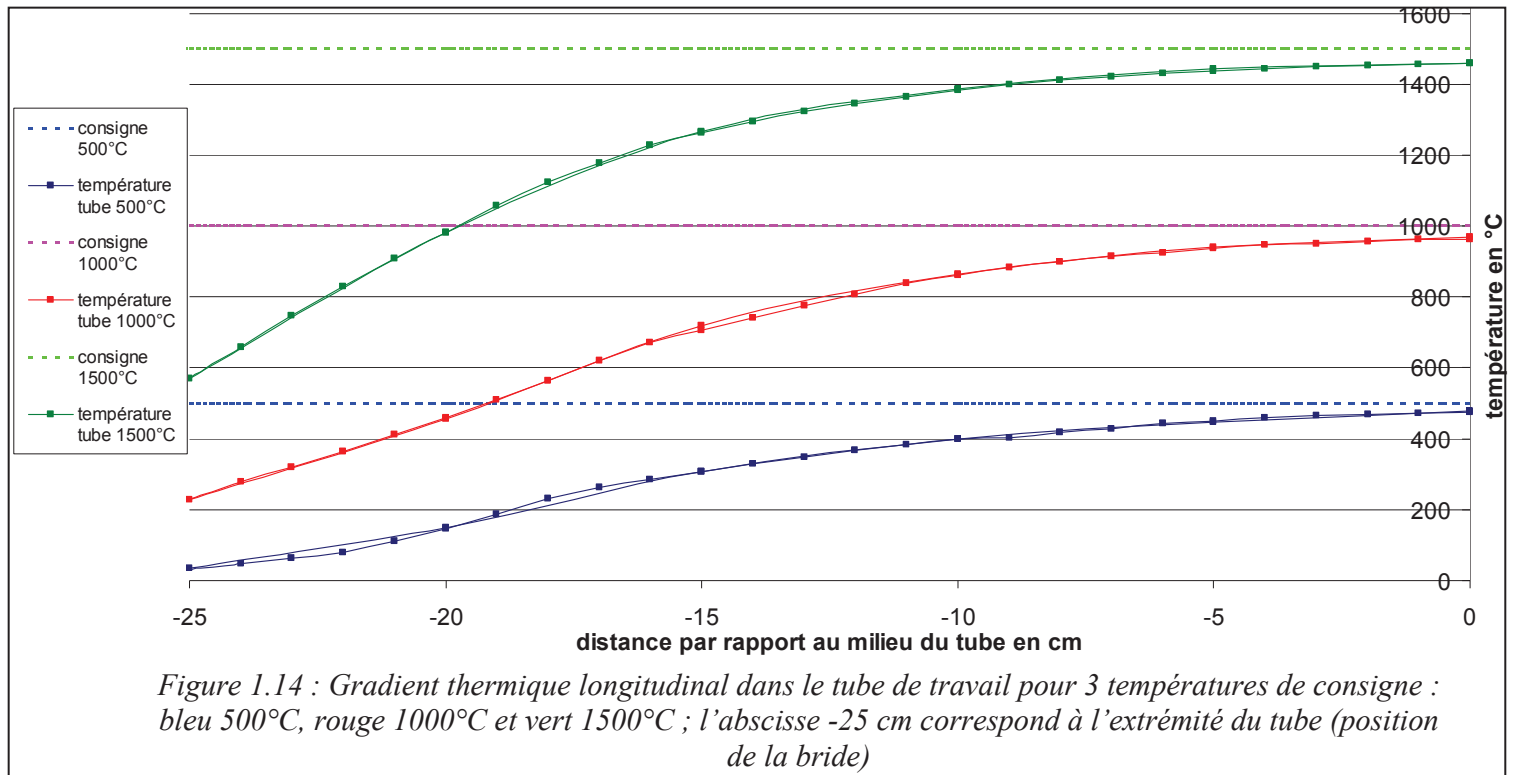
I.IV.3) Calibration de la thermique

Une expérience de calibration de la thermique du four a été menée afin de déterminer la longueur de la zone isotherme ainsi que les étapes clés du cycle thermique à appliquer pour nos expériences.

Pour ceci, nous avons déplacé le thermocouple de mesure de la température de travail (situé normalement dans le porte-échantillon) le long de l'axe, et relevé la température tous les centimètres en partant du milieu du four (position de l'échantillon). La Figure 1.14 donne les courbes de gradient thermique le long du tube. En considérant que celui-ci est symétrique, la zone isotherme à $\pm 3^\circ\text{C}$, à 1450°C, s'étend sur une longueur de 4 cm de part et d'autre du milieu du tube, ce qui est bien supérieur à la taille caractéristique de nos échantillons.

Pour une température de consigne de 500°C, la température dans le tube au niveau de la bride (abscisse -25 cm) est inférieure à 100°C. Elle ne dépasse les 150°C au niveau de la bride que pour une température de consigne supérieure à 800°C.

Au cours de notre cycle thermique nous fixerons donc la température d'injection du gaz à 800°C afin que même les zones proches des brides puissent dégazer convenablement sous vide.



I.IV.4) Système optique et mesure d'angle

Afin d'observer la forme de la goutte de métal pendant l'expérience, on utilise une caméra CCD munie d'un filtre IR pouvant acquérir 62 images par seconde en haute résolution (780 x 580 pixels). La caméra est fixée du côté du hublot sur un système de glissières afin d'assurer l'alignement avec l'axe optique.

Le système d'éclairage, situé sur la bride mobile (voir Figure 1.13), est positionné à la verticale « loin » des zones chaudes du four, et le faisceau est orienté sur l'axe optique à l'aide d'un miroir en platine à 45°. Une diode bleue éclaire la goutte par l'arrière avec une intensité réglable, ce qui permet d'obtenir un contraste noir sur blanc particulièrement adapté à la mesure d'angle de contact. En effet, dans le cas d'un éclairage standard (lumière blanche), le système s'échauffe pendant la montée en température et le rayonnement dans le rouge de l'ensemble goutte + substrat devient plus intense que l'illumination à partir de 1100°C. L'utilisation d'une diode bleue permet de s'affranchir du rayonnement (longueur d'onde complémentaire) et donc de conserver un contraste constant.

L'acquisition peut être réalisée image par image avec un calcul de l'angle de contact et une mesure de la température pour chaque image. Le logiciel d'acquisition (DSA3 fourni par Krüss GmbH) couplé à l'utilisation d'un logiciel de contrôle (HTRemote) permet de tracer automatiquement les courbes d'angle de contact et de température en fonction du temps. Néanmoins une fréquence d'échantillonnage trop faible (une image toutes les 15 s) ne nous permet pas d'analyser précisément les phénomènes transitoires (cinétique d'étalement). Pour cette raison, nous utilisons dans ce travail le mode d'acquisition standard (film numérique) suivi d'une analyse *a posteriori* de l'angle de contact, du diamètre de base et de la hauteur en fonction du temps et de la température afin d'en extraire les courbes manuellement.

I.V. Qualification du four par l'étude de deux couples liquide / solide connus

Finalement, l'installation doit être validée par des expériences de référence pour des systèmes connus avant de réaliser notre étude spécifique du comportement du silicium sur des substrats revêtus.

Nous allons dans un premier temps étudier le comportement d'un métal possédant une température de fusion proche de la température de nos expériences : Ni ($T_{Ni}^f = 1453^\circ\text{C}$) sur Al_2O_3 . Puis nous testerons l'installation par une expérience faisant intervenir les principaux éléments constituant notre système d'étude, à savoir Si et SiO_2 .

I.V.1) Expérience de goutte posée Ni / Al_2O_3

Le nickel s'oxyde suivant la réaction :



L'énergie standard de Gibbs de cette réaction à $T_{Ni}^f = 1726 \text{ K}$ est égale à $\Delta G_r^0 = -74 528 \text{ J}$ par mole de NiO [Chase 98]. La valeur de $P_{\text{O}_2}^{\text{ox}}$ nécessaire à l'oxydation de Ni est :

$$P_{\text{O}_2}^{\text{ox}} = \left(\exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) \right)^2 = 3.10^{-5} \text{ atm} \quad (1.19)$$

La pression $P_{\text{O}_2}^f$ dans l'argon utilisé est de l'ordre de 5.10^{-6} atm , soit une valeur inférieure à $P_{\text{O}_2}^{\text{ox}}$. En principe, on ne doit donc pas oxyder Ni à sa température de fusion. Ceci suppose que les autres sources d'oxygène dans le four (désorption des parois, microfuites) ne modifient pas de façon significative la valeur de P_{O_2} dans l'Ar utilisé.

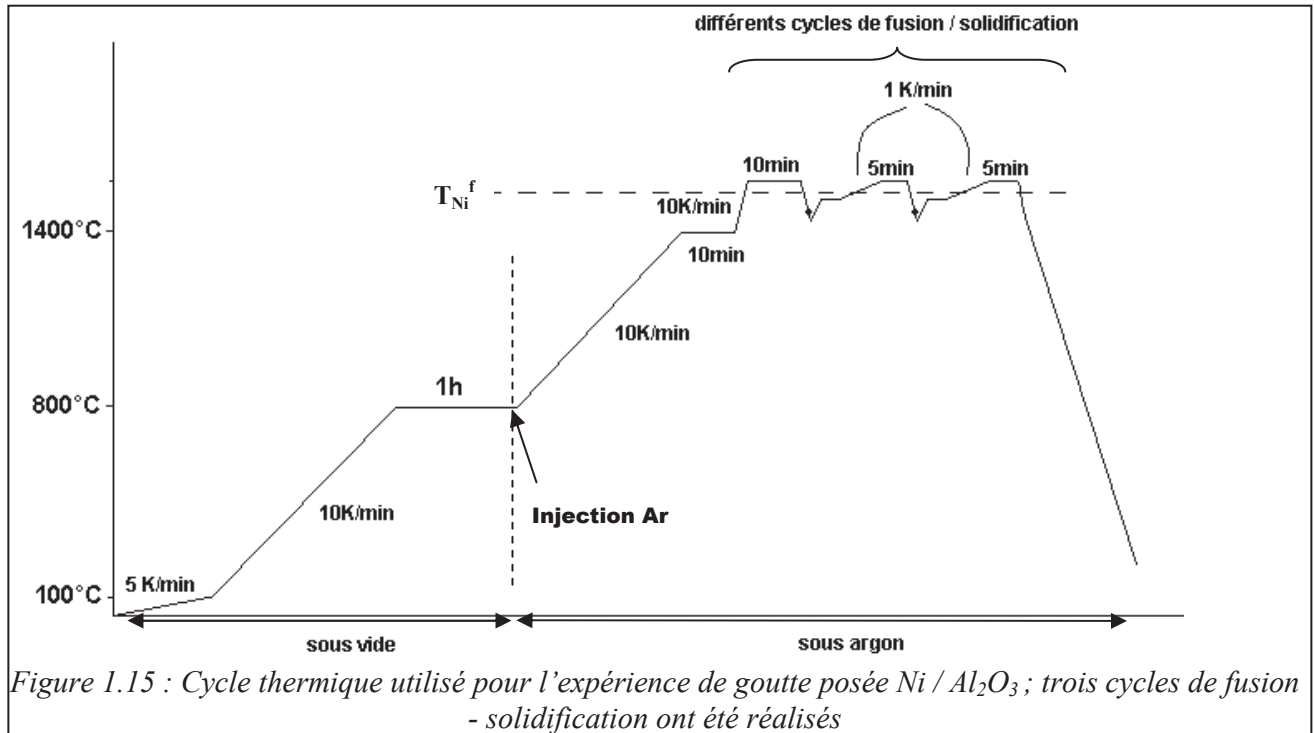
Le nickel ne mouille pas l'alumine, son angle de contact sous vide ou sous gaz réducteur étant compris entre 110° et 118° [Labrousse 00].

Pour cette expérience le morceau de Ni (Johnson-Matthey, pureté 99,997 %) est attaqué dans HCl dilué à 5 % vol. pendant dix minutes. Il pèse 0,251 g et la largeur d de la face observée par la caméra mesure 3,09 mm pour une hauteur h de 3,35 mm, ce qui donne un rapport h/d de 1,1. Le substrat d'alumine circulaire (Umicore, AL23, pureté 99,9 %) a une épaisseur de 3 mm et un diamètre de 20 mm.

Remarque : le rapport de la hauteur sur le côté du morceau initial de silicium sera donné pour toutes les expériences. Le rapport doit être si possible supérieur à un, ou le plus proche possible de un, car c'est dans ces conditions que l'angle de contact observé à la formation de la goutte sera le plus proche de l'angle d'équilibre ou au pire d'un angle d'avance. L'expérimentateur s'éloigne ainsi des conditions d'observation d'un angle de recul qui pourrait fausser l'interprétation.

Le cycle thermique suivi pour cette expérience a consisté en une montée en température sous vide puis en un palier d'une heure à 800°C au cours duquel trois cycles de balayage d'argon ont été réalisés. A la fin de ce palier, une atmosphère d'argon circulant avec un débit de 0,7 l/min a été introduite. Ensuite, la température est augmentée jusqu'à un palier d'homogénéisation à 1420°C de dix minutes, avant de réaliser trois cycles successifs de fusion - solidification pour observer précisément la fusion de Ni, ceci afin d'étalonner le thermocouple de mesure. Ces cycles sont donnés dans la Figure 1.15.

Après les trois cycles de balayage d'argon, à la fin du palier à 800°C juste avant l'introduction de l'Ar à la pression atmosphérique, la valeur de vide *dans le four* est estimée à 8.10^{-3} mbar.



Les photos de la fusion et de l'étalement de la goutte de Ni sont reproduites sur la Figure 1.16. La fusion du Ni est observée à une température apparente de 1452°C, au niveau du porte-échantillon. Cet écart d'un degré par rapport à la température de fusion admise dans la littérature (1453°C) est particulièrement satisfaisant, et pour la suite de l'analyse de cette expérience nous corrigerons les températures de 1°C.

La fusion s'est faite à partir du pied de la goutte, et a progressé de façon symétrique jusqu'en haut de celle-ci. L'angle de contact et le diamètre de base de la goutte sont donc mesurables dès le début de la fusion. Notons que pendant la fusion, l'augmentation du diamètre d ne résulte pas uniquement du processus d'étalement, mais aussi et surtout de l'augmentation du volume de nickel fondu.

Lors du premier cycle de fusion / solidification de Ni, l'angle de contact θ décroît rapidement vers 117° puis continue à diminuer très lentement jusqu'à une valeur proche de 115° sans se stabiliser (voir la Figure 1.17). L'écart moyen entre l'angle à droite et l'angle à gauche après la fin de l'étalement permet d'estimer l'incertitude de notre mesure à $\pm 2^\circ$. On observe la solidification à partir de 1425°C, correspondant à une surfusion proche de 30K.

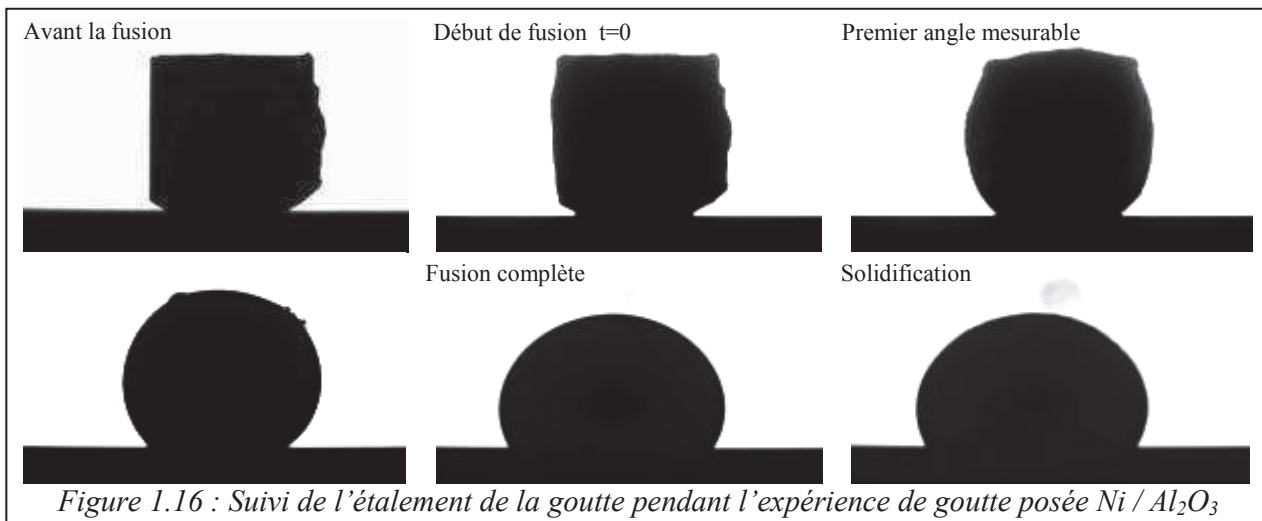


Figure 1.16 : Suivi de l'étalement de la goutte pendant l'expérience de goutte posée Ni / Al₂O₃

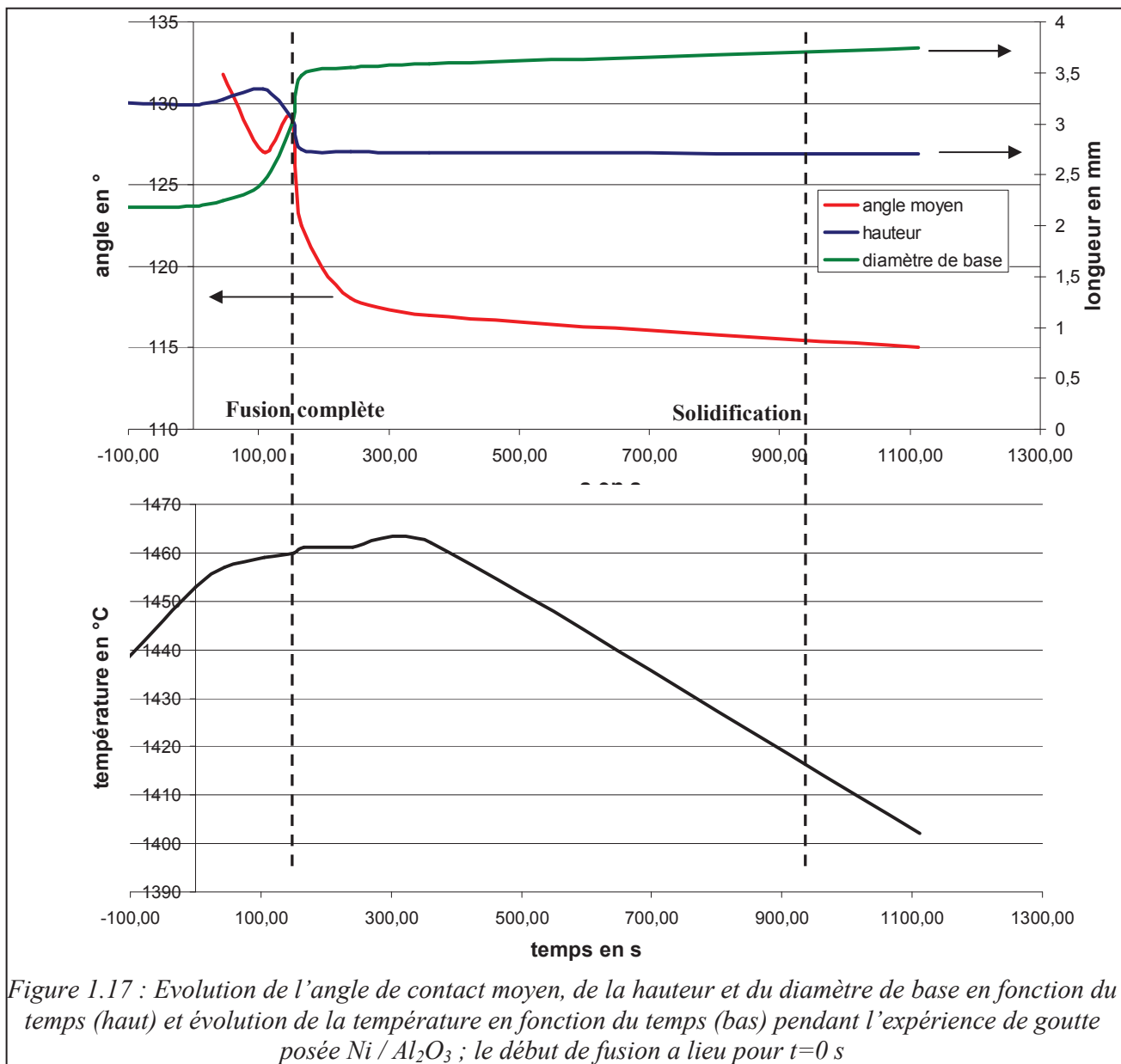


Figure 1.17 : Evolution de l'angle de contact moyen, de la hauteur et du diamètre de base en fonction du temps (haut) et évolution de la température en fonction du temps (bas) pendant l'expérience de goutte posée Ni / Al₂O₃ ; le début de fusion a lieu pour t=0 s

Lors du deuxième cycle de fusion - solidification, la fusion a été observée pour une température apparente de 1450°C ce qui représente un écart de 3°C avec la température théorique de fusion de Ni (la fusion d'une goutte solidifiée est plus difficile à détecter que la fusion initiale d'un morceau de métal). Encore une fois, elle s'est faite très nettement à partir du pied de la goutte, jusqu'à son sommet, et de façon parfaitement symétrique. On a pu observer un réétalement quasi instantané après la fusion de la goutte pour atteindre l'équilibre autour de $\theta \approx 100^\circ$, voir Figure 1.18.

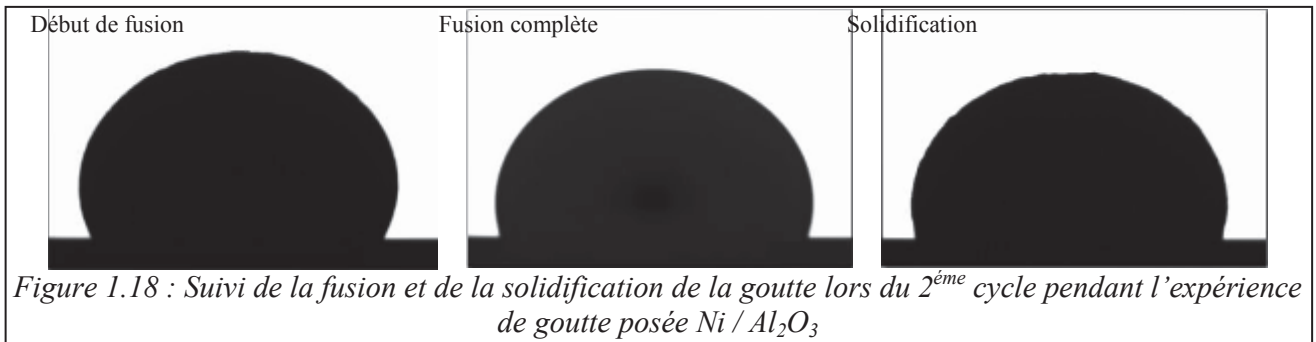


Figure 1.18 : Suivi de la fusion et de la solidification de la goutte lors du 2^{ème} cycle pendant l'expérience de goutte posée Ni / Al₂O₃

Le troisième cycle de fusion / solidification n'apporte aucune modification supplémentaire, et la température de fusion apparente est de 1449°C, ce qui représente un écart de 4°C à la théorie.

A la sortie du four, la goutte de Ni est mate (pas d'éclat métallique), ce qui indique une oxydation de sa surface, et on constate une auréole verte autour de la goutte sur le substrat (voir Figure 1.19).



Figure 1.19 : Aspect de l'échantillon à la sortie du four après l'expérience de goutte posée Ni / Al₂O₃

Nous pensons que ces phénomènes ont lieu lors du refroidissement. Ainsi le calcul de $P_{O_2}^{ox}$ à 1300°C à partir de l'équation (1.19) avec $\Delta G_r^0 = -133\,860$ J/mole conduit à une valeur critique pour l'oxydation de Ni de $1,3 \cdot 10^{-9}$ atm. La quantité d'oxygène contenue dans l'argon utilisé est donc suffisante pour oxyder Ni à 1300°C. La couleur verte observée sur la Figure 1.19 implique la formation d'une nouvelle phase qui peut être le spinelle NiAl₂O₄. Cette phase se forme par réaction entre NiO et Al₂O₃ [Mehrotra 85] (cité dans [Eustathopoulos 99] page 220) selon la réaction suivante :



Du point de vue de la mouillabilité, l'angle de contact initial est de 117°, mais il diminue en fonction du temps pour se stabiliser autour de 100°. L'angle de 117° est typique des couples métal / oxyde non réactifs [Eustathopoulos 99] (pages 320 à 324) et [Dezellus 02] tandis que l'angle de 100° est attribué à l'oxygène provenant du gaz et dissous dans Ni. En effet, il est bien établi que l'oxygène dissous s'adsorbe aux interfaces métal / oxyde en diminuant de plusieurs dizaines de degrés l'angle de contact [Naidich 81, Eustathopoulos 01].

I.V.2) Expérience de goutte posée Si / SiO₂

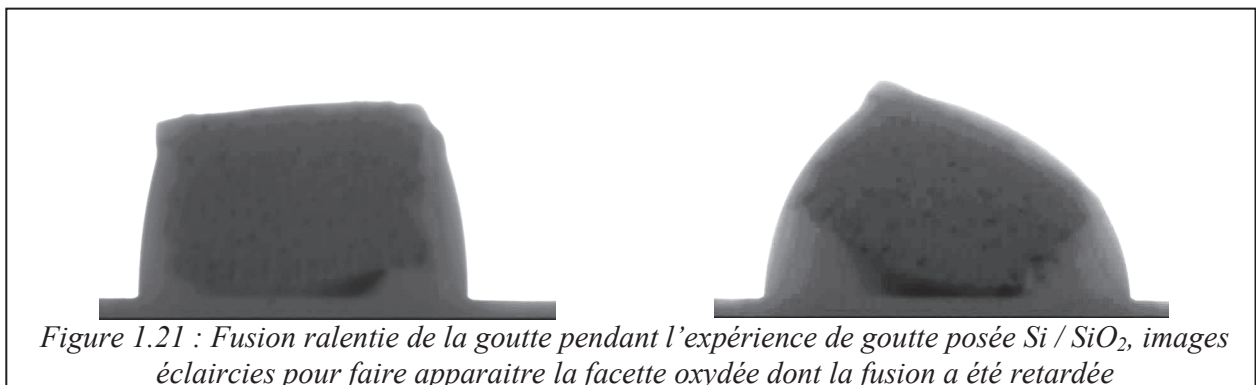
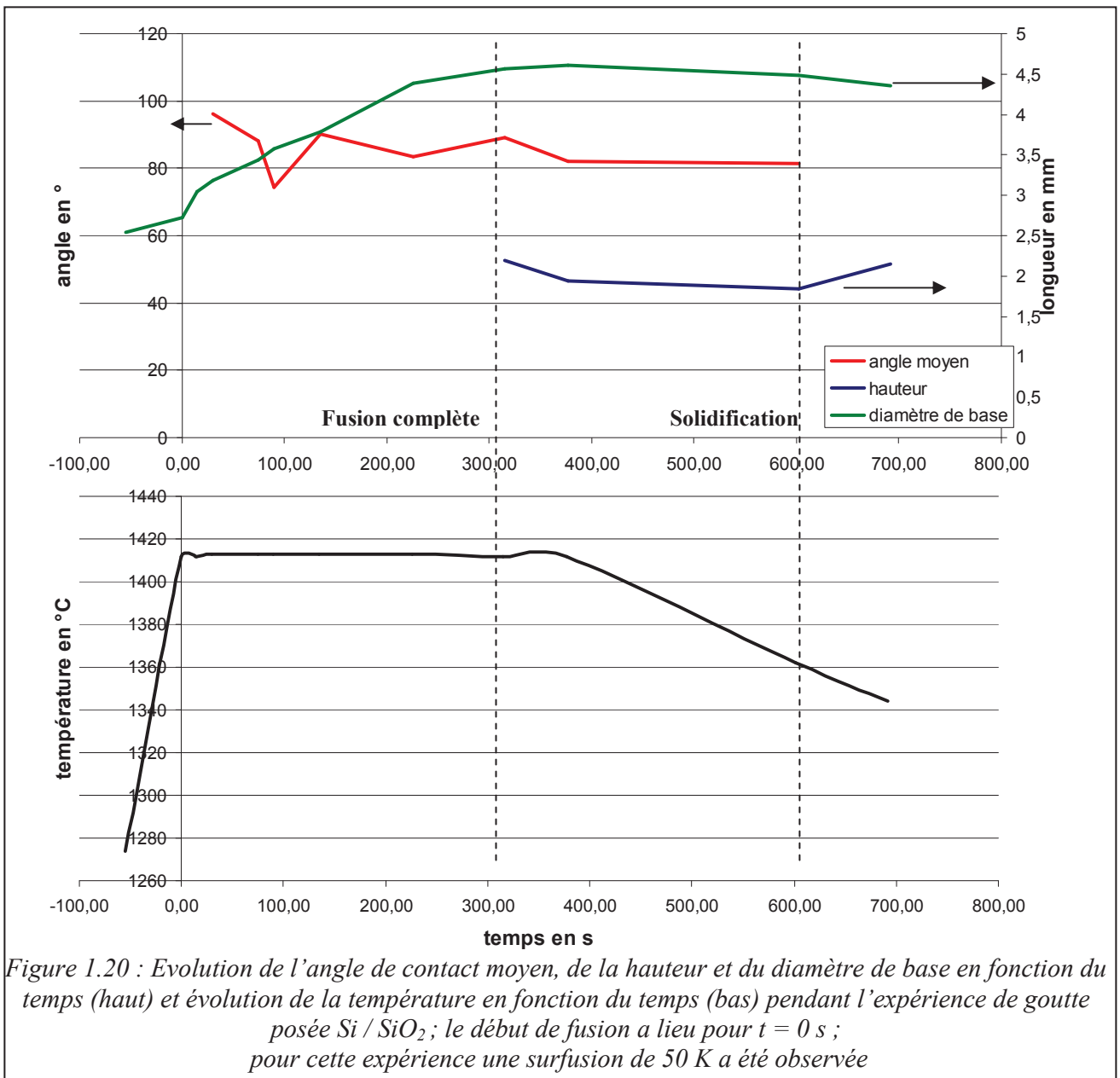
L'objectif de cette expérience, réalisée sur un couple dont le comportement est bien décrit dans la littérature, est de vérifier que l'installation fonctionne correctement dans le cas du silicium. Par correctement nous entendons ici (i) que Si soit bien désoxydé au moment de sa fusion, (ii) que l'angle de contact sur la silice soit en accord avec les valeurs de la littérature (autour de 90° voir Tableau 1.1), et (iii) que l'on observe bien les réactions chimiques entre Si et SiO₂, mises en évidence par ailleurs.

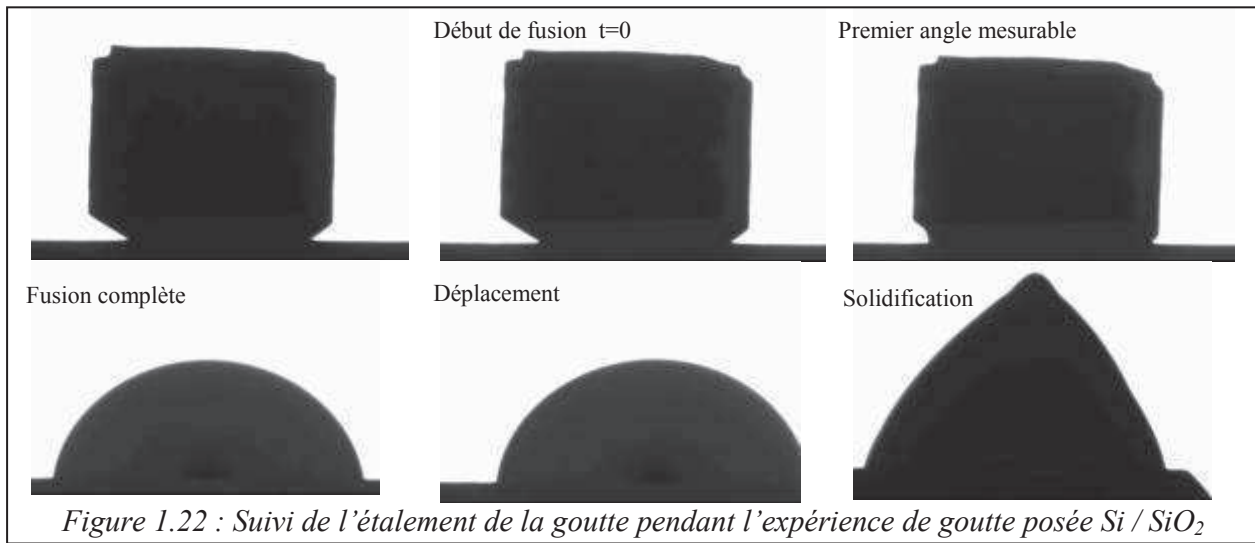
Dans cette expérience, on a utilisé un morceau de Si de qualité microélectronique attaqué au HF pendant 30 minutes puis à l'eau régale (mélange de HNO₃:HCl à 1:3) pendant 20 minutes pour désoxyder et décaper sa surface. Il pèse 0,112 g et la face observée par la caméra mesure 3,71 mm pour une hauteur de 3,37 mm et donc un rapport h/d de 0,91. Le substrat est un carreau de silice (MondiaQuartz, HOQ03) de 15 × 15 × 3 mm³, dont la rugosité Ra est 5.10⁻² μm (donnée du fabricant).

Le cycle thermique utilisé dans cette expérience servira de référence pour les expériences à venir : il comporte une étape de montée en température sous vide, suivie d'un palier d'une heure à 800°C au cours duquel trois balayages d'argon sont réalisés. La température du palier a été fixée de telle sorte que même les extrémités du tube peuvent dégazer (T > 150°C) tout en restant en dessous des températures à partir desquelles on peut avoir une volatilisation significative de la silice (T < 1000°C, voir [Israël 09] page 131 et 132). Le vide atteint dans le four avant l'injection de l'argon est estimé autour de 7.10⁻³ mbar. A la fin du palier, une atmosphère d'argon circulant est imposée avec un débit de 0,7 l/min, puis le cycle thermique suit une montée en température jusqu'à 1400°C avec un palier d'homogénéisation de 10 minutes. Le palier de fusion à une température légèrement supérieure à T_{Si}^f est atteint avec une rampe rapide pour limiter les phénomènes transitoires. Le refroidissement est contrôlé jusqu'à environ 600°C.

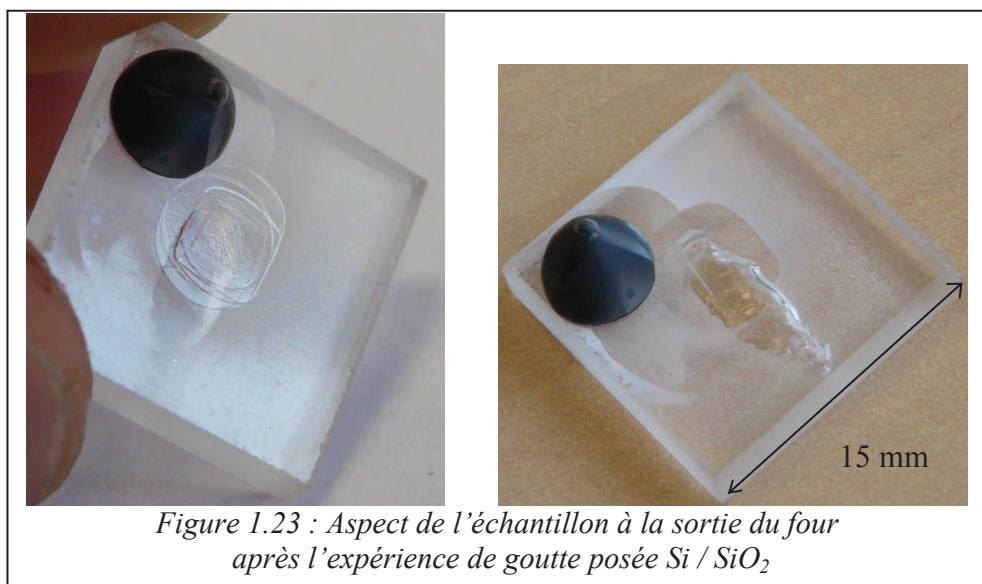
Les processus de fusion de Si et de formation d'une goutte prennent un certain temps (5 minutes, voir la Figure 1.20), notamment parce que la chaleur latente de Si est élevée (trois fois plus élevée que celle de Ni). Nous avons également observé une facette sur la goutte due sans doute à l'oxydation d'une partie de celle-ci (voir Figure 1.21).

Par la suite, pour des raisons de simplicité, nous utiliserons pour décrire les phénomènes de fusion de Si et de formation d'une goutte l'expression « fusion complète de Si ». Après la fusion complète de la goutte, celle-ci s'est beaucoup déplacée, jusqu'à atteindre le bord du substrat, Figure 1.22. L'angle de contact est de 83° ± 3°, et nous n'observons pas de cinétique d'étalement, car l'équilibre capillaire est établi dès le début de fusion, voir la Figure 1.20. Ceci est conforme à la littérature [Sangiorgi 88, Fujii 99], voir Tableau 1.1. Enfin, il existe ici aussi une surfusion non négligeable (environ 50K) et on peut remarquer que θ ne varie pas en fonction de la température.





A la sortie du four la surface de la goutte est mate (voir Figure 1.23). Le silicium a donc subi une oxydation, très probablement lors du refroidissement. En effet, comme le montre la courbe de la Figure 1.8, pour une valeur de $P_{O_2}^f \approx 5.10^{-6}$ atm (argon utilisé), l'oxydation de Si devient passive pour $T < 1300$ K.



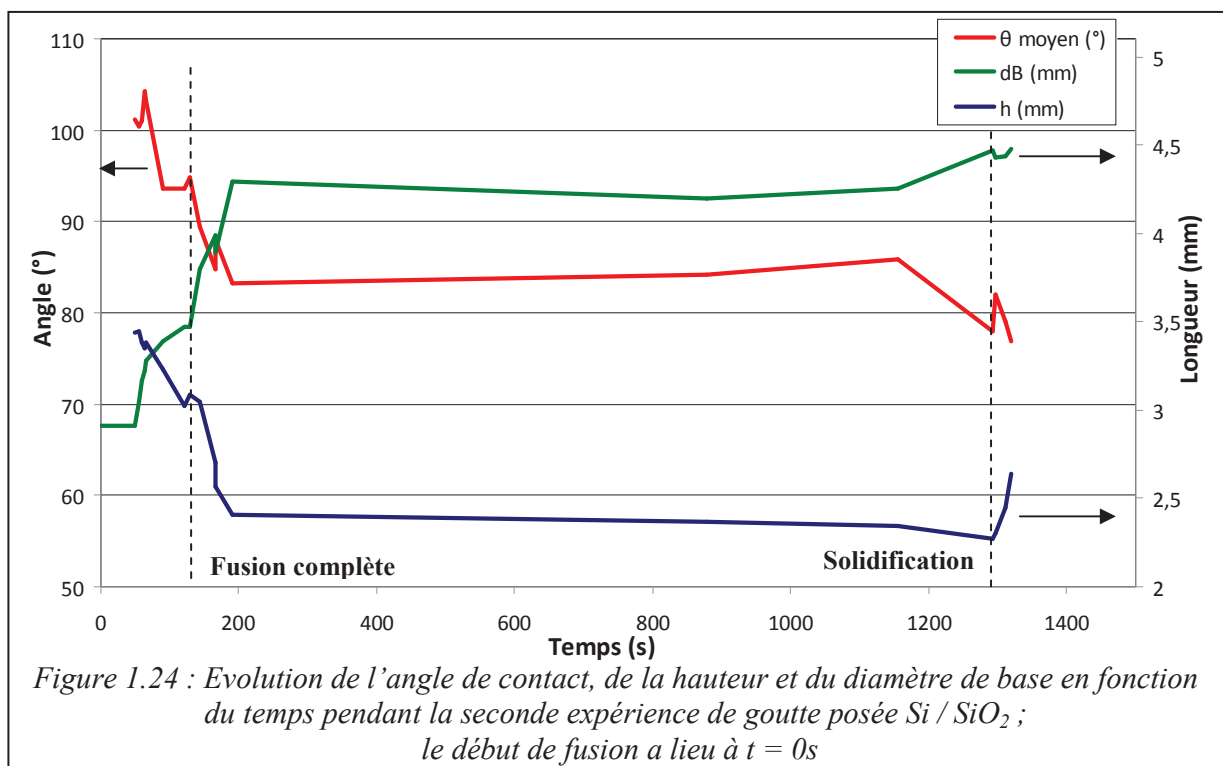
On peut aussi constater que la goutte de silicium a marqué le substrat en surface, à l'endroit où elle s'est déplacée (voir Figure 1.23 à gauche). Les lignes concentriques, d'abord carrées puis circulaires montrent le déplacement et la déformation de la ligne triple au cours de l'expérience. Ce phénomène ainsi que le déplacement de la goutte résulte de la réaction de réduction de la silice par le silicium, voir plus haut la réaction {1.3}.

Le mécanisme de cette réaction a été étudié par Dezellus *et al.* [Dezellus 02], pour une couche de silice obtenue par oxydation de SiC. Il a été montré que la réaction se décompose comme suit : d'abord la dissolution de la silice dans Si, puis la diffusion de l'oxygène dissous vers la surface libre du silicium où il est transféré dans le gaz sous forme de SiO. La réaction {1.3} est particulièrement intense à proximité de la ligne triple, où elle conduit à la formation de sillons d'attaque, car c'est là que les chemins de diffusion de l'oxygène dans le silicium sont les plus courts.

Enfin, nous avons constaté le collage du silicium sur la silice, ce qui a entraîné la fissuration du substrat (voir Figure 1.23 à droite) et la formation de microfissures dans Si. Ces fissurations résultent de

la contrainte thermomécanique développée dans le système au cours du refroidissement. Cette contrainte est proportionnelle à la différence des coefficients de dilatation thermique entre Si et SiO₂ : $\alpha_{Si} \approx 4.10^{-6} K^{-1}$ et $\alpha_{SiO2(amorphe)} \approx 0,5.10^{-6} K^{-1}$. C'est précisément pour éviter le collage et la fissuration qui en résulte que les creusets en SiO₂ utilisés pour la cristallisation du silicium photovoltaïque sont revêtus d'une couche anti-adhérente.

Compte tenu du retard à la fusion observé lors de cette expérience (5 minutes) et pour vérifier la répétabilité de nos mesures, une deuxième expérience sur le même système a été réalisée. Cette fois la fusion de Si a été plus rapide (environ 2,5 min, voir Figure 1.24), confirmant que le retard observé à la fusion était dû à l'oxydation du morceau de Si. Cependant, les valeurs de l'angle de contact final dans les deux expériences sont identiques ($83^\circ \pm 3^\circ$), et la seconde expérience a conduit aux mêmes phénomènes de marquage du substrat, de collage et de fissuration que la première.



I.VI. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons brièvement rappelé les bases de la mouillabilité et le principe de l'étude des interactions entre un métal liquide et un substrat en configuration de goutte posée.

Par la suite, nous avons utilisé les résultats d'une étude thermodynamique portant sur les interactions entre le silicium et l'oxygène pour déterminer le type de gaz à utiliser afin d'éviter l'oxydation *in situ* du silicium liquide. Nous avons conclu qu'*a priori*, l'argon de pureté commerciale permet d'atteindre cet objectif, tout en limitant le risque de pollution du silicium par l'aluminium provenant du tube de travail en alumine (ou de tout autre oxyde réfractaire présent dans le tube de travail). L'emploi de graphite à l'intérieur du tube de travail est à proscrire car il est susceptible de conduire à la formation d'une couche de SiC à la surface de la goutte.

Nous avons ensuite donné une description de l'installation que nous avons mise en place. Cette installation est dédiée spécifiquement à l'étude des interactions (mouillage, réactivité, infiltration) entre le silicium liquide et un substrat en céramique. C'est un four tubulaire en alumine dont les résistances chauffantes sont situées en dehors du tube de travail. Ce dernier est relié à un dispositif de vide permettant, *via* un pompage sec, d'obtenir rapidement un vide primaire de bonne qualité dans l'enceinte (typiquement $5 \text{ à } 7 \cdot 10^{-3}$ mbar en 20 minutes). Le cycle thermique choisi comporte une étape de montée en température sous vide jusqu'à 800°C , afin de favoriser la désorption des parois, suivie d'une étape de montée en température jusqu'à la température de fusion du silicium sous une atmosphère d'argon circulant. Le palier à température de travail est précédé d'un palier d'homogénéisation thermique.

Enfin nous avons testé et validé cette installation au cours de deux expériences de goutte posée sur des systèmes connus, à savoir Ni / Al_2O_3 et Si / SiO_2 . La fusion du métal et son étalement jusqu'à des angles d'équilibre connus ont été constatés lors des deux expériences, et les comportements observés étaient conformes à ce qui est rapporté dans la littérature. L'étude du système Ni / Al_2O_3 nous a permis de vérifier que l'on maîtrise l'atmosphère du four, en particulier la pression partielle d'oxygène dans le gaz. L'étude du couple Si / SiO_2 a donné les résultats attendus, à savoir un angle de contact sur la silice en accord avec la littérature, des réactions de corrosion de la silice par le silicium particulièrement intenses au voisinage de la ligne triple, et le collage du silicium solidifié sur la silice accompagné de la fissuration du substrat et de la microfissuration du silicium.

Dans le chapitre suivant, nous utilisons cette installation pour étudier les interactions entre le silicium et la silice revêtue d'une couche de nitrure de silicium poreux.

La fusion du morceau de métal se faisant à partir du pied de la goutte, on gardera à l'esprit que l'infiltration du silicium dans un substrat poreux est possible dès le début de la fusion. Dans toute la suite, on considèrera donc le début de la fusion comme l'origine de l'axe des temps ($t = 0$ s). Le temps de fusion et de mise en forme du silicium (fusion complète) sera un critère pour évaluer l'état d'oxydation de Si au moment de sa fusion.

Références du Chapitre I :

- [Cassie 48] = A.B.D. Cassie ; Discuss. Faraday Soc., 3, p.11, 1948
- [Chase 98] = JANAF Thermochemical Tables, fourth edition ; M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. MacDonald and A.N. Syverud - American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, New York, 1998
- [Dezellus 02] = Spreading of Cu–Si alloys on oxidized SiC in vacuum: experimental results and modelling ; O. Dezellus, F. Hodaj, C. Rado, J.N. Barbier and N. Eustathopoulos - Acta Materialia 50, 979-991, 2002
- [Drevet 12] = Wetting of ceramics by molten silicon and silicon alloys : A review ; B. Drevet, N. Eustathopoulos - Journal of Materials Science, DOI : 10.1007/s10853-012-6663-0.
- [Eustathopoulos 99] = Wettability at high temperatures ; N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet - Pergamon Material Series vol. 3, 1999
- [Eustathopoulos 01] = The oxygen-wetting transition in metal / oxide systems ; N. Eustathopoulos, B. Drevet, M.L. Muolo - Materials Science and Engineering A 300, 34-40, 2001
- [Feufel 97] = Investigation of the Al-Mg-Si system by experiments and thermodynamic calculations ; H. Feufel, T. Gödecke, H.L. Lukas and F. Sommer - Journal of Alloys and Compounds 247, 31-42, 1997
- [Fujii 99] = Effect of gas evolution at solid-liquid interface on contact angle between liquid Si and SiO₂ ; H. Fujii, M. Yamamoto, S. Hara and K. Nogi - Journal of Material Science 34, 13, 3165-3168, 1999
- [Garandet 98] = On the validity of Young's equation in the presence of gravitational and other external force fields ; J.P. Garandet, B. Drevet and N. Eustathopoulos - Scripta Materialia 38, 9, 1391-1397, 1998
- [Israël 09] = Etude des interactions entre silicium liquide et graphite pour application à l'élaboration du silicium photovoltaïque ; R. Israël - Thèse de PhD, INPG, sept. 2009
- [Kaptay 05] = On the asymmetrical dependence of the threshold pressure of infiltration on the wettability of the porous solid by the infiltrating liquid ; G. Kaptay, T. Barczy - Journal of Materials Science 40, 2531-2535, 2005
- [Labrousse 00] = Mouillage et réactivité des alliages réfractaires NiAlTi sur l'alumine ; L. Labrousse - Thèse de PhD, INPG, nov. 2000
- [Mailliart 08] = Influence of oxygen partial pressure on the wetting of SiC by a Co–Si alloy ; O. Mailliart, F. Hodaj, V. Chaumat, N. Eustathopoulos - Materials Science and Engineering A 495, 174-180, 2008
- [Mehrotra 85] = S.P. Mehrotra, A.C.D Chaklader ; Metall. Trans. 16B, 567, 1985
- [Naidich 81] = Wettability of solids by liquid metals ; Y.V. Naidich – dans Progress in Surface and Membrane Science, Vol. 14, p.354-384 ; D.A. Cadenhead and J.F. Danielli (Eds.), Academic Press, New York, 1981
- [Sangiorgi 88] = Wettability and Work of Adhesion of Nonreactive Liquid Metals on Silica ; . Sangiorgi, M.L. Muolo, D. Chatain and N. Eustathopoulos - Journal of the American Ceramic Society 71, 9, 742-748, 1988
- [Shuttleworth 48] = R. Shuttleworth and G.L.J. Bailey ; Discuss. Faraday Soc., 3, p.16, 1948
- [Trumble 98] = Spontaneous infiltration of non-cylindrical porosity : close-packed spheres ; K.P. Trumble - Acta Materialia 46, 1, 2363-2367, 1998
- [Wenzel 36] = R.N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., 28, 8, p.988, 1936



Chapitre II



Chapitre II

Étude des interactions entre le silicium liquide et la silice revêtue de nitrure de silicium



Chapitre II



II.I. Introduction

Le revêtement anti-adhérent standard est constitué de poudre de nitrure de silicium (Si_3N_4) [Saito 81]. Son rôle est d'éviter le contact entre le silicium liquide (Si_l) et le matériau de creuset (silice amorphe frittée), qui pourrait occasionner le collage du silicium sur le creuset et engendrer la fissuration catastrophique du système lors du refroidissement. En effet, la contrainte thermomécanique développée du fait de la différence de coefficients de dilatation thermique entre Si et SiO_2 , combinée à un phénomène de recristallisation de SiO_2 après avoir subi des températures supérieures à 1400°C , induira de toute façon la destruction du creuset, mais un collage du Si_l sur le creuset occasionnerait la destruction du lingot.

Dans ce chapitre, nous poursuivons et complétons l'étude initiée par Drevet *et al.* qui ont posé les bases d'une approche fondamentale des phénomènes régissant le fonctionnement de ce revêtement de Si_3N_4 [Drevet 09 et Drevet 10]. Nous allons identifier en particulier les paramètres clés déterminant le caractère anti-adhérent du revêtement afin de modéliser par la suite son comportement. Les conclusions de cette partie du travail, établies pour la silice revêtue, seront utilisées dans le Chapitre III pour concevoir un revêtement de nitrure de silicium adapté à des creusets à base de graphite.

II.II. Rappels bibliographiques

Comme nous l'avons déjà précisé, le revêtement anti-adhérent « standard » est une couche de Si_3N_4 permettant d'éviter le collage de Si sur le matériau de creuset au refroidissement. Ce procédé largement utilisé dans l'industrie selon différentes déclinaisons [Brevets GT 02, Deutsche 06, Vesuvius 08] est basé sur le travail de Saito [Saito 81], mais ce n'est que récemment que les phénomènes régissant le comportement du revêtement vis-à-vis de l'infiltration du silicium liquide ont été compris grâce aux travaux de Drevet basés sur des expériences de goutte posée [Drevet 09 et 10].

L'analyse réalisée par Drevet *et al.* est fondée sur une expérience de référence étudiant le comportement du silicium liquide sur un *substrat de Si_3N_4 dense* préoxydé à 900°C . La Figure 2.1 donne l'évolution de l'angle de contact et du diamètre de base de la goutte de silicium liquide en fonction du temps. On constate que l'angle de contact (θ) initial est proche de 90° , et qu'il évolue vers une valeur d'équilibre stable de $45 \pm 4^\circ$, tandis que le diamètre de base de la goutte (d) augmente lui aussi vers une valeur d'équilibre stable. L'évolution simultanée de θ et de d , et les valeurs initiales et finales des angles observés (voir Tableau 1.1 dans le Chapitre I) ont permis d'affirmer que le silicium est d'abord en contact avec une couche de silice et que la goutte s'étale petit à petit vers son équilibre stable sur Si_3N_4 selon le mécanisme de mouillage réactif avec dissolution de la phase intermédiaire proposé par Dezellus *et al.* [Dezellus 02], voir Figure 2.2.

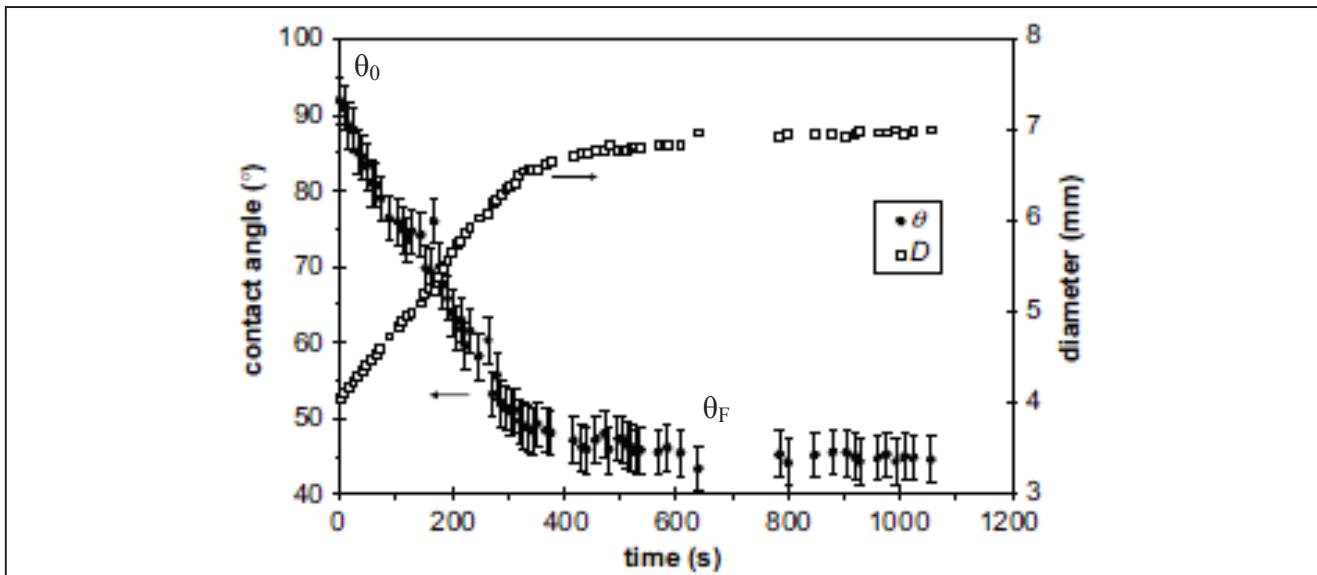


Figure 2.1 : Evolution en fonction du temps du diamètre de base et de l'angle de contact d'une goutte de Si sur un substrat de Si_3N_4 dense oxydé ; $T = 1430^\circ C$ [Drevet 10]

La cinétique d'étalement de la goutte (c'est-à-dire la progression de la ligne triple) est contrôlée par la réduction du film de silice présent à la surface du substrat, selon la réaction :



Souvenons-nous que la réaction de corrosion de la silice se fait préférentiellement à la ligne triple car c'est là que les chemins de diffusion sont les plus courts (voir Chapitre I, page 40).

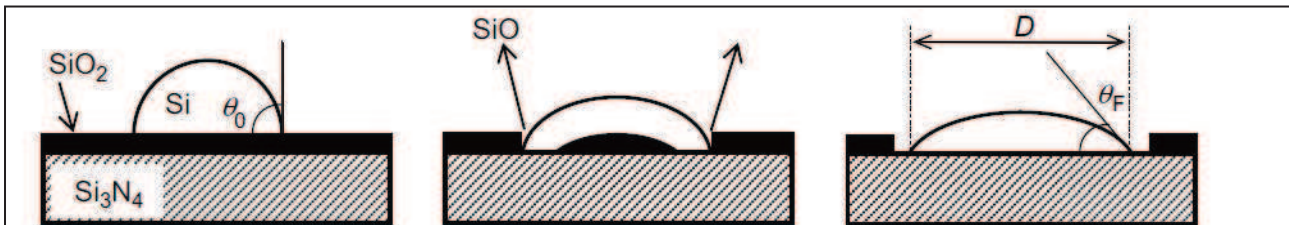
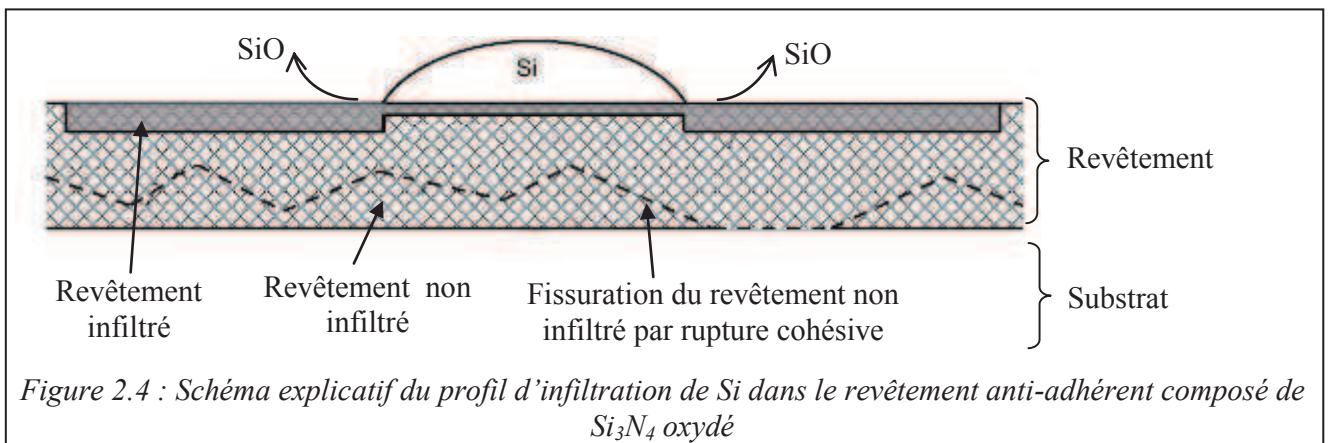
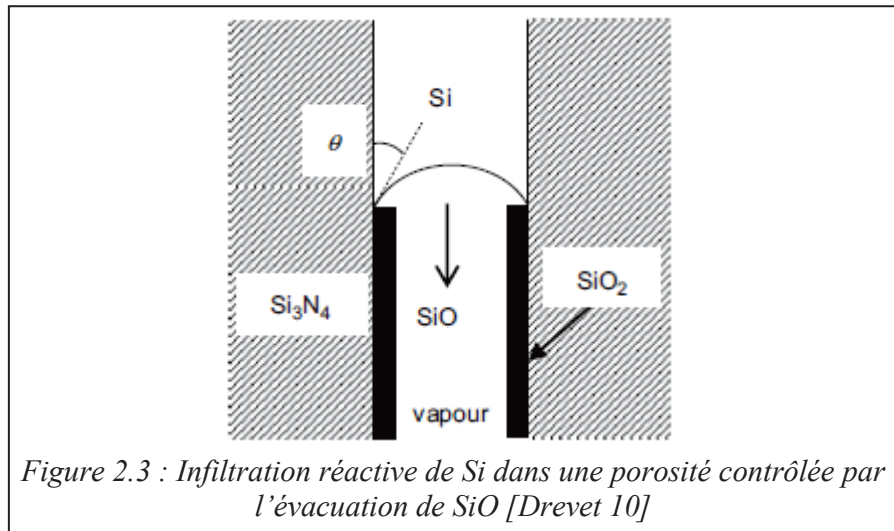


Figure 2.2 : Mouillage réactif de Si sur Si_3N_4 oxydé d'après Drevet [Drevet 10] par analogie avec le modèle proposé par Dezellus et al. [Dezellus 02] pour un alliage CuSi sur SiC préoxydé ; θ_0 = angle initial, θ_F = angle final et D = diamètre de la goutte à sa base

Selon le même principe, l'infiltration réactive du silicium dans une porosité à section droite, Figure 2.3, se fera par désoxydation des parois du pore, ici des grains de Si_3N_4 . L'avancée de Si_l dans le pore est donc contrôlée par l'évacuation de SiO (réaction {2.1}), et la cinétique d'infiltration dépendra de la distance de diffusion du gaz dans la porosité.

Ceci permet d'expliquer la forte anisotropie de l'infiltration de Si_l dans Si_3N_4 , observée par Drevet *et al.*, et schématisée dans la Figure 2.4 : elle est rapide à proximité de la ligne triple et dans les régions proches de la surface libre du revêtement, où les chemins d'évacuation sont raccourcis, et lente sous la goutte car le SiO doit alors diffuser sur des longues distances.



On peut résumer les principales caractéristiques du revêtement anti-adhérent en poudre de nitrure de silicium identifiées par Drevet *et al.* en deux points :

- La couche doit contenir une certaine porosité afin de jouer le rôle de fusible mécanique
- La poudre doit être oxydée afin de conférer à la couche sa propriété de barrière à l'infiltration

Cependant, le rôle de la phase oxydée dans le revêtement ne se limite pas à sa fonction de barrière à l'infiltration de Si_l dans la porosité. C'est aussi elle qui va permettre à la couche de poudre de Si_3N_4 de conserver son intégrité physique. En effet, lors de la formation de la phase oxydée, des ponts d'oxyde vont se créer entre les particules de Si_3N_4 assurant ainsi la cohésion de la couche selon le même mécanisme que celui proposé par Shi *et al.* dans le cas de SiC [Shi 01], voir Figure 2.5.

On le verra plus loin, plus la couche contient d'oxyde plus sa résistance mécanique est importante. Néanmoins, des épaisseurs d'oxyde de quelques dizaines de nanomètres au maximum ne permettent pas d'atteindre des résistances mécaniques élevées, ce qui autorise la propagation des fissures dans l'épaisseur de revêtement non infiltré (voir Figure 2.4), relaxant ainsi les contraintes thermomécaniques apparues lors du refroidissement. La rupture cohésive au sein du revêtement assure le détachement spontané et l'intégrité du silicium.

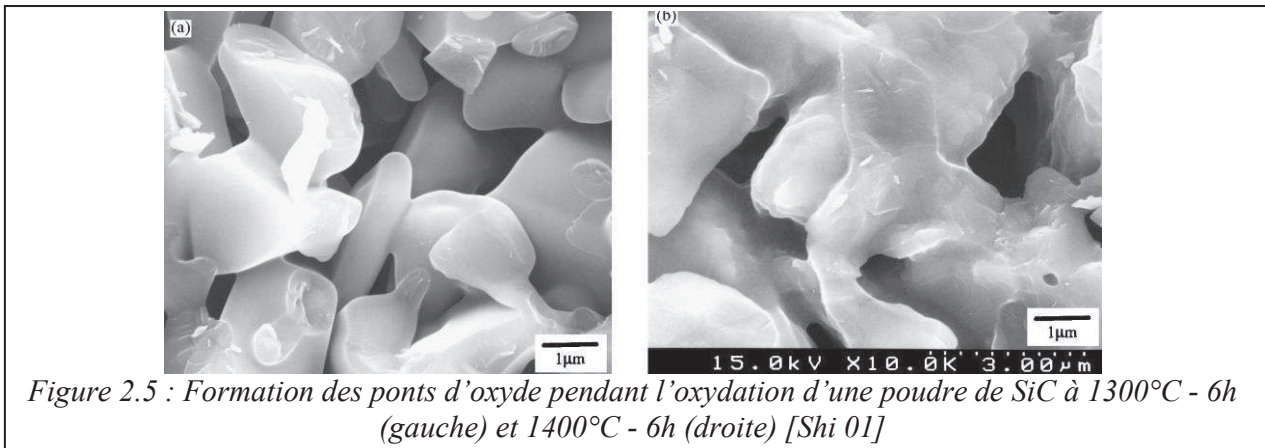


Figure 2.5 : Formation des ponts d'oxyde pendant l'oxydation d'une poudre de SiC à 1300°C - 6h (gauche) et 1400°C - 6h (droite) [Shi 01]

Outre l'étude de Drevet, le seul autre travail concernant les interactions entre Si et la silice revêtue de Si_3N_4 oxydé, a été réalisé par Brynjulfsen *et al.* [Brynjulfsen 10]. Ces auteurs ont établi une corrélation entre les angles de contact quasi-stationnaires (généralement mesurés après 20 minutes à $T_{\text{exp}} = 1460^\circ\text{C}$) et la concentration en oxygène du revêtement, qui dépend de la température d'oxydation (qu'on nommera T^{ox}) et de l'atmosphère oxydante, voir Figure 2.6. Toutefois, ils n'ont pas proposé d'interprétation reliant l'angle de contact observé aux propriétés anti-adhérentes du revêtement. De plus, les angles de contact observés pour le revêtement chargé en oxygène ne sont pas stationnaires, car comme nous l'avons vu, la phase oxydée qui recouvre Si_3N_4 n'est pas stable au contact de Si liquide.

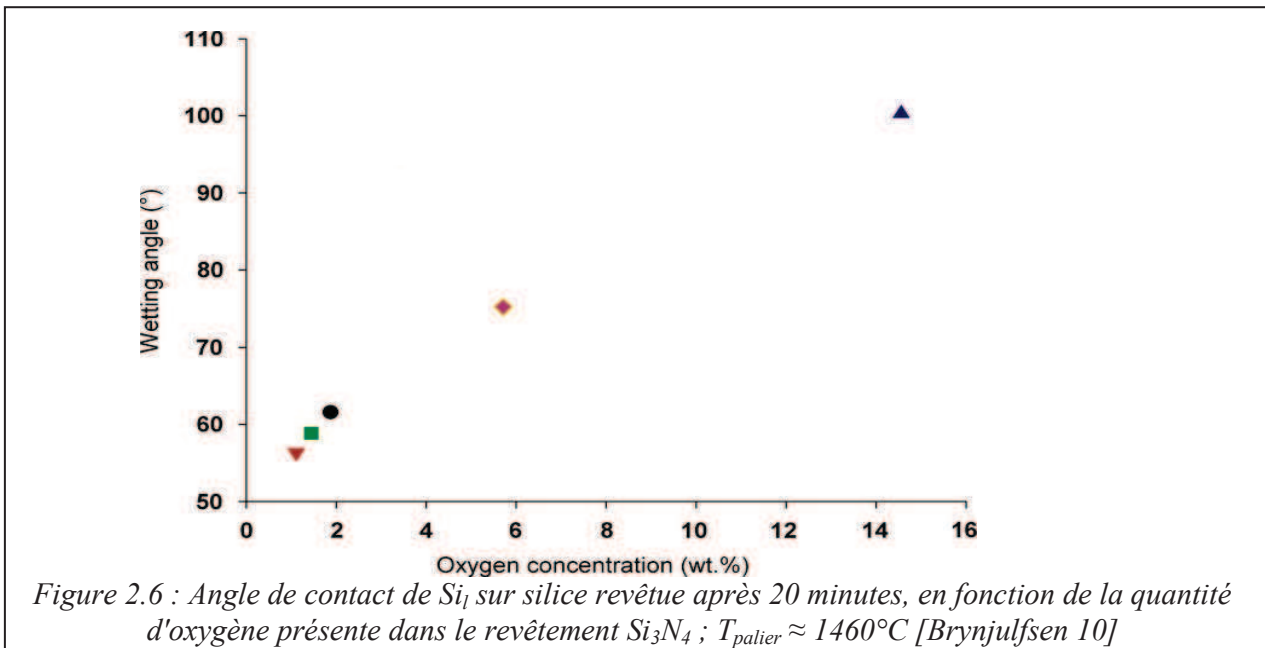
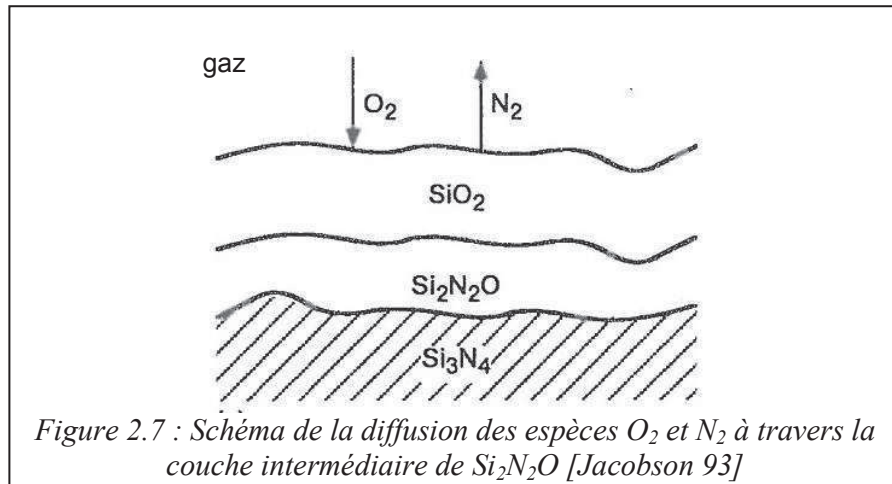


Figure 2.6 : Angle de contact de Si sur silice revêtue après 20 minutes, en fonction de la quantité d'oxygène présente dans le revêtement Si_3N_4 ; $T_{\text{palier}} \approx 1460^\circ\text{C}$ [Brynjulfsen 10]

D'après les mêmes auteurs, les angles de contact élevés formés sur le revêtement chargé en oxygène sont dus à la formation sur la surface de Si_3N_4 non pas d'une couche de silice, mais de l'oxynitride de silicium $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Ceci n'est pas en accord avec la littérature. Notons en particulier les travaux de Du et Tressler, repris par Ogbuji puis Jacobson, et synthétisés par Riley, qui prouvent bien la présence du composé $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pendant l'oxydation de Si_3N_4 , mais seulement en tant que sous-couche intermédiaire formée à l'interface avec SiO_2 (Figure 2.7) [Du 89, Ogbuji 91, Jacobson 93 et Riley 00].



II.III. Elaboration des revêtements et caractérisations microstructurales et chimiques

II.III.1) Description de la poudre de nitrure de silicium

La poudre de nitrure de silicium utilisée pour la fabrication de lingots de silicium photovoltaïque est constituée majoritairement de Si_3N_4 dans sa forme allotropique α , mais selon le fabricant une certaine quantité de phase β peut tout de même être présente (de 1 à 5 % poids en moyenne). Ceci est contradictoire avec les premières analyses du procédé réalisées par Saito. En effet, dans [Saito 81] la poudre utilisée se présente sous forme d'aiguilles, forme géométrique de la phase cristallographique β de Si_3N_4 . D'après Saito, c'est cette géométrie qui confère au revêtement sa propriété de fusible mécanique. Néanmoins, la présence de Si_3N_4 en phase β dans la poudre utilisée n'est pas défavorable dans la mesure où c'est la forme allotropique la plus stable au contact du silicium liquide [Beaudhuin 09] (page 146). En effet, quand Si_3N_4 précipite dans Si, il forme sa phase β ; sous cette forme cristallographique, il aura donc moins tendance à être dissout lors de l'étape de fusion. Parmi les trois principaux fabricants de poudre de Si_3N_4 pour application photovoltaïque (UBE, H.C.Starck et AlzChem), UBE propose deux types de poudre qui sont les plus utilisés dans l'industrie, SNE10 et SNE1F. Dans notre travail, nous avons utilisé exclusivement la poudre UBE SNE10. Notre choix a été dicté en premier lieu par la disponibilité du produit au laboratoire mais il a été confirmé par la pureté de cette poudre qui est supérieure à ses concurrentes, et par le fait qu'elle présente en outre le meilleur ratio pureté / quantité de phase β , voir Annexe A2.

Les caractéristiques de cette poudre sont résumées dans le Tableau 2.1.

Sur ce même tableau, nous avons rapporté les données concernant la poudre H.C.Starck M11 utilisée dans l'étude de Drevet *et al.* [Drevet 10], car nous serons amenés à comparer nos résultats sur l'infiltration du Si dans le revêtement avec les leurs.

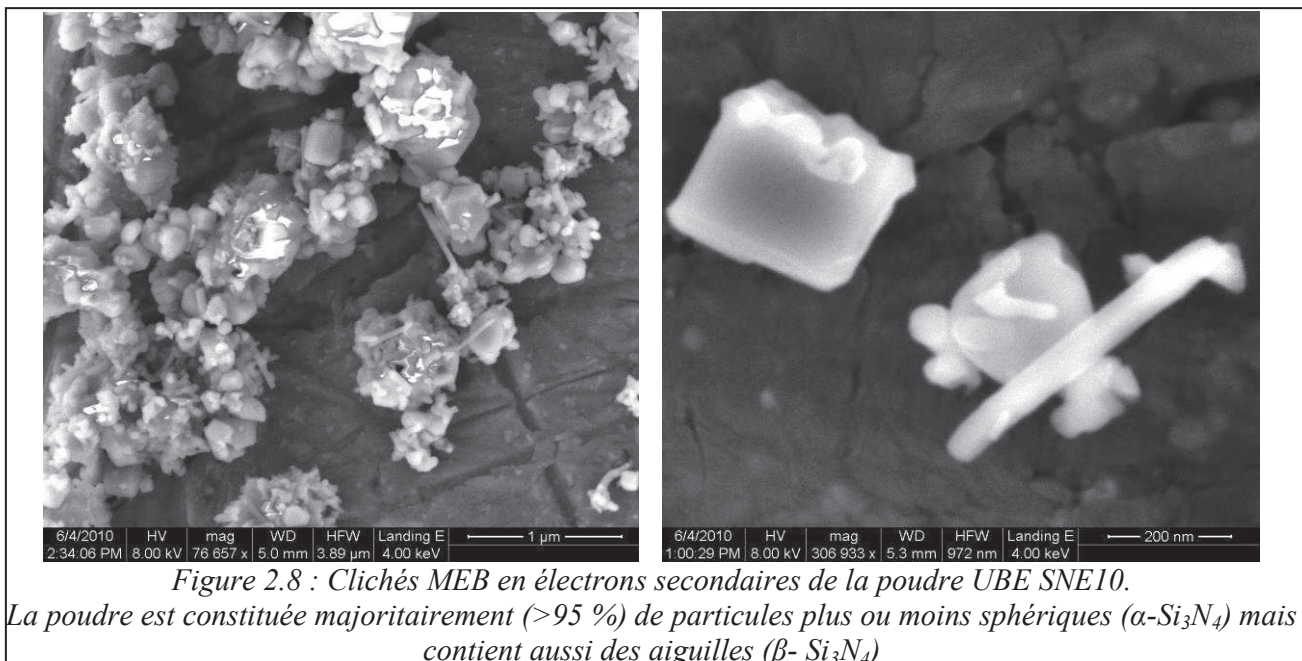
Données fabricant		UBE SNE10	H.C.Starck M11
Surface spécifique S_s		9-13 m ² /g	12-15 m ² /g
Phase cristalline α		> 95 %	> 90 %
Concentration en O initiale		1 à 1,4 wt. %	0,8 à 1,5 wt. %
Granulométrie	D10%	0,2 μ m	0,2 μ m
	D50%	0,5 μ m	0,6 μ m
	D90%	1,6 μ m	1,2 μ m

Tableau 2.1 : Caractéristiques des poudres de Si_3N_4 UBE SNE10 et H.C.Starck M11, pour réaliser le revêtement anti-adhérent [Doc Technique UBE et Starck]

La valeur de la surface spécifique fournie dans le Tableau 2.1 permet d'estimer le diamètre moyen d'un grain d_m , dans l'hypothèse de grains sphériques :

$$d_m = \frac{6}{\rho_{Si_3N_4} \cdot S_s} \quad (2.1)$$

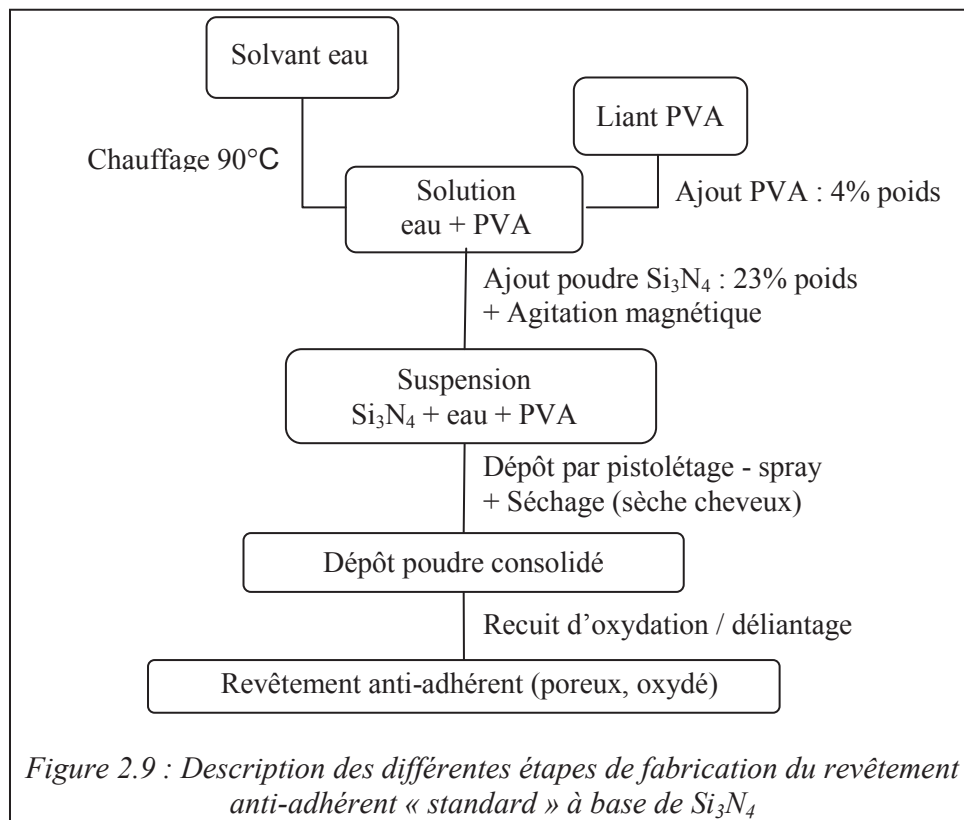
En prenant pour la surface spécifique $S_s = 11 \text{ m}^2/\text{g}$ et pour la masse volumique du matériau dense $\rho_{Si_3N_4} = 3,19 \text{ g}/\text{m}^3$ [Riley 00], nous obtenons un diamètre moyen équivalent de notre poudre de grains « sphériques » de Si_3N_4 $d_m = 171 \text{ nm}$, valeur plus proche de D10% que de D50%. L'hypothèse de la sphéricité des particules est principalement responsable de cette sous-estimation du diamètre moyen des particules. Sur la Figure 2.8, on voit la morphologie de la poudre à réception. On distingue des particules isolées (à droite), mais aussi des agglomérats de particules, de dimensions micrométriques (à gauche). On peut aussi constater la forme polyédrique des grains en phase α , justifiant l'approximation de la sphère dans notre calcul, ainsi que la présence de quelques grains en phase β sous la forme d'aiguilles.



II.III.2) Protocole de dépôt

Le revêtement anti-adhérent peut être fabriqué de plusieurs manières [Brevets GT 02, Deutsche 06, Vesuvius 08], mais un dénominateur commun à toutes ces recettes est la présence d'une poudre micronique ou submicronique de Si_3N_4 en suspension dans une solution aqueuse. En effet, dans notre protocole, la poudre est mélangée à une solution d'eau et de PVA (alcool polyvinylique) utilisé comme liant et permettant de faire varier la viscosité de la suspension. L'épaisseur de couche ainsi déposée par spray à la surface du substrat à travers la buse d'un pistolet, varie entre 200 et 400 μm . Suite au travail de Drevet [Drevet 10], nous avons décidé de procéder au déliantage et à l'oxydation de la poudre constituant la couche déposée par un recuit sous air à une température comprise entre 900°C et 1100°C. L'enchaînement des étapes permettant d'obtenir un tel revêtement est rappelé dans le schéma de la Figure 2.9.

On comprend ici que la fabrication du revêtement *via* la succession de ces étapes ainsi que le mode de dépôt (spray) dépend fortement de l'opérateur. Ceci va induire une certaine hétérogénéité dans le revêtement.



La Figure 2.10 présente un cliché MEB réalisé dans une zone homogène de la surface du revêtement. On distingue un nombre limité de pores microniques (en noir sur l'image), qui sont formés selon toute probabilité entre les agglomérats de particules visibles sur la Figure 2.8. La porosité submicronique, à peine visible sur le cliché se situe entre les particules à l'intérieur des agglomérats.

La Figure 2.11 nous permet de constater l'inhomogénéité du revêtement, et le fait notamment que le protocole de dépôt peut engendrer des défauts localisés (arrachements, bulles, *etc.*) permettant éventuellement une communication directe avec la surface du substrat. Afin d'éviter cette communication directe, l'épaisseur du revêtement doit être supérieure à la taille de ces défauts qui peut atteindre la centaine de microns.

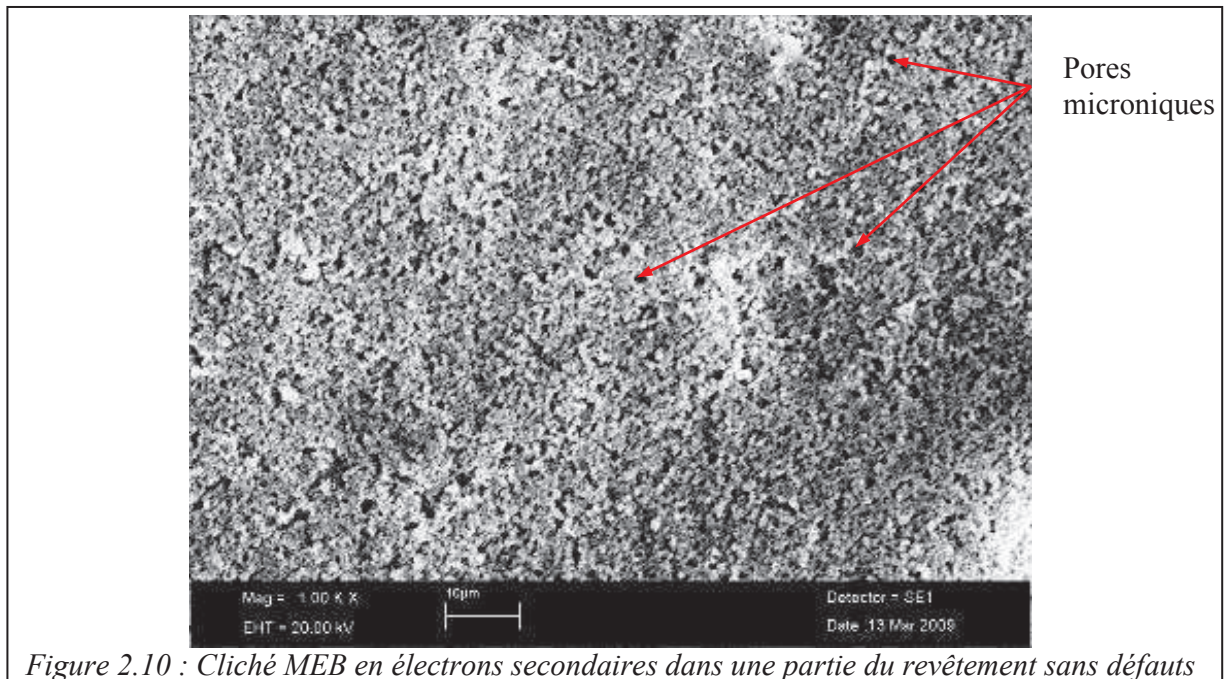


Figure 2.10 : Cliché MEB en électrons secondaires dans une partie du revêtement sans défauts

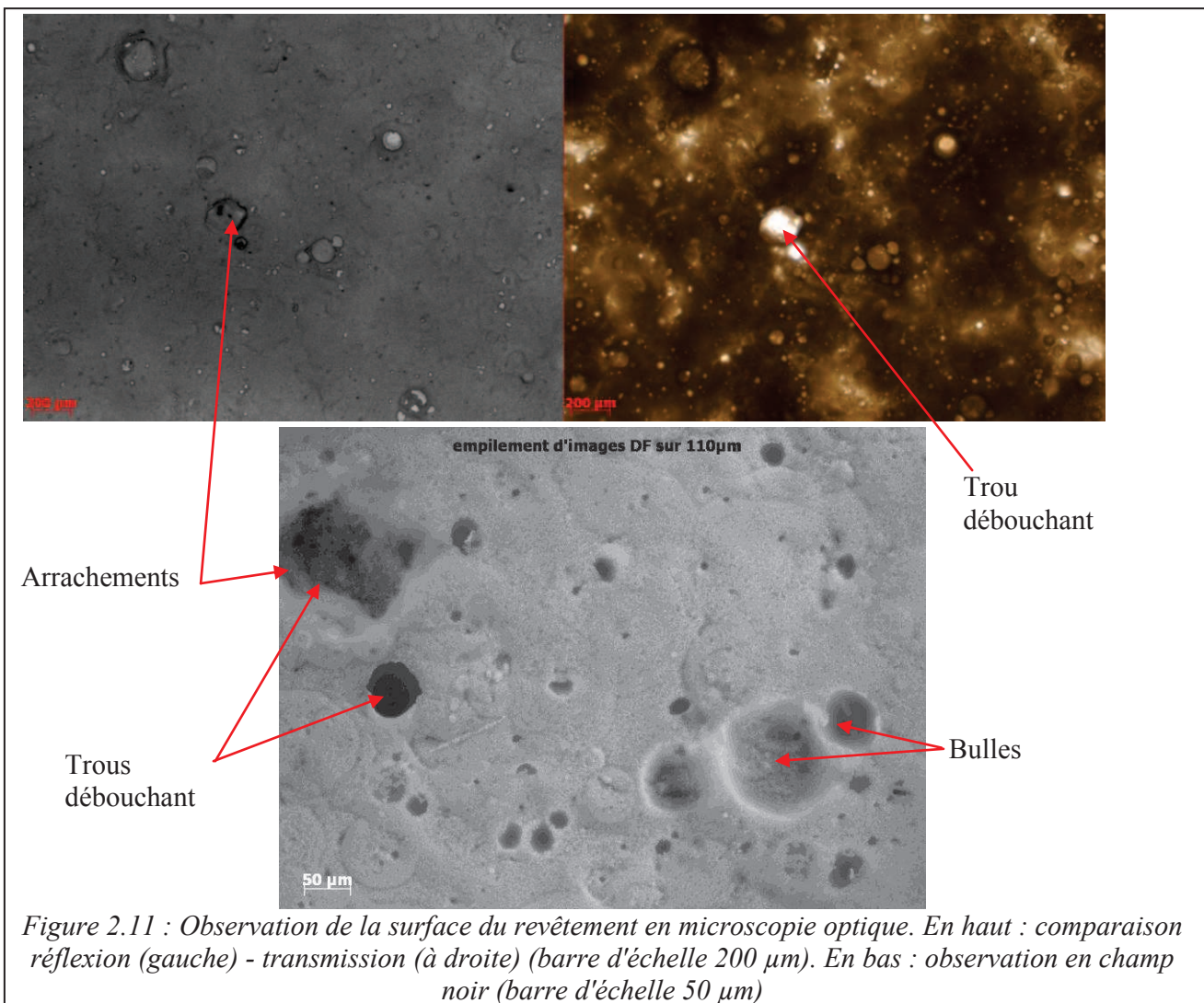


Figure 2.11 : Observation de la surface du revêtement en microscopie optique. En haut : comparaison réflexion (gauche) - transmission (à droite) (barre d'échelle 200 μ m). En bas : observation en champ noir (barre d'échelle 50 μ m)

Par la suite, pour décrire les phénomènes de transport dans le revêtement, nous modéliserons cette porosité par un réseau de cylindres de rayon uniforme r_p et définirons la longueur de pore par unité de volume l_p . Ces deux grandeurs sont reliées à la surface spécifique initiale du revêtement S_s (identique à celle de la poudre de départ) et à sa porosité α_p par les relations :

$$S_s = \frac{2\pi r_p l_p}{\rho_{Si_3N_4} (1 - \alpha_p)} \quad (2.2)$$

$$\pi r_p^2 l_p = \alpha_p \quad (2.3)$$

Une valeur numérique moyenne de α_p est estimée expérimentalement à 0,67 (voir Annexe A3, équation (A3.10)) et on peut donc calculer le rayon équivalent des pores $r_p = 115$ nm.

II.III.3) Oxydation du revêtement

Il est clair que l'oxydation de la poudre joue un rôle clé dans le bon fonctionnement du revêtement anti-adhérent formé à base de Si_3N_4 . Le choix de la température d'oxydation du revêtement (T^{ox}) a été guidé par des analyses préliminaires en ATG réalisées sur des poudres d'origine et données en Annexe A2. Elles montrent que l'oxydation devient significative à partir de 850°C. Dans le présent travail, nous avons utilisé deux températures d'oxydation sous air du revêtement, à savoir 900°C et 1100°C lors de paliers de 2h.

Dans le Tableau 2.2 nous donnons les concentrations en oxygène du revêtement déterminées par IGA¹ (analyse des gaz interstitiels) pour les deux températures d'oxydation, ainsi que la concentration maximale correspondant au cas théorique où tout Si_3N_4 aurait été transformé en SiO_2 (dernière ligne du tableau).

L'épaisseur d'oxyde peut se déduire simplement de ces concentrations dans l'approximation où elle reste faible devant la dimension caractéristique du milieu poreux (taille de grain, ou rayon de pore). En effet, on obtient dans ce cas (Annexe A3) :

$$e_{SiO_2} = 3X \frac{M_{SiO_2}}{M_{Si_3N_4}} \frac{1}{\rho_{SiO_2} S_s} \quad (2.4)$$

où X est la fraction de Si_3N_4 consommée par l'oxydation, telle que définie dans l'Annexe A3, et ne dépendant que de la concentration en oxygène du revêtement C_O et des masses molaires de Si_3N_4 et SiO_2 . A partir de cette expression, l'épaisseur calculée est $e_{SiO_2} \approx 4$ nm pour $T^{ox} = 900^\circ C$, et $e_{SiO_2} \approx 25$ nm pour $T^{ox} = 1100^\circ C$.

Pour nous affranchir de l'approximation $e \ll r_p$, nous avons aussi réalisé les calculs exacts en modélisant la couche de revêtement par un réseau de *pores cylindriques monomode* comme défini plus haut (Annexe A3). Ce calcul nous donne à la fois l'épaisseur d'oxyde et le rayon final de pore après désoxydation (Figure A3.1 et Tableau 2.2). On constate que pour nos concentrations d'oxygène les

¹ Le principe des analyses IGA est de fondre le matériau ($T \leq 2800^\circ C$) dans un creuset réactif à l'égard de l'échantillon et d'analyser *via* des techniques de spectroscopie infrarouge les éléments légers évaporés (O, H, N). Si le matériau est une céramique dite « infusible », l'ajout de fondants métalliques est souvent utilisé. Pour l'analyse de C l'échantillon est placé dans un creuset en céramique inerte et on réalise une combustion sous oxygène [BT EAG].

valeurs exactes de l'épaisseur d'oxyde restent très voisines de celles calculées dans l'approximation $e \ll r_p$.

T^{ox}	C_O	r_p^f	e_{SiO_2}
900°C	4,7 % poids	118 nm	4 nm
1100°C	29 % poids	129 nm	25 nm
---	53,3 % poids	141 nm	54 nm

Tableau 2.2 : Comparaison entre les mesures de quantité d'oxygène C_O par IGA et le calcul de r_p^f , rayon final moyen équivalent des pores de Si_3N_4 après désoxydation, et de e_{SiO_2} l'épaisseur de silice formée à la surface des pores en fonction de la température d'oxydation du revêtement, avec un cas théorique ($C_O = 53,3$ % poids) où tout le volume de Si_3N_4 est transformé en SiO_2

Notons que même dans le cas où le revêtement aurait été complètement transformé en SiO_2 , celui-ci conserverait une porosité non négligeable (pores de rayon 87 nm avant désoxydation).

Dans ces calculs nous supposons que la phase formée lors de l'oxydation de Si_3N_4 est SiO_2 seule (sans tenir compte de la présence de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), selon la réaction {2.3} :

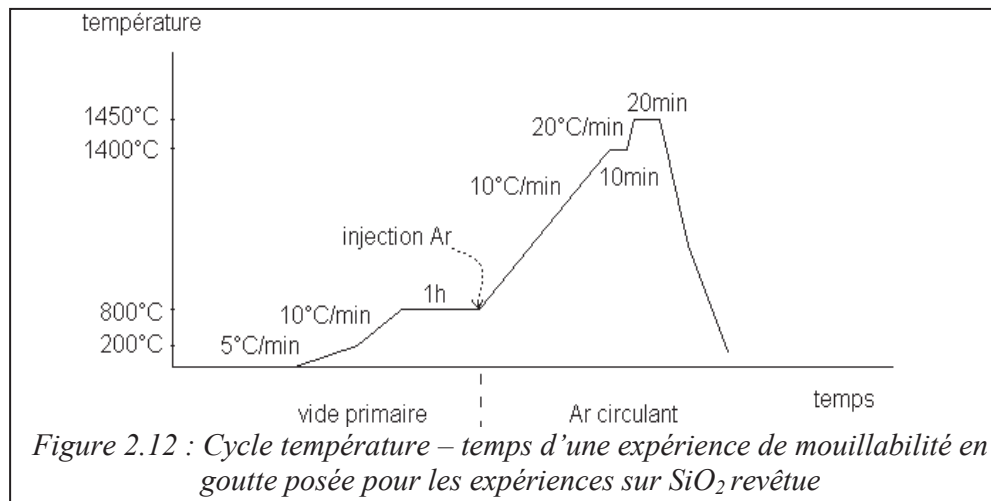


Cette dernière approximation est justifiée par les résultats obtenus par Tressler *et al.* (cités dans [Ogbuji 91]) montrant que pour des films de quelques dizaines de nanomètres, l'épaisseur du film intermédiaire d'oxynitride de silicium à l'interface entre SiO_2 et une couche de Si_3N_4 obtenue par CVD ne représentait que 10 % de l'épaisseur totale du film.

II.III.4) Protocole expérimental pour l'étude du revêtement anti-adhérent

Les revêtements élaborés selon le procédé décrit ci-dessus vont être testés dans des expériences de goutte posée similaires à celles déjà décrites dans le chapitre précédent. Pour ces expériences, des morceaux de silicium de qualité microélectronique (monocristaux Czochralski) de dimensions latérales proches de 3,5 mm et de hauteurs proches de 3,8 mm, pour des rapports diamètre / hauteur légèrement supérieurs à un, sont attaqués au HF puis à l'eau régale (mélange $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ à 1:3) pendant 20 minutes. Ils sont disposés sur des substrats de silice vitreuse (HTM, HOQ03) de dimensions $15 \times 15 \times 3 \text{ mm}^3$ revêtus selon le protocole décrit dans les sections précédentes.

Le cycle thermique suivi pour ces expériences est le même que précédemment et comprend une montée en température est réalisée sous vide primaire (typiquement 5.10^{-3} mbar) jusqu'à un palier de 800°C permettant un dégazage suffisant de l'enceinte du four, puis une montée jusqu'à la température de travail assurée sous une circulation d'argon avec un débit de 0,7 l/min, sauf spécification contraire. Un palier d'homogénéisation thermique de 10 min est réalisé à 1400°C avant la fusion. La Figure 2.12 rappelle schématiquement le cycle thermique.



II.IV. Etude paramétrique du comportement du revêtement Si₃N₄

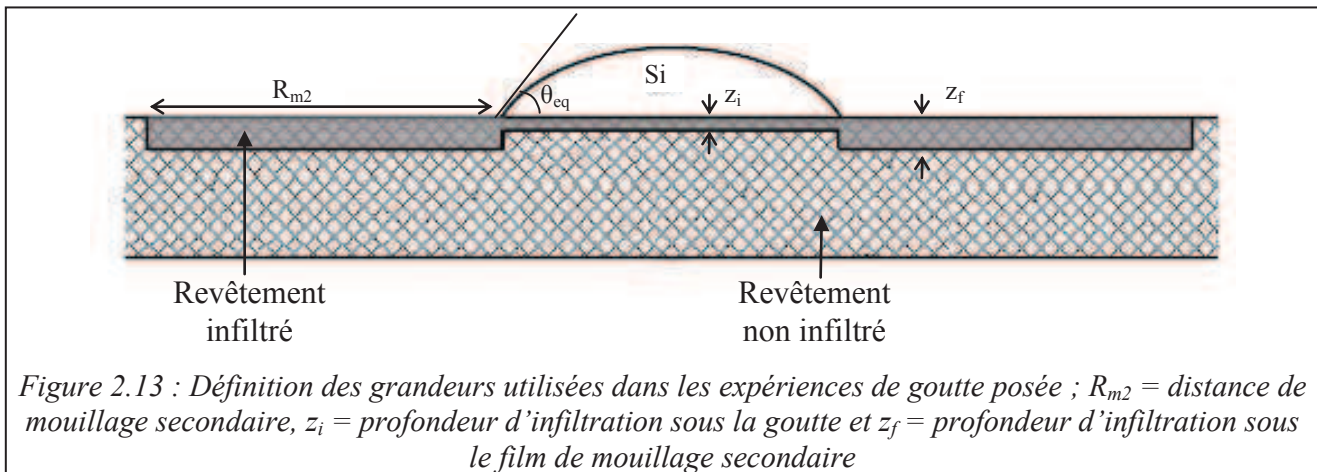
Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus en faisant varier le temps de contact entre Si et le revêtement à la température de travail (20 minutes ou 60 minutes), la température d'oxydation du revêtement, qui va fixer la quantité d'oxygène présente dans la couche (900°C ou 1100°C), et le débit d'argon (0,7 ou 3,5 l/min). Nous comparons aussi les résultats que nous avons obtenus dans deux fours différents, l'un de type « vide primaire » (notre installation, décrite au chapitre précédent) et l'autre du type « vide secondaire » (un four de goutte posée en alumine du laboratoire SIMaP de Grenoble). Nos résultats seront également comparés à ceux obtenus précédemment par Drevet sur le même système, mais avec une poudre différente [Drevet 10], et dans une installation différente.

Les expériences seront identifiées par la nature du revêtement et sa température d'oxydation (en exposant), par la nature du substrat et par le temps de palier isotherme à l'état liquide.

La Figure 2.13 nous permet de définir plusieurs grandeurs intervenant dans la description des résultats :

- La profondeur infiltrée sous la goutte (perpendiculairement au plan du substrat), z_i , et la vitesse d'infiltration correspondante u_i .
- Le mouillage primaire, qui correspond à l'étalement de la goutte jusqu'à un angle d'équilibre stable θ_{eq} (49° sur Si₃N₄ dense désoxydé) et la vitesse de mouillage primaire u_m (ou vitesse d'étalement).
- Le mouillage secondaire, qui correspond à l'infiltration latérale du silicium à la surface du revêtement (parallèlement au plan du substrat) sur un rayon R_{m2} , et la vitesse de mouillage secondaire u_{m2} .
- L'infiltration sous le film de mouillage secondaire, qui correspond à l'infiltration perpendiculairement au plan du substrat en dehors de la goutte, sous la surface infiltrée par mouillage secondaire, z_f , et la vitesse d'infiltration correspondante u_{i2}

Remarque importante : dans la suite, quand nous parlerons d'infiltration sans plus de précisions, nous ferons référence à l'infiltration sous la goutte.



II.IV.1) Expérience de référence : $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}} / \text{SiO}_2 - 20'$

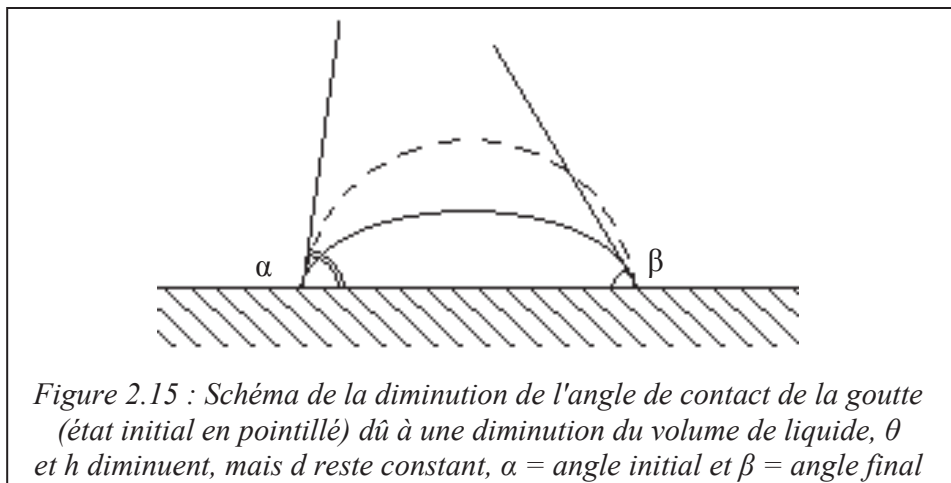
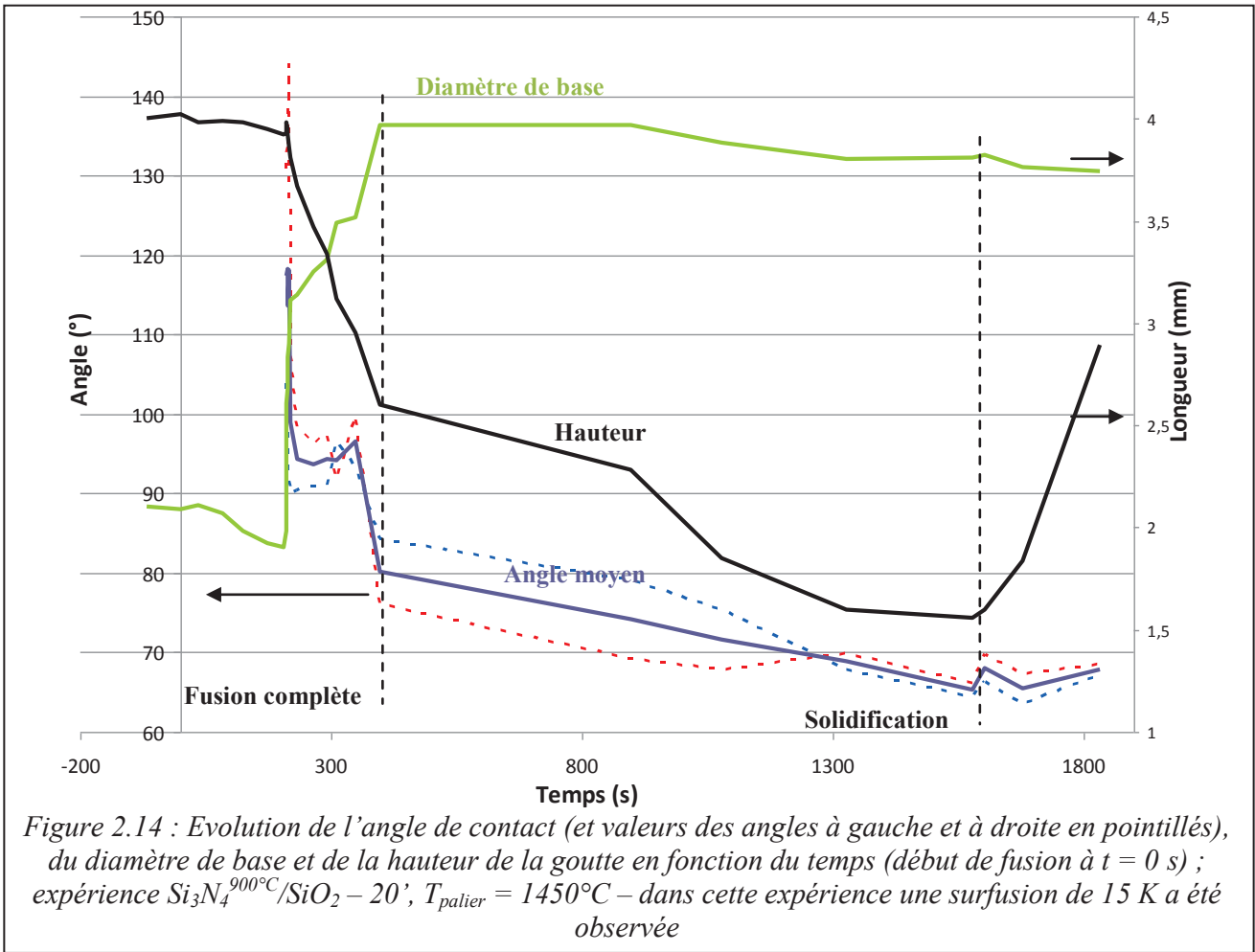
La première expérience de cette étude a été réalisée dans notre installation avec un revêtement oxydé à 900°C pendant 2 h. Nous prendrons cette expérience comme référence, et pour cette raison nous allons la détailler.

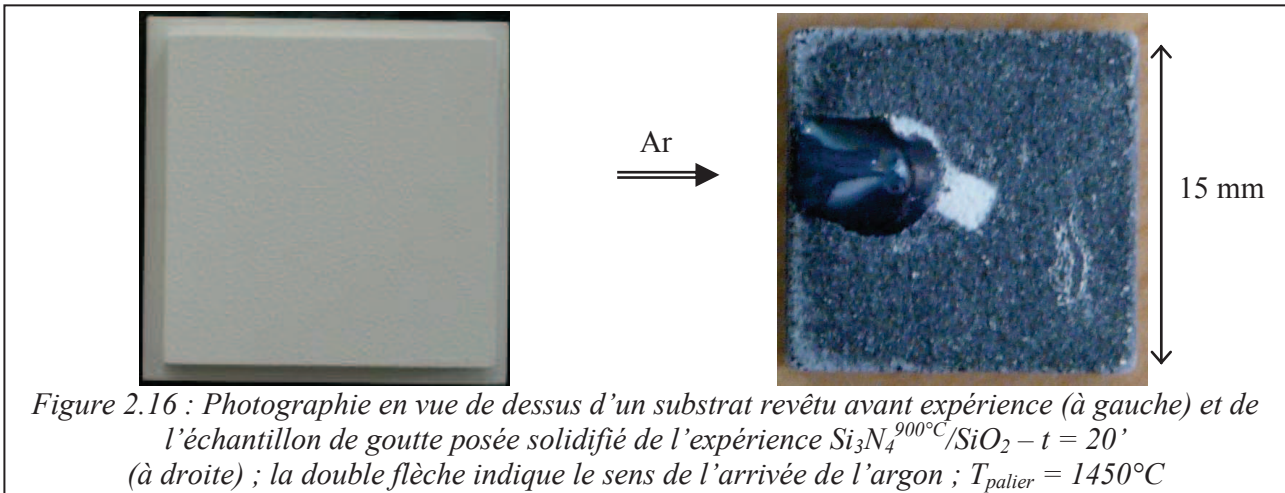
La fusion et l'étalement de Si sur le substrat revêtu sont illustrés sur la Figure 2.14. Lors de cette expérience, la fusion complète a été observée 6 minutes après le début de fusion, ce qui indique que la goutte de silicium était chargée en oxygène, à l'image de l'expérience Si / SiO_2 décrite dans le chapitre précédent, pages 38 à 41. Le terme fusion complète a été défini au chapitre précédent comme décrivant la fusion et la formation d'une goutte en forme de calotte « sphérique ».

La valeur de l'angle de contact obtenue à la fusion complète de la goutte vaut 80° , ce qui correspond à l'angle de contact de Si sur Si_3N_4 oxydé. Par la suite, l'angle diminue lentement. Cette diminution n'est pas due à l'étalement de la goutte puisque le diamètre de la goutte à sa base n'augmente pas, mais à une diminution de son volume : l'angle de contact devient un angle de recul, voir Figure 2.15 et Chapitre I, page 18. Cette diminution du volume de la goutte n'est pas due à l'évaporation de Si. En effet, nous avons vu au chapitre précédent que dans les mêmes conditions expérimentales, sur un substrat dense de silice, h , θ et d ne varient quasiment pas avec le temps. Elle est donc due à l'infiltration de Si dans le revêtement.

Examinons de plus près la stabilisation prématurée du diamètre de base de la goutte à la fusion complète car elle n'est pas conforme à ce qui est décrit sur les Figures 2.1 et 2.2. Deux hypothèses peuvent expliquer ce comportement : (i) le revêtement n'a pas été désoxydé au cours de l'expérience, (ii) la goutte s'est oxydée au moins partiellement sur sa surface à proximité de la ligne triple.

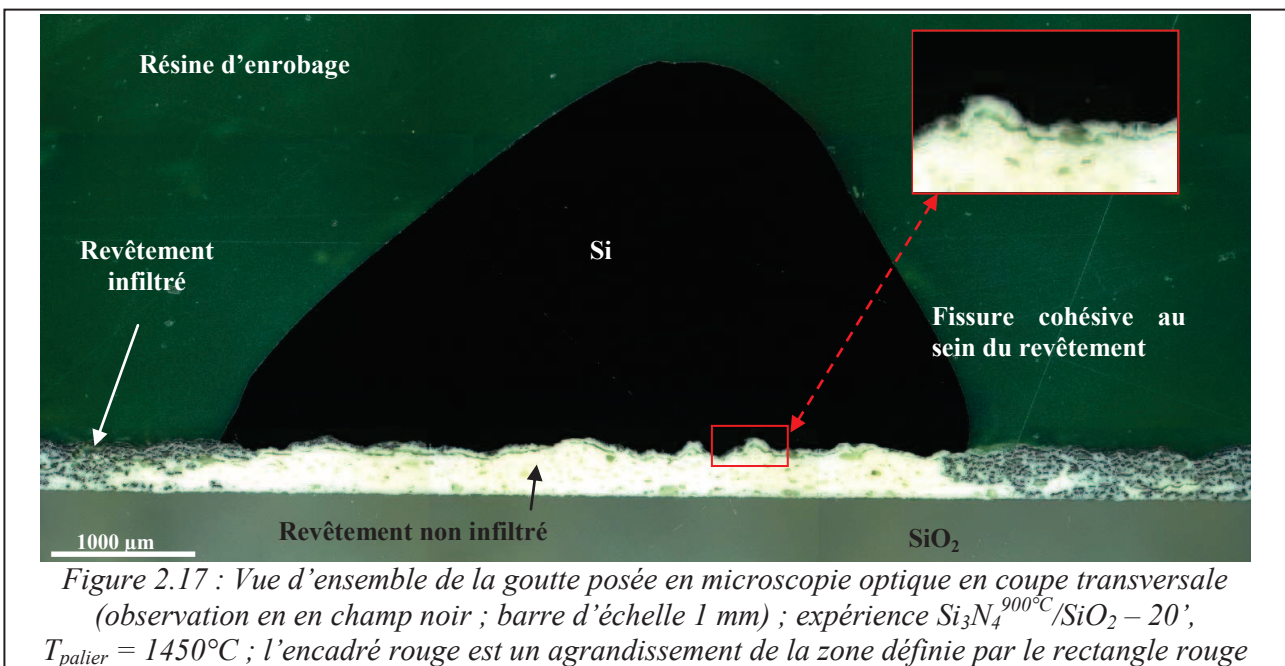
La réponse est donnée par la Figure 2.16 où l'on voit que quasiment toute la surface du revêtement a été infiltrée par Si_1 , ce qui suppose qu'elle a bien été désoxydée. Nous en concluons que dans cette expérience, l'absence d'étalement de la goutte est due à une oxydation de celle-ci, sinon sur la totalité de sa surface, au moins dans la région proche de la ligne triple. Nous remarquons de plus que la goutte s'est déplacée dans la direction d'arrivée de l'argon et qu'une petite partie du revêtement située derrière la goutte (par rapport à la direction de l'Ar), est restée blanche. Ceci signifie que cette partie n'a pas été infiltrée, voir Figure 2.16. Nous reviendrons sur ce point dans la section suivante « Analyse des Résultats ».





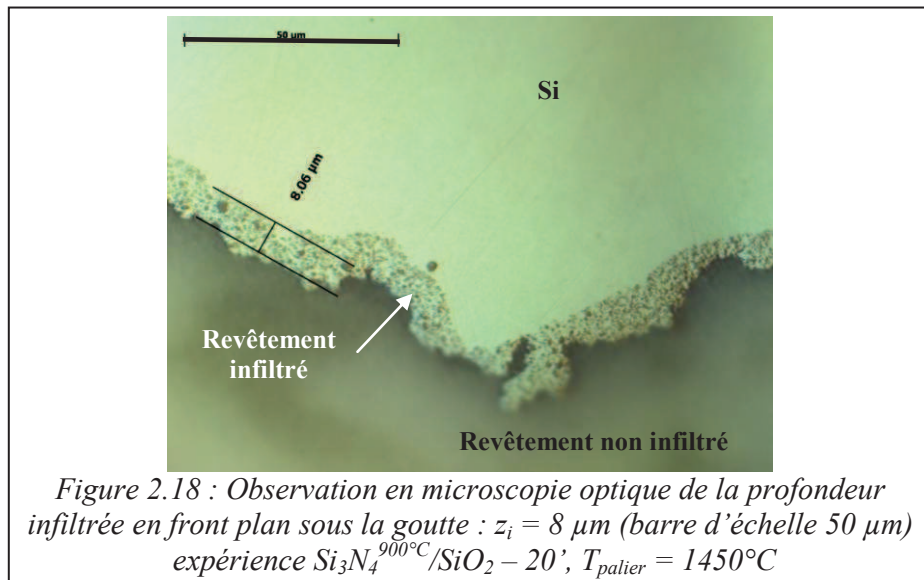
La solidification du silicium dans cette expérience, mais aussi dans toutes les expériences suivantes utilisant de la silice revêtue, a eu lieu avec des surfusions faibles (de 4 à 15 K) comparativement à celles observées sur silice amorphe (environ 50 K, voir Chapitre I, Figure 1.22). Nous expliquons ces résultats par le fait que dans les expériences sur silice revêtue, la germination de Si a lieu sur Si_3N_4 désoxydé. En effet, en plus de la rugosité importante du revêtement, il est montré dans [Beaudhuin 09] (pages 119 à 128) que Si_3N_4 catalyse la germination de Si.

Sur la Figure 2.17, on observe en microscopie optique une section transversale de la goutte solidifiée et du substrat revêtu. On obtient un profil d'infiltration en accord parfait avec les observations de Drevet (voir le schéma de la Figure 2.13), à savoir une très faible infiltration du revêtement sous la goutte en son centre et une infiltration totale du revêtement à l'extérieur de la goutte sous le film de mouillage secondaire. On remarque enfin une fissure qui s'est propagée dans la partie non infiltrée du revêtement, conduisant au décollement spontané de la goutte solidifiée. Le silicium solidifié n'a pas été fissuré lors du refroidissement (Figure 2.17).



La profondeur d'infiltration sous la goutte z_i se situe entre 5 et 10 μm (8 μm en moyenne ; Figure 2.18), ce qui correspond à une vitesse d'infiltration moyenne u_i de 0,30 $\mu\text{m}/\text{min}$. Pour calculer cette vitesse, nous avons pris comme origine du temps le début de fusion $t = 0$ s car comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, celle-ci commence à la base du morceau de Si. Pour calculer la vitesse de mouillage secondaire, nous considérons l'instant où la ligne triple s'est immobilisée (diamètre de la goutte stable). La goutte solidifiée étant rarement au milieu du substrat (en sa position initiale), nous prendrons la distance d'infiltration du mouillage secondaire R_{m2} (voir Figure 2.13) comme étant la plus grande distance à partir de la ligne triple. Pour cette expérience nous obtenons une limite inférieure de la vitesse de mouillage secondaire : $u_{m2} \geq 560 \mu\text{m}/\text{min}$, puisque toute la surface a été infiltrée. De même, pour la vitesse d'infiltration sous le film de mouillage secondaire $u_{i2} \geq 17 \mu\text{m}/\text{min}$.

Nous retrouvons ici un résultat déjà rapporté dans [Drevet 10] : la vitesse de mouillage secondaire est bien plus importante que la vitesse d'infiltration sous la goutte, bien que dans les deux cas il s'agisse d'un processus d'infiltration dans le revêtement. On rappelle que cette différence vient de la facilité à évacuer les produits de réaction gazeux.

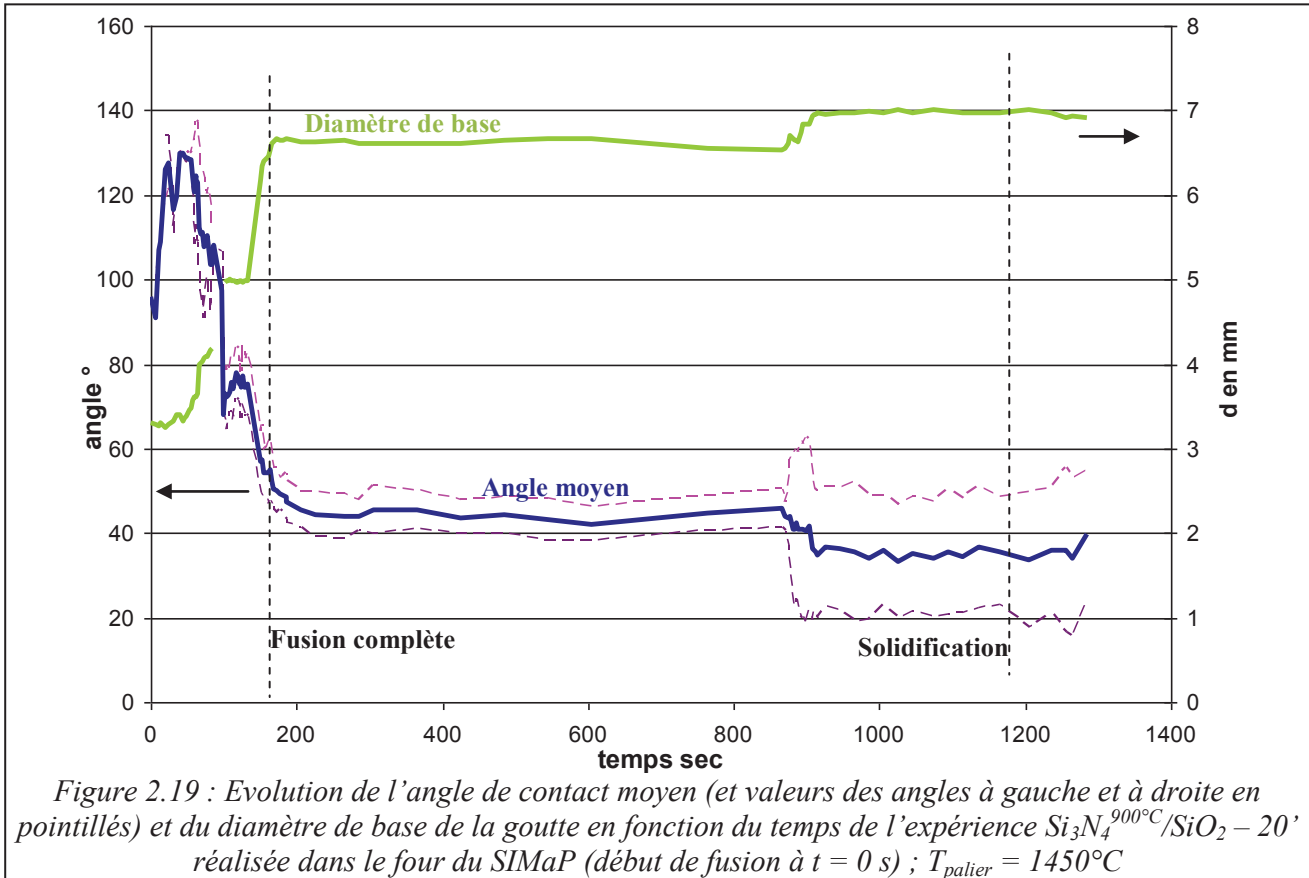


Remarque : sur la Figure 2.14, on voit qu'à partir de $t \approx 900$ s, le diamètre de la goutte diminue après avoir été stable. On l'a vu, ceci ne vient pas d'un processus d'évaporation. Il s'agit selon toute vraisemblance de l'effet d'une réorganisation de la goutte vers l'arrière de l'échantillon par rapport à la caméra. Nous étudierons ce comportement dans la section suivante.

De façon évidente, cette expérience a été réalisée dans des conditions proches de la saturation de Si en oxygène, en particulier près de l'interface silicium / revêtement. Dans quelle mesure cette saturation de Si en O peut-elle influencer le phénomène qui nous intéresse au premier plan, à savoir la vitesse d'infiltration sous la goutte ?

Pour répondre à cette question, nous avons fait varier la qualité de l'atmosphère en réalisant deux expériences dans le four en alumine du SIMaP (Grenoble). Comme dans notre installation, le tube de travail utilisé dans le four du SIMaP est en alumine, mais la technologie employée pour faire fonctionner ce four est adaptée à l'utilisation d'un vide secondaire dans le tube (typiquement 5.10^{-7} mbar à froid). Réaliser la montée en température avant l'introduction de l'argon avec cette qualité de vide permet de minimiser l'oxydation du silicium ayant lieu dans un domaine de température où l'oxydation est du type passif (formation d'un film continu de silice à la surface de la goutte).

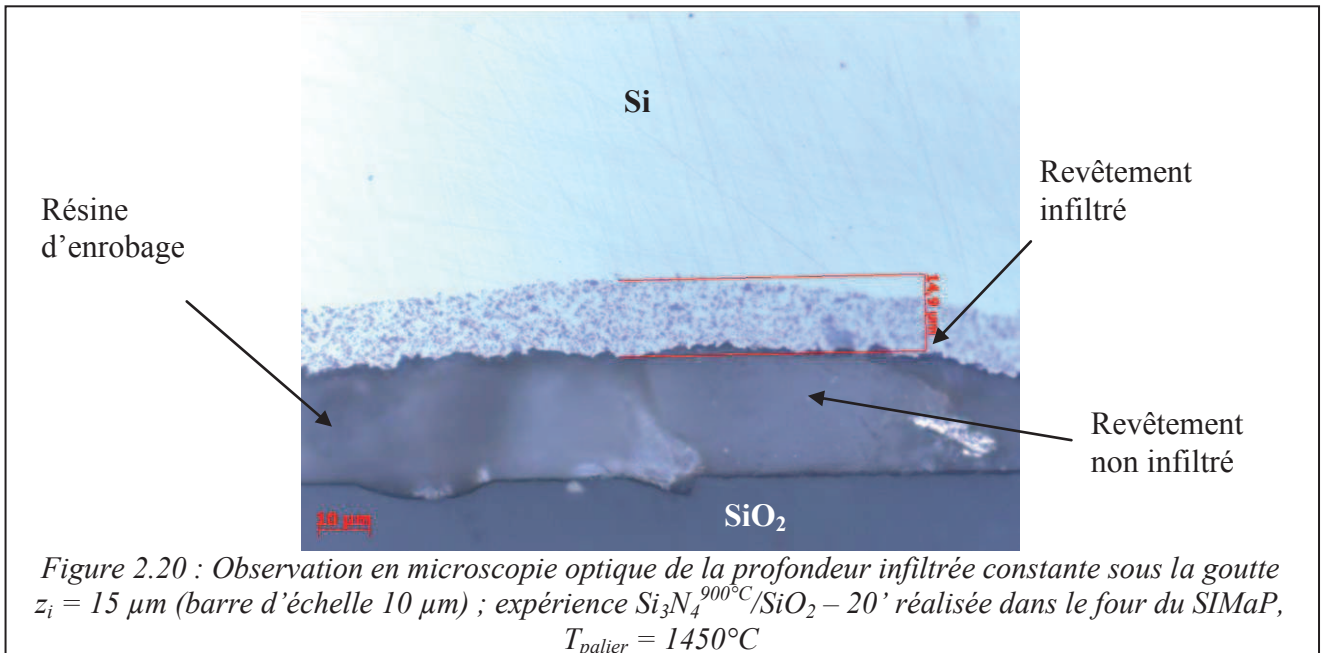
Deux expériences réalisées dans cette installation sous une atmosphère statique d'argon de pureté commerciale, introduite à la suite de l'étape de désorption sous vide secondaire, ont conduit à des résultats convergents. Les courbes de fusion et de mouillage d'une de ces expériences sont données sur la Figure 2.19.



Dans un premier temps, θ diminue vers un angle légèrement inférieur à 80° où il reste stable pendant quelques dizaines de secondes. On peut supposer que pendant cette période, Si mouille une surface oxydée de Si_3N_4 . Cette fois, la goutte s'étale de nouveau (comme le montre la variation simultanée de θ et d) et tend rapidement vers un angle quasi-stationnaire de $45^\circ \pm 5^\circ$, une valeur typique du mouillage de Si sur Si_3N_4 non oxydé. L'étalement entre $\theta = 80^\circ$ et $\theta = 45^\circ$ est donc contrôlé par la vitesse de désoxydation du revêtement à la ligne triple selon le principe déjà évoqué plus haut (voir aussi la réaction {1.3}). La vitesse d'étalement est égale à $u_m \approx 1200 \mu\text{m}/\text{min}$.

La variation de θ et d à $t \approx 900\text{s}$ est due à l'échappement d'une bulle provenant de toute évidence du revêtement (on voit à la vidéo la goutte gonfler puis s'affaisser).

Pour la vitesse de mouillage secondaire, on obtient seulement une limite inférieure, $u_{m2} \geq 570 \mu\text{m}/\text{min}$, parce que le revêtement a été infiltré par Si sur toute sa surface. Si l'on admet que les vitesses de mouillage primaire et secondaire sont limitées par la désoxydation du revêtement, la limite supérieure de u_{m2} sera donnée par u_m de telle manière que : $570 \mu\text{m}/\text{min} \leq u_{m2} < 1200 \mu\text{m}/\text{min}$. La profondeur infiltrée sous la goutte est $z_i \approx 15 \mu\text{m}$, voir Figure 2.20, ce qui représente une vitesse d'infiltration $u_i = 0,65 \mu\text{m}/\text{min}$, soit environ deux fois plus que pour l'expérience précédente. Enfin l'infiltration sous le film de mouillage secondaire était totale, ce qui correspond à $u_{i2} \geq 5 \mu\text{m}/\text{min}$.



Ces résultats sont résumés dans le Tableau 2.3, comparativement à ceux obtenus dans le four de l'INES décrits dans le Chapitre I.

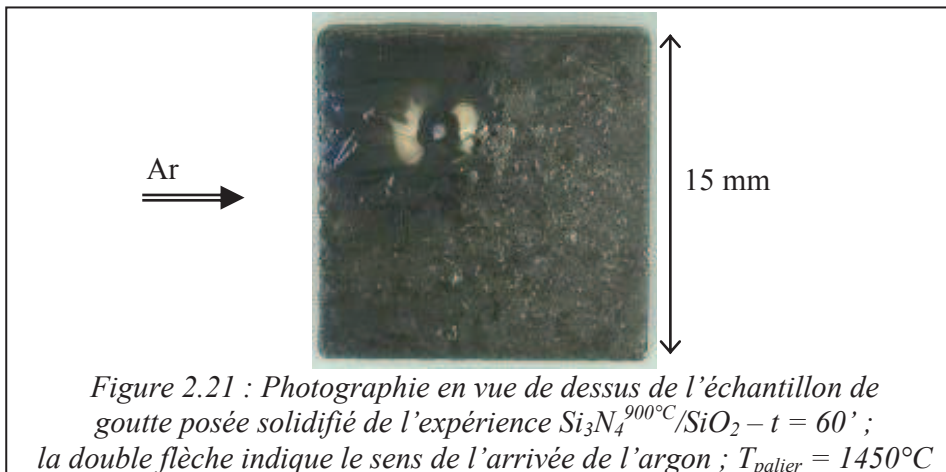
Phénomène observé	Four SIMaP	Four INES
	Vitesse ($\mu\text{m}/\text{min}$)	
Mouillage primaire	$u_{m1} \approx 1200$	Goutte bloquée
Mouillage secondaire	$u_{m2} \geq 570$ (recouvrement total de la surface)	$u_{m2} \geq 560$ (recouvrement total de la surface)
Infiltration sous la goutte	$u_i = 0,65$	$u_i = 0,30$
Infiltration sous le film de mouillage secondaire	$u_{i2} \geq 5$	$u_{i2} \geq 17$

Tableau 2.3 : Comparaison des vitesses d'étalement et d'infiltration pour des substrats $\text{Si}_3\text{N}_4^{900}/\text{SiO}_2$, $T_{\text{palier}} = 1450^\circ\text{C}$, $t \approx 20'$

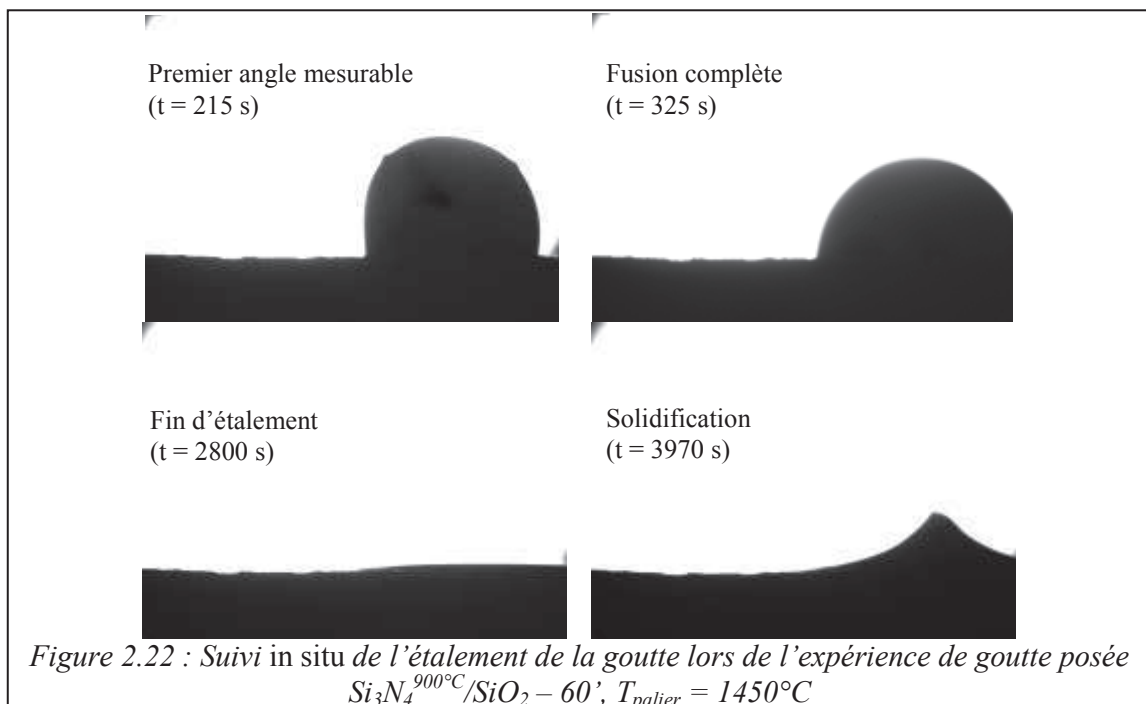
En résumé, les expériences réalisées dans le four du SIMaP ont permis, grâce à un meilleur contrôle de l'atmosphère du four, d'éviter l'oxydation de Si et d'observer un vrai processus d'étalement ayant lieu par désoxydation de la surface du revêtement (mouillage réactif). En ce qui concerne le phénomène le plus important pour notre étude, l'infiltration sous la goutte, les gouttes moins chargées en oxygène obtenues au SIMaP ont conduit à une augmentation de la vitesse d'infiltration sous la goutte significative mais limitée.

II.IV.2) Effet du temps : $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}} / \text{SiO}_2 - (\text{long}) 60'$

Lors d'une expérience avec un temps de contact de 60 minutes, la goutte s'est d'avantage déplacée, et s'est retrouvée en partie en dehors de l'axe optique. Par conséquent, seul l'angle à gauche et la hauteur de la goutte ont pu être suivis. Pour le diamètre, nous nous sommes basés sur l'évolution du rayon de la goutte entre le centre de la « calotte sphérique » et la ligne triple à gauche, voir Figures 2.22 et 2.23. Sur la Figure 2.21, on peut voir que toute la surface est infiltrée.



L'angle à la fusion complète est proche de 80° . Pendant environ 15 minutes, le diamètre reste constant tandis que l'angle de contact et la hauteur diminuent constamment. Ceci est synonyme d'une infiltration du Si dans le revêtement. Le déblocage de la ligne triple à $t = 1200 \text{ s}$ a permis à la goutte de s'étaler pour atteindre une valeur de θ de 10° après 4000 s. L'étalement de la goutte se fait sur une surface de revêtement complètement infiltrée par du silicium en avant de la ligne triple. L'angle de contact final est de toute évidence un angle de recul dû à l'infiltration (diminution du volume de Si), voir Figure 2.23.



Comme pour les expériences précédentes, le déplacement de la goutte s'est fait dans la direction d'arrivée du flux d'argon.

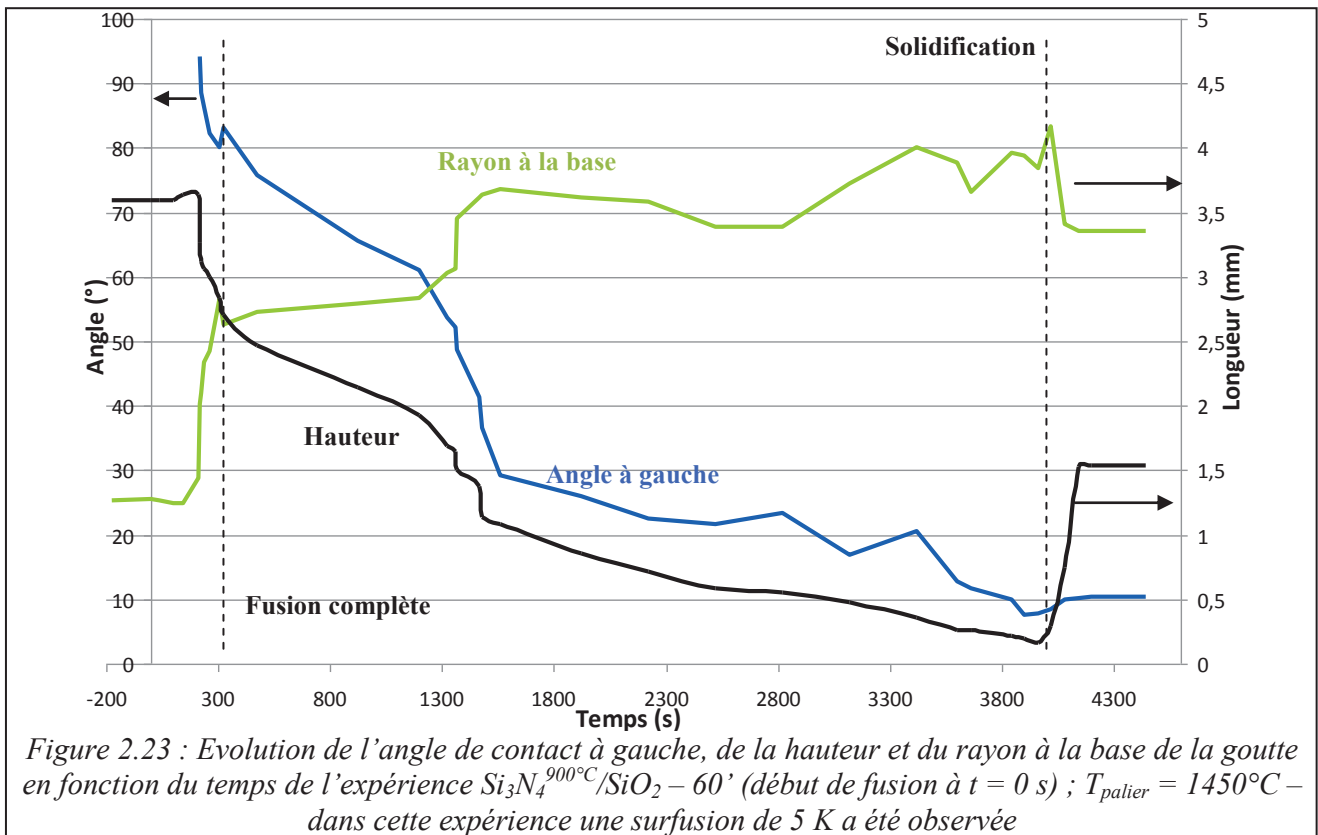


Figure 2.23 : Evolution de l'angle de contact à gauche, de la hauteur et du rayon à la base de la goutte en fonction du temps de l'expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}}/\text{SiO}_2 - 60'$ (début de fusion à $t = 0$ s) ; $T_{\text{palier}} = 1450^\circ\text{C}$ – dans cette expérience une surfusion de 5 K a été observée

Quant à l'interface Si / revêtement, trois remarques s'imposent (voir Figure 2.24) :

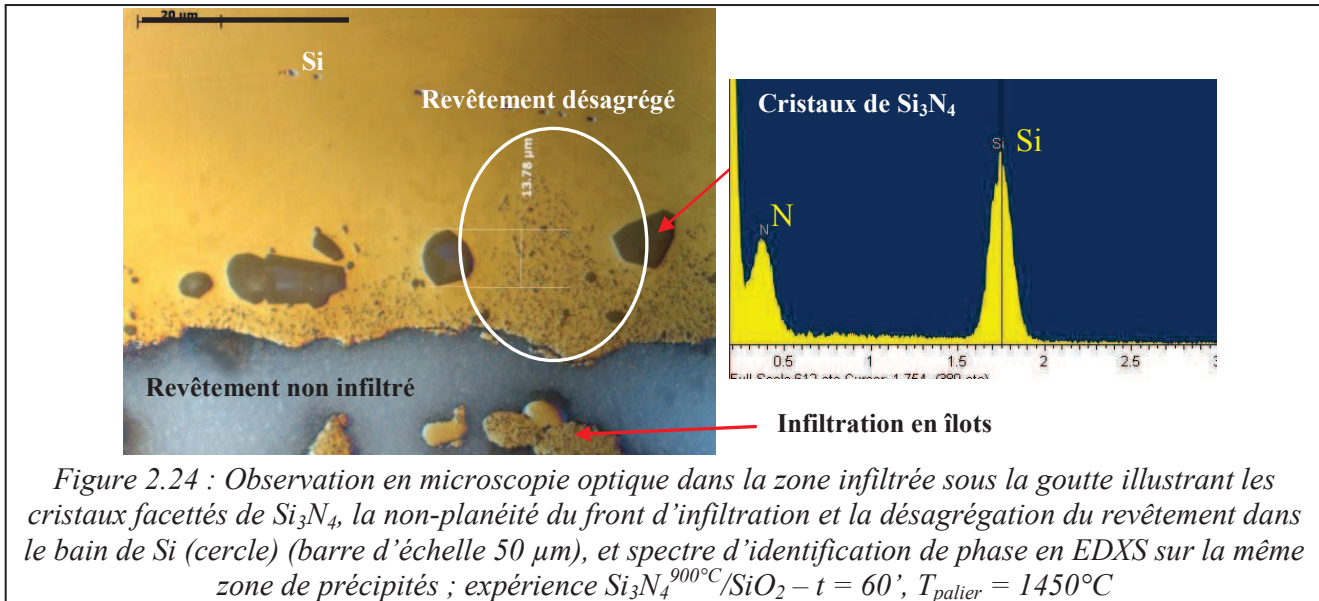
(i) l'infiltration ne se fait plus en front plan, et on distingue même des zones infiltrées sous forme d'îlots, qui sont isolées (vis-à-vis de l'interface sous la goutte) dans le plan de l'infiltration. La distance maximale d'infiltration atteint $60 \mu\text{m}^2$ et environ $30 \mu\text{m}$ en moyenne (ce qui correspond à une vitesse moyenne $u_i = 0,50 \mu\text{m}/\text{min}$), à comparer avec les 5 à $10 \mu\text{m}$ observés après 20 minutes de contact (vitesse moyenne $u_i = 0,30 \mu\text{m}/\text{min}$).

(ii) l'infiltration est accompagnée d'une désagrégation du revêtement, certains grains de Si_3N_4 étant incorporés dans le Si fondu. Le revêtement présente initialement une certaine cohésion grâce au film d'oxyde jouant le rôle de liant, voir section II.I et Figure 2.5. C'est l'élimination de ce film d'oxyde qui est responsable à la fois de l'infiltration et du déchaussement des grains.

(iii) nous observons également un phénomène de dissolution / précipitation du Si_3N_4 dans le silicium, favorisant la formation de gros cristaux de Si_3N_4 proches de l'interface au détriment des petits grains du revêtement.

Enfin pour l'infiltration sous le film de mouillage secondaire, l'infiltration est totale et en îlots (profil dendritique), ce qui est comparable au comportement constaté lors de l'expérience de 20 minutes.

² Pour les expériences aux temps longs qui ont permis de former des cristaux facettés de Si_3N_4 , la profondeur maximale d'infiltration est mesurée à partir du haut des précipités car on considère que leur présence dans le Si à proximité de l'interface est due à un processus de maturation et que par conséquent du revêtement infiltré était présent à cet endroit.



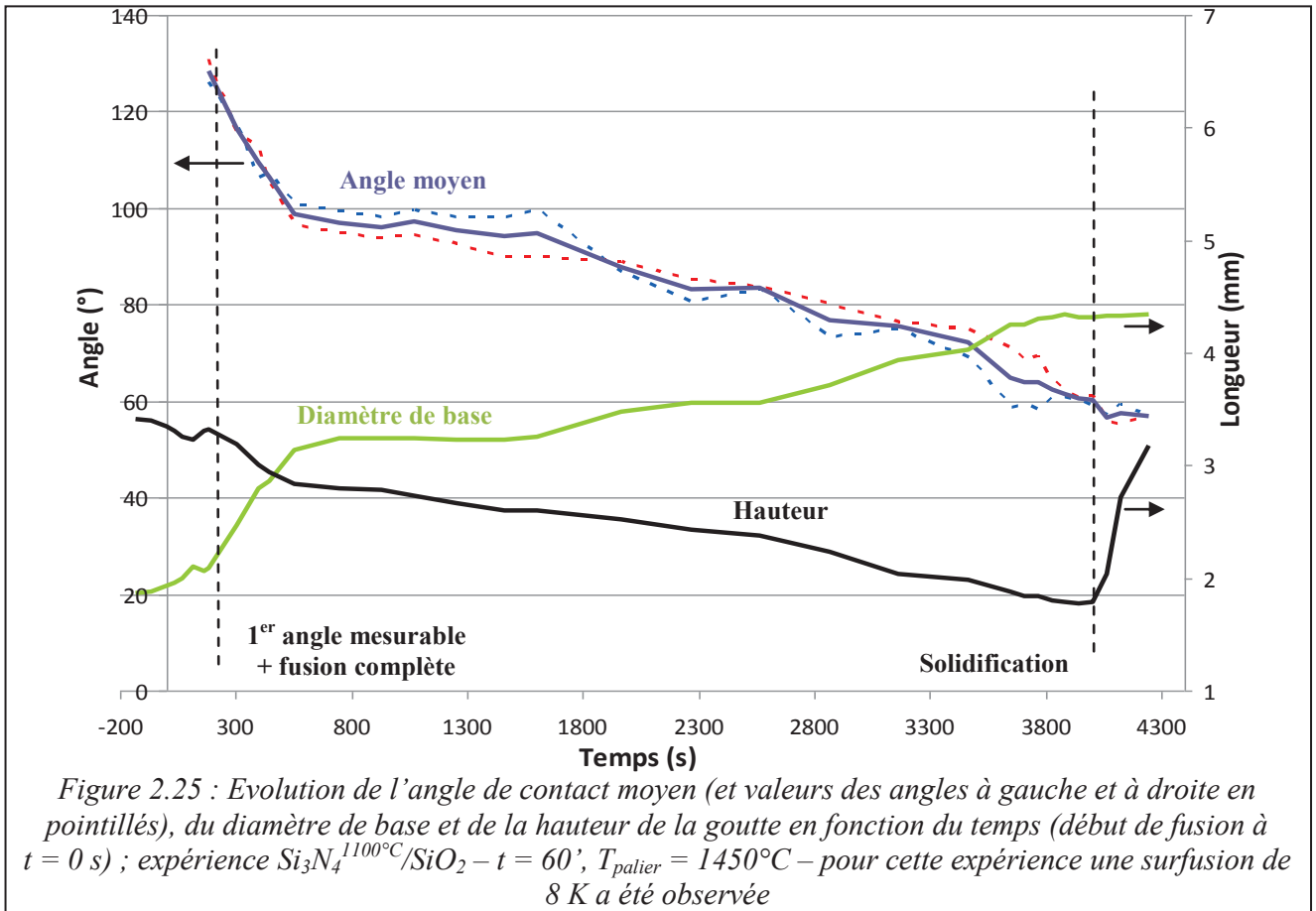
Remarque : pour les profondeurs infiltrées, on donne la valeur maximale car dans la pratique (cas du moulage par exemple) un seul accident (infiltration totale à un endroit) peut occasionner la fissuration de la plaque de silicium, tandis que pour la vitesse d'infiltration, on considère la valeur moyenne afin de donner des tendances entre les expériences.

II.IV.3) Effet de la température d'oxydation du revêtement : $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}} / \text{SiO}_2$

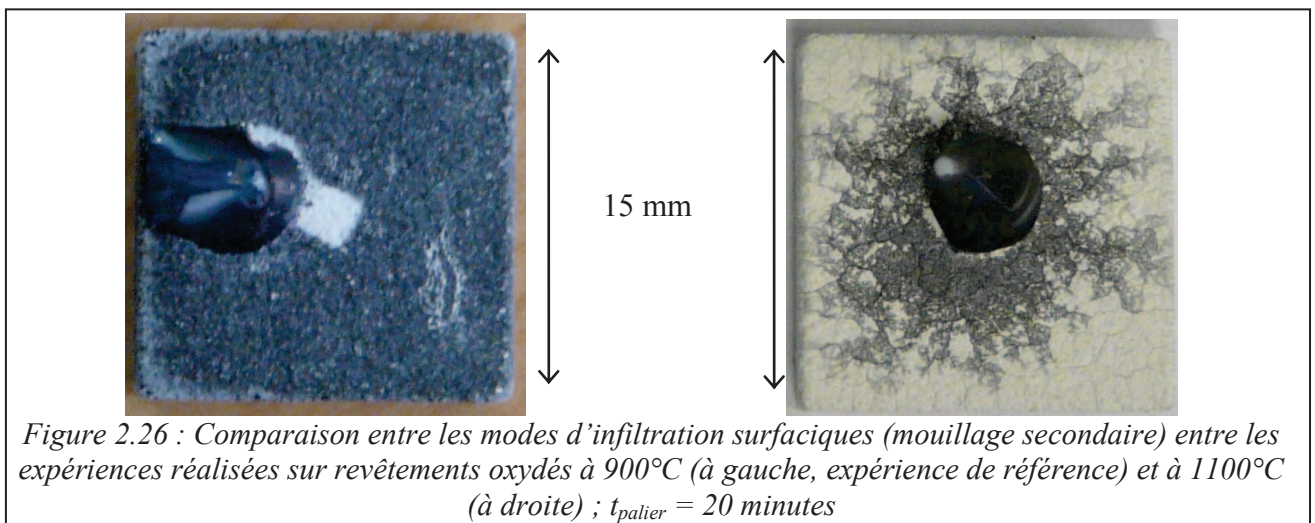
Les courbes de fusion et de mouillage d'une expérience de goutte posée avec un temps de contact long de 60 minutes sur un substrat revêtu avec une couche oxydée à 1100°C , sont données sur la Figure 2.25. Après une diminution relativement rapide jusqu'à une valeur de 95° , θ diminue légèrement jusqu'à $t \approx 1600$ s. Pendant ce temps, le diamètre reste inchangé mais la hauteur diminue continuellement, ce qui témoigne de l'infiltration du revêtement. A partir de $t \approx 1600$ s, la ligne triple se débloque (d augmente) mais la vitesse d'étalement, égale environ à $27 \mu\text{m}/\text{min}$, est très inférieure à la vitesse d'étalement d'une goutte désoxydée, voir Tableau 2.3 (2 ordres de grandeur).

Deux expériences ont été réalisées avec des temps de contact courts (20 minutes) et ont reproduit fidèlement le comportement observé pendant les vingt premières minutes de l'expérience précédente, à savoir la décroissance initiale rapide de θ (avec une augmentation de d) et sa stabilisation autour de 90° .

La Figure 2.26 montre la surface du substrat en comparaison avec l'expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}}/\text{SiO}_2$, pour un même temps de palier $t = 20$ min. La goutte sur le revêtement oxydé à 1100°C ne s'est pas déplacée contrairement au cas du revêtement oxydé à 900°C . Ceci a été observé pour toutes les expériences réalisées avec un débit d'argon faible ($0,7 \text{ l}/\text{min}$) : déplacement de la goutte sur $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}}$, absence de déplacement sur $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}$.



Par ailleurs sur le revêtement oxydé à 1100°C , on observe une progression dendritique du film de mouillage secondaire (structure ramifiée) sur la surface du substrat, avec une vitesse maximale $u_{m2} \approx 320 \mu\text{m}/\text{min}$ inférieure d'un facteur deux (ou plus) à celle mesurée pour $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}}$ (voir Tableau 2.3).



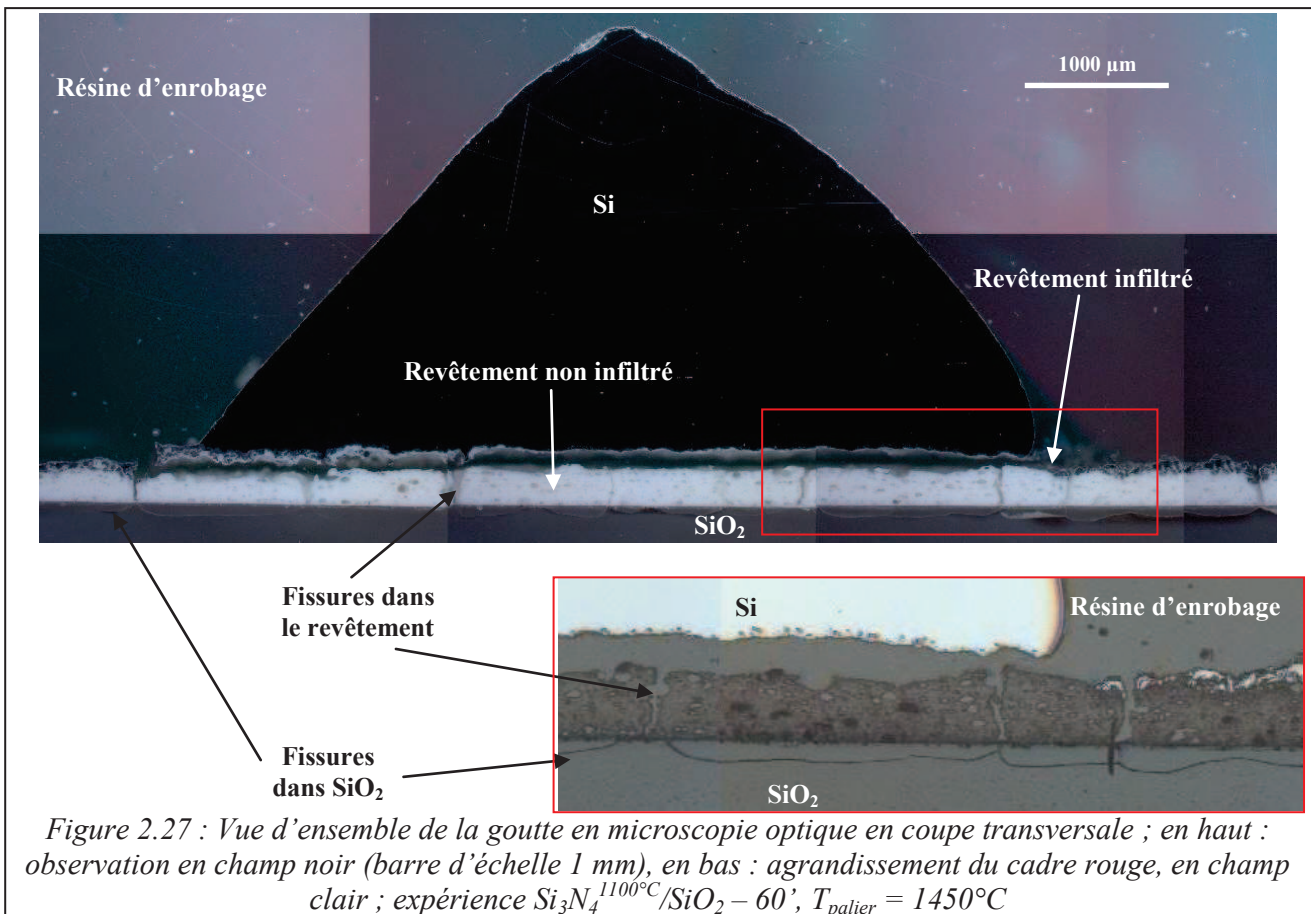
Après 20 minutes de palier, on observe une profondeur d'infiltration variant de 0 à $10 \mu\text{m}^3$ avec une vitesse moyenne d'infiltration $u_i \approx 0,15 \mu\text{m}/\text{min}$ qui est nettement inférieure à la vitesse d'infiltration

³ Dans certaines zones, on n'observe pas du tout d'infiltration, y compris après observation au MEB.

sous la goutte observée pour un revêtement oxydé à 900°C (facteur 2). Après un temps de contact de 60 minutes, z_i varie de 5 à 30 μm , avec une vitesse moyenne $u_i \approx 0,35 \mu\text{m}/\text{min}$, qu'on peut mettre en regard de la variation de 10 à 60 μm mesurée pour $T^{\text{ox}} = 900^\circ\text{C}$ (vitesse moyenne 0,50 $\mu\text{m}/\text{min}$). A l'extérieur de la goutte, l'infiltration sous le film de mouillage secondaire est d'environ 70 μm , ce qui correspond à une vitesse $u_{i2} \approx 1,3 \mu\text{m}/\text{min}$, inférieure d'un ordre de grandeur à celle obtenue pour $T^{\text{ox}} = 900^\circ\text{C}$ (Tableau 2.3). On conclut que l'augmentation de la température d'oxydation du revêtement (et donc de la quantité d'oxygène présente dans celui-ci) conduit à une diminution nette des vitesses des trois types d'infiltration.

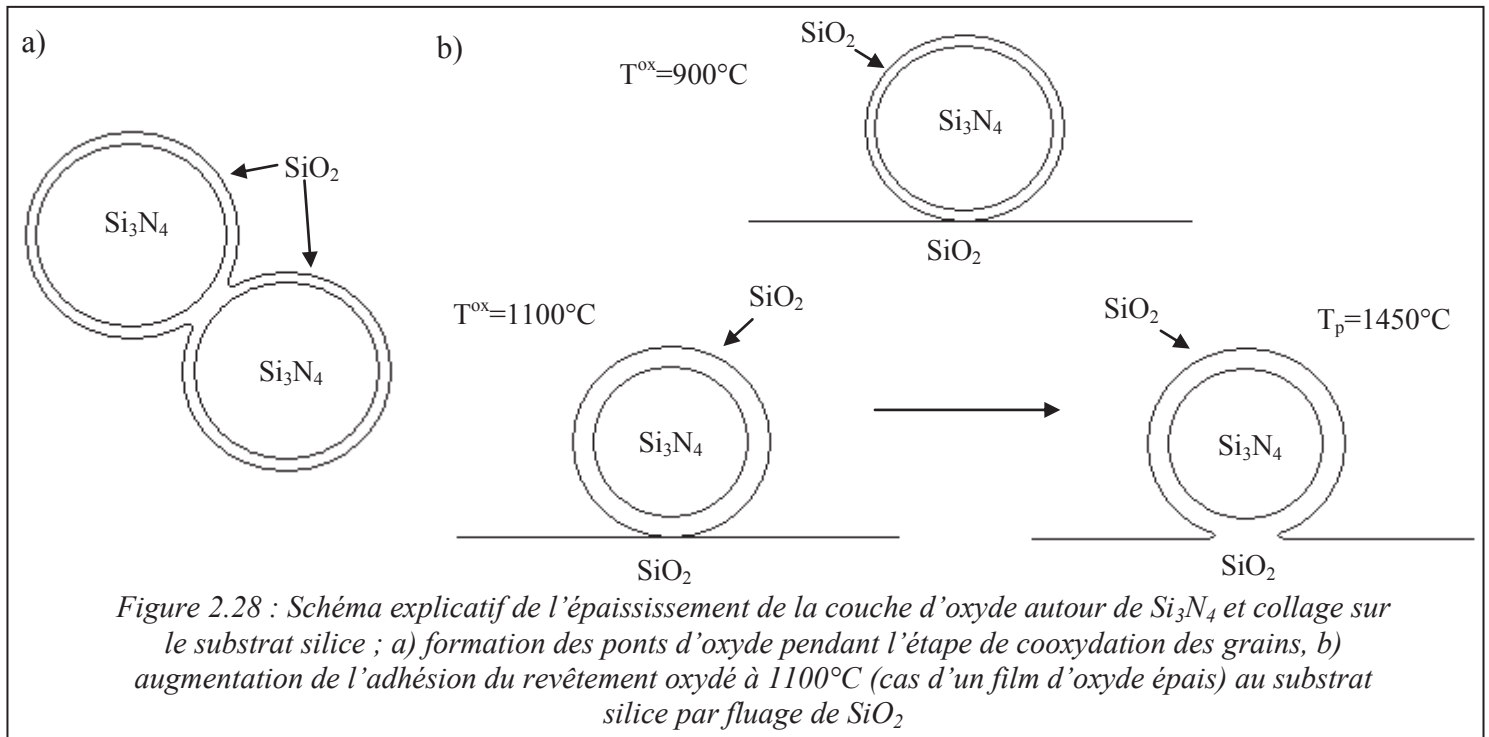
De même que pour l'expérience décrite dans la section précédente, un temps de palier prolongé ($t = 60 \text{ min}$) a conduit à une désagrégation du revêtement, ainsi qu'au phénomène de dissolution - reprécipitation à l'interface Si / revêtement, responsable de la formation de gros cristaux facettés (plusieurs dizaines de microns) de Si_3N_4 .

La Figure 2.27 montre une vue d'ensemble du Si solidifié et de la silice revêtue. On voit bien que le détachement s'est produit par une fissuration parallèle à la surface et ayant eu lieu exclusivement à l'intérieur du revêtement non infiltré. On voit aussi la formation de certaines fissures à l'intérieur du revêtement perpendiculairement à l'interface revêtement / SiO_2 ainsi qu'à l'intérieur de la silice elle-même.

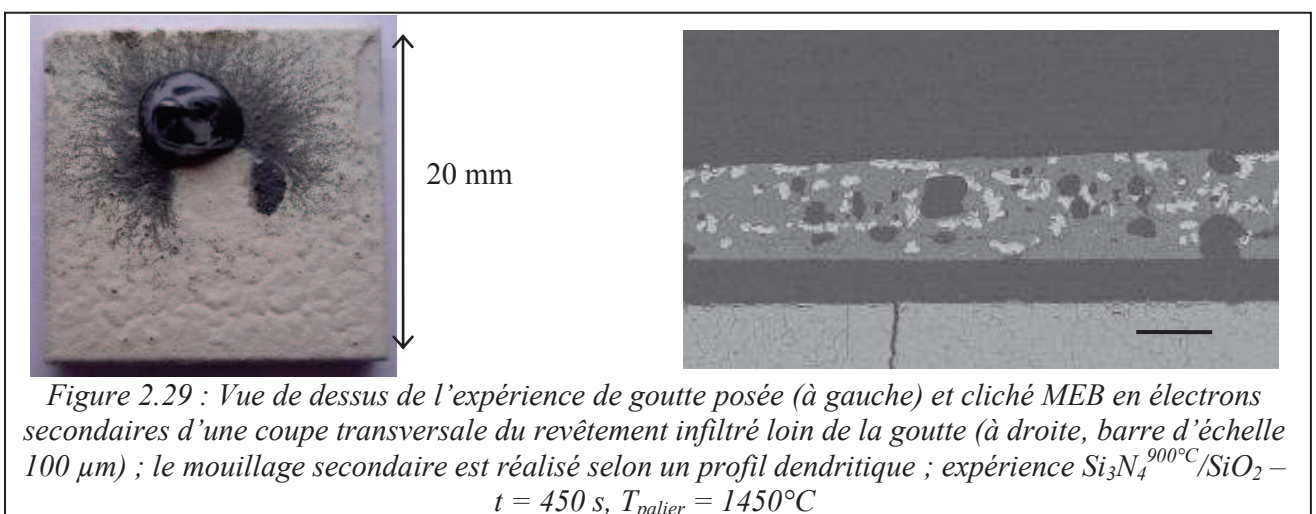


Ce phénomène, observé pour toutes les expériences réalisées avec $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}$, n'a pas été constaté lors des expériences à $T^{\text{ox}} = 900^\circ\text{C}$. Ceci indique une adhésion accrue du revêtement oxydé à 1100°C sur la silice, créée selon toute vraisemblance lors du palier à 1450°C, comme nous l'avons expliqué dans la section II.I. En effet, à cette température, la silice entourant une particule peut fluer et

augmenter la surface de contact avec le substrat, voir Figure 2.28, augmentant ainsi l'adhésion et l'adhérence.



Par ailleurs, la croissance du type dendritique du film de mouillage secondaire n'a été observée que pour les expériences utilisant un revêtement oxydé à 1100°C , et pour cause : avec des revêtements oxydés à 900°C , l'infiltration en surface est totale, même après un palier de 20 minutes. Pour clarifier ce point, une expérience avec un revêtement oxydé à 900°C a été interrompue après seulement 450 s. La photographie de l'échantillon à la sortie du four (Figure 2.29) montre que l'infiltration surfacique du film de mouillage secondaire se fait bien par un mode de propagation dendritique dans les premiers instants, avec une vitesse moyenne $u_{m2} \approx 860 \mu\text{m}/\text{min}$.



En conclusion, l'augmentation de T^{ox} permet de diminuer de façon très nette la vitesse d'infiltration sous la goutte ainsi que la vitesse de mouillage secondaire, mais elle augmente l'adhésion du revêtement sur le substrat ce qui est susceptible d'induire la fissuration de la silice lors du refroidissement. Il apparaît ici la nécessité de trouver un compromis entre un meilleur comportement vis-à-vis de l'infiltration et l'intégrité mécanique du couple substrat / revêtement. Si le phénomène de fissuration observé est confirmé à l'échelle du creuset, il faudra certainement envisager une température d'oxydation du revêtement située entre 900°C et 1100°C.

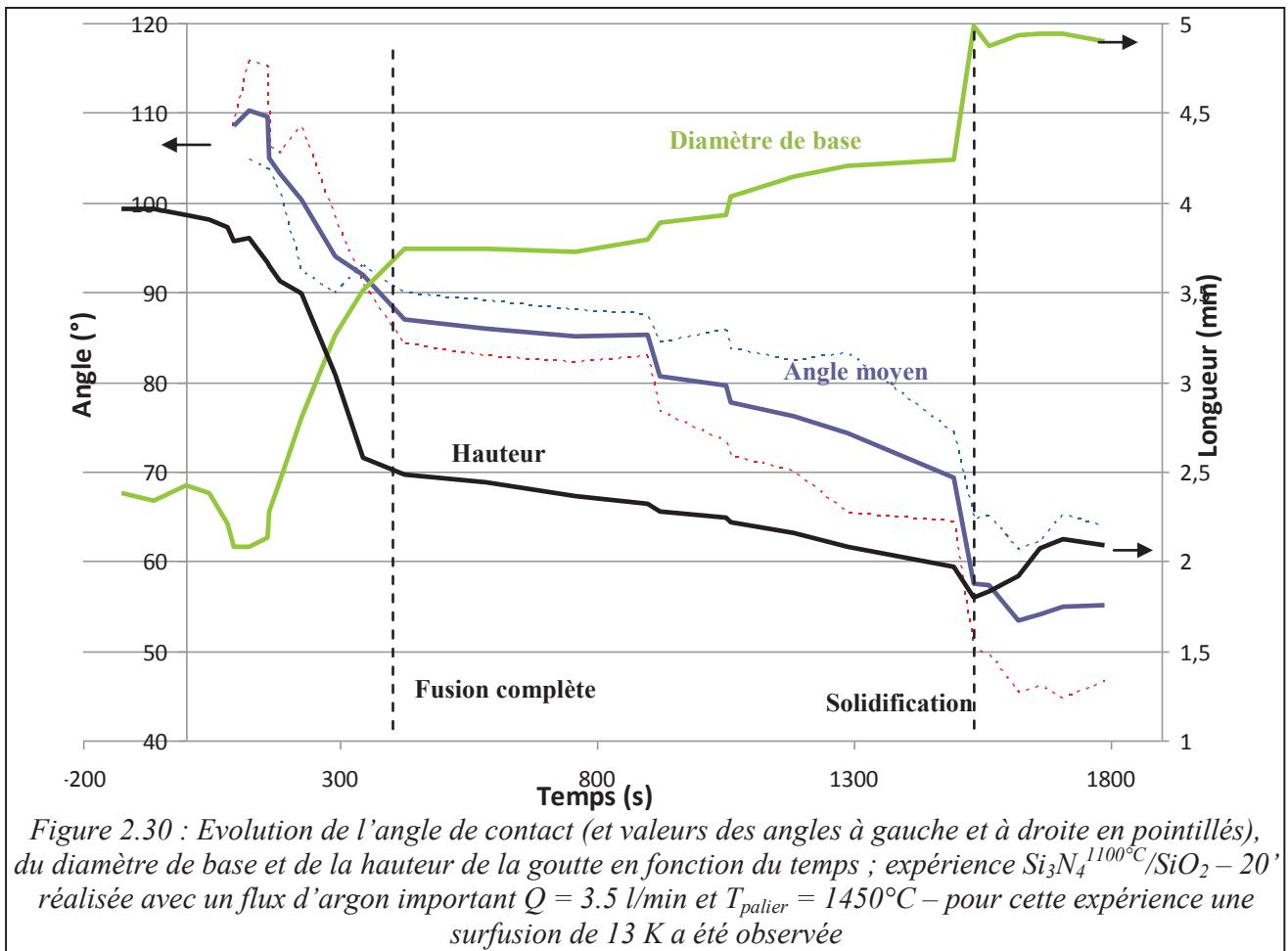
Une expérience complémentaire (d'une durée de 20 min) a été réalisée avec un revêtement oxydé à 1000°C. Aucune fissure n'a été observée dans le substrat, et le comportement du revêtement vis-à-vis de l'infiltration est plus proche de celui du revêtement oxydé à 1100°C que de celui du revêtement oxydé à 900°C. En effet, la vitesse moyenne d'infiltration sous la goutte est comparable à celle mesurée pour $T_{ox} = 1100^\circ\text{C}$ ($u_i = 0,15 \mu\text{m}/\text{min}$), c'est-à-dire plus faible d'un facteur deux que la valeur mesurée pour $T_{ox} = 900^\circ\text{C}$ ($u_i = 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$). Bien que recouvrant toute la surface du revêtement, le film de mouillage secondaire a un aspect ramifié similaire à celui observé pour $T_{ox} = 1100^\circ\text{C}$ (Figure 2.26, droite), et l'infiltration sous ce film est partielle loin de la ligne triple. Ces observations diffèrent de celles faites pour $T_{ox} = 900^\circ\text{C}$, où l'infiltration est totale aussi bien à la surface du revêtement en avant de la ligne triple (Figure 2.26, gauche) que dans l'épaisseur du revêtement sous le film de mouillage secondaire (Figure 2.17).

II.IV.4) Effet du débit d'argon

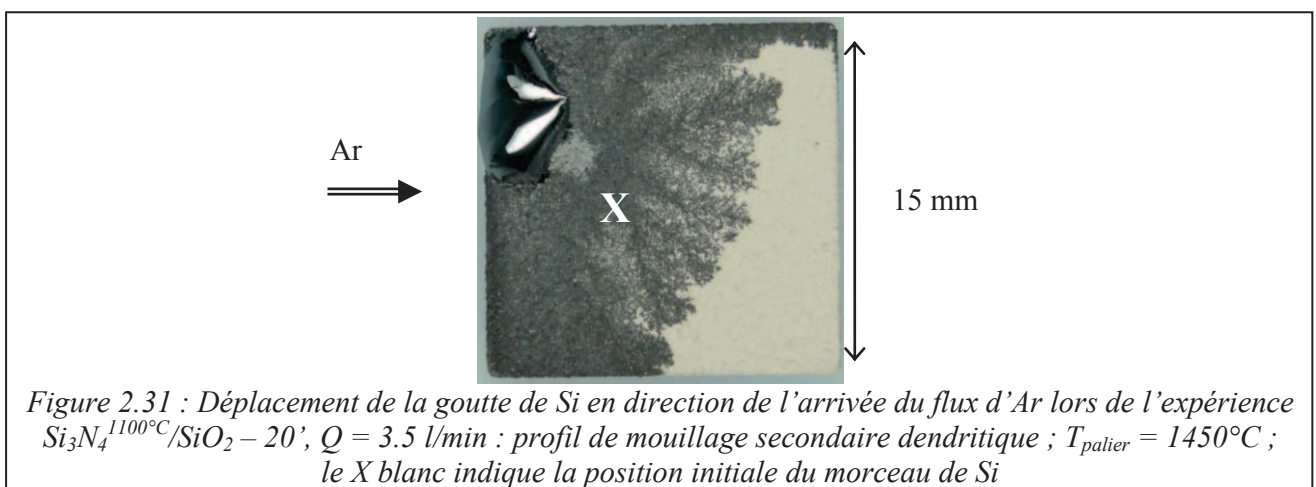
Deux expériences réalisées sur des substrats revêtus du type $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}/\text{SiO}_2$ et avec un débit d'argon élevé (3,5 l/min contre 0,7 l/min pour les expériences précédentes) ont conduit à des résultats similaires. La Figure 2.30 présente les courbes de mouillage pour un revêtement du type $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}$. La principale différence par rapport à l'expérience réalisée avec un débit d'argon de 0,7 l/min (Figure 2.25), est que la ligne triple s'est cette fois débloquée à $t \approx 900$ s contre 1600 s précédemment. Après $t = 1800$ s le diamètre de la goutte à sa base est $d \approx 5$ mm contre 3,5 mm pour l'expérience à faible débit d'argon.

A la sortie du four on constate que, contrairement à toutes les expériences réalisées sur $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}$ avec $Q_{Ar} = 0,7$ l/min, la goutte s'est déplacée vers le bord de l'échantillon exposé à l'arrivée de l'argon, voir Figure 2.31, comme nous l'avons observé pour les expériences réalisées avec un revêtement oxydé à 900°C. La goutte est très dissymétrique et allongée perpendiculairement au sens d'arrivée de l'argon (le long de l'arrête du substrat). La propagation du film de mouillage secondaire se fait de manière anisotrope, le recouvrement est en effet total sur la partie du revêtement située en avant de la goutte par rapport à l'arrivée d'argon et incomplet derrière celle-ci. La vitesse de progression du film devant la goutte est supérieure à 600 $\mu\text{m}/\text{min}$, soit plus grande d'un facteur deux à la vitesse maximale observée pour l'expérience à $Q_{Ar} = 0,7$ l/min (Figure 2.26, à droite).

En ce qui concerne l'infiltration sous la goutte, elle est lente $u_i \leq 0,12 \mu\text{m}$, ce qui correspond aux vitesses d'infiltration sous la goutte observées pour les expériences sur $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}$, mais elle est fortement accélérée au niveau de la ligne triple et en dehors de la goutte : $u_{i2} \approx 6 \mu\text{m}/\text{min}$ (cinq fois plus que pour les expériences à faible flux d'argon) en avant de la goutte vis-à-vis du flux d'argon.



De plus, bien que généralement observée aux temps longs (60 min), on a constaté la formation de gros cristaux facettés par un phénomène de dissolution / reprécipitation dans cette expérience avec un temps de contact de 20 minutes, au niveau de la ligne triple (là où l'infiltration devient dendritique), et pas sous la goutte.

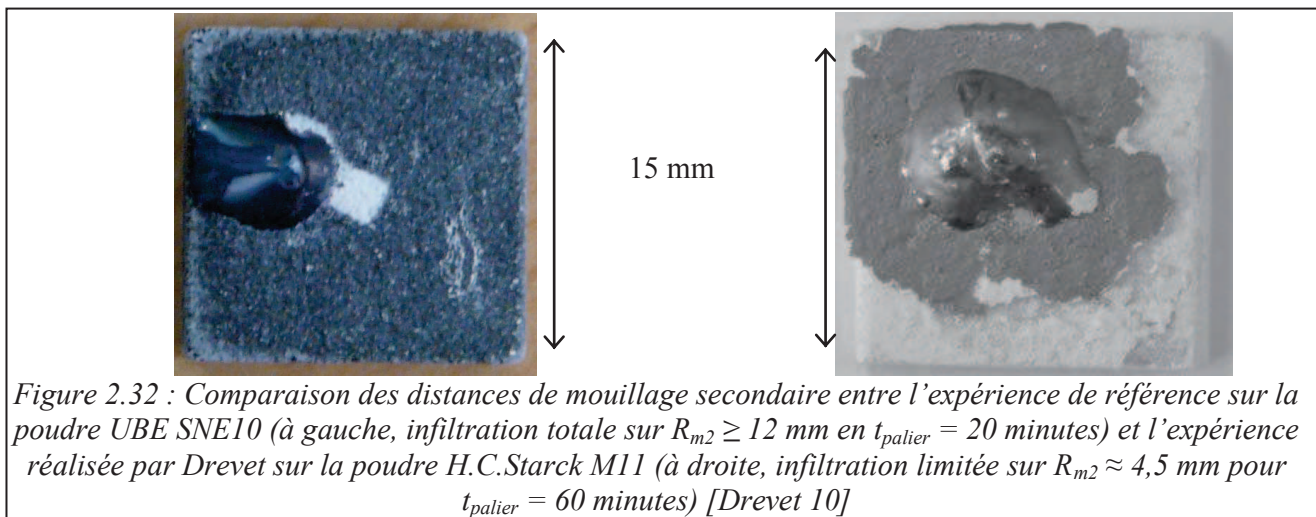


L'interprétation de ces phénomènes de déplacement de la goutte et de mouillage anisotrope, qui ont aussi été observés dans toutes les expériences réalisées avec $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}}$, est la suivante : la face du silicium qui est exposée directement au flux d'Ar se désoxyde plus facilement et le Si peu chargé en O peut alors jouer son rôle de réducteur et désoxyder à son tour le revêtement en avant de la goutte. Le mouillage se fera donc préférentiellement du côté désoxydé, et le déplacement de la goutte aura lieu dans cette direction, c'est-à-dire en sens inverse du flux d'argon. L'argon arrivant sur la face arrière de la goutte s'est chargé en oxygène sous la forme de SiO. Le processus décrit ci-dessus est donc moins marqué à l'arrière de la goutte, ce qui peut expliquer pourquoi dans certains cas l'empreinte du morceau initial reste non infiltrée. Ce point est aussi abordé dans la discussion en Annexe A1 sur la désoxydation du système vis-à-vis de l'arrivée d'Ar.

En résumé, nous avons montré que la qualité de l'atmosphère du four, mais aussi la direction et l'intensité du flux d'argon influencent l'oxydation du Si, ce qui affecte le mouillage primaire, l'étendue du mouillage secondaire et, dans une moindre mesure, l'infiltration sous la goutte.

II.IV.5) Effet du type de poudre (utilisation de la poudre Starck M11)

La Figure 2.32 permet de comparer, dans des conditions par ailleurs semblables (flux d'argon, T^{ox}), le mouillage secondaire observé dans notre travail à celui obtenu par Drevet *et al.* [Drevet 10] avec une poudre de nitrure de silicium d'un autre fabricant, dont la granulométrie est un peu plus fine (surface spécifique 12 à 15 m^2/g pour la poudre M11 de H.C.Starck contre 9 à 13 m^2/g pour la poudre SNE10 de UBE) et qui présente une fraction de phase β supérieure (Tableau 2.1).



Malgré un temps de palier trois fois supérieur, l'expérience de Drevet a conduit à la formation d'un film de mouillage secondaire qui s'est propagé sur une distance inférieure d'un facteur trois à celle que nous avons observée dans le présent travail (environ 4,5 mm contre environ 12 mm). Les vitesses moyennes de mouillage secondaires correspondantes sont $u_{m2} = 60$ $\mu\text{m}/\text{min}$ contre $u_{m2} \geq 560$ $\mu\text{m}/\text{min}$. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 2.4.

Nous remarquons que dans l'expérience avec la poudre Starck, l'infiltration superficielle ne se fait pas par un mode dendritique, contrairement à ce que nous avons observé dans nos expériences à chaque fois que le recouvrement du substrat par le film de mouillage secondaire n'a pas été total. En

revanche, les vitesses d'infiltration sous la goutte sont comparables pour les deux types de poudres (0,46 $\mu\text{m}/\text{min}$ dans l'étude de Drevet et 0,30 $\mu\text{m}/\text{min}$ dans ce travail).

u [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Poudre UBE SNE10		Poudre H.C.Starck M11
	$T^{\text{ox}} = 1100^{\circ}\text{C}$ (1 h)	$T^{\text{ox}} = 900^{\circ}\text{C}$ (20 min)	$T^{\text{ox}} = 900^{\circ}\text{C}$ (1 h)
u_i	0,35	0.3	0,46
u_{m2}	>125	>560	60
u_{i2}	1,2	≥ 17	3,3

Tableau 2.4 : Comparaison des vitesses d'infiltration dans les revêtements faits à partir des poudres UBE et Starck en fonction de la température d'oxydation

Nous reviendrons dans la section suivante (II.IV Analyse des résultats) sur ces effets contradictoires de la finesse de la poudre.

II.IV.6) Synthèse des principaux résultats

Dans ce travail nous avons confirmé les résultats de Drevet *et al.* sur les vitesses relatives des différents types d'infiltration, à savoir une vitesse d'infiltration sous la goutte très inférieure (ordres de grandeur) à la vitesse de croissance du film de mouillage secondaire, et inférieure à la vitesse d'infiltration sous ce film, voir Tableau 2.3. Les principaux résultats concernant l'effet des différents paramètres sont les suivants.

Aux temps courts, l'infiltration sous la goutte est très lente (quelques dixièmes de microns par minute) et est réalisée en front plan. L'augmentation du temps de contact a conduit à deux effets : la non-planéité du front d'infiltration et l'incorporation dans le silicium liquide de grains déchaussés de Si_3N_4 , accompagnée d'un processus de dissolution / reprécipitation de Si_3N_4 .

L'augmentation de la température d'oxydation du revêtement conduit à une diminution considérable de la vitesse des trois types d'infiltration étudiés (sous la goutte, à la surface du revêtement et sous le film de mouillage secondaire), ce qui est un effet favorable pour le caractère anti-adhérent (voir Tableau 2.4). Cependant, pour ces revêtements nous avons constaté une adhésion accrue sur la silice, manifestée par la fissuration du substrat lors du refroidissement (effet défavorable).

L'augmentation du débit d'argon accélère la désoxydation du silicium, ce qui conduit à améliorer le mouillage primaire et à augmenter de façon considérable la vitesse de mouillage secondaire, surtout dans les parties du revêtement directement exposées au flux d'argon. Cette infiltration plus rapide accélère l'apparition des précipités de Si_3N_4 .

Enfin, nous avons comparé nos résultats avec ceux d'expériences antérieures utilisant une poudre de caractéristiques légèrement différentes. Il est apparu que les vitesses d'infiltration sous la goutte étaient voisines, mais que le mouillage secondaire différait fortement, par le mode d'étalement (dendritique dans notre cas, en front plan dans l'autre) et par la vitesse (plus élevée d'un ordre de grandeur dans notre cas).

II.V. Analyse des résultats

II.V.1) Stabilité du revêtement sous l'effet de l'argon

Avant d'aborder l'infiltration du silicium dans le revêtement anti-adhérent, nous discutons de la stabilité du revêtement dans l'atmosphère du four. Dans un premier temps, nous assimilerons la surface du revêtement à de la silice au contact de l'argon circulant (voir Figure 2.33 a).

a) Evaporation de la silice

La silice peut s'évaporer suivant la réaction :

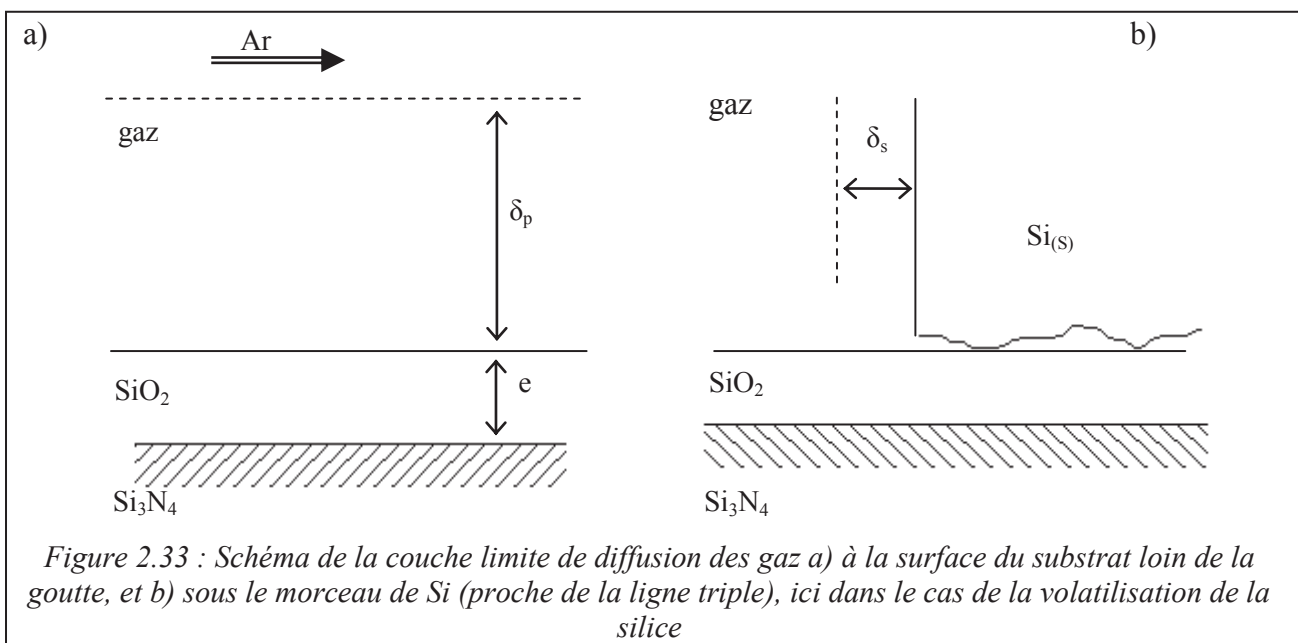


Notons que SiO_2 peut également s'évaporer sous la forme de $\text{SiO}_{2(g)}$, mais pour une valeur de $P_{\text{O}_2}^f$ de 5.10^{-6} atm, la forme prédominante est $\text{SiO}_{(g)}$, [Israël 09] (page 132, Figure 3.33).

En régime diffusif, le flux d'évaporation de la silice⁴ s'écrit :

$$J_{ev} = -\frac{1}{V_{\text{SiO}_2}^M} \frac{de}{dt} = \frac{D_{\text{SiO}}}{RT} \frac{(P_{\text{SiO}}^s - P_{\text{SiO}}^f)}{\delta_p} \quad (2.5)$$

où $V_{\text{SiO}_2}^M$ est le volume molaire de la silice valant environ $27 \text{ cm}^3/\text{mol}$, D_{SiO} le coefficient de diffusion de SiO dans l'argon, valant environ $3 \text{ cm}^2/\text{s}$ [Jacobson 11], et δ_p l'épaisseur de la couche limite de diffusion des espèces dans le gaz au contact d'un solide plan. La valeur de δ_p égale à 10 mm est estimée dans l'Annexe A1. Enfin, P_{SiO}^s et P_{SiO}^f sont les valeurs de la pression partielle de SiO à l'équilibre à la surface du substrat et dans l'argon circulant, respectivement. On prendra ici $P_{\text{SiO}}^f = 0$.



⁴ Pour des raisons de simplicité, pour l'équation (2.5) et dans la suite l'épaisseur e_{SiO_2} sera écrite simplement e .

La constante d'équilibre de la réaction {2.3} s'écrit :

$$K_{2.3} = P_{SiO}^s \cdot P_{O_2}^{1/2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) \quad (2.6)$$

avec $\Delta G_r^0 = \Delta G_{fSiO}^0 - \Delta G_{fSiO_2}^0$. La valeur de P_{SiO}^s est alors calculée à deux températures (voir Tableau 2.5), en prenant $P_{O_2} = P_{O_2}^f = 5.10^{-6}$ atm. Pour $t = 60$ min, l'épaisseur de silice Δe volatilisée sous l'effet du flux d'argon est négligeable quelle que soit la température dans le cas de l'argon de pureté commerciale. Ce résultat est en accord avec les observations réalisées sur la Figure 2.26 à droite où la surface du revêtement loin de la goutte n'est pas altérée après une expérience à $T = 1450^\circ\text{C}$ pendant 20 minutes. Cette remarque est aussi vraie pour les expériences à $t_{\text{palier}} = 60$ min, voir Figure 2.32 à droite.

t = 60 min	SiO ₂ → SiO + 1/2 O ₂ {2.3}		Si ₃ N ₄ + 3 SiO ₂ → 6 SiO + 2 N ₂ {2.4}	
T	P _{SiO} ^s	Δe	P _{SiO} ^s	Δe
1600 K	7,06.10 ⁻¹¹ atm	1,6.10 ⁻¹² m	2.10 ⁻³ atm	4,6.10 ⁻⁵ m
1750 K	1,13.10 ⁻⁸ atm	2,3.10 ⁻¹⁰ m	1,9.10 ⁻² atm	3,8.10 ⁻⁴ m

Tableau 2.5 : Epaisseur d'érosion Δe de la silice massive par évaporation ou par réduction par le Si₃N₄ sous-jacent en 1 h pour P_{O₂}^f = 5.10⁻⁶ atm ; calcul effectué en négligeant la variation de D_{SiO} en fonction de T (inférieure à 10 % de la valeur considérée [Jacobson 11])

Remarque : pour les mêmes raisons que précédemment (Chapitre I), on peut vérifier facilement que l'emploi d'un gaz purifié en oxygène (P_{O₂}^f << 5.10⁻⁵ atm) ou d'un vide primaire ou secondaire, intéressant par ailleurs (pureté de Si par exemple), aurait conduit à une désoxydation du revêtement bien avant d'atteindre T_{Si}^f.

La pression partielle d'oxygène à l'intérieur de la couche limite de diffusion δ_s pour la configuration de goutte posée (≈ 1 mm, voir Annexe A1) est très faible à la surface du silicium, de l'ordre de 10⁻²⁰ atm (voir Figures 1.8 et 1.9), tandis qu'elle est fixée par la qualité de l'argon à P_{O₂}^f = 5.10⁻⁶ atm à l'extérieur de δ_s.

Par conséquent, dans le cas d'un morceau de silicium solide posé sur le revêtement oxydé à T < T_{Si}^f, le silicium peut contribuer à la volatilisation de la silice du revêtement présente dans son voisinage, en particulier à l'interface sous le morceau ou sur la surface proche de la ligne triple, comme illustré dans la Figure 2.33 b (où la rugosité de la surface de Si a été volontairement exagérée). L'oxygène libéré par la réaction {2.3} pourra alors oxyder le silicium à la base du morceau jusqu'à former un film passif de SiO₂. La vitesse d'oxydation du Si et donc la vitesse de volatilisation de SiO₂ sera rapidement diminuée car limitée par la diffusion de O dans la couche d'oxyde formée à la surface de Si. Par conséquent, la vitesse d'érosion ne suivra plus une loi analogue à (2.5), et sera forcément limitée.

Lors des expériences de goutte posée, nous avons observé à plusieurs reprises ce phénomène d'oxydation de la surface de Si sous le morceau, responsable du déplacement des gouttes pendant la fusion (voir plus haut, Figures 2.16 et 2.31). L'analyse des courbes de mouillage a, par ailleurs, montré le blocage de la ligne triple des gouttes de Si (voir Figures 2.14 et 2.25), une région précisément exposée à l'oxygène fourni par le revêtement.

b) Réduction de la silice par Si_3N_4

Le film de SiO_2 passif couvrant les grains de Si_3N_4 peut être réduit non seulement par le silicium situé dans son voisinage, mais aussi par le Si_3N_4 sous-jacent, Figure 2.34 a, *via* la réaction :



dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_{2.4} = P_{\text{SiO}}^6 \cdot P_{\text{N}_2}^2 = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) \quad (2.7)$$

avec $\Delta G_r^0 = 6 \Delta G_{\text{fSiO}}^0 - 3 \Delta G_{\text{fSiO}_2}^0 - \Delta G_{\text{fSi}_3\text{N}_4}^0$.

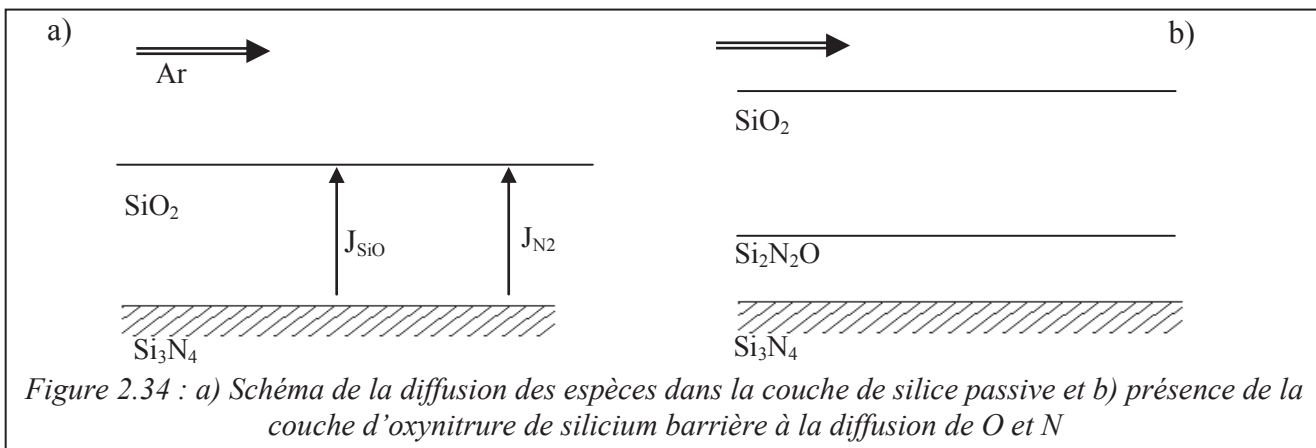


Figure 2.34 : a) Schéma de la diffusion des espèces dans la couche de silice passive et b) présence de la couche d'oxynitride de silicium barrière à la diffusion de O et N

La variance de la réaction {2.4} est égale à 2. A T fixée, les valeurs de P_{SiO} à l'équilibre sont calculées en posant $P_{\text{SiO}} = 3 P_{\text{N}_2}$ (condition de stœchiométrie de l'interface oxyde / nitride de silicium). Les pressions partielles d'équilibre de SiO, ainsi que les épaisseurs Δe de silice réduite par Si_3N_4 en $t = 60$ min (de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de microns), sont données dans le Tableau 2.5.

Ces résultats suscitent les remarques suivantes :

(i) les pressions partielles de SiO calculées sont très supérieures à la pression d'oxygène dans le gaz ($5 \cdot 10^{-6}$ atm). On se trouve donc dans les conditions d'oxydation active de Si_3N_4 , réaction {2.5}, où le flux d'O partant sous forme de SiO est bien supérieur au flux de O arrivant.



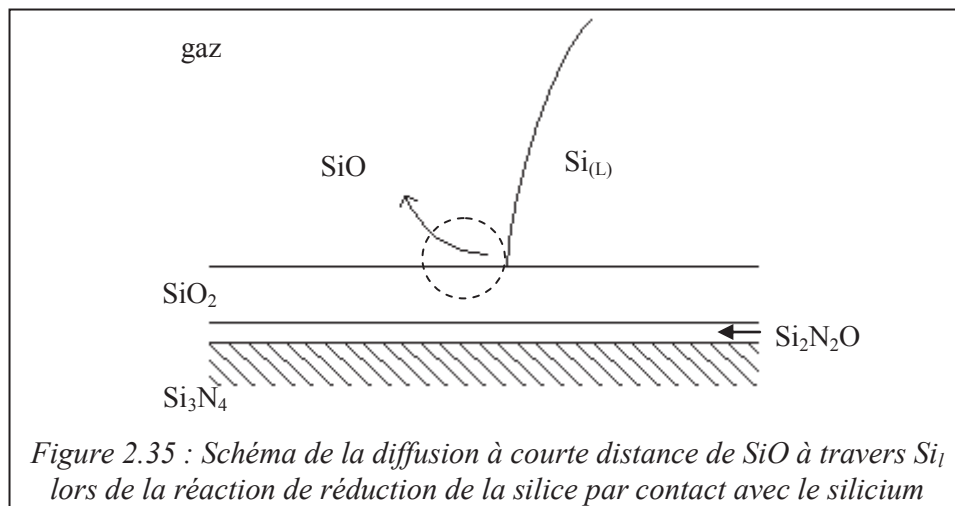
Par conséquent, en l'absence de barrière à la diffusion, le film d'oxyde passif ne serait pas stable, et le temps d'érosion de films de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur serait très faible (quelques secondes ; Tableau 2.5).

(ii) en réalité, nous n'avons pas constaté l'élimination de ce film, même pour des temps très supérieurs à ceux prévus par le calcul précédent. Les nombreux travaux de la littérature portant sur l'oxydation du nitride de silicium cités plus haut et résumés dans [Riley 00], relatent la formation d'une phase intermédiaire de composition $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ entre Si_3N_4 et SiO_2 , jouant le rôle de barrière à la diffusion des espèces O_2 et N_2 impliquées dans la réaction {2.3} d'oxydation de Si_3N_4 (voir Figure 2.34 b). C'est cette barrière à la diffusion qui explique que la résistance à l'oxydation de Si_3N_4 est très supérieure à celle du silicium solide ou du SiC [Ogbuji 91b, Jacobson 93].

c) Réduction par le silicium liquide

Pour interpréter nos observations expérimentales, concernant la stabilité des revêtements oxydés, nous supposons que le composé $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ agit comme barrière à la diffusion non seulement lors de l'oxydation passive de Si_3N_4 , mais aussi lors de sa désoxydation par la réaction {2.4}. Nous concluons que conformément aux observations montrant que la désoxydation du revêtement se fait à partir de la ligne triple, voir Figure 2.26 à gauche et Figure 2.31, cette désoxydation nécessite un contact direct entre le silicium liquide et la silice (ou encore $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), Figure 2.35.

En effet, seule cette configuration présente les caractéristiques favorables à la désoxydation du revêtement tant au point de vue de la thermodynamique que de la cinétique : une valeur élevée de P_{SiO}^s grâce à la réaction monovariante entre Si et SiO_2 ($P_{\text{SiO}}^s|_{1700\text{K}} \approx 10^{-2}\text{atm}$; Figure 1.8), et une cinétique rapide puisque ne faisant pas appel à de la diffusion à l'état solide (ici seulement la diffusion à courte distance dans le silicium liquide intervient, Figure 2.35).



II.V.2) Calcul du processus limitant et conditions aux limites

a) Détermination du processus contrôlant l'infiltration

La profondeur d'infiltration d'un revêtement poreux par un liquide non réactif de viscosité η , de tension de surface γ et formant un angle de contact θ sur le matériau de revêtement, est donnée par l'équation classique établie par Washburn pour des pores cylindriques [Washburn 21] (cité dans [Bougiouri 06]) :

$$z^2 = \frac{r_{\text{eff}} \gamma \cos(\theta)}{2\eta} \cdot t \quad (2.8)$$

r_{eff} est un rayon de pore effectif qui est généralement inférieur (jusqu'à un ordre de grandeur) au rayon moyen de la distribution r_{moyen} [Bougiouri 06], ce qui résulte du fait que l'infiltration visqueuse est principalement limitée par l'écoulement dans les petits pores. Washburn a établi cette équation en supposant que la force motrice de l'infiltration est la pression capillaire et que la résistance à l'infiltration est la friction visqueuse. Nous avons vu au Chapitre I que ce type d'infiltration est possible uniquement si l'angle de contact θ est inférieur à un angle seuil θ^* situé en dessous de 90° (Figure 1.4). Dans le cas du

revêtement oxydé, l'infiltration ne peut pas avoir lieu puisque l'angle de contact Si/SiO₂ est proche de 90°. En revanche, le revêtement peut être infiltré après la désoxydation, l'angle de contact sur Si₃N₄ étant proche mais inférieur à 50°. Du point de vue de la cinétique, le processus limitant sera le phénomène le plus lent entre l'infiltration visqueuse (non réactive) et l'infiltration contrôlée par la réaction de désoxydation des pores du revêtement.

L'application de l'équation (2.8) pour l'infiltration de Si_l en prenant $\theta = 45^\circ$, $\gamma = 0,75 \text{ N/m}$, $r_{\text{eff}} = 130 \text{ nm}$ et $\eta = 1 \text{ mPa.s}$ [Sasaki 95] et pour $t = 10^3 \text{ s}$, conduit à $z \approx 200 \text{ mm}$. Cette valeur est supérieure de trois à quatre ordres de grandeur à celles observées expérimentalement *sous la goutte*. Cette distance d'infiltration calculée est même supérieure aux distances latérales de mouillage secondaire d'un ordre de grandeur.

Quelle que soit la configuration, nous pouvons conclure que l'infiltration de Si dans le revêtement est contrôlée par un processus réactif de désoxydation des parois des pores au niveau du front d'infiltration, Figure 2.3.

b) Définition de la géométrie du problème

Le cas de la région sous la goutte, le plus important pour les applications visées, est détaillé dans ce qui suit. Pour calculer la vitesse d'infiltration sous la goutte, nous allons considérer trois flux d'évacuation de l'oxygène, voir Figure 2.36 a :

- J^p , le flux d'oxygène dissout dans le silicium liquide situé dans les pores, entre le front d'infiltration, où la concentration locale en O est la limite de saturation du Si notée $C_{O(L)}^{\text{eq}}$, et l'interface silicium (goutte) / revêtement, où la concentration d'oxygène sera notée $C_{O(L)}^i$
- J^l , le flux d'oxygène dissout dans la goutte de Si_l entre l'interface goutte / revêtement et la surface libre du Si où $C_{O(L)} = C_{O(L)}^s$
- J^g , le flux d'oxygène sous forme de SiO dans la couche limite de diffusion des gaz, entre la surface libre du liquide (P_{SiO}^s) et l'intérieur du gaz circulant, $P_{\text{SiO}}^f = 0$.

La Figure 2.36a représente de façon schématique la configuration considérée. Nous prendrons en compte seulement la partie centrale de la goutte, simulée pour des raisons de simplicité comme une colonne de liquide de hauteur h constante. Le volume de revêtement poreux situé sous la goutte est supposé complètement confiné (fermé à ses deux extrémités) car l'infiltration à partir de la ligne triple a lieu rapidement, voir Figure 2.36 c. Nous négligerons l'évacuation de O sous forme de SiO par diffusion gazeuse dans le revêtement non infiltré (chemin de A vers B sur la Figure 2.36 c) puis au niveau de la ligne triple où l'épaisseur du liquide à traverser est minimale (B vers C). En effet, le gradient de concentration de SiO dans l'espace sous la goutte est très faible du fait de la saturation du gaz en SiO provenant de la désoxydation de l'ensemble des pores de manière homogène au front d'infiltration.

Dans ces conditions, l'évacuation de l'oxygène produit dans les pores par désoxydation de SiO₂ ne peut avoir lieu qu'à travers le liquide infiltré sous la goutte, à travers la goutte elle-même ou à travers la couche limite gazeuse.

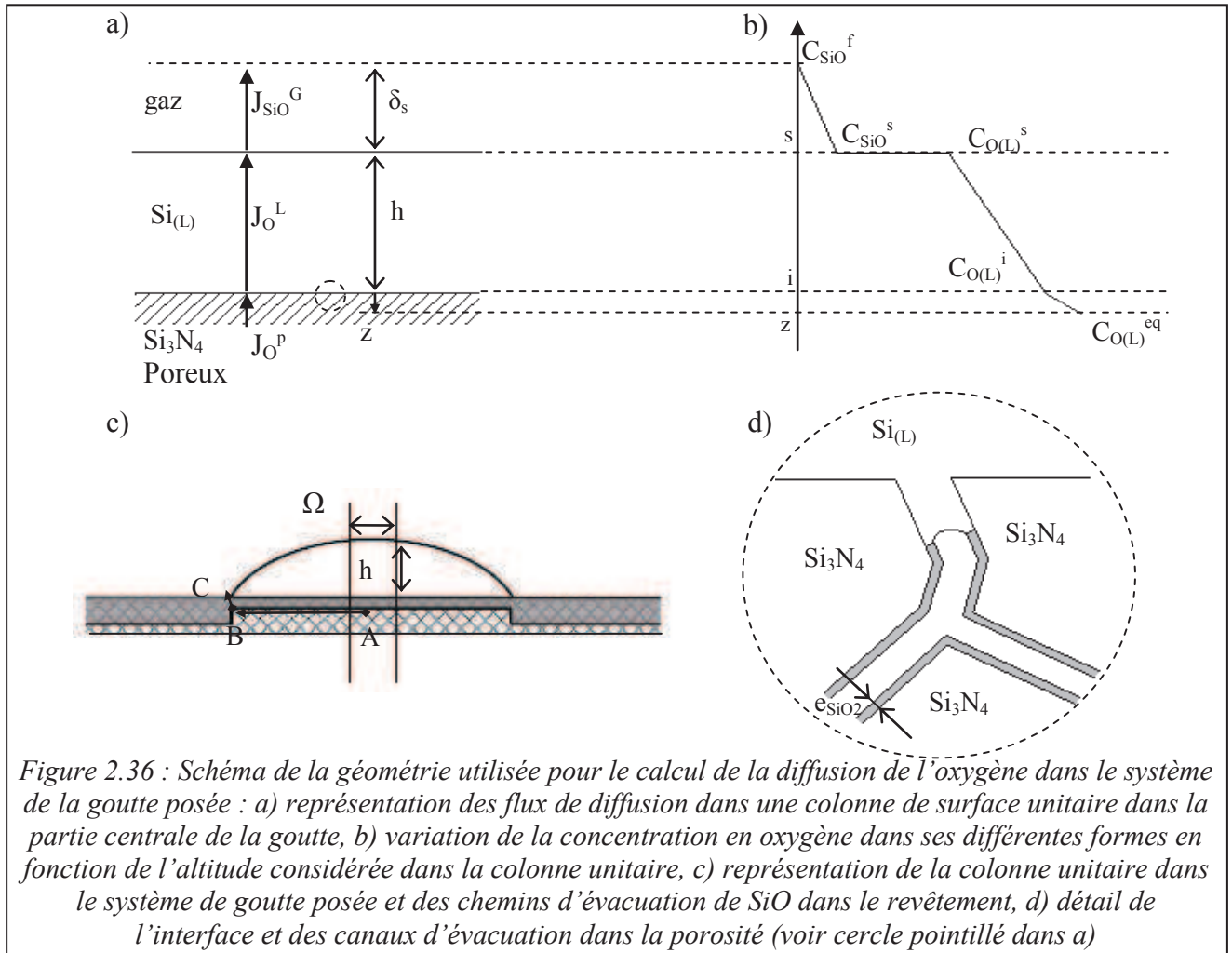


Figure 2.36 : Schéma de la géométrie utilisée pour le calcul de la diffusion de l'oxygène dans le système de la goutte posée : a) représentation des flux de diffusion dans une colonne de surface unitaire dans la partie centrale de la goutte, b) variation de la concentration en oxygène dans ses différentes formes en fonction de l'altitude considérée dans la colonne unitaire, c) représentation de la colonne unitaire dans le système de goutte posée et des chemins d'évacuation de SiO dans le revêtement, d) détail de l'interface et des canaux d'évacuation dans la porosité (voir cercle pointillé dans a)

c) Calcul du processus limitant

Pour calculer les conditions aux limites, nous considérons un cylindre de section unitaire le long de l'axe vertical (revêtement - Si - gaz). Les conditions de stationnarité s'écrivent alors :

$$\alpha_p \cdot J^P = J^L = J^G \quad (2.9)$$

avec :

$$J^P = D_{O(L)} \frac{C_{O(L)}^{eq} - C_{O(L)}^i}{z\tau} \quad (2.10)$$

$$J^L = D_{O(L)} \frac{C_{O(L)}^i - C_{O(L)}^s}{h} \quad (2.11)$$

$$J^G = D_{SiO} \frac{C_{SiO}^s - C_{SiO}^f}{\delta} \quad (2.12)$$

où $D_{O(L)}$ est le coefficient de diffusion de O dans le silicium liquide, $C_{O(L)}$ la concentration d'oxygène dans le silicium liquide et C_{SiO}^s la concentration de O dans le gaz sous forme de SiO, au voisinage

immédiat de la surface libre de la goutte. α_p est la fraction volumique de pores, z la distance macroscopique d'infiltration du silicium dans le revêtement et τ le paramètre de tortuosité caractéristique du revêtement poreux. La tortuosité représente le rapport entre la distance réelle décrite par un fluide dans le milieu poreux entre deux points et la distance géométrique entre ces deux points. Sa valeur ne peut être qu'estimée, et ceci en faisant appel à des modèles sophistiqués. Cependant, pour un milieu constitué d'une poudre submicronique, τ est compris entre 2 et 4 [Lebrun 12].

Remarque : dans le calcul du rayon équivalent des pores et de l'épaisseur d'oxyde présente dans le milieu poreux (voir Section II.III.3) et Annexe A3), nous avons pris ce paramètre de tortuosité en compte *via* la longueur de pores par unité de volume l_p . On peut exprimer la relation reliant les deux grandeurs : $l_p = \tau \cdot n_p$, où n_p est le nombre de pores par unité de volume.

On suppose que la réaction en surface entre O dissout et Si formant SiO gazeux est rapide par rapport aux autres phénomènes, et qu'elle est en permanence à l'équilibre. Cette dernière hypothèse permet d'écrire pour la surface :

$$C_{SiO}^s = C_{SiO}^{eq} \cdot \frac{C_{O(L)}^s}{C_{O(L)}^{eq}} \quad (2.13)$$

où C_{SiO}^{eq} correspond à la valeur pour laquelle Si est saturé en O, c'est-à-dire à l'équilibre monovariant Si / SiO₂ / gaz. Cette valeur est donnée par la relation :

$$C_{SiO}^{eq} = \frac{P_{SiO}^{eq}}{RT} \quad (2.14)$$

Les données numériques pour toute la suite des calculs sont répertoriées dans le Tableau 2.6.

Dans un premier temps nous supposons que $C_{O(L)}^i \approx C_{O(L)}^{eq}$, et nous justifierons cette approximation *a posteriori*. L'équilibre $J^G = J^L$ conduit alors à l'expression :

$$\frac{C_{O(L)}^s}{C_{O(L)}^{eq}} = \frac{1}{1 + \frac{h \cdot D_{SiO}}{\delta \cdot D_{O(L)}} \cdot \frac{C_{SiO}^{eq}}{C_{O(L)}^{eq}}} \quad (2.15)$$

Définissons le rapport $G = \frac{h \cdot D_{SiO}}{\delta \cdot D_{O(L)}} \cdot \frac{C_{SiO}^{eq}}{C_{O(L)}^{eq}}$. Si $G \ll 1$ alors $C_{O(L)}^s \approx C_{O(L)}^{eq}$, et l'évacuation de

l'oxygène loin de l'interface est contrôlée par la diffusion dans la couche limite gazeuse. Au contraire si $G \gg 1$ alors $C_{O(L)}^s \ll C_{O(L)}^{eq}$, et le transport sera limité par la diffusion dans la goutte. Avec les données du Tableau 2.6, nous calculons $G \approx 10^2 \gg 1$, et concluons que l'évacuation du soluté est contrôlée par la diffusion dans le volume de Si liquide.

d) Calcul des conditions aux limites

Comme nous venons de le voir, nous pouvons définir la première condition à la surface de la goutte : par la suite, pour la diffusion de l'oxygène dans la partie centrale de la goutte, nous prendrons dans l'expression (2.11), $C_{O(L)}^s \approx 0$.

Grandeur	Notation	Valeur (à T = 1700 K)	Référence
Coefficient de diffusion de O dans Si _l	$D_{O(L)}$	$3,04 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$	[Tang 09]
Coefficient de diffusion de SiO dans Ar	D_{SiO}	$3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	[Jacobson 11]
Concentration d'équilibre de SiO dans Ar	C_{SiO}^{eq}	$7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\text{m}^3$	Figure 1.8 (Chapitre I)
Volume molaire du silicium	V_{Si}^M	$12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$	---
Volume molaire de la silice	$V_{SiO_2}^M$	$27,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$	---
Concentration de O dans Si à l'équilibre	$C_{O(L)}^{eq}$	$5,5 \text{ mol}/\text{m}^3$	[Borghesi 95]
Hauteur de la goutte	h	2 mm	---
Epaisseur de la couche limite – sphère	δ_s	1 mm	Annexe A1
Epaisseur de la couche limite – plan	δ_p	10 mm	Annexe A1
Tortuosité du revêtement	τ	3	[Lebrun 12]
Fraction volumique de pores	α_p	0,67	Annexe A3

Tableau 2.6 : Définitions et valeurs numériques des grandeurs considérées dans le calcul de diffusion de l'oxygène à 1700 K

Dans ce calcul, nous avons considéré $C_{O(L)}^i \approx C_{O(L)}^{eq}$. Cela revient à ne pas tenir compte de l'épaisseur de liquide infiltrée dans le revêtement. En réalité $C_{O(L)}^i < C_{O(L)}^{eq}$ ce qui renforce l'approximation $C_{O(L)}^s \approx 0$. De même, dans ce calcul nous avons négligé la courbure de la goutte à son sommet. Pour la diffusion dans une colonne de liquide à travers une section d'aire unitaire (Ω), la courbure de la surface de la goutte offre une surface d'échange plus importante ($\Omega + \varepsilon$) pour l'évaporation de SiO. L'approximation précédente en sera encore renforcée.

Le calcul de $C_{O(L)}^i$ est réalisé à partir de l'égalité des flux de diffusion de O dans le liquide contenu dans les pores et dans le liquide volumique : $\alpha_p \cdot J^p = J^L$. Nous obtenons :

$$\frac{C_{O(L)}^i}{C_{O(L)}^{eq}} = \frac{1}{1 + \frac{z\tau}{h\alpha_p}} \quad (2.16)$$

De la même manière que précédemment, quand $\frac{z\tau}{h\alpha_p} \ll 1$, $C_{O(L)}^i \approx C_{O(L)}^{eq}$.

La condition $z\tau / h\alpha_p \gg 1$, correspondant à un revêtement épais devant la hauteur de Si liquide, bien que physiquement envisageable, n'est pas représentative de notre système où l'épaisseur de liquide sera soit très supérieure à l'épaisseur du revêtement (cas de la cristallisation en lingot), soit comparable à celle-ci (cas de la goutte posée et du moulage).

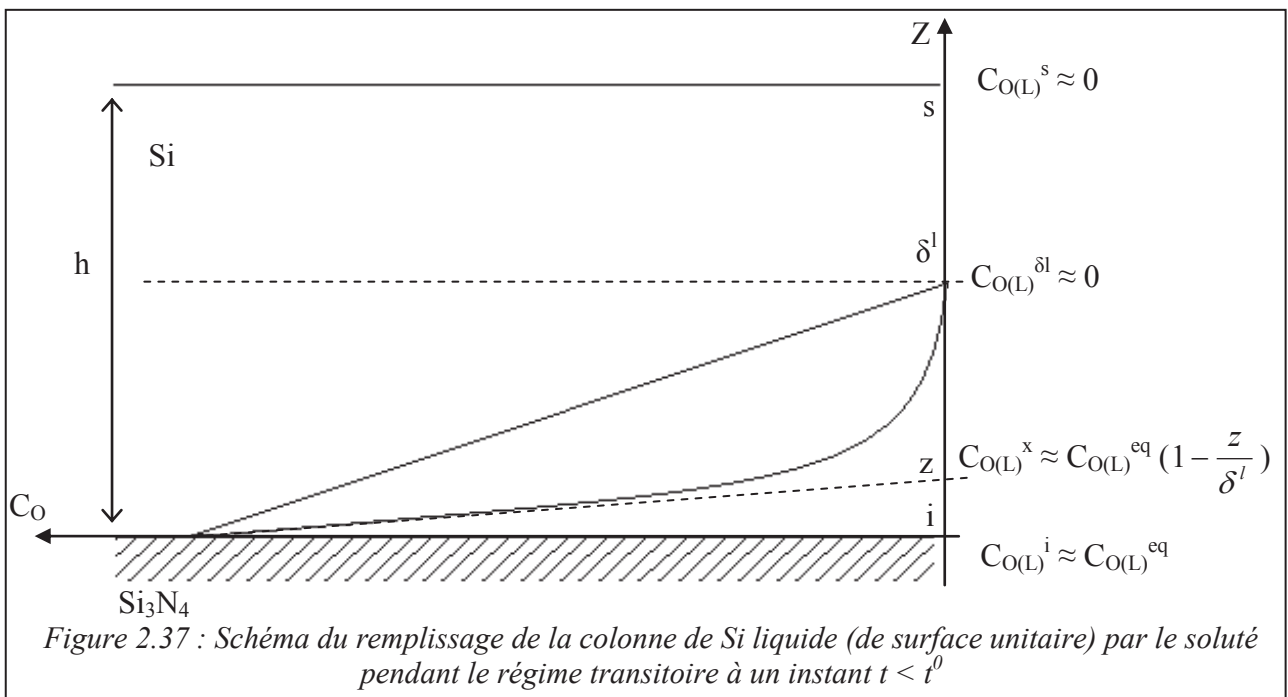
II.V.3) Infiltration sous la goutte : vitesse d'infiltration

a) Etablissement du régime permanent : régime transitoire de « remplissage »

Nous considérons ici que la concentration initiale en oxygène du Si est nulle en tout point. L'interface entre le silicium et le revêtement (en réalité l'interface Si / SiO₂) est à la concentration C_{O(L)}^{eq} (limite de solubilité), et le temps nécessaire pour établir un gradient de concentration dans une colonne de liquide d'épaisseur δ^l ≤ h (Figure 2.37) est donné par la formule de la cinétique dite de « remplissage », définie par Garandet dans [Garandet 00] :

$$t = \varepsilon \frac{\delta^{l^2}}{D_{O(L)}} \quad (2.17)$$

avec ε un coefficient compris entre (1/4)² et (1/2)² relatif à l'approximation de l'expression du temps d'établissement du régime permanent dans un problème de diffusion semi-infini. Pour plus de détails sur l'établissement du régime permanent dans les problèmes diffusifs, se référer à [Crank 75].



Pour calculer Q*, la quantité de soluté à tout instant dans la colonne de silicium de surface unitaire, on fait l'approximation que le profil de concentration dans la colonne de liquide est linéaire (et non exponentiel) quel que soit t (Figure 2.37). La concentration en oxygène en chaque altitude Z de la colonne dépend de la concentration à l'interface Si / SiO₂, C_{O(L)}^{eq}, et du rapport des épaisseurs Z/δ^l. On exprime la quantité de soluté dans la colonne de silicium de surface unitaire à tout instant, par l'équation :

$$Q^* = \int_0^{\delta^l} C_{O(L)}^{eq} \left(1 - \frac{Z}{\delta^l}\right) dz = \frac{C_{O(L)}^{eq} \delta^l}{2} \quad (2.18)$$

Cette quantité de matière peut être reliée au volume de silice consommée sous la goutte *via* un simple bilan de matière. L'expression du bilan de matière est obtenue en reprenant l'équation (2.3) où on a remplacé la longueur de pore par unité de volume l_p par $z^* \cdot n_p$ avec n_p le nombre de pores par unité de volume et z^* la profondeur infiltrée en régime transitoire :

$$Q^* = 2 \cdot \frac{2ez^* \tau}{V_{SiO_2}^M r_p} \alpha_p \quad (2.19)$$

Le temps nécessaire pour « remplir » complètement la hauteur h de liquide ($\delta^l \rightarrow h$) est noté t_0 , et quand $t \rightarrow t_0$, c'est-à-dire au moment où le gradient est complètement établi et que le régime devient permanent, alors $z^* \rightarrow z_0$, dont la valeur est donnée par l'équation :

$$z_0 = \frac{C_{O(L)}^{eq} V_{SiO_2}^M h}{8\tau e \alpha_p} r_p \quad (2.20)$$

Un calcul numérique basé sur les données des Tableaux 2.2 et 2.6 nous donne $t_0 \approx 15$ s. Pour un revêtement oxydé à 900°C ($r_p = 118$ nm et $e = 4$ nm), on obtient $z_0 = 0,6 \mu\text{m}$, et pour un revêtement oxydé à 1100°C ($r_p = 129$ nm et $e = 25$ nm), $z_0 = 0,1 \mu\text{m}$.

On remarque que le temps nécessaire à l'établissement du régime permanent est très court devant le temps de contact avec le silicium à l'état liquide.

Enfin, pour des questions de continuité entre le régime transitoire et le régime permanent (voir la Figure 2.38, encart supérieur gauche), nous choisirons le coefficient ε tel que :

$$\varepsilon = \left(\frac{3}{8}\right)^2 \quad (2.21)$$

ce qui nous permet de donner l'expression de la profondeur infiltrée en fonction du temps z^* pour t compris entre 0 et t_0 à partir des équations (2.17) et (2.19) :

$$z^* = \frac{C_{O(L)}^{eq} V_{SiO_2}^M \sqrt{D_{O(L)} \cdot t}}{3\tau e \alpha_p} r_p \quad (2.22)$$

b) Infiltration dans le régime établi : diffusion de O dans les pores

Pour calculer la vitesse d'infiltration dz/dt de Si dans le revêtement dans le régime permanent, nous écrivons le bilan de masse entre l'oxygène transporté par diffusion dans les pores et l'oxygène consommé sur les parois des pores :

$$2 \cdot \frac{2\pi r_p \cdot dz \tau \cdot e}{V_{SiO_2}^M} = J^p \pi r_p^2 dt \quad (2.23)$$

Le facteur 2 devant le premier terme provient du fait que la dissolution d'une mole de SiO_2 conduit à deux atomes-grammes d'oxygène dans le silicium. On fait ici l'hypothèse que l'épaisseur d'oxyde e est faible devant la dimension caractéristique du milieu (rayon de pores r_p).

D'après (2.10) et (2.23) on peut exprimer la vitesse comme suit :

$$z \frac{dz}{dt} = \underbrace{\frac{1}{4\tau^2} \frac{r_p}{e} V_{SiO_2}^M D_{O(L)}}_A (C_{O(L)}^{eq} - C_{O(L)}^i) \quad (2.24)$$

En combinant l'équation précédente et l'équation (2.16), on obtient l'équation différentielle à variables séparées :

$$z = -\frac{\alpha_p h}{\tau} + \frac{1}{\tau} \sqrt{(\alpha_p h)^2 + \frac{r_p V_{SiO_2}^M D_{O(L)} \cdot C_{O(L)}^{eq} \cdot t}{2e}} \quad (2.25)$$

Ceci nous permet, par intégration, d'établir l'équation polynomiale du second degré :

$$\frac{\tau}{2} \cdot z^2 + \alpha_p h \cdot z - B \cdot t = 0 \quad (2.26)$$

où $B = A \cdot C_{O(L)}^{eq} \cdot \tau$. L'expression de la profondeur d'infiltration z en fonction du temps est alors donnée dans le régime permanent (c'est-à-dire pour $t \geq t_0$) par l'équation :

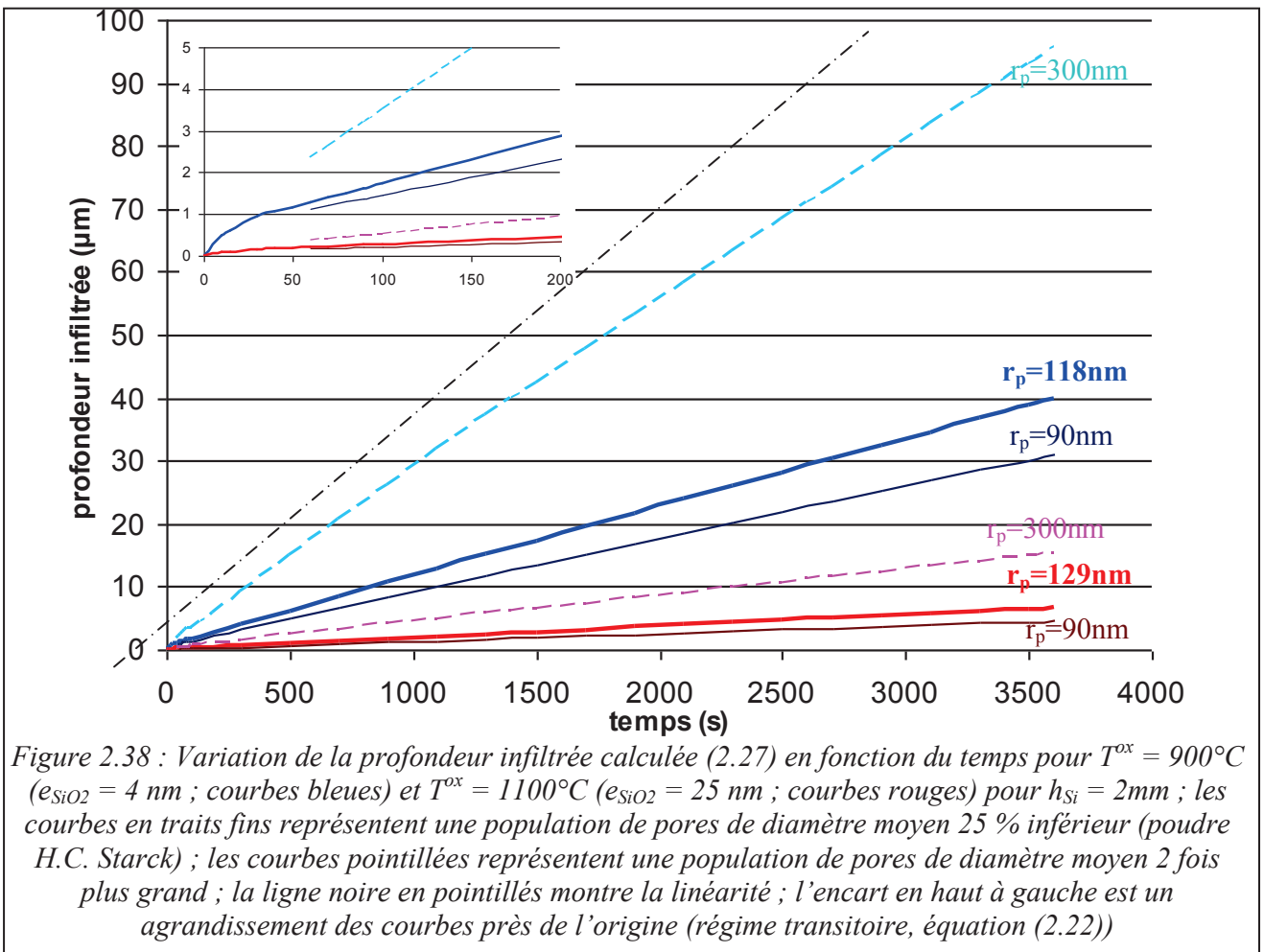
$$z = z_0 - \frac{\alpha_p h}{\tau} + \frac{1}{\tau} \sqrt{(\alpha_p h)^2 + \frac{r_p V_{SiO_2}^M D_{O(L)} \cdot C_{O(L)}^{eq} \cdot (t - t_0)}{2e}} \quad (2.27)$$

Pour un revêtement oxydé à $900^\circ C$ ($e = 4 \text{ nm}$), un calcul numérique basé sur les données du Tableau 2.6 nous donne une profondeur d'infiltration cohérente avec nos observations : $z_i = 14 \text{ }\mu\text{m}$ pour $t \approx 1200 \text{ s}$, contre $5 \text{ }\mu\text{m} \leq z_i \leq 15 \text{ }\mu\text{m}$ en 20 minutes expérimentalement. Pour $t = 3600 \text{ s}$, le calcul donne $z_i = 40 \text{ }\mu\text{m}$, tandis qu'expérimentalement on observe un front d'infiltration non plan, pouvant atteindre localement $50 \text{ }\mu\text{m}$. Pour $T^{ox} = 1100^\circ C$ ($e = 25 \text{ nm}$), le calcul nous donne une épaisseur infiltrée $z_i =$

2,3 μm , pour $t = 1200$ s, alors qu'expérimentalement la profondeur d'infiltration observée est comprise entre 1 et 5 μm .

La Figure 2.38 montre la variation de z_i en fonction du temps et de la température d'oxydation (prise en compte par le paramètre e_{SiO_2}). Conformément à nos observations, l'effet de la température d'oxydation sur z_i , c'est-à-dire de e_{SiO_2} , est considérable (voir la différence entre les courbes bleues et rouges).

L'effet de la porosité, pris en compte par le paramètre r_p , est significatif mais il reste bien plus modéré, particulièrement quand la concentration en oxygène du revêtement augmente, c'est-à-dire pour $T^{\text{ox}} = 1100^\circ\text{C}$. En effet, une variation de 25 % du rayon des pores (différence supposée entre la poudre UBE et la poudre Starck) ne conduit qu'à une variation de la profondeur d'infiltration de 20 % (voir la différence entre les courbes bleues " $r_p=118\text{nm}$ " et " $r_p=90\text{nm}$ "). Cet effet très limité est en accord avec nos résultats expérimentaux en ce qui concerne la profondeur infiltrée z_i . Nous rappelons tout de même qu'une différence importante a été constatée sur le mouillage secondaire.



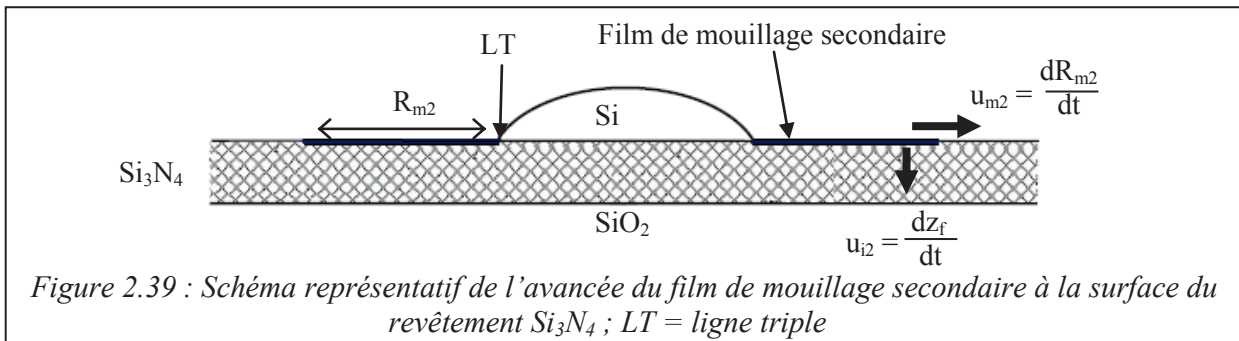
L'expression (2.24) montre que la vitesse d'infiltration dz/dt en régime permanent est proportionnelle aux rayons des pores, et permet d'expliquer la non planéité du front d'infiltration, que nous avons observée pour $T^{\text{ox}} = 900^\circ\text{C}$, en particulier aux temps longs. En effet, cette équation indique que la vitesse d'infiltration peut varier en fonction de la valeur locale de r_p , et la présence dans le revêtement de défauts (bulles, arrachements) ne peut qu'amplifier ce phénomène. Cette dépendance s'explique par l'effet de la section de diffusion du soluté dans la porosité : plus la section sera

importante, plus il sera facile d'évacuer le soluté et plus l'infiltration sera rapide. Ceci est illustré sur la Figure 2.38 par les courbes en pointillés. Devant la difficulté à modéliser la présence d'un pore de grand diamètre dans une population de pores de diamètre moyen faible, nous n'avons représenté que la courbe de la profondeur d'infiltration en fonction du temps pour une population de pores de diamètre moyen grand. Encore une fois cet effet est limité pour $T^{ox} = 1100^{\circ}C$.

En conclusion, notre calcul réalisé pour la diffusion de l'oxygène dans une colonne de Si liquide et dans un réseau de pores cylindriques monomode, conduit à un accord semi-quantitatif avec les résultats expérimentaux observés dans le cas de l'infiltration sous la goutte. En particulier, le modèle prend en compte de façon satisfaisante l'influence des paramètres temps de contact, degré d'oxydation et granulométrie initiale de la poudre.

II.V.4) Infiltration en mouillage secondaire

L'infiltration à la surface du revêtement sous la forme d'un film de mouillage secondaire a lieu en avant de la ligne triple, quand celle-ci est immobile, voir Figure 2.39. Ce phénomène correspond à l'infiltration dans le réseau de pores « ouverts » formé par la première monocouche de particules de Si_3N_4 oxydé, et dont l'épaisseur est inférieure au micron, voir Figure 2.40 a. L'infiltration superficielle est accompagnée de la pénétration du Si_l dans le revêtement sous le film de mouillage secondaire. Ces deux phénomènes sont très complexes parce qu'ils correspondent à des systèmes ouverts dans lesquels l'évacuation du soluté se fait par plusieurs processus agissant en série ou en parallèle.



a) Infiltration sous le film de mouillage secondaire

Dans le cas de l'infiltration verticale (sous le film), l'évacuation de l'oxygène issu de la désoxydation du revêtement au front d'infiltration aura lieu :

(i) en arrière du front, par un processus mixte de diffusion dans le liquide infiltré et de diffusion gazeuse dans la couche limite d'épaisseur δ_p

(ii) en avant du front par diffusion gazeuse dans la porosité, tout d'abord perpendiculairement, puis parallèlement à la surface du substrat. La difficulté quasiment insurmontable dans le cadre de ce modèle analytique est d'évaluer la surface d'évacuation intervenant dans ce processus.

Nous nous limiterons donc à évaluer la contribution (i). Pour cela, en accord avec les observations expérimentales, nous supposons dans la suite que l'infiltration superficielle est beaucoup plus rapide que l'infiltration sous le film.

En arrière du front d'infiltration, voir Figure 2.40, l'infiltration peut être modélisée en considérant deux flux : le flux de diffusion dans les pores J^p et le flux d'évacuation dans la phase vapeur J^g , avec l'égalité $\alpha_p \cdot J^p = J^g$, que l'on peut développer comme suit :

$$D_{O(L)} \frac{C_{O(L)}^{eq} - C_{O(L)}^i}{z\tau} \alpha_p = D_{SiO} \frac{C_{SiO}^i - 0}{\delta_p} \quad (2.27)$$

i représentant maintenant l'interface revêtement infiltré / gaz.

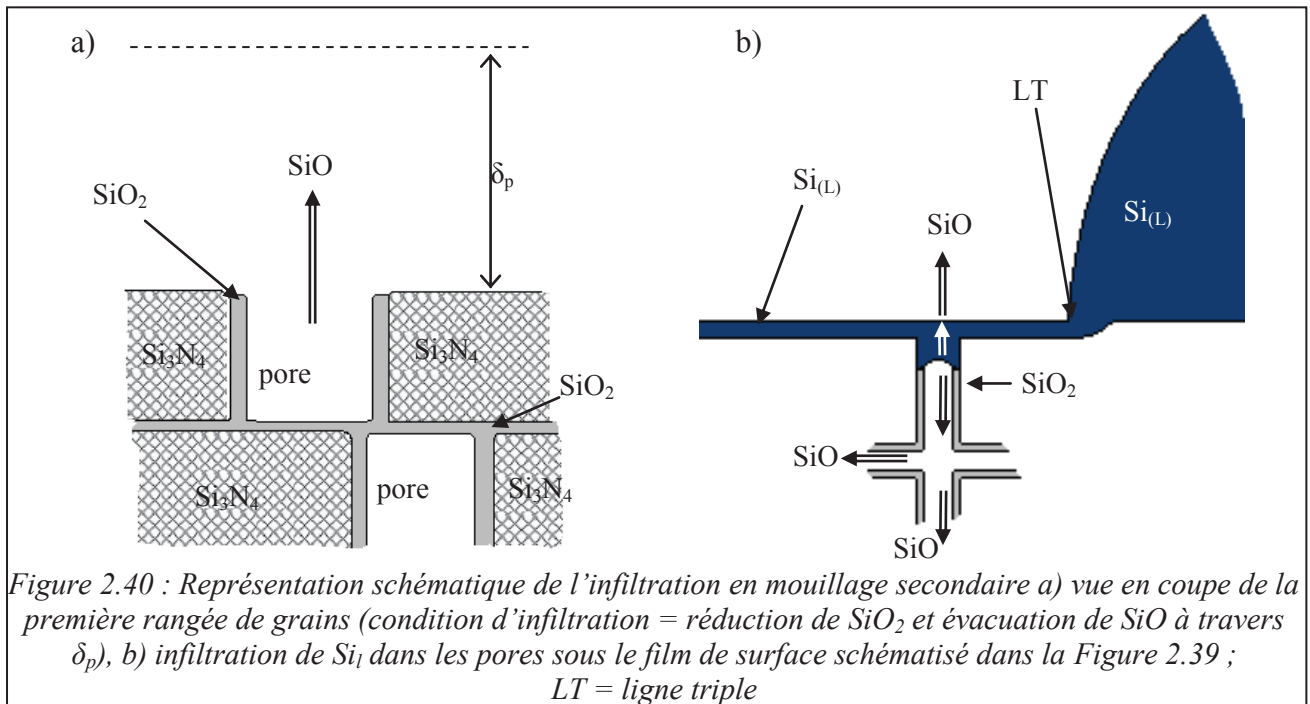


Figure 2.40 : Représentation schématique de l'infiltration en mouillage secondaire a) vue en coupe de la première rangée de grains (condition d'infiltration = réduction de SiO_2 et évacuation de SiO à travers δ_p), b) infiltration de Si_l dans les pores sous le film de surface schématisé dans la Figure 2.39 ; LT = ligne triple

On rappelle que :

$$C_{SiO}^i = C_{SiO}^{eq} \cdot \frac{C_{O(L)}^i}{C_{O(L)}^{eq}} \quad (2.28)$$

Par conséquent, le rapport entre la concentration d'oxygène à l'interface revêtement infiltré / gaz et au front d'infiltration est :

$$\frac{C_{O(L)}^i}{C_{O(L)}^{eq}} = \frac{1}{1 + \frac{D_{SiO} \cdot C_{SiO}^{eq} \cdot z\tau}{D_{O(L)} \cdot C_{O(L)}^{eq} \cdot \delta_p \alpha_p}} \quad (2.29)$$

Dans le Tableau 2.7, nous avons calculé ce rapport à partir des données du Tableau 2.6 pour différentes positions du front d'infiltration, en prenant comme valeur maximale de z l'épaisseur du revêtement $z_{max} \approx 200 \mu m$.

z	$\frac{C_{O(L)}^i}{C_{O(L)}^{eq}}$
$\frac{z_{\max}}{200} = 1 \mu\text{m}$	0,95
$\frac{z_{\max}}{10} = 20 \mu\text{m}$	0,49
$z_{\max} = 200 \mu\text{m}$	0,09

Tableau 2.7 : Valeur du rapport $C_{O(L)}^i/C_{O(L)}^{eq}$ en fonction de la position de l'interface Si / SiO₂ (front d'infiltration) sous la surface du revêtement

D'après ce calcul, pendant les premiers instants de l'infiltration (front localisé à la surface du revêtement $z_{\max} / 200$), l'évacuation du soluté se fera selon un régime de transport essentiellement contrôlé par la diffusion dans la phase gazeuse. Ensuite, un régime de diffusion mixte s'établit rapidement, contrôlé principalement par la diffusion dans la porosité infiltrée à mesure que le front d'infiltration avance.

La distance d'infiltration sous le film peut être calculée à partir de l'équation (2.23) en modifiant la valeur $C_{O(L)}^i$ conformément à l'équation (2.29) :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{D_{O(L)} \cdot V_{SiO_2}^M \cdot C_{O(L)}^{eq} \cdot r_p}{4 \cdot \tau \cdot e} \frac{D_{SiO} \cdot C_{SiO}^{eq}}{D_{O(L)} \cdot C_{O(L)}^{eq} \cdot \delta_p \alpha_p + D_{SiO} \cdot C_{SiO}^{eq} \cdot z \tau} \quad (2.30)$$

Comme pour l'infiltration sous la goutte, nous obtenons une équation du type $az^2 + bz + c = 0$

avec : $a = \frac{\tau}{2}$, $b = \frac{D_{O(L)} C_{O(L)}^{eq}}{D_{SiO} C_{SiO}^{eq}} \delta_p \alpha_p$ et $c = -\frac{r_p V_{SiO_2}^M D_{O(L)} C_{O(L)}^{eq}}{4 \tau e} t$

Dans le Tableau 2.8, nous comparons les valeurs calculées de la profondeur d'infiltration sous le film z_f aux valeurs expérimentales. A titre indicatif, nous donnons aussi les valeurs calculées de z_i (infiltration sous la goutte).

Temps	Expérience	Calcul	
		Sous le film (z_f)	Sous la goutte (z_i)
450 s	$\leq 120 \mu\text{m}$ (îlots sans contact avec le substrat)	45 μm	5 μm
1200 s	$\geq 250 \mu\text{m}$ (îlots contact avec le substrat)	82 μm	13 μm
3600 s	270 μm (infiltration totale en îlots)	153 μm	38 μm

Tableau 2.8 : Comparaison entre les valeurs de l'infiltration sous le film de mouillage secondaire expérimentales et calculées pour $T^{ox} = 900^\circ\text{C}$ (à titre indicatif on a rapporté les valeurs calculées de l'infiltration sous la goutte)

Nous rappelons que ces valeurs calculées constituent une limite inférieure puisqu'elles ne prennent pas en compte la contribution (ii) (évacuation en amont du front d'infiltration). Nous rappelons aussi que l'équation (2.30) n'est applicable que dans le cas où la taille des pores est uniforme et donc

pour un front d'infiltration plan (z_f calculé correspond à une valeur *moyenne* de u_{i2}). Or nous avons observé une croissance dendritique du front sous le film de mouillage secondaire (voir Figures 2.17 et 2.29 à droite), et les valeurs expérimentales de z_f données dans le Tableau 2.8 correspondent au point d'infiltration le plus rapide observé dans l'expérience (donc à une valeur maximale de u_{i2}). Malgré ces différences, on constate que les z_f calculées sont inférieures aux z_f expérimentales, mais que leur ordre de grandeur sont comparables. De plus, le calcul prévoit correctement nos observations, à savoir une infiltration sous le film bien plus rapide que sous la goutte.

b) Infiltration superficielle

En ce qui concerne la vitesse d'avancée du film de mouillage secondaire, la désoxydation des pores superficiels est limitée par la diffusion gazeuse, car la diffusion dans le liquide remplissant ces pores est très rapide (distances de diffusion très courtes, phénomène de ligne triple localisé dans les capillaires proches de la surface libre). Dans le cas d'un pore en demi-cylindre (Figure 2.41), on peut établir l'expression suivante :

$$2. \frac{\pi r_p \cdot e \cdot dR_{m2} \tau}{V_{SiO_2}^M} = D_{SiO} \frac{C_{SiO}^i}{\delta_p} S_{\text{évac}} dt \quad (2.31)$$

où $S_{\text{évac}}$ est la surface d'évacuation du soluté et R_{m2} la distance radiale de mouillage secondaire depuis la ligne triple. L'expression de la vitesse d'avance est donnée par :

$$\frac{dR_{m2}}{dt} = \frac{D_{SiO} V_{SiO_2}^M C_{SiO}^{eq}}{2\pi r_p e \tau \delta_p} S_{\text{évac}} \quad (2.32)$$

La difficulté majeure ici est l'estimation de la surface d'évacuation du soluté $S_{\text{évac}}$. L'évacuation peut avoir lieu au front d'infiltration par diffusion dans la couche limite gazeuse, mais aussi par diffusion dans toute la porosité sous-jacente. En ne considérant que l'évacuation dans le capillaire en avant du front, voir Figure 2.41 :

$$S_{\text{évac}} = \frac{\pi r_p^2}{2\alpha_p} \quad (2.33)$$

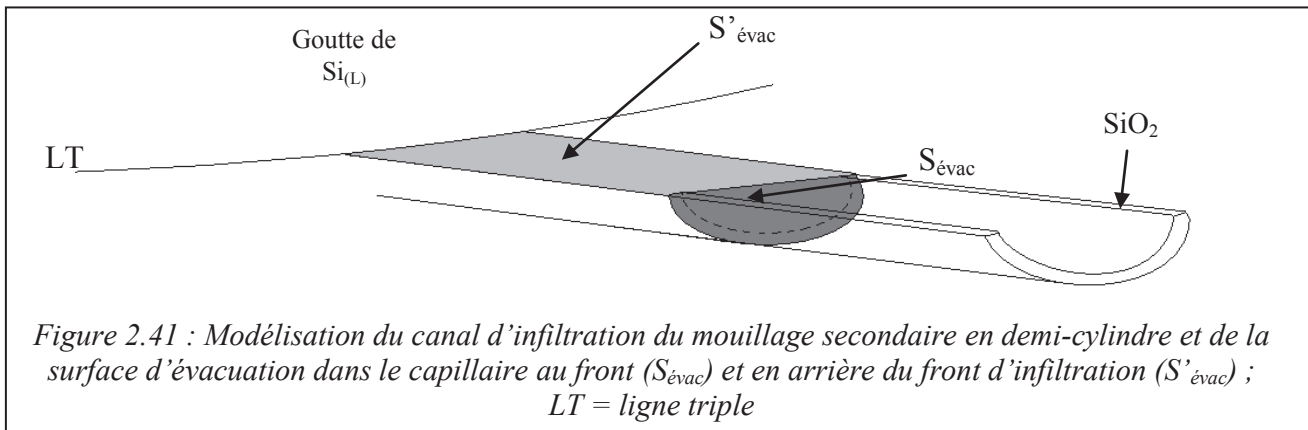
on trouve alors l'équation (2.34) :

$$\frac{dR_{m2}}{dt} = \frac{D_{SiO} C_{SiO}^{eq} V_{SiO_2}^M r_p}{4e\tau\alpha_p \delta_p} \quad (2.34)$$

On peut facilement vérifier que cette expression est la limite aux temps faibles ($z \rightarrow 0$) de l'expression (2.30), et qu'elle correspond de fait à la valeur maximale de l'infiltration verticale : $dR_{m2}/dt = dz_f^{\text{max}}/dt$. Cependant, la valeur numérique de dR_{m2}/dt (14 $\mu\text{m}/\text{min}$) est très inférieure (presque 2 ordres de grandeur) à la vitesse expérimentale u_{m2} (500 - 1000 $\mu\text{m}/\text{min}$). Ceci montre clairement que la valeur de

$S_{\text{évac}}$ considérée pour établir l'équation (2.31) ne représente pas la surface réelle d'évacuation de l'oxygène et en minimise grandement la valeur. Il est vraisemblable qu'une partie de la surface libre des pores infiltrés contribue à l'évacuation du SiO sur une distance de l'ordre de $L_{\text{diff}} \approx (D_{\text{O(L)},t})^{1/2}$ (174 μm pour $t = 1$ s) que l'on doit comparer à $\Delta R_{\text{m}2}$ pour une seconde (0,16 μm). En effet, on voit ici que la diffusion de l'oxygène dans les capillaires remplis de liquide n'est pas négligeable et que par conséquent, bien que la réaction de désoxydation soit localisée au front de l'infiltration, le processus d'évacuation du soluté (dans le gaz) fait intervenir une surface liquide beaucoup plus grande, délocalisée en arrière du front ($S'_{\text{évac}}$ sur la Figure 2.41).

On entrevoit ici toute la complexité de la modélisation de l'infiltration en surface du revêtement qui ne peut pas se faire dans le cadre du modèle analytique simple développé dans ce travail.



De la discussion ci-dessus, on peut déduire que la vitesse locale de mouillage secondaire doit dépendre de la taille du canal superficiel. Le mode d'étalement dendritique observé peut donc s'expliquer par la présence de défauts (canaux de grande section), de manière analogue au cas de l'infiltration dendritique sous le film. Ceci conduit à une accélération du phénomène de mouillage secondaire par rapport au cas d'une infiltration en front plan, comme nous l'avons observé par comparaison avec le cas d'une autre poudre (H.C Starck M11, voir Figure 2.32).

II.VI. Conclusions

Dans ce Chapitre, nous avons poursuivi le travail initié par Drevet *et al.* sur la compréhension des phénomènes thermodynamiques et cinétiques régissant le fonctionnement du revêtement anti-adhérent. La poudre de Si_3N_4 est recouverte d'une phase oxydée formée partiellement d'une couche de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ jouant le rôle de barrière à la diffusion des espèces gazeuses et ralentissant la cinétique de désoxydation du Si_3N_4 . C'est la présence de cette sous-couche intermédiaire qui permet d'expliquer la stabilité du revêtement anti-adhérent dans nos conditions expérimentales (argon de pureté commerciale). La phase oxydée est formée majoritairement de SiO_2 (> 90 %) qui se trouve en surface des grains. Nous avons vérifié dans ce chapitre que c'est bien la réaction de réduction de cette phase oxydée au contact du silicium liquide qui contrôle le processus d'infiltration du silicium dans la porosité du revêtement.

Dans ce travail, nous avons déterminé expérimentalement que les vitesses d'infiltration dans le revêtement poreux sous la goutte u_i , sous le film de mouillage secondaire u_{i2} , et sur la surface libre u_{m2} satisfont les inégalités suivantes :

$$u_i \ll u_{i2} \ll u_{m2} \quad (2.35)$$

L'aspect innovant de ce travail vient du couplage entre une étude expérimentale paramétrique et une modélisation analytique de l'infiltration réactive du silicium liquide dans le revêtement anti-adhérent oxydé, et dont les principaux résultats sont les suivants :

Pour l'infiltration sous la goutte, nous avons mis en évidence expérimentalement une transformation progressive du profil d'infiltration en front plan aux temps courts à un profil en front dendritique aux temps longs. Une expression permettant de calculer analytiquement la vitesse d'infiltration sous la goutte en régime permanent a été établie (2.24), faisant apparaître une dépendance linéaire entre u_i et le rayon équivalent des pores du milieu granulaire poreux (r_p), et permettant d'expliquer la variation de u_i en fonction de la valeur locale de r_p , à l'origine de l'infiltration en front non plan :

$$u_i = \frac{r_p}{z} \frac{1}{4e\tau^2} V_{SiO_2}^M D_{O(L)} (C_{O(L)}^{eq} - C_{O(L)}^i) \quad (2.36)$$

La présence dans le revêtement de défauts localisés tels que des bulles ou des arrachements peut exacerber ce phénomène d'infiltration privilégiée. La désoxydation du revêtement et l'infiltration consécutive du silicium dans celui-ci entraînent à terme la perte de sa cohésion et conduisent à la dispersion des grains dans le silicium liquide, constituant ainsi une source de pollution pour le silicium. Dans le même temps, un phénomène de dissolution - reprécipitation du nitrure de silicium a été observé, conduisant à la formation de gros cristaux facettés de Si_3N_4 . Le contact intime entre Si liquide et Si_3N_4 est très probablement responsable des surfusions relativement faibles (5 à 15 K), par rapport à celle que nous avons mesurée au contact de la silice amorphe (35 à 50 K).

Une augmentation modérée (200°C) de la température d'oxydation du revêtement conduit à une diminution considérable (un ordre de grandeur) de la vitesse des trois types d'infiltration étudiés (sous la goutte, à la surface et sous le film de mouillage secondaire), ce qui est un effet favorable pour le caractère anti-adhérent du revêtement. Cependant, pour ces revêtements très oxydés, nous avons constaté une adhésion accrue sur la silice qui a entraîné la fissuration du substrat lors du refroidissement (effet défavorable). Il faudra donc chercher à optimiser la température d'oxydation de façon à concilier un bon comportement anti-adhérent et une plus faible cohésion / adhésion du revêtement afin d'envisager l'utilisation de substrat réutilisables. Une température d'oxydation de 1000°C pourrait satisfaire ces deux critères.

Le modèle proposé prend en compte l'effet de la température d'oxydation du revêtement par l'intermédiaire du paramètre e_{SiO_2} (qui représente l'épaisseur moyenne de silice formée à la surface des pores) : la vitesse d'infiltration varie de façon inversement proportionnelle à e_{SiO_2} . Etant donné que l'oxydation de Si_3N_4 est un processus thermiquement activé avec une énergie d'activation élevée (centaines de kJ/mol [Riley 00]), une augmentation limitée de la température d'oxydation provoque une augmentation importante de e_{SiO_2} et donc une diminution substantielle de la vitesse d'infiltration.

Le débit d'argon a aussi un effet significatif, en particulier sur l'infiltration superficielle (mouillage secondaire) : une augmentation du débit favorise l'évacuation de SiO (effet pris en compte dans le modèle par la diminution du paramètre δ_p , épaisseur de la couche limite de diffusion des espèces dans le gaz) et donc promeut le mouillage secondaire. Dans la pratique, le débit d'argon a deux effets opposés : favoriser la désoxydation du silicium (augmentation du rendement photovoltaïque à mesure

que la concentration en oxygène dans le bain diminue) et favoriser la désoxydation du revêtement, ce qui est évidemment néfaste pour le procédé. On peut concilier ces deux effets en jouant sur le sens de circulation de l'argon, voir le schéma de la Figure 2.42. En soufflant le gaz au milieu du lingot, l'argon arrivant au niveau des parois du creuset est chargé en SiO, ce qui limite la désoxydation du revêtement.

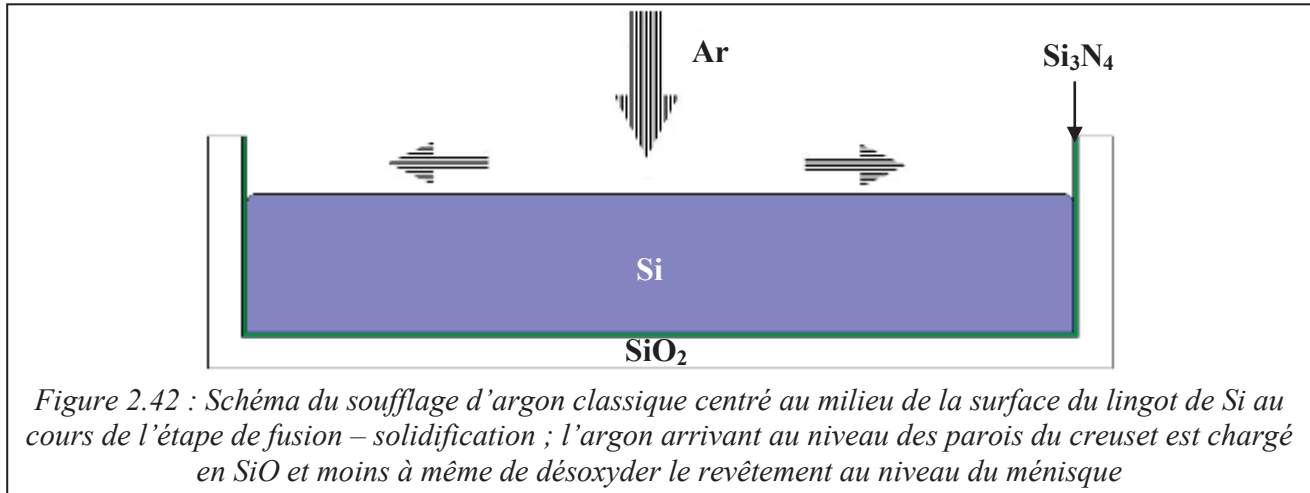


Figure 2.42 : Schéma du soufflage d'argon classique centré au milieu de la surface du lingot de Si au cours de l'étape de fusion – solidification ; l'argon arrivant au niveau des parois du creuset est chargé en SiO et moins à même de désoxyder le revêtement au niveau du ménisque

La granulométrie de la poudre utilisée pour élaborer le revêtement peut influencer la vitesse d'infiltration moyenne par le paramètre r_p , et influencer la forme du front d'infiltration par la distribution en taille des pores. Ces deux paramètres sont proches pour les poudres UBE SNE10 et H.C.Starck M11. Ainsi il n'est pas surprenant de constater que les vitesses d'infiltration sous la goutte étaient très proches. En revanche, un résultat inattendu était de constater que l'infiltration superficielle sur le revêtement fabriqué à partir de la poudre Starck était très différente de l'infiltration sur la poudre UBE. En effet pour la poudre Starck, l'infiltration se fait en front plan contrairement à l'infiltration dendritique observée avec la poudre UBE, ce qui entraîne une vitesse d'infiltration superficielle moyenne inférieure d'un ordre de grandeur. Cette différence pourrait être à attribuer à une différence de morphologie de surface, qui reste à caractériser.



Références du Chapitre II :

- [Beaudhuin 09] = Etude expérimentale et numérique de la précipitation d'impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque ; M. Beaudhuin - Thèse de PhD, INPG, dec. 2009
- [Brevet Deutsche 06] = Method for producing a nonstick ingot mold ; Woditsch *et al.* - Deutsche Solar AG, WO 2006/005416 A1, 2006
- [Brevet GT 02] = Release coating system for crucibles ; Costantini *et al.* - GT Equipment Technologies, US 6491971 B2, 2002
- [Brevet Vesuvius 08] = Crucible for the crystallization of silicon ; Rancoule - Vesuvius Crucible Company, US 2008/0196656 A1, 2008
- [Borghesi 95] = Oxygen precipitation in silicon ; A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella and A. Stella - Journal of Applied Physics 77, 9, Applied Physics Reviews, 1995
- [Bougiouri 06] = The role of the chemical reaction in the infiltration of porous carbon by NiSi alloys ; V. Bougiouri, R. Voytovych, N. Rojo-Calderon, J. Narciso, N. Eustathopoulos - Scripta Materialia 54, 11, 875-1878, 2006
- [Brynjulfson 10] = Influence of oxidation on the wetting behaviour of liquid silicon on Si₃N₄-coated substrates ; I. Brynjulfson, A. Bakken, M. Tangstad, L. Arnberg - Journal of Crystal Growth 312, 2404-2410, 2010
- [BT EAG] = <http://www.eaglabs.fr/mc/analytical-techniques.html>
- [Crank 75] = The Mathematics of Diffusion ; J. Crank - Clarendon University Press, Clarendon, 1975
- [Dezellus 02] = Spreading of Cu-Si alloys on oxidized SiC in vacuum: experimental results and modelling ; O. Dezellus, F. Hodaj, C. Rado, J.N. Barbier and N. Eustathopoulos - Acta Materialia 50, 979-991, 2002
- [Drevet 09] = Wetting and adhesion of Si on Si₃N₄ and BN substrates ; B. Drevet, R. Voytovych, R. Israel, N. Eustathopoulos - Journal of the European Ceramic Society 29, 2363-2367, 2009
- [Drevet 10] = Wetting, infiltration and sticking phenomena in Si₃N₄ releasing coatings in the growth of photovoltaic silicon ; B. Drevet, O. Pajani, N. Eustathopoulos - Solar Energy Materials & Solar Cells 94, 425-431, 2010
- [Doc Technique UBE] = Documentation Technique Speciality Products UBE Silicon Nitride Powder, Powder Specifications, disponible sur le site www.ube.com
- [Doc Technique Starck] = Documentation Technique Alpha-Silicon Nitride Grade M11 Higher Purity, PD-4020, disponible sur le site www.hcstarck.com
- [Du 89] = Oxidation Studies of Crystalline CVD Silicon Nitride ; H. Du, R.E. Tressler, K.E. Spear and C.G. Pantano - Journal of the Electrochemical Society 136, 5, 1989
- [Garandet 00] = The influence of convection on the duration of the initial solute transient in alloy crystal growth ; J.P. Garandet, S. Corre, S. kaddeche, T. Alboussièrre - Journal of Crystal Growth 209, 970-982, 2000
- [Israël 09] = Etude des interactions entre silicium liquide et graphite pour application à l'élaboration du silicium photovoltaïque ; R. Israël - Thèse de PhD, INPG, sept. 2009
- [Jacobson 93] = Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments ; Nathan S. Jacobson, Journal of the American Ceramic Society 76, 1, 3-28, 1993
- [Jacobson 11] = Active Oxidation of SiC ; N. S. Jacobson, D. L. Myers - Oxidation of Metals 75, 1-25, 2011
- [Lebrun 12] = The Role of Silica Layer on Sintering Kinetics of Silicon Powder Compact ; J-M. Lebrun, C. Pascal, and J-M. Missiaen - Journal of the American Ceramic Society, 1-9, 2012



[Ogbuji 91] = Evidence from Transmission Electron Microscopy for an Oxynitride Layer in Oxidized Si_3N_4 ; L.U.J.T. Ogbuji and J. L. Smialek - Journal of the Electrochemical Society 138, 10, October 1991

[Ogbuji 91b] = Oxidation Instability of SiC and Si_3N_4 Following Thermal Excursions ; Linus U. J. T. Ogbuji - Journal of the Electrochemical Society 138, 10, 1991

[Riley 00] = Silicon Nitride and Related Materials ; Frank L. Riley, Journal of the American Ceramic Society 83, 2, 245-65, 2000

[Saito 81] = A new directional solidification technique for polycrystalline solar grade silicon ; T. Saito, A. Shimura, S. Ichikawa - XV IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 576-580, 1981

[Sasaki 95] = Temperature dependence of the viscosity of molten silicon measured by the oscillating cup method ; H. Sasaki, E. Tokizaki, X.M. Huang, K. Terashima, S. Kimura - Japanese Journal of Applied Physics 34, 3432-3436, 1995

[Shi 01] = The passive-oxidized behavior of SiC particles and their jointing characteristics ; Z. Shi, J. Lee, D. Zhang, H. Lee, M. Gu, R. Wu - Journal of Materials Processing Technology 110, 127-131, 2001

[Tang 09] = Critical Assessment of the Impurity Diffusivities in Solid and Liquid Silicon ; K. Tang, E.J. Øvrelid, G. Tranell, M. Tangstad - Journal of the Minerals Metals & Materials Society 61, 9, Solar Cell Silicon Research Summary, 2011

[Washburn 21] = E.W. Washburn ; Am Phys Soc, 17, p. 374, 1921



Chapitre III



Chapitre III

Utilisation de substrats réutilisables à base de graphite



Chapitre III



III.I. Introduction

La piste privilégiée pour rendre réutilisable le creuset est de s'affranchir de la silice et d'utiliser le graphite qui possède des coefficients de dilatation proches de celui du silicium [Cizek 79]. Cependant, le contact direct entre le silicium et le graphite est à proscrire car ils réagissent et adhèrent fortement. Comme dans le cas des creusets en silice, l'emploi d'un revêtement anti-adhérent est donc nécessaire. Cependant, l'utilisation de matériaux à base de carbone n'est pas adaptée à l'emploi du revêtement anti-adhérent en poudre de nitrure de silicium. En effet, la réduction de la phase oxydée contenue dans le revêtement par le carbone est rendue possible par le transport en phase gazeuse du monoxyde de carbone (CO) dans la porosité du revêtement. L'oxygène présent au niveau de l'interface substrat / revêtement réagit avec le carbone du substrat pour créer le produit volatil CO :



ce qui va abaisser localement la pression partielle d'O₂. La diminution de P_{O₂} au sein du revêtement va favoriser le processus de déstabilisation de la silice selon la réaction :



La réaction {3.3} est la combinaison des deux étapes mentionnées ci-dessus et permet de décrire simplement l'effet chimique défavorable de l'utilisation du graphite avec le revêtement en Si₃N₄ oxydé :



Un autre inconvénient du graphite est sa porosité intrinsèque. En effet, sa porosité ouverte contribue à l'évacuation des produits volatiles de la réaction de désoxydation du nitrure de silicium (étudiée en détail dans le chapitre précédent) et favorise ainsi l'infiltration du silicium dans le revêtement. Enfin, le graphite a une faible résistance à l'oxydation à haute température. La température d'oxydation du revêtement en Si₃N₄ doit être limitée à 500°C, ce qui ne permet pas d'obtenir des revêtements présentant les bonnes caractéristiques d'anti-adhérence vues dans le Chapitre II. En effet, cette température est très inférieure à la température optimale (proche de 1000°C) que nous avons déterminée. Ces inconvénients expliquent facilement pourquoi un revêtement appliqué directement sur du graphite est complètement et très rapidement infiltré par le silicium liquide, comme on peut le voir sur la Figure 3.1.

Certains auteurs montrent néanmoins la possibilité d'utiliser le graphite comme creuset réutilisable, voir par exemple [Brevets GT 09 et Rec 09], mais ceci implique nécessairement la modification du procédé de revêtement standard *via*, par exemple, l'addition d'une phase d'oxyde indépendante (poudre de SiO₂) dans le revêtement [Prakash 94]. Afin de remplacer la silice du creuset par du graphite, nous avons opté pour une technique d'imperméabilisation du graphite par création d'une couche étanche de SiC en surface du substrat. Celle-ci doit permettre le bouchage des pores, coupant ainsi les chemins d'évacuation des gaz (SiO, CO) et réduisant donc le phénomène de désoxydation du revêtement. Une couche étanche de SiC permettra aussi de protéger le graphite contre une détérioration catastrophique lors des cycles d'oxydation à haute température.

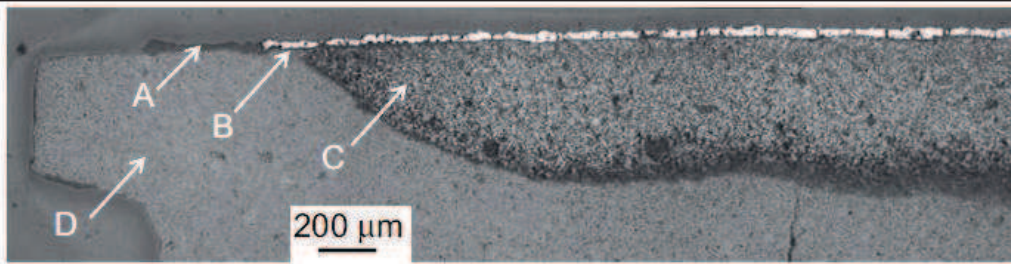
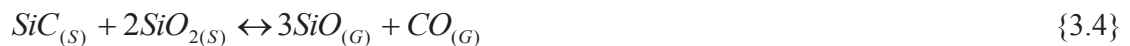


Figure 3.1 : Micrographie optique en coupe transversale d'une expérience de goutte posée de silicium sur un substrat de graphite revêtu d'une couche de 30 µm de Si_3N_4 ayant subi un recuit de déliantage à 500°C pendant 5 h ; A : revêtement non infiltré, B : revêtement complètement infiltré, C : graphite infiltré par Si, D : graphite poreux non infiltré ; $t_{\text{palier}} = 6 \text{ min}$; $T_{\text{palier}} = 1430^\circ\text{C}$ – [Drevet 10]

Cependant, il est connu que SiC est aussi un réducteur efficace. La réaction {3.4} traduit la faculté de SiC à réduire la silice par une réaction similaire à la réaction {3.3} :



Par un calcul comparable à celui réalisé au chapitre précédent, on peut montrer qu'à 1700 K, la valeur de la pression partielle P_{SiO} pour l'équilibre {3.4} ($8 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$) est certes inférieure à celle de l'équilibre {3.3}, mais qu'elle en est très proche (facteur 3). On examinera donc l'intérêt éventuel d'une oxydation préalable du SiC pour constituer une barrière passivante de silice entre SiC et le revêtement.

Dans ce chapitre, nous étudions les interactions entre le silicium liquide (Si_l) et le revêtement anti-adhérent conventionnel en Si_3N_4 oxydé, déposé sur des substrats de graphite imperméabilisé par une couche de SiC. Nous présentons dans un premier temps la technique d'imperméabilisation par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) que nous avons utilisée dans ce travail. Nous comparons ensuite les résultats obtenus en terme d'infiltration du silicium liquide dans le revêtement avec ceux obtenus au chapitre précédent sur des substrats en SiO_2 , et concluons sur l'intérêt de réaliser une étape de préoxydation du SiC avant son utilisation. Enfin nous donnons une interprétation des résultats expérimentaux basée sur des considérations thermodynamiques et de bilan de matière. Cette analyse des résultats nous permet de définir plus précisément les conditions d'utilisation des substrats à base de graphite et d'identifier les cas limites.

III.II. Imperméabilisation du graphite par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Dans ce travail, la siliciuration du graphite a été réalisée par un procédé de dépôt par CVD consistant à faire réagir un composé volatil du matériau attendu avec un gaz réactif au voisinage de la surface du substrat, ou bien directement avec cette surface. Les étapes de transport et de réaction chimique, localisées soit au niveau d'une zone de mélange / de formation du précurseur, soit au niveau de la surface du substrat, sont contrôlées par une gestion précise de la température et de la pression dans les différentes zones de l'enceinte. Signalons que d'autres techniques de siliciuration ont été identifiées, comme l'infiltration réactive en phase liquide ou l'infiltration réactive en phase gazeuse (voir Annexe A4).

Les dépôts ont été réalisés par deux entreprises différentes : Mersen et SGL-Carbon, pour des résultats sensiblement équivalents. Les nuances de graphite utilisées sont le R6510 (dont le coefficient

thermique d'expansion, CTE, vaut $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) pour la société SGL et le 2320PT (CTE = $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) pour la société Mersen, et l'épaisseur de la couche de SiC déposée est comprise entre 50 et 150 μm .

Pour nous assurer de la bonne étanchéité de ces dépôts, des tests d'oxydation ont été réalisés. Les pièces qui perdent du poids après le cycle d'oxydation sont rejetées. En effet, cette perte de masse est considérée comme étant due à la présence de défauts localisés dans la couche de SiC, qui ne joue alors plus son rôle de barrière de diffusion [Israël 09] (pages 111 à 123). L'utilisation de ces pièces au contact du silicium pourrait induire une forte carburation et / ou nitruration du Si, comme on pourra le voir dans le Chapitre IV. Les résultats des tests d'oxydation sur les échantillons de graphite siliciurés par dépôt CVD sont donnés dans le Tableau 3.1.

Origine	Masse initiale (g)	$\Delta m / S$ (mg/cm ²)	e_{SiO_2} (μm)	Traitement
Mersen	5,7823	0	0	900°C / 2h
	5,7644	0,05	0,69	1280°C / 5h
	143,4499	0,03	0,42	1200°C / 5h
SGL	46,9075	0,1	1,36	1300°C / 4h
	159,0130	0,03	0,39	1200°C / 5h

Tableau 3.1: Tests de recuits sous air réalisés sur des pièces de différentes géométries et imperméabilisées par dépôt CVD par les sociétés Mersen et SGL-Carbon et pour différents cycles de température

On constate une prise de masse nulle (à la sensibilité de la balance près : 0,5 mg) pour un recuit à 900°C pendant 2 h sous air et une prise de masse conséquente pour les opérations de recuit à $T > 1200^\circ\text{C}$ pendant quelques heures sous air. Cette prise de masse est convertie en épaisseur de silice via l'équation :

$$e_{\text{SiO}_2} = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{SiO}_2} S} \frac{M_{\text{SiO}_2}}{20} \quad (3.1)$$

avec S la surface apparente de l'échantillon à oxyder (ici $S = 1600 \text{ mm}^2$, l'échantillon étant un parallélépipède de $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$) et Δm la prise de masse. Le facteur 20 provient de la différence de masse molaire moléculaire entre SiC et SiO₂, sachant que lors de la réaction d'oxydation {3.5} on transforme une mole de SiC en une mole de SiO₂ :



La Figure 3.2 montre la microstructure à gros grains pyramidaux de la couche de SiC obtenue, et la Figure 3.3 l'homogénéité de la couche et les épaisseurs qu'il est possible d'obtenir.

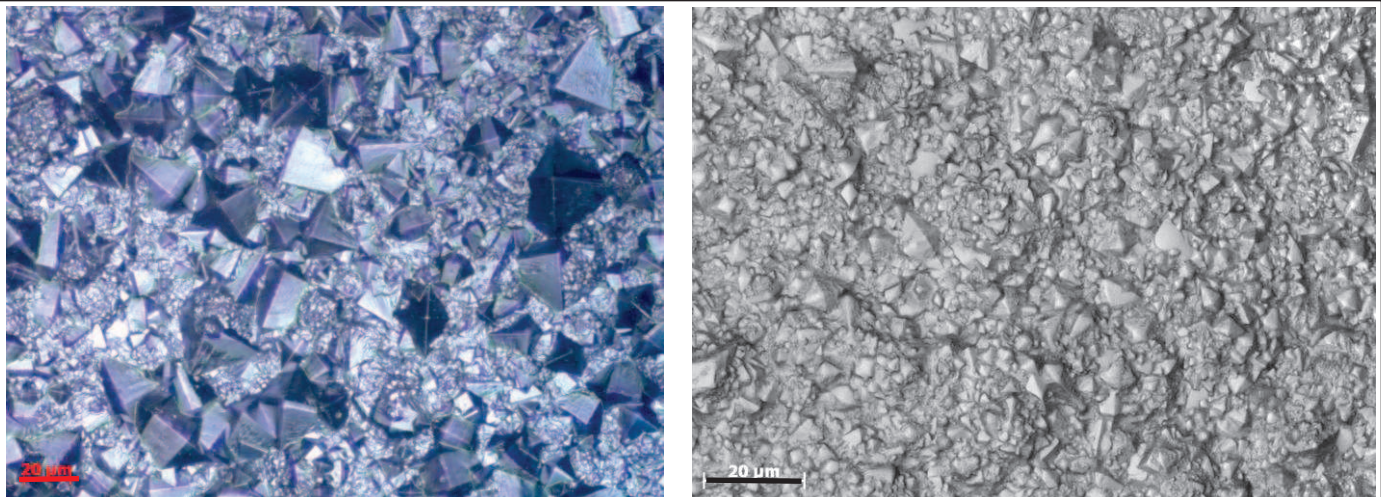


Figure 3.2 : Vue en microscopie optique de la surface de la couche de SiC déposée par CVD par la société SGL-Carbon à gauche et par la société Mersen à droite (barres d'échelle 20 µm)

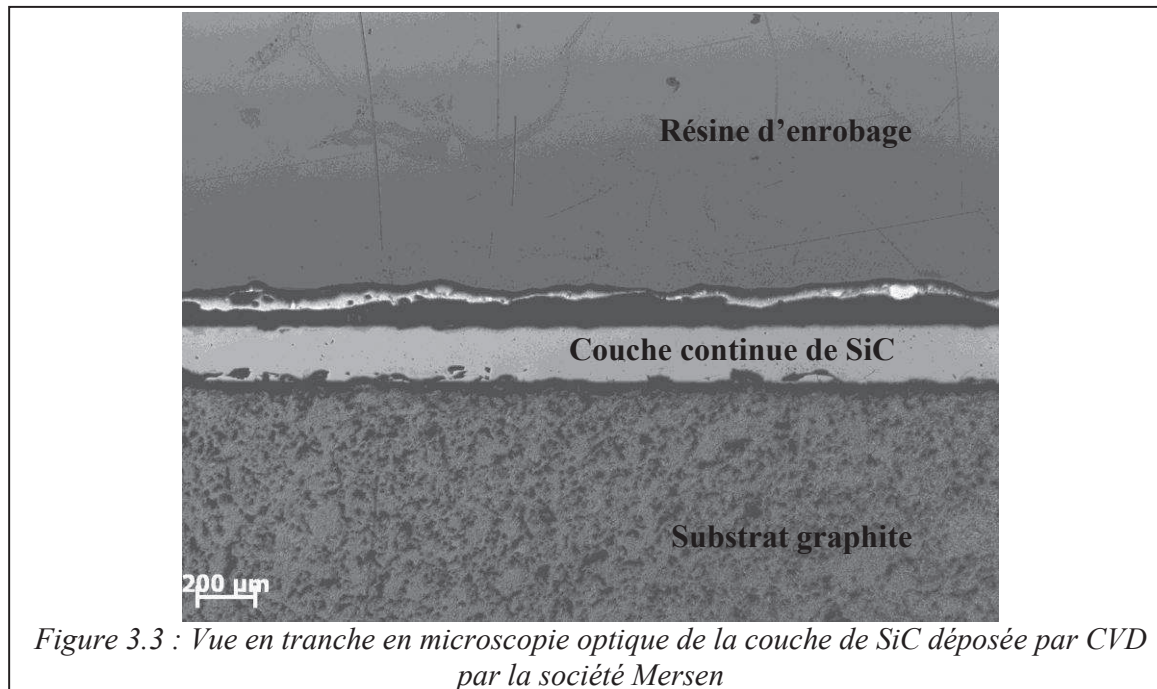


Figure 3.3 : Vue en tranche en microscopie optique de la couche de SiC déposée par CVD par la société Mersen

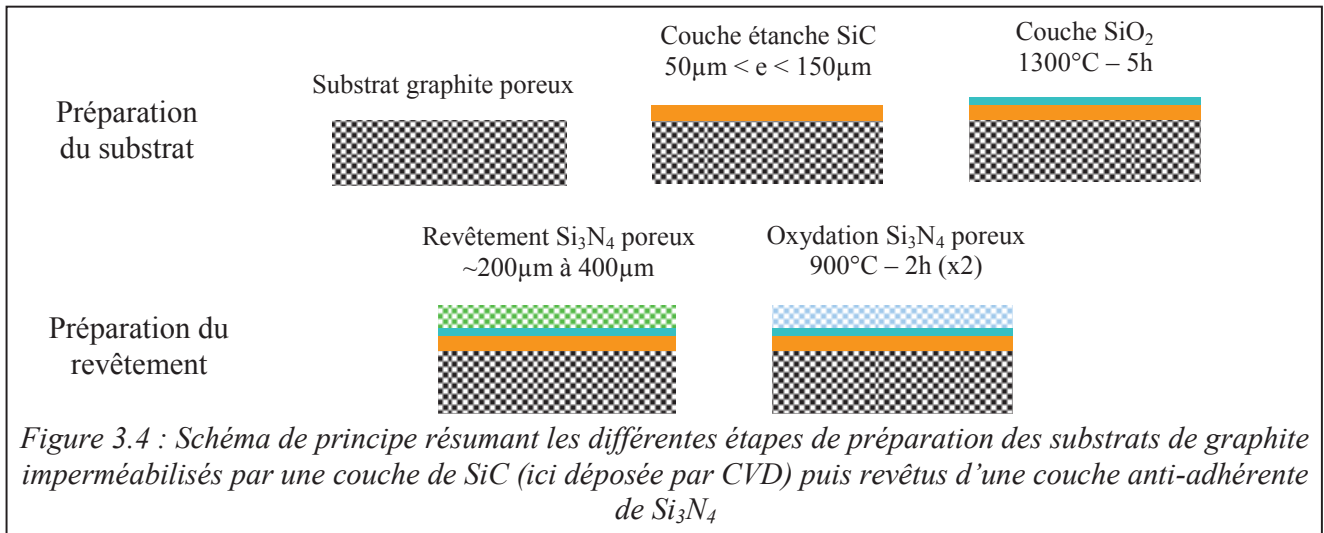
III.III. Etude du comportement du revêtement en Si_3N_4 : résultats expérimentaux

Comme dans le Chapitre II, nous allons ici étudier la variation des paramètres température d'oxydation du Si_3N_4 et temps de contact de Si liquide avec le revêtement. Afin de valider l'influence de l'oxydation préalable du SiC, nous allons aussi faire varier la température et le temps d'oxydation du SiC.

Comme précédemment, les expériences seront identifiées par la nature du revêtement et sa température d'oxydation (en exposant), par la nature du substrat et sa température d'oxydation (en exposant), et par le temps de palier isotherme à l'état liquide.

III.III.1) Expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}} / \text{SiC}^{1300^\circ\text{C}} / \text{C} - 20'$

La première expérience a été réalisée sur un substrat de graphite revêtu de SiC par dépôt CVD, préoxydé à 1300°C pendant 5 h sous air, puis recouvert d'une couche de Si_3N_4 oxydé à 900°C , selon le protocole décrit sur la Figure 3.4. La température de palier est la même que dans les expériences précédentes, à savoir 1450°C , le temps de contact à l'état liquide de 20 minutes, et le cycle température – atmosphère suivi est le même que précédemment (voir Chapitre II, Figure 2.12).

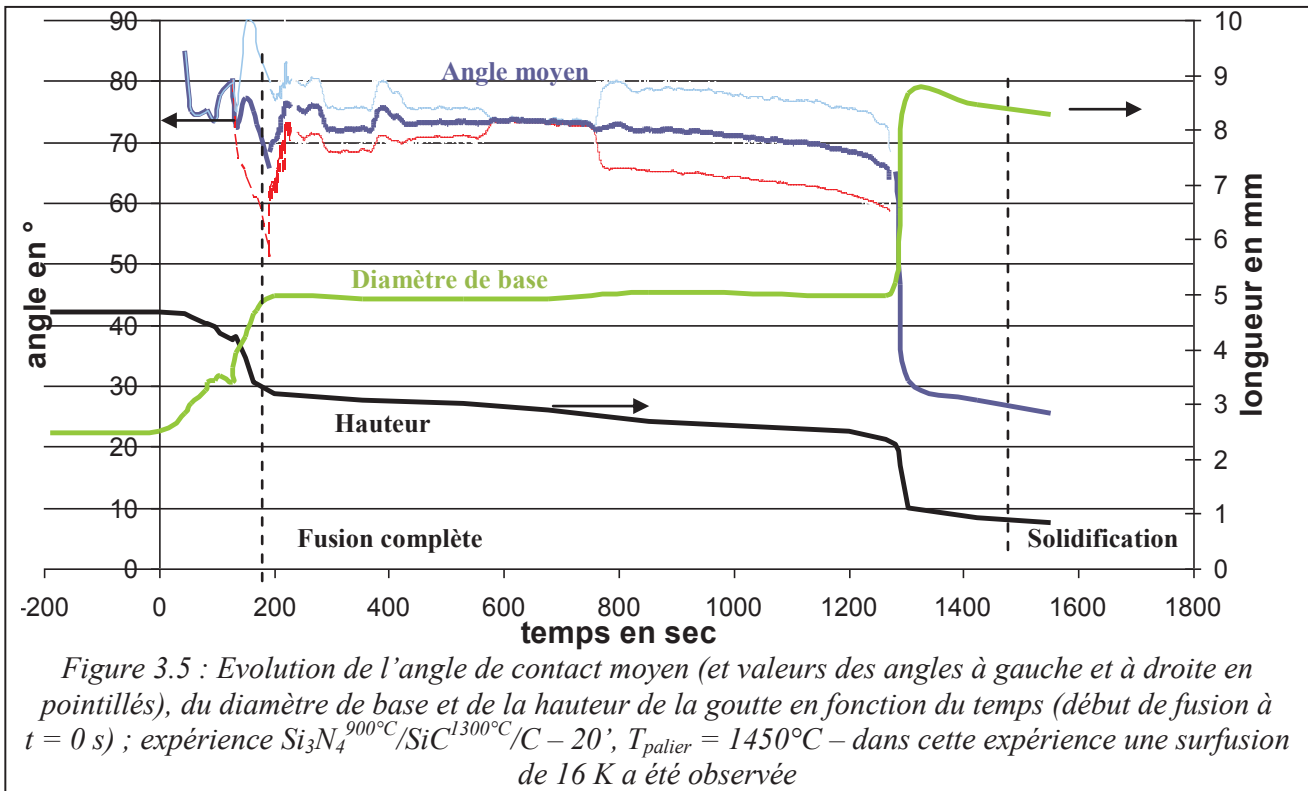


Au cours de cette expérience, nous avons observé une stabilisation très rapide de l'angle de contact θ autour de 75° (Figure 3.5). Ceci illustre un mauvais étalement de la goutte de silicium à cause du blocage de la ligne triple, phénomène que nous avons déjà commenté précédemment (Chapitre II, section II.III). Puis nous observons une légère diminution de θ et de la hauteur h pendant que le diamètre de base de la goutte d reste constant, ce qui indique l'infiltration de Si dans le revêtement. À $t = 1270$ s environ, la ligne triple se débloque, et l'étalement de la goutte est très rapide (moins de 10 s) conduisant à une diminution brutale de θ jusqu'à une valeur proche de 28° , très inférieure à l'angle de contact d'équilibre de Si / Si_3N_4 ($\sim 49^\circ$). Cet angle de contact est en réalité un angle de Cassie ($\theta = \theta_c$) caractéristique du mouillage sur une surface hétérogène chimiquement, et qui peut être calculé à partir de l'équation générale (1.9) donnée dans le Chapitre I :

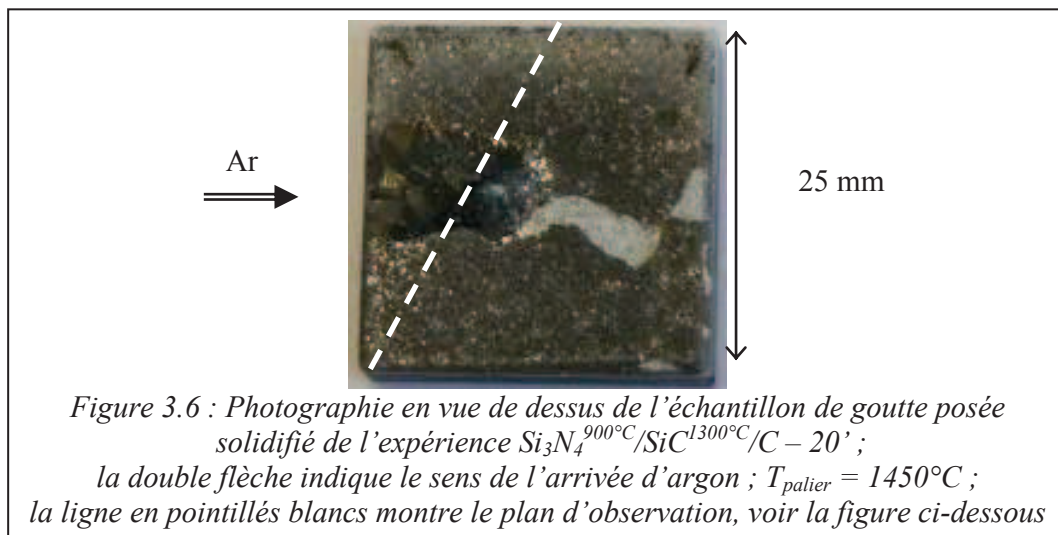
$$\cos \theta_c = \alpha_p \cos \theta_{\text{Si}/\text{Si}} + (1 - \alpha_p) \cos \theta_{\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4} \quad (3.2)$$

avec α_p la fraction de pores remplis de Si liquide et $\theta_{\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4}$ et $\theta_{\text{Si}/\text{Si}}$ les angles de contact d'équilibre respectifs du silicium liquide sur Si_3N_4 (49° , voir Tableau 1.1) et sur lui même (c'est-à-dire 0°). Le calcul de la fraction volumique de pores *via* cette équation nous donne $\alpha_p = 0,66$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur de 0,67 que nous avons calculée à partir des mesures de la masse et du volume du revêtement (voir Annexe A3). Après la chute brutale de θ , ce dernier diminue lentement sous l'effet de l'infiltration de Si_l dans le revêtement.

Dans cette expérience, le film de mouillage secondaire s'est propagé jusqu'aux bords du substrat (Figure 3.6), et la vitesse de mouillage secondaire est $u_{m2} \geq 780 \mu\text{m}/\text{min}$. La profondeur infiltrée sous la goutte est limitée, z_1 étant compris entre 0 et $13 \mu\text{m}$. La valeur moyenne de l'infiltration en front plan est de $4 \mu\text{m}$, pour une vitesse moyenne d'infiltration $u_i \approx 0,20 \mu\text{m}/\text{min}$, voir Figure 3.7 à gauche. Sous le film de mouillage secondaire l'infiltration a été totale, $u_{i2} \geq 7 \mu\text{m}/\text{min}$, jusqu'à occasionner par endroits le collage du silicium sur le substrat en dehors de la goutte, voir Figure 3.7 à droite. Ceci explique les fissures observées dans le silicium sur la Figure 3.7 à gauche.



La comparaison entre cette expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}} / \text{SiC}^{1300^\circ\text{C}} / \text{C} - 20'$ et l'expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{900^\circ\text{C}} / \text{SiO}_2 - 20'$ (Tableau 3.2), donne des résultats tout à fait similaires en ce qui concerne l'infiltration sous la goutte et la propagation du film de mouillage secondaire. Néanmoins, dans le cas du substrat en silice, l'infiltration sous le film de mouillage secondaire conserve un profil dendritique (infiltration en îlots, voir Figure 2.17) loin de la goutte, ce qui n'est pas toujours le cas ici.



En effet, si par endroits il semble que l'infiltration n'a pas été totale (zone blanche dans la partie droite de la Figure 3.6 où l'on voit que le revêtement infiltré s'est fissuré et décollé localement) on rencontre tout de même certaines zones (voir Figure 3.7 à droite) où l'infiltration a été totale, allant même jusqu'à la percolation. Notons que l'épaisseur du revêtement dans cette expérience était plus faible que pour les expériences sur la silice (respectivement entre 100 et 160 μm , contre de 200 à 350 μm).

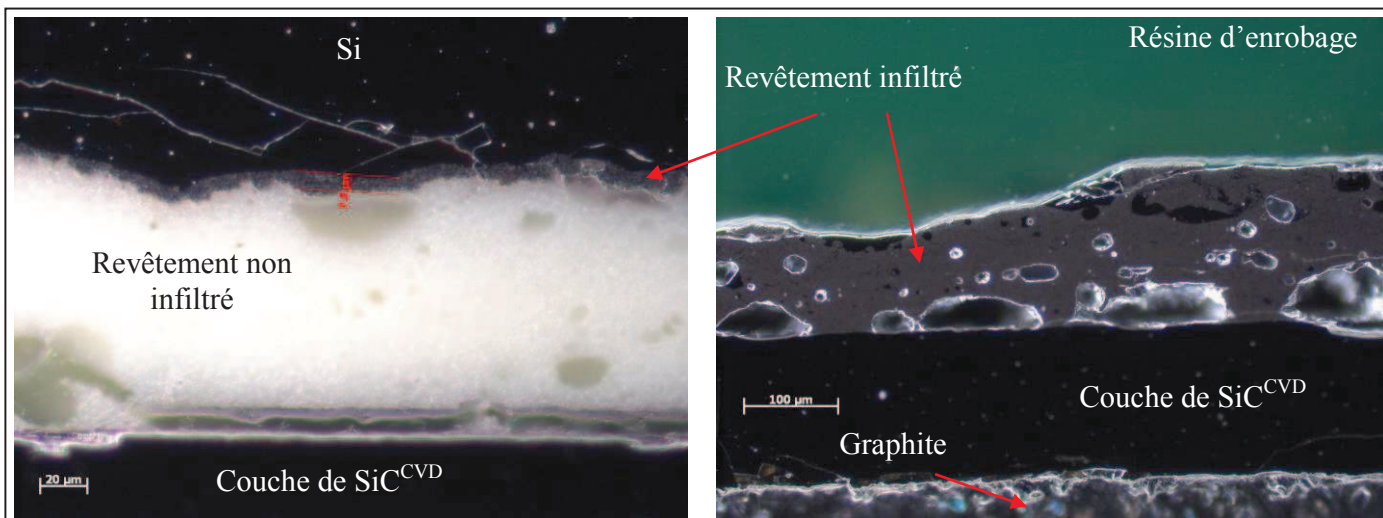


Figure 3.7 : Microscopie optique en coupe transversale selon le plan matérialisé par la ligne en pointillés de la figure ci-dessus (en champ noir) : revêtement infiltré sous la goutte sur environ 4 μm (à gauche ; barre d'échelle 20 μm), et sous le film de mouillage secondaire sur toute l'épaisseur du revêtement (à droite ; barre d'échelle 100 μm)

Nous déterminerons l'origine de ce comportement dans les sections suivantes. Remarquons pour l'instant que l'image de droite de la Figure 3.7 a été réalisée au bord de l'échantillon, dans une région située en amont du flux de gaz, et dans une zone proche de l'arête du substrat de SiC, là où l'épaisseur du revêtement risque d'être minimale. Quoiqu'il en soit, pour cet échantillon de graphite siliciuré revêtu, il n'y a pas de différence significative au niveau des vitesses d'infiltration par rapport à la silice revêtue.

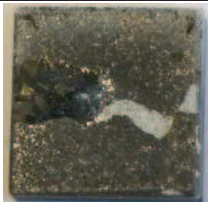
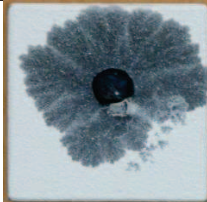
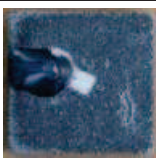

Type de substrat	SiC 1300°C / 5h		SiO ₂	
	900°C	1100°C	900°C	1100°C
T ^{ox} Si ₃ N ₄				
Aspect final				
u _i (μm/min)	0,20	0,08	0,30	0,15
u _{m2} (μm/min)	≥ 780	460	≥ 560	320
u _{i2} (μm/min)	≥ 7	3	≥ 17	2,6

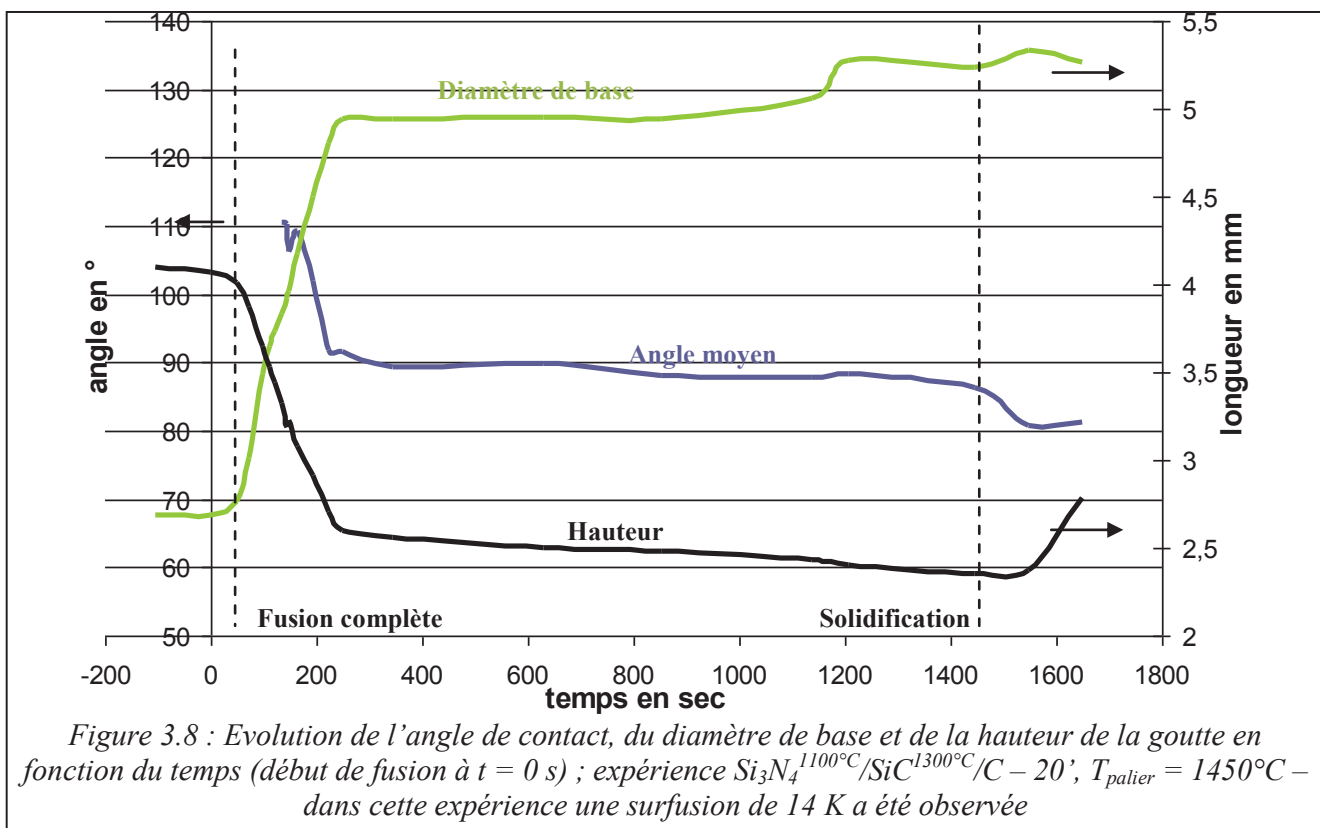
Tableau 3.2 : Récapitulatif des expériences de goutte posée pour $t = 20$ minutes : comparaison entre les résultats obtenus sur substrats graphite (dimensions 25 × 25 mm²) revêtus de SiC et préoxydés à 1300°C et sur substrats silice (dimensions 15 × 15 mm²) en fonction de la température d'oxydation de Si₃N₄ ; les vitesses u_i, u_{m2} et u_{i2} données sont les vitesses moyennes mesurées respectivement sous la goutte, sur la surface du revêtement et sous le film de mouillage secondaire

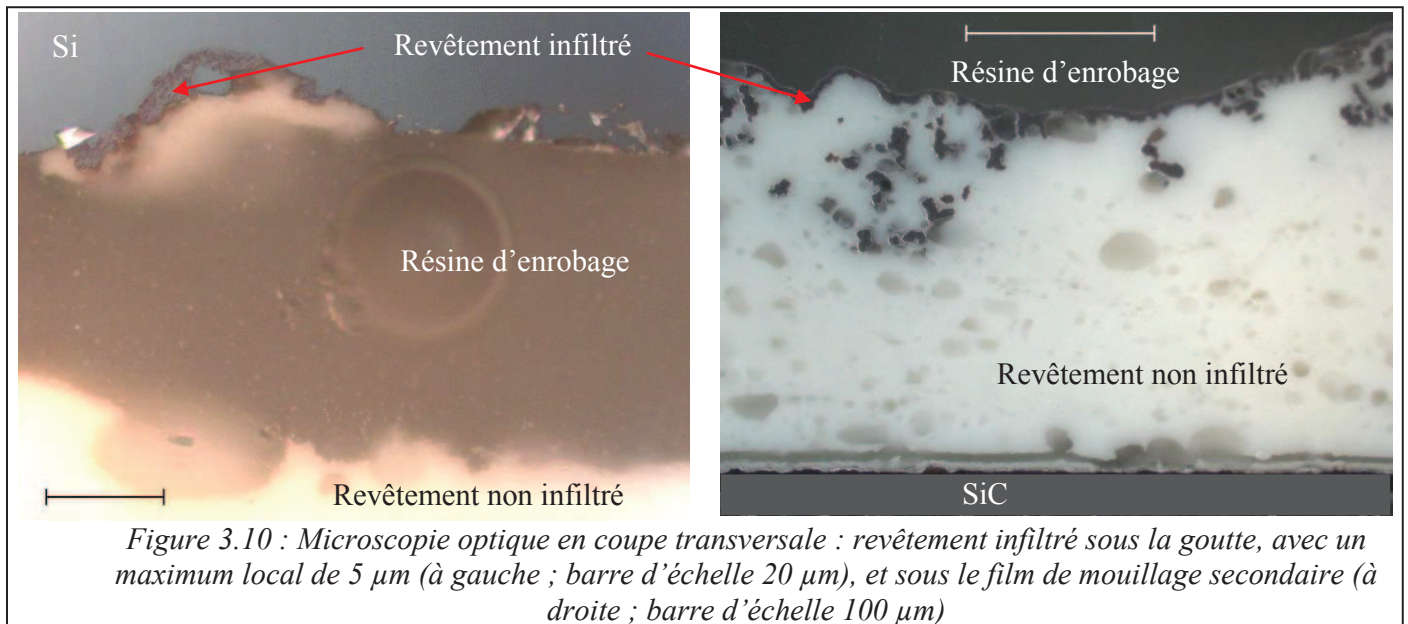
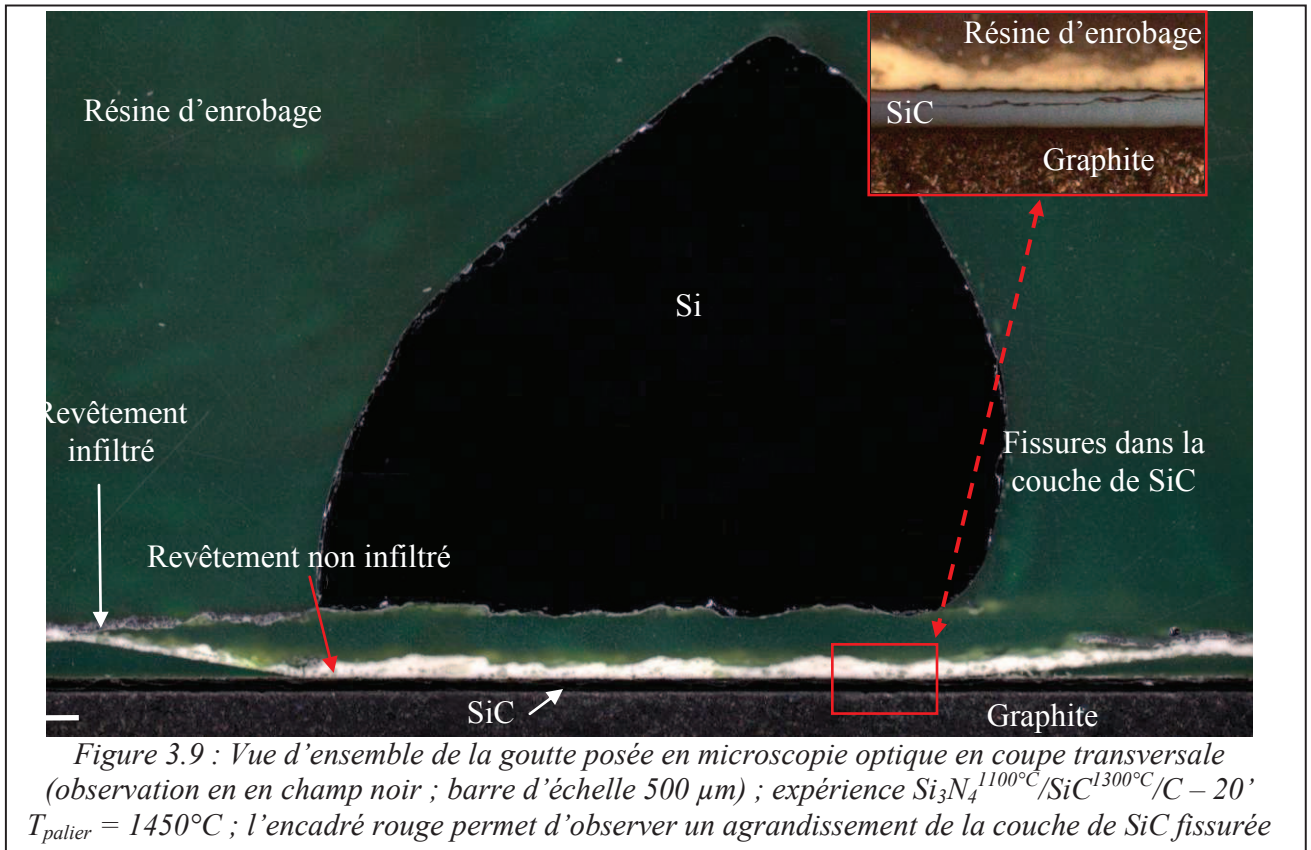
III.III.2) Effet de la température d'oxydation du revêtement - Expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}} / \text{SiC}^{1300^\circ\text{C}} / \text{C} - 20'$

Une expérience de 20 minutes est réalisée avec la même préparation du substrat (préoxydation à 1300°C pendant 5 h) mais avec une température d'oxydation du revêtement plus élevée (1100°C contre 900°C). On rappelle que dans le cas des substrats en silice, l'augmentation de la température d'oxydation du revêtement a deux effets différents : un effet bénéfique (infiltration retardée) et un effet défavorable (adhésion accrue sur le substrat susceptible de provoquer sa fissuration).

Les courbes de mouillage de la Figure 3.8 montrent un étalement rapide de la goutte jusqu'à un angle de contact proche de 90° , suivi d'une légère diminution vers $\theta \approx 80^\circ$ à la fin de l'expérience, tandis que le diamètre de la goutte à sa base augmente légèrement et que sa hauteur diminue. Sur la Figure 3.9, en observant l'angle à droite ($\theta \gg 90^\circ$) on voit que la goutte est oxydée à proximité de la ligne triple, phénomène que nous avons souvent observé avec des substrats en silice et des revêtements très chargés en oxygène comme c'est le cas ici.

L'infiltration sous la goutte est limitée, comprise entre 0 et $12 \mu\text{m}$ au maximum (Figure 3.10 à gauche), avec une profondeur infiltrée moyenne proche de $2 \mu\text{m}$ correspondant à une vitesse moyenne $u_i \approx 0,08 \mu\text{m}/\text{min}$. La vitesse de propagation du film de mouillage secondaire est elle aussi limitée, vaut $u_{m2} \approx 460 \mu\text{m}/\text{min}$, et est réalisée selon un profil dendritique (Figure 3.11). Sous le film de mouillage secondaire l'infiltration est au maximum de $75 \mu\text{m}$ (Figure 3.10 à droite), ce qui représente une vitesse $u_{i2} \approx 3 \mu\text{m}/\text{min}$. Comparativement à l'expérience réalisée sur un revêtement oxydé à 900°C , toutes les vitesses d'infiltration ont diminué, et on retrouve la tendance déjà observée sur la silice avec des valeurs tout à fait comparables.





En terme d'infiltration, pour cette expérience avec un substrat de graphite siliciuré, il n'y a donc pas de différence significative par rapport à la silice, comme on peut le voir sur le Tableau 3.2. Toutefois, contrairement à l'expérience précédente, on peut constater une fissuration de la couche de SiC (épaisse d'environ 90 μm) parallèlement au plan du substrat (voir l'encart rouge sur la Figure 3.9). S'il s'avère que ceci se produit aussi pour les expériences réalisées avec un revêtement oxydé à 1100°C, l'utilisation d'une température d'oxydation du revêtement aussi élevée serait alors à proscrire.

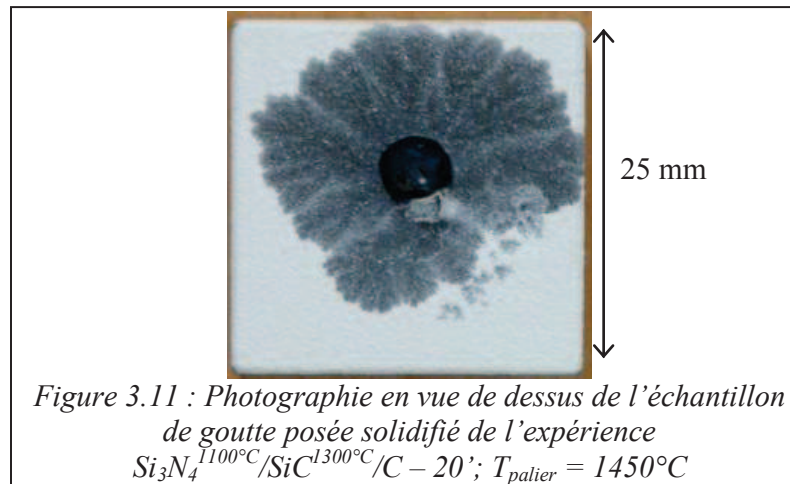


Figure 3.11 : Photographie en vue de dessus de l'échantillon de goutte posée solidifiée de l'expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}/\text{SiC}^{1300^\circ\text{C}}/\text{C} - 20'$; $T_{\text{palier}} = 1450^\circ\text{C}$

III.III.3) Effet de la température de préoxydation du SiC

a) Expériences $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}/\text{SiC}^{900^\circ\text{C}}/\text{C} - 20'$ et $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}/\text{SiC}^{\emptyset}/\text{C} - 20'$

Dans l'expérience précédente, la température de 1300°C utilisée pour préoxyder SiC a été choisie de façon relativement arbitraire, avec comme objectif d'obtenir une couche épaisse (micronique) de silice. Cependant, une température de préoxydation plus faible pourrait être suffisante. Dans cette section, deux expériences ont été menées en faisant varier ce paramètre. Pour l'une des deux, SiC a été préoxydé à 900°C pendant 2 h, et pour l'autre SiC n'a tout simplement pas été oxydé préalablement. Pour ces deux expériences, nous avons conservé les conditions les plus favorables en ce qui concerne le comportement anti-adhérent du revêtement, c'est-à-dire une température d'oxydation de 1100°C .

Les résultats de ces expériences sont rapportés dans le Tableau 3.3, en comparaison avec les résultats précédents. Pour ces deux expériences, on a observé des comportements tout à fait équivalents au cas précédent, à savoir un étalement rapide vers un angle de contact bien supérieur à 49° (90° pour $\text{SiC}^{900^\circ\text{C}}$, et 65° pour SiC^{\emptyset}), suivi d'un blocage de la ligne triple et d'un léger réétalement pour $t > 1200$ s, tandis que le diamètre de base augmente et que la hauteur de la goutte diminue. Par souci de clarté, les courbes pour ces deux expériences ne sont pas tracées ici, mais on pourra se référer à la Figure 3.8 qui présente des évolutions de θ , d et h tout à fait similaires.

En ce qui concerne l'infiltration, on a constaté une infiltration sous la goutte limitée, comprise entre 0 et $12\ \mu\text{m}$ très localement, avec une épaisseur moyenne infiltrée proche de $2\ \mu\text{m}$ dans les deux cas, ce qui correspond à des vitesses moyennes d'infiltration $u_i \approx 0,08\ \mu\text{m}/\text{min}$. Le film de mouillage secondaire s'est propagé de façon dendritique avec des formes similaires et sur des distances tout à fait comparables à celles observées dans l'expérience précédente (voir Tableau 3.3 colonnes 3 et 5), avec des vitesses $u_{m2} \approx 360\ \mu\text{m}/\text{min}$ (pour $\text{SiC}^{900^\circ\text{C}}$) et $u_{m2} \approx 300\ \mu\text{m}/\text{min}$ (pour SiC^{\emptyset}). Enfin, sous le film de mouillage secondaire, le silicium s'est infiltré avec des vitesses $u_{i2} \approx 2,2\ \mu\text{m}/\text{min}$ (pour $\text{SiC}^{900^\circ\text{C}}$) et $u_{i2} \approx 6\ \mu\text{m}/\text{min}$ (pour SiC^{\emptyset}).

Dans ces deux expériences, on n'a pas constaté de fissuration de la couche de SiC (épaisse d'environ $40\ \mu\text{m}$), ce qui n'était pas le cas de l'expérience précédente où l'épaisseur de SiC était d'environ $90\ \mu\text{m}$. L'utilisation des revêtements du type $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}$ ne semble donc pas défavorable pour notre procédé pour des épaisseurs de SiC « faibles ».

On conclut que ni la température d'oxydation du SiC, ni même l'emploi d'un cycle de préoxydation, ne semblent avoir d'effet sur l'infiltration dans le cas d'un revêtement recuit à 1100°C, et que l'utilisation des revêtements du type Si₃N₄^{1100°C} préserve l'intégrité du substrat en SiC, contrairement au cas de la silice.

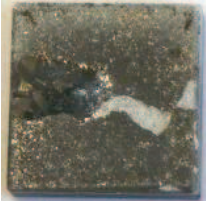
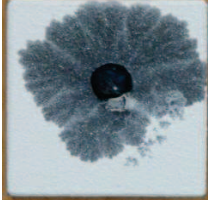

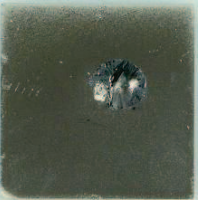
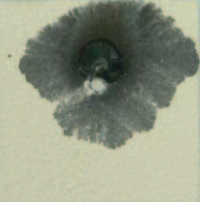
Type de substrat	SiC		SiC non oxydé		
	1300°C / 5h	900°C / 2h	900°C	1100°C	
T ^{ox} Si ₃ N ₄	900°C	1100°		900°C	1100°C
Aspect final					
u _i (µm/min)	0,20	0,08	0,08	0,20	0,08
u _{m2} (µm/min)	≥ 780	460	360	≥ 460	300
u _{i2} (µm/min)	≥ 7	3	2,2	≥ 9	6

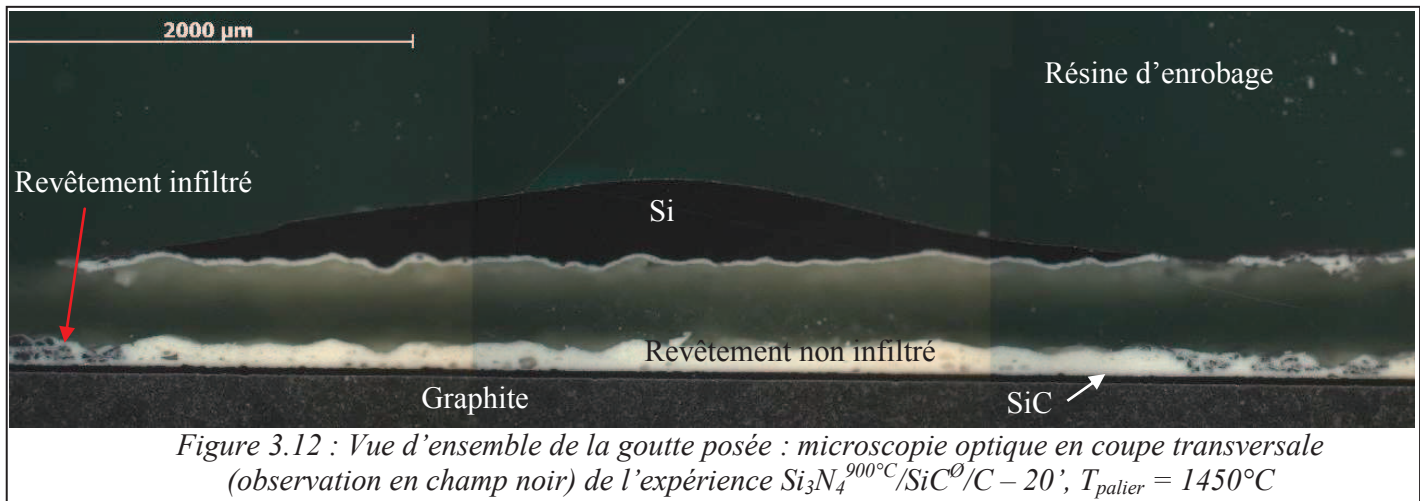
Tableau 3.3 : Récapitulatif des expériences de goutte posée pour t = 20 minutes : comparaison entre les résultats obtenus sur substrats de graphite en fonction du cycle de préoxydation de SiC et de la température d'oxydation de Si₃N₄ ; les vitesses u_i, u_{m2} et u_{i2} données sont les vitesses moyennes mesurées respectivement sous la goutte, sur la surface du revêtement et sous le film de mouillage secondaire

b) Expérience Si₃N₄^{900°C} / SiC^Ø / C – 20'

Afin de conclure définitivement sur l'intérêt de la préoxydation du SiC sur le comportement de notre système d'étude, nous avons réalisé une expérience sans cycle de préoxydation du SiC et en abaissant la température d'oxydation du revêtement : T^{ox} = 900°C.

La Figure 3.12 permet d'observer une infiltration très faible sous la goutte et totale dans le revêtement hors de la goutte. Les résultats des vitesses des trois types d'infiltration sont rappelés dans le Tableau 3.3. L'infiltration sous la goutte reste lente (u_i ≈ 0,20 µm/min en moyenne), et la vitesse d'infiltration dans le revêtement hors de la goutte, comme la vitesse de propagation du film de mouillage secondaire, sont comparables à ce qui a déjà été observé pour SiC préoxydé à 1300°C. On peut constater (Figure 3.12) que l'infiltration sous le film de mouillage secondaire se fait selon un mode dendritique (infiltration en îlots) comparable à l'expérience de référence réalisée sur silice dans des conditions similaires : Si₃N₄^{900°C}/SiO₂ – 20' (Figure 2.17).

On conclut de cette expérience et des précédentes que le cycle de préoxydation du SiC n'est pas indispensable à l'utilisation des substrats en graphite siliciuré pour les temps de contact courts (20 minutes). L'oxydation de SiC ayant lieu pendant l'étape d'oxydation / déliantage du revêtement Si₃N₄ serait donc suffisante pour neutraliser le caractère réducteur du SiC à 1450°C et assurer un comportement similaire à celui des substrats SiO₂. Ceci est un résultat important car on a montré que l'utilisation du SiC était équivalente à la silice et que les cycles thermiques de préparation des substrats pouvaient être limités. Notons cependant qu'un traitement de préoxydation de SiC à 900°C garde tout son intérêt car il permet de vérifier l'imperméabilité de la couche de SiC.



Néanmoins, ces résultats ont tous été obtenus pour des temps de contacts courts, et il nous faut maintenant confirmer que l'effet réducteur du SiC sur l'infiltration reste négligeable aux temps longs (60 minutes).

III.III.4) Effet du temps de contact - Expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}} / \text{SiC}^{900^\circ\text{C}} / \text{C} - 60'$

Lors d'une expérience de 60 minutes, nous avons testé, au contact de Si, le système qui semble être le plus adapté à nos applications, à savoir $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}} / \text{SiC}^{900^\circ\text{C}} / \text{C}$. Nous avons encore une fois observé le blocage de la ligne triple jusqu'à $t \approx 1250$ s, c'est-à-dire que θ et d restent constants ($\theta \approx 98^\circ$) tandis que h diminue légèrement, voir Figure 3.13. Le déblocage brusque de la ligne triple occasionne un réétalement de la goutte matérialisé par une forte diminution de θ et une forte augmentation de d . Puis θ diminue jusqu'à un angle final proche de $70^\circ \gg 49^\circ$ (angle de contact de Si sur Si_3N_4), tandis que d augmente et que h diminue constamment. On retrouve tout à fait le comportement aux temps longs de l'étalement du silicium sur un revêtement très oxydé ($T^{\text{ox}} = 1100^\circ\text{C}$), voir notamment la Figure 2.25 dans le cas d'un substrat en silice.

Le mouillage secondaire s'est propagé de façon dendritique sur des distances importantes mais avec une vitesse relativement limitée $u_{m2} \approx 280 \mu\text{m}/\text{min}$, voir Figure 3.14. L'infiltration sous la goutte est comprise entre 15 et 25 μm , avec une vitesse moyenne d'infiltration de 0,30 $\mu\text{m}/\text{min}$. L'infiltration sous le film de mouillage secondaire (infiltration verticale à partir de la surface du revêtement) est elle aussi limitée et s'est faite selon un profil dendritique avec une vitesse $u_{i2} \approx 1,6 \mu\text{m}/\text{min}$, du même ordre de grandeur que les vitesses mesurées jusqu'ici.

Localement, on constate ici une infiltration quasi totale sous la goutte et sur une zone large d'environ 500 μm (voir le cercle rouge Figure 3.15). Cette infiltration est du type dendritique et il ne semble pas y avoir eu de collage sur le substrat car la goutte s'est détachée spontanément, voir Figure 3.14. On remarque aussi une plage de revêtement infiltré en profondeur au contact du substrat en SiC (visible partiellement sur la Figure 3.15), sur une épaisseur d'environ 180 μm (la moitié de l'épaisseur totale du revêtement), et sur une distance d'environ 3 mm. Une observation au MEB en contraste de numéro atomique (Figure 3.16), couplée à une identification de phase en EDXS, nous permet de confirmer que le revêtement au contact du SiC est effectivement infiltré de Si et on remarque (cercle

rouge) que Si a mouillé la surface de SiC jusqu'à former une couche continue et une interface intime avec SiC.

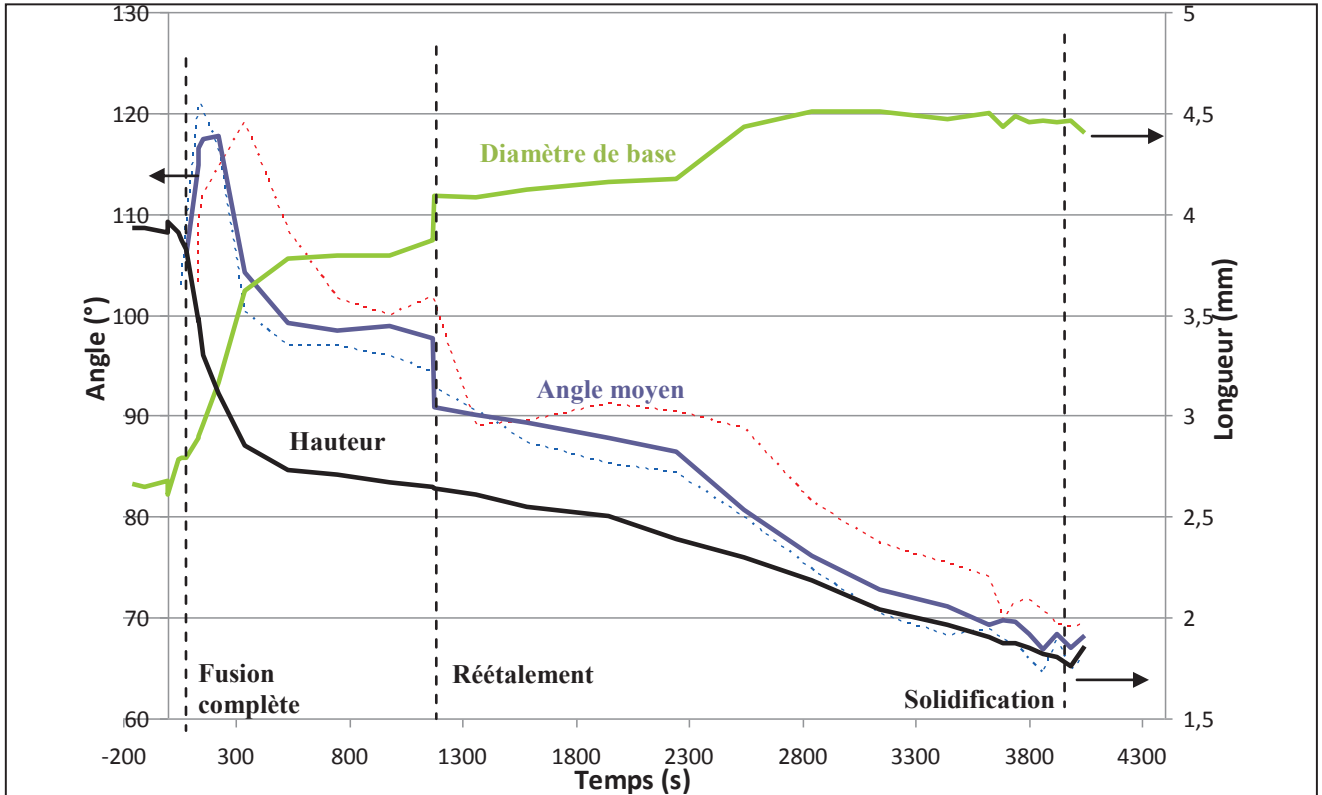


Figure 3.13 : Evolution de l'angle de contact (et valeurs des angles à gauche et à droite en pointillés), du diamètre de base et de la hauteur de la goutte en fonction du temps (début de fusion à $t = 0$ s) ; expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}/\text{SiC}^{900^\circ\text{C}}/\text{C} - 60'$, $T_{\text{palier}} = 1450^\circ\text{C}$ – dans cette expérience une surfusion de 8 K a été observée

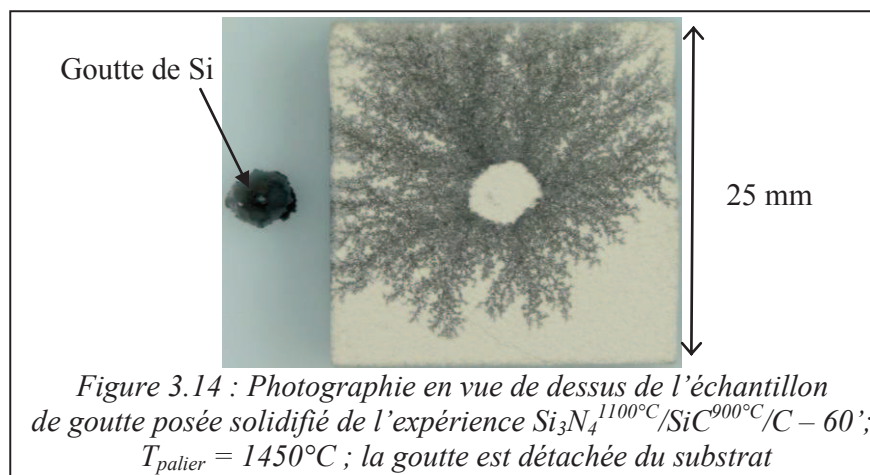
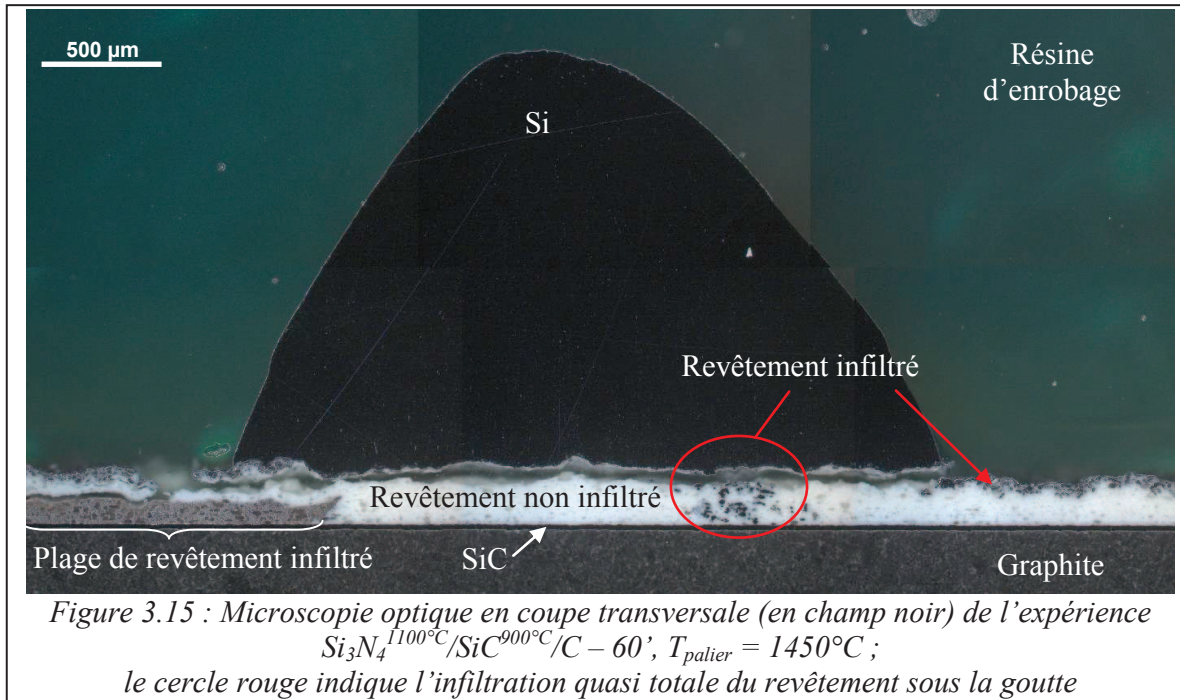


Figure 3.14 : Photographie en vue de dessus de l'échantillon de goutte posée solidifiée de l'expérience $\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}}/\text{SiC}^{900^\circ\text{C}}/\text{C} - 60'$; $T_{\text{palier}} = 1450^\circ\text{C}$; la goutte est détachée du substrat

Pour comparaison, on a donné le spectre du revêtement non infiltré. Le pic correspondant à Au sur les spectres EDXS est dû à l'utilisation d'un dépôt d'or à la surface de l'échantillon pour faciliter l'observation. On remarque que dans la zone basse, le pic correspondant à Si est bien plus important que les autres, tandis que dans la partie haute, les pics C, N et O (et donc Au) sont beaucoup plus marqués, ce

qui nous permet d'être catégoriques quant à l'infiltration de Si dans la partie basse. On note tout de même qu'ici les pics de C et de O sont surestimés, ceci étant dû au procédé d'enrobage sous vide et à l'utilisation d'une résine en polymères carbonés. Le silicium s'est infiltré de façon privilégiée au contact du SiC, et il est tout à fait probable que cet accident soit dû à un défaut du revêtement.

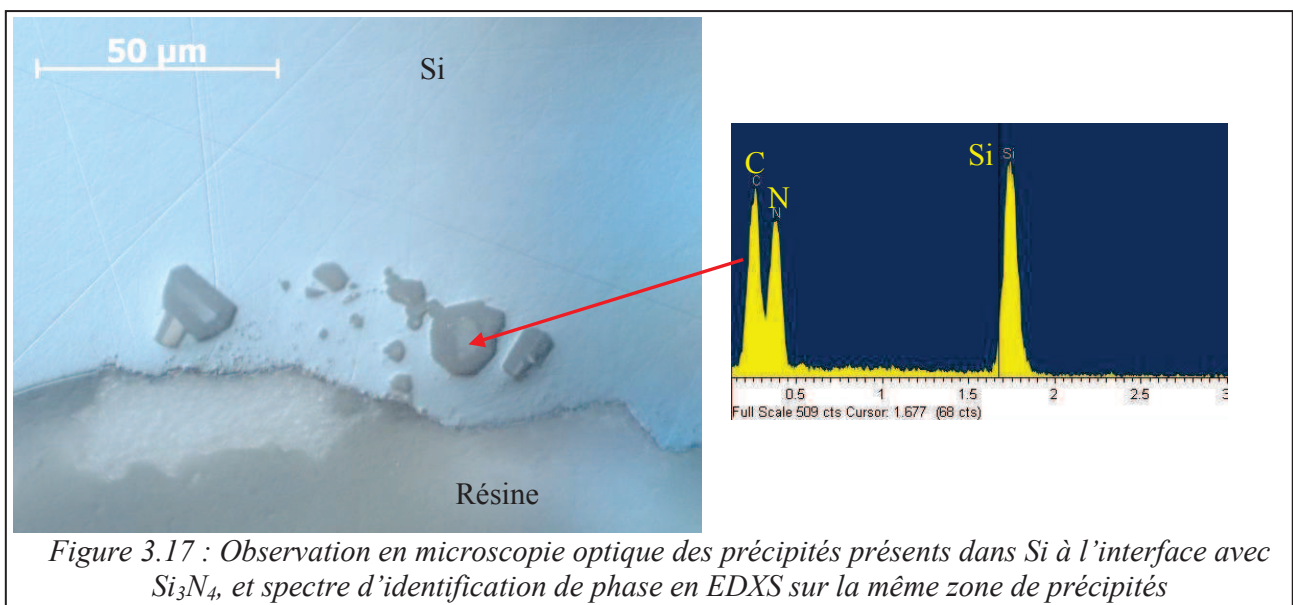
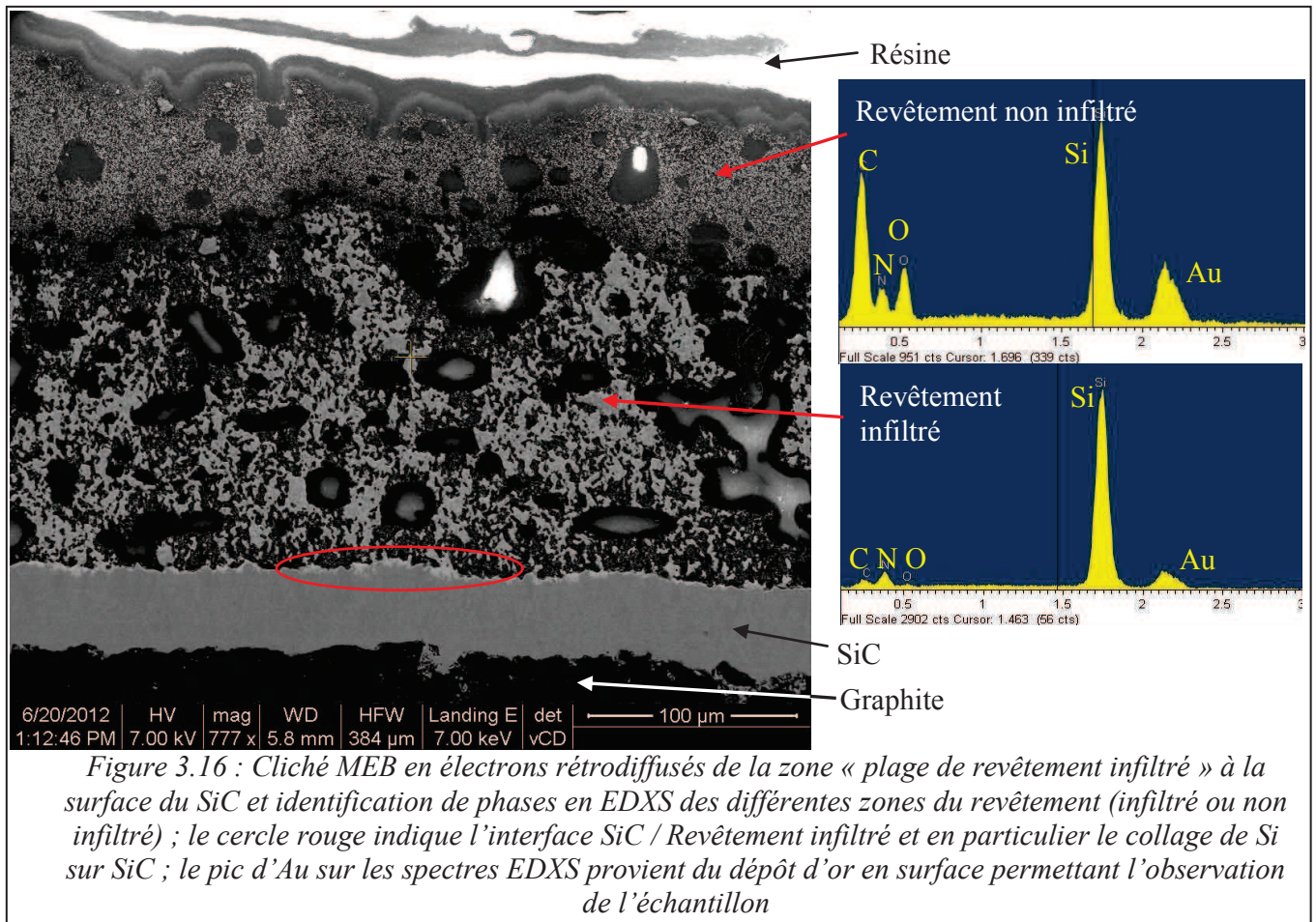


Enfin, comme précédemment, après 60 minutes d'expérience, nous avons constaté la formation de gros cristaux facettés (dizaine de microns) sous la goutte, qui proviennent vraisemblablement du processus de dissolution - re-précipitation déjà évoqué dans le Chapitre II. Néanmoins, comme on peut le constater sur la Figure 3.17, ces cristaux sont composés partiellement de SiC, à la différence des expériences réalisées sur silice où les précipités étaient composés essentiellement de Si_3N_4 .

On conclut de cette expérience que le comportement aux temps longs du revêtement Si_3N_4 déposé sur SiC n'est pas différent en moyenne du cas des substrats en silice, mais qu'en présence d'un défaut, dont nous n'avons pas pu déterminer l'origine ici, l'infiltration du silicium peut se faire de manière localisée et préférentiellement du côté du substrat en SiC.

Une observation similaire a été réalisée sur une expérience avec un temps de contact court ($\text{Si}_3\text{N}_4^{1100^\circ\text{C}} / \text{SiC}^\emptyset / \text{C} - 20'$ - bis), où la goutte était complètement oxydée et où le film de mouillage secondaire « classique » n'a pas pu se former en surface du revêtement. On a pu constater la présence d'une plage de revêtement infiltré, de forme circulaire, très étendue (14 mm) au contact du SiC et centrée sous la goutte. Nous avons aussi pu remarquer que du revêtement a été infiltré sur une dizaine de microns sous la goutte, ce qui veut dire que localement Si a pénétré dans le revêtement au niveau du centre de la zone concernée.

Cette expérience nous permet de vérifier que ce phénomène n'est pas dû à un temps de contact prolongé du revêtement avec SiC, et que l'inhomogénéité de l'infiltration correspond nécessairement à une inhomogénéité du revêtement, et donc à la présence de défauts. Nous reviendrons sur l'identification précise de ces défauts dans le Chapitre IV sur le moulage des *wafers* de Si.



III.III.5) Conclusions partielles

La procédure de préparation des substrats de graphite imperméabilisés par une couche de SiC déposée par CVD que nous avons définie au début de ce chapitre a autorisé la combinaison des substrats à base de graphite avec le revêtement anti-adhérent « standard » en poudre de Si₃N₄ oxydée et leur utilisation au contact du silicium liquide.

Le cycle thermique de préoxydation du SiC permettant de créer une barrière protectrice en surface du substrat réducteur n'est pas une condition *sine qua non* à l'utilisation de ces substrats au contact du revêtement. On a montré que même si le SiC n'était pas oxydé préalablement, et que le revêtement Si₃N₄ n'était pas très chargé en oxygène (ici environ 5 % poids pour T^{ox} = 900°C contre environ 30 % poids pour T^{ox} = 1100°C), le comportement du système vis-à-vis de l'infiltration du silicium n'était pas sensiblement différent de celui de la silice, y compris aux temps longs (60 minutes). Un protocole de préparation des couples Si₃N₄ - SiC se dégage clairement de ce travail, à savoir qu'on peut se limiter à un recuit de contrôle de la qualité des pièces de graphite revêtues de SiC à 900°C pendant 2 h, et qu'on peut oxyder le revêtement Si₃N₄ à 1100°C pour limiter l'infiltration du Si et s'assurer d'un bon comportement anti-adhérent.

Contrairement au cas de la silice, les substrats de graphite siliciuré par dépôt CVD d'une couche SiC relativement mince (e ≈ 50 μm) ne sont pas sensibles à la fissuration liée à l'emploi d'un revêtement du type Si₃N₄^{1100°C}. De plus, dans notre procédure de préparation des substrats, nous visons des cycles thermiques relativement peu contraignants. Les fissures observées ponctuellement dans une couche épaisse de SiC ne sont donc pas représentatives de notre configuration.

Nous avons tout de même rencontré une infiltration prononcée du silicium dans le revêtement de manière ponctuelle, au contact du SiC, mais non uniforme. Il n'est pas possible d'imputer ce phénomène uniquement à la présence d'un substrat réducteur et ce type d'infiltration est donc nécessairement lié à la présence de défauts dans le revêtement. Nous reviendrons sur ce point dans le Chapitre IV.

III.IV. Analyse des résultats

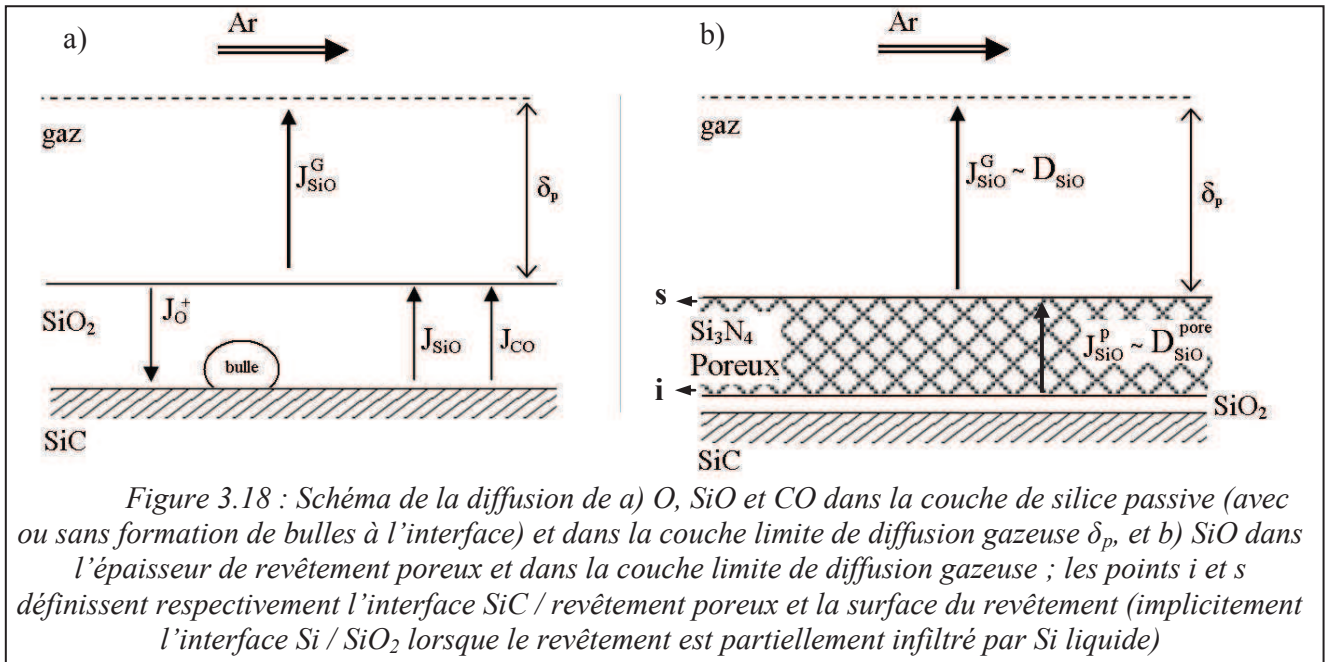
III.IV.1) Réduction de la silice par SiC en l'absence de Si liquide

Dans notre procédé, une couche continue de silice est formée à la surface du SiC pendant le cycle de préoxydation du substrat comme illustré sur la Figure 3.198 a. Sous une atmosphère de gaz neutre avec une pression partielle d'oxygène de 5x10⁻⁶ atm, il est facile de montrer qu'à des températures supérieures à 1250 K, la réduction de la couche surfacique de silice par le SiC sous-jacent est favorable thermodynamiquement [Israël 09, page 130] :



L'équilibre bivariant correspondant est représenté par la droite bleu clair B dans le diagramme des équilibres thermodynamiques P_{SiO} - P_{CO} à 1700K de la Figure 3.19.

Nous nous plaçons dans un premier temps dans le cas d'un substrat de SiC oxydé, mais non revêtu d'une couche poreuse de Si₃N₄. D'un point de vue cinétique, et suivant l'épaisseur de la couche d'oxyde, à T proche de T_{Si}^f, la réaction {3.6} sera limitée soit par la diffusion des produits formés (CO et SiO) à travers la couche solide, voir la Figure 3.18 a, soit par la diffusion de ces espèces dans la couche limite gazeuse.



SiC oxydé thermiquement à 900°C est recouvert d'une couche de SiO₂ de quelques nanomètres d'épaisseur. La diffusion des espèces à 1450°C dans une couche aussi fine est très rapide. Ainsi, afin de calculer la vitesse de réduction de la silice par un substrat de SiC *via* la réaction {3.6}, nous considérerons que l'évacuation des produits de réaction est contrôlée par la diffusion dans la couche limite gazeuse. Selon nos hypothèses et dans le régime stationnaire, l'équilibre s'établit au point de la droite B de la Figure 3.19 pour lequel les flux de CO et SiO à la surface du substrat vérifient l'égalité :

$$J_{SiO}^G = 3J_{CO}^G \quad (3.3)$$

Or les flux de diffusion dans la couche limite s'écrivent :

$$J_{SiO}^G = \frac{D_{SiO}}{RT} \frac{P_{SiO}^s}{\delta_p} \quad (3.4)$$

$$J_{CO}^G = \frac{D_{CO}}{RT} \frac{P_{CO}^s}{\delta_p} \quad (3.5)$$

avec D_j le coefficient de diffusion dans le gaz de l'espèce j , P_j^s la pression partielle de l'espèce j à la surface du substrat, et δ_p la couche limite de diffusion gazeuse à la surface du substrat (égale à 10 mm ; voir Annexe A1). Nous pouvons calculer le rapport R :

$$R = \frac{J_{CO}^G}{J_{SiO}^G} \approx \frac{P_{CO}^s}{P_{SiO}^s} \quad (3.6)$$

qui vaut $R = 1/3$, en supposant que $D_{SiO} \approx D_{CO}$. L'équilibre {3.6} se situe donc au voisinage du point b' sur la Figure 3.19, et la vitesse maximale d'élimination de la silice par unité de surface du revêtement peut s'écrire :

$$\frac{dn_{SiO_2}^{\max}}{dt} = -\frac{1}{V_{SiO_2}^M} \frac{de}{dt} \approx \frac{2}{3} \frac{D_{SiO}}{RT} \frac{P_{SiO}^s}{\delta_p} \approx 2 \frac{D_{CO}}{RT} \frac{P_{CO}^s}{\delta_p} \quad (3.7)$$

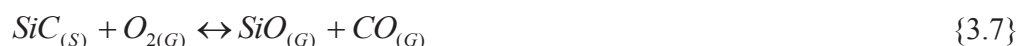
Avec les données du Chapitre II (Tableau 2.6), et en prenant $P_{\text{SiO}}^s \approx 10^{-2}$ atm (Figure 3.19), on obtient $dn_{\text{SiO}_2}^{\text{max}} \approx 1,1 \cdot 10^{-3}$ mol/m²/s¹. On peut alors calculer l'épaisseur de silice consommée par cette réaction, pour $t = 40$ min par exemple, soit $\Delta e_{\text{SiO}_2} \approx 74$ μm. Ce calcul permet d'expliquer le résultat d'une expérience réalisée avec un échantillon de SiC fritté présentant une couche de SiO₂ surfacique (obtenue par oxydation thermique) d'environ 10 μm dans laquelle, après un recuit à 1430°C pendant 40 minutes sous gaz neutre, l'échantillon ressort complètement désoxydé.

La vitesse de réduction de la silice par SiC ainsi calculée représente une limite supérieure dans notre système d'étude car nous devons en plus considérer une épaisseur de revêtement poreux et oxydé (environ 300 μm) déposé à la surface de SiC. Dans ce cas il s'établit un gradient de concentration (et donc un flux de diffusion de SiO dans le milieu poreux) entre l'interface SiC / revêtement (point i), voir Figure 3.18 b, et la surface du revêtement (point s). La pression de SiO au point i est celle correspondant au point b' de la Figure 3.19. La pression de SiO au point s est celle donnée par la réaction {3.2} de dissociation de la silice. La valeur obtenue, égale à $5 \cdot 10^{-10}$ atm, est calculée à partir de la constante d'équilibre de cette réaction en prenant pour P_{O_2} la valeur de cette pression dans l'argon ($5 \cdot 10^{-6}$ atm), voir aussi le Tableau 2.5, Chapitre II. Le coefficient de diffusion à considérer ne dépendra plus uniquement de la diffusivité moléculaire classique (D_{SiO}), mais aussi de la porosité α_p , de la tortuosité τ du milieu, ainsi que du coefficient de diffusion de Knudsen $D_{\text{SiO}}^{\text{Kn}}$, selon l'équation :

$$D_{\text{SiO}}^{\text{pore}} = \frac{\alpha_p}{\tau} \left(\frac{1}{D_{\text{SiO}}} + \frac{1}{D_{\text{SiO}}^{\text{Kn}}} \right)^{-1} \quad (3.8)$$

En effet, dans un milieu poreux, et en dessous d'une valeur limite du diamètre des pores (typiquement de l'ordre du micron), le libre parcours moyen des molécules des espèces diffusantes ne dépendra plus majoritairement des collisions intermoléculaires, mais pour l'essentiel des collisions avec les parois des pores [Lebrun 12]. Le coefficient de Knudsen est alors calculé en égalant le libre parcours moyen des molécules au diamètre équivalent des pores (dans notre cas 230 nm, voir Annexe A3). Un calcul de l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion $D_{\text{SiO}}^{\text{pore}}$, donne une valeur proche de 10^{-5} m²/s, qui est inférieure d'un facteur 30 à la valeur de la diffusivité moléculaire classique (Tableau 2.6, Chapitre II). A l'aide de cette valeur et en prenant pour la distance de diffusion 300 μm (au lieu de 10 mm dans le calcul précédent) on trouve que le flux d'évacuation de silice est diminué environ de moitié. De telles valeurs de flux restent largement suffisantes pour conduire à une désoxydation complète de la surface du SiC *avant même la mise en contact avec le silicium liquide*.

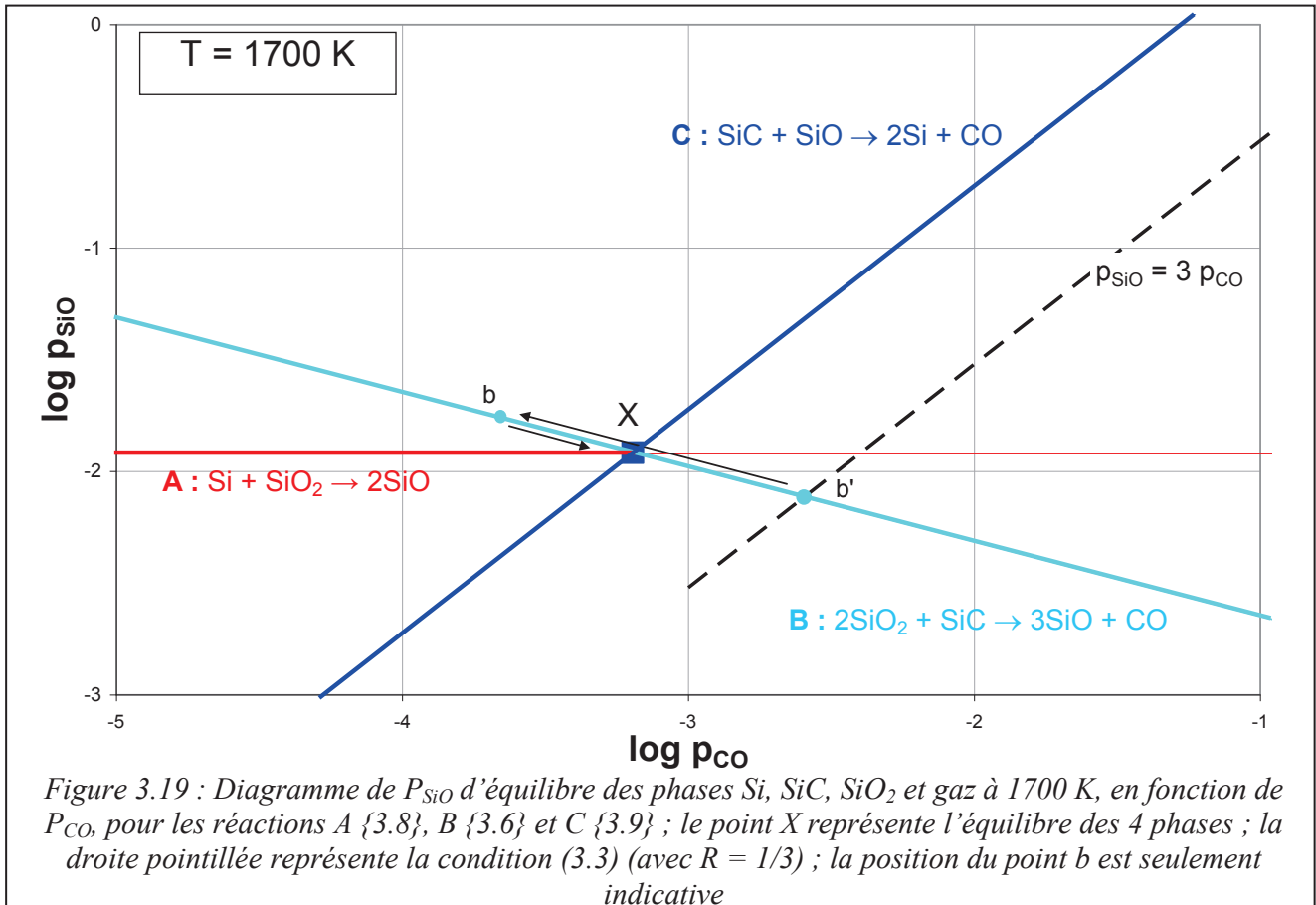
Le calcul précédent est valable non seulement pour la désoxydation par SiC du film passif présent à sa surface mais aussi pour la désoxydation du revêtement. Une différence importante est que dans ce dernier cas il n'y a pas de contact physique entre le réducteur et la silice, l'interaction entre SiC et SiO₂ se faisant « à distance ». De manière analogue au cas des substrats en carbone évoqué en introduction, la dissociation de la silice {3.2} produit O₂ et SiO, et l'équilibre {3.6} peut être vu comme la combinaison des réactions de dissociation de SiO₂ {3.2} et d'oxydation active de SiC suivant la réaction [Jacobson 11] :



Etant donné que les coefficients de diffusion des espèces gazeuses impliquées dans ce processus diffèrent peu (facteur 2 au plus), la vitesse de désoxydation sera limitée par la diffusion dans la porosité

¹ Pour des raisons de simplicité, par la suite nous écrirons dn_α pour parler de la variation du nombre de moles de la phase α (avec $\alpha = \text{SiO}_2, \text{SiC}, \text{Si}_{(L)}$) par unité de surface du revêtement

du revêtement de l'espèce la plus diluée dans le gaz. Cette espèce est sans doute l'oxygène dont la pression partielle, proche de 10^{-10} atm, est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la pression partielle des espèces SiO et CO. Nous avons calculé la distance maximale à partir de la surface de SiC à l'intérieur du revêtement pour laquelle l'élimination d'un film de silice de 4 nm (voir Tableau 2.2, Chapitre II) était possible. Pour $t = 40$ min cette distance est de l'ordre du micron. Ceci est faible par rapport à l'épaisseur totale du revêtement, mais comme nous le verrons au Chapitre IV, ce processus de « désoxydation à distance », qui peut avoir lieu avant même la fusion de Si, a une influence réelle sur l'infiltration dans le cas de revêtements comportant des défauts débouchants.



III.IV.2) Effet de SiC sur infiltration de Si liquide

Considérons maintenant l'étape où le silicium liquide entre en contact avec le revêtement (sous la goutte ou sous le film de mouillage secondaire), en supposant que le front d'infiltration est uniforme. La surface (s) de la Figure 3.18 b représente alors l'interface entre les parties infiltrée et non infiltrée du revêtement. L'infiltration du revêtement par le silicium liquide est contrôlée par l'élimination de la silice présente à la surface des grains de Si₃N₄ selon la réaction de réduction :



La valeur de P_{SiO} d'équilibre à la surface (s) est donnée par la droite A sur le diagramme thermodynamique de la Figure 3.19. Cette valeur est *supérieure* à celle correspondant au point b', (réaction {3.6}). Par conséquent, la diffusion de SiO de l'interface (i) vers la surface (s) n'est pas possible. Seule la diffusion du CO est possible, ce qui conduira à un déplacement du point de

fonctionnement de b' vers b sur la droite B avec une position finale située à gauche du point X sur la Figure 3.19, ce qui rend l'évacuation de SiO par diffusion possible. La position finale du point de fonctionnement b peut être calculée en exprimant que le rapport entre le flux de diffusion de SiO (proportionnel à la différence entre P_{SiO} au point b et P_{SiO} d'équilibre de A) et le flux de CO (proportionnel à P_{CO}) est égal à la stœchiométrie de la réaction {3.6}. L'examen de la Figure 3.19 permet de déduire que le point de fonctionnement b se situe à gauche de X mais au voisinage de ce point.

Dans ces conditions, les deux réactions {3.6} et {3.8} peuvent contribuer simultanément à la réduction de la silice. Par rapport au cas d'un substrat en silice pour lequel la réaction {3.8} est la seule source d'élimination de la phase oxydée contenue dans le revêtement, le flux global d'élimination de la silice peut ici être augmenté du fait de l'évacuation supplémentaire de l'espèce CO . L'importance relative de cette contribution supplémentaire sera évaluée plus loin. Remarquons que cette augmentation ne pourra être que modeste puisque la pression de CO au voisinage du point X est inférieure d'un ordre de grandeur à celle de SiO .

Notons par ailleurs qu'il serait envisageable que SiC réagisse avec SiO pour former du silicium selon la réaction {3.9}, représentée par la droite C en bleu foncé sur la Figure 3.19 :



Cette dernière réaction nous permet de définir les conditions autorisant la formation de silicium sur SiC , conduisant localement à l'équilibre monovariant des quatre phases $\text{SiO}_{2(S)}$ - $\text{SiC}_{(S)}$ - $\text{Si}_{(L)}$ - gaz (point X sur la Figure 3.19), qui peut s'écrire comme la combinaison des équilibres {3.6} et {3.9} ne produisant que l'espèce gazeuse CO :



Dans ce cas, la limitation cinétique due au transport des espèces dans la porosité par la phase gazeuse est supprimée, les espèces C et O étant transportées directement *via* la phase liquide déjà formée. Néanmoins, bien que SiC diminue la surfusion nécessaire à la germination de *Si solide à partir du Si liquide* [Beaudhuin 09] (pages 129, 130 et 146), la germination de *Si liquide* sur SiC est énergétiquement peu favorable. En effet, l'angle de contact de Si sur SiC , dont dépend la valeur de la barrière énergétique nécessaire à la germination, est compris entre 40° et 45° (voir Tableau 1.1, Chapitre I), bien supérieur à la valeur de 0° permettant une germination à sursaturation négligeable. Ceci concorde avec le fait que nous n'avons de manière générale pas constaté la présence de gouttes de Si isolées à la surface du SiC au cours des expériences de goutte posée. Les cas exceptionnels où la présence de silicium préférentiellement au voisinage de SiC a été observée feront l'objet d'une discussion détaillée au Chapitre IV.

Afin de pouvoir évaluer la contribution maximale possible de la présence de SiC sur la quantité de silice du revêtement réduite dans les différentes configurations d'évacuation des espèces, nous supposerons maintenant l'équilibre thermodynamique établi entre les interfaces (i) et (s), ce qui revient à supposer l'équilibre du point X à 4 phases.

Le bilan des échanges des espèces O, C et Si entre le revêtement et l'extérieur s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} dn_{\text{SiO}_2}^{\max} = -\frac{J_O}{2} \end{array} \right. \quad (3.9a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dn_{\text{SiC}}^{\max} = -J_C \end{array} \right. \quad (3.9b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dn_{\text{Si}_{(L)}}^{\max} + dn_{\text{SiO}_2}^{\max} + dn_{\text{SiC}}^{\max} = -J_{\text{Si}} \end{array} \right. \quad (3.9c)$$

où J_j est le flux d'évacuation de l'espèce j , pris positif s'il est dirigé du revêtement vers l'extérieur. Si l'on suppose un régime établi où les espèces s'évacuent vers l'extérieur exclusivement sous la forme des molécules gazeuses SiO et CO (flux J_{SiO}^G et J_{CO}^G), on a par ailleurs :

$$\begin{cases} J_O = J_{SiO}^G + J_{CO}^G \\ J_C = J_{CO}^G \\ J_{Si} = J_{SiO}^G \end{cases} \quad (3.10)$$

La combinaison des équations (3.9) et (3.10) permet d'exprimer la vitesse de variation du nombre de moles de chacune des phases en fonction de deux inconnues, J_O et J_C , ou J_{SiO}^G et J_{CO}^G :

$$\begin{cases} dn_{SiO_2}^{\max} = -\frac{J_{SiO}^G}{2} - \frac{J_{CO}^G}{2} \end{cases} \quad (3.11a)$$

$$\begin{cases} dn_{SiC}^{\max} = -J_{CO}^G \end{cases} \quad (3.11b)$$

$$\begin{cases} dn_{Si(L)}^{\max} = -\frac{J_{SiO}^G}{2} + \frac{3J_{CO}^G}{2} \end{cases} \quad (3.11c)$$

Dans les expressions précédentes, l'influence de SiC est matérialisée par J_{CO}^G (ou J_C). La vitesse de réduction de la silice dn_{SiO_2} peut être décrite comme la somme des vitesses de réduction de SiO_2 par Si liquide selon la réaction {3.8}, et par SiC selon la réaction {3.10} :

$$dn_{SiO_2}^{\max} = dn_{SiO_2/Si(L)}^{\max} + dn_{SiO_2/SiC}^{\max} \quad \text{avec} \quad dn_{SiO_2/SiC}^{\max} = \frac{1}{2} dn_{SiC}^{\max} \quad (3.12)$$

Ces deux contributions s'identifient aux deux termes de l'équation (3.11a). Les cas extrêmes correspondent à : $J_{CO}^G = 0$ où SiO_2 est réduit uniquement selon {3.8} par consommation de silicium liquide, qu'on rapproche du cas des substrats en silice, et $J_{SiO}^G = 0$ où SiO_2 est réduit uniquement selon {3.10} avec production de silicium liquide. Un cas intermédiaire particulier est celui où il n'y a ni production ni consommation de silicium liquide globalement ($dn_{Si(L)}^{\max} = 0$). Ceci correspond à la situation où la réduction de SiO_2 peut être décrite comme s'effectuant par la réaction {3.6}.

Sachant qu'en pratique on n'observe pas de formation de silicium liquide au contact de SiC, il est préférable de décrire la vitesse de réduction de la silice dn_{SiO_2} comme la somme des vitesses de réduction par Si liquide selon la réaction {3.8}, et par SiC selon la réaction {3.6} :

$$dn_{SiO_2}^{\max} = dn_{SiO_2/Si(L)}^{\max} + dn_{SiO_2/SiC}^{\max} \quad \text{avec} \quad dn_{SiO_2/SiC}^{\max} = 2dn_{SiC}^{\max} \quad (3.13)$$

A noter que dans cette description le silicium généré aux valeurs élevées de J_{CO}^G serait issu de l'inversion du sens de la réaction {3.8}.

A l'aide des considérations ci-dessus, il est possible d'évaluer l'influence maximale de la présence de SiC dans les différentes situations d'infiltration (on se trouve toujours au point X), où l'on suppose pour l'instant un front uniforme.

a) Infiltration sous la goutte

Conformément à notre modèle (voir chapitre précédent), l'infiltration sous la goutte s'effectue dans un espace confiné où l'évacuation des espèces est limitée par la diffusion dans le liquide. Dans ce cas, les flux de diffusion s'écrivent :

$$J_O^L = D_{O(L)} \frac{C_{O(L)}^{eq}}{h} \quad (3.14a)$$

$$J_C^L = D_{C(L)} \frac{C_{C(L)}^{eq}}{h} \quad (3.14b)$$

où C^{eq} correspond à la limite de solubilité des espèces dans Si_l , et h à la hauteur de Si liquide.

Ici, l'évacuation de SiO se fera *via* la diffusion de O atomique dans le liquide. L'infiltration du silicium dans le revêtement sous la goutte se fera donc avec des cinétiques comparables qu'on soit sur des substrats en silice ou en carbure de silicium. En effet, la vitesse globale de consommation de la silice est donnée dans les deux cas par l'équation (3.9a), avec J_O défini par (3.14a). Or il est connu que $C_{O(L)}^{eq}$ est peu modifiée par la présence de C dissous dans Si liquide [Durand 00]. On notera par contre que, d'après les équations (3.9b) et (3.12), la corrosion de SiC peut être importante du fait que la solubilité élevée de C dans Si liquide (260 ppm. at. [Ribeyron 00]) entraîne une valeur élevée de J_C^L (équation (3.14b)).

b) Infiltration sous le film de mouillage secondaire

Considérons le cas du début de l'infiltration sous le film de mouillage secondaire où l'évacuation des espèces est limitée par la diffusion dans la couche limite gazeuse. J_{SiO}^G et J_{CO}^G sont alors simplement donnés par les relations (3.4) et (3.5) avec les pressions partielles : $P_{SiO}^X = 1,2 \cdot 10^{-2}$ atm et $P_{CO}^X = 6,4 \cdot 10^{-4}$ atm.

On peut calculer la vitesse de consommation de la silice contenue dans le revêtement à partir de l'équation (3.11a) qui peut s'écrire :

$$dn_{SiO_2} = \frac{1}{2} J_{SiO}^G (1 + R) \quad (3.15)$$

avec R le rapport des flux d'évacuation de CO et de SiO dans la couche limite de diffusion des gaz défini dans l'équation (3.6), valant 0,05 dans ce cas. On trouve ainsi qu'au début de l'infiltration de Si sous le film de mouillage secondaire en présence d'un substrat en SiC , la consommation globale de silice contenue dans le revêtement n'augmente que de 5 % par rapport au cas du substrat en SiO_2 . On notera toutefois que la contribution de la réaction {3.6} à cette consommation est, d'après l'équation (3.13), de 21 %, la contribution de la réaction {3.8} étant quant à elle diminuée de façon correspondante. Cette augmentation très limitée concorde avec les résultats expérimentaux pour lesquels on ne constate pas de différence flagrante entre les substrats SiO_2 et SiC (même non préalablement oxydé), voir notamment l'expérience $Si_3N_4^{900^\circ C}/SiC^0/C - 20'$, Figure 3.12.

III.V. Conclusions

L'utilisation de graphite en tant que matériau de creuset favorise la désoxydation du revêtement par sa microstructure (effet de sa porosité ouverte) et par son potentiel réducteur (effet thermochimique). De plus sa faible résistance à l'oxydation limite la température de l'étape de déliantage / oxydation du revêtement à 500°C, loin en dessous du domaine de température optimal de 900° à 1100°C que nous avons déterminé. Par conséquent, une condition indispensable à l'utilisation d'un substrat en graphite, réutilisable, au contact du silicium liquide est la formation d'une couche de carbure de silicium dense et continue en surface du substrat.

Il existe plusieurs techniques d'imperméabilisation du graphite poreux qui permettent la formation de cette couche afin d'éviter l'infiltration totale du silicium dans le revêtement anti-adhérent et dans le substrat lui-même. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi comme solution de référence l'imperméabilisation du graphite par une couche étanche de SiC déposée par CVD. En vue d'une application pratique, cette solution pourra ultérieurement être remplacée par d'autres méthodes d'imperméabilisation moins coûteuses, à savoir l'infiltration réactive gazeuse et l'infiltration réactive en phase liquide, qui sont étudiées par ailleurs dans le cadre du projet ANR MOSAÏQUE.

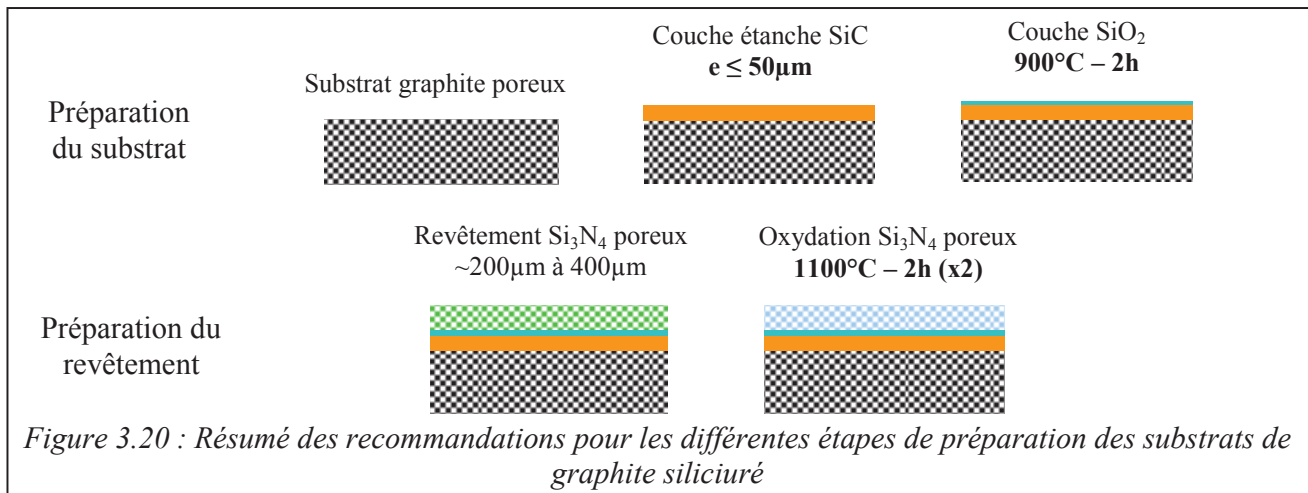
On a montré dans ce chapitre que, comme pour l'utilisation des substrats en silice, le processus limitant l'élimination de la silice contenue dans le revêtement, et donc l'infiltration du silicium liquide, est l'évacuation de l'oxygène soit directement dans la couche limite de diffusion des gaz, principalement sous forme de SiO, soit sous forme atomique dans l'épaisseur de Si liquide. Ceci nous a permis de confirmer que SiC pouvait tout à fait se substituer à l'utilisation de substrats en silice. Plus précisément, l'analyse théorique montre que, dans le cas d'un front d'infiltration uniforme sous le film de mouillage secondaire, la contribution de SiC à la réduction de la silice ne peut augmenter le flux global d'élimination de celle-ci que de 5% au plus.

Des cycles de préoxydation du SiC ont été appliqués avec deux objectifs initiaux : (i) former une couche d'oxyde passive, permettant de limiter la réactivité du matériau, dont le potentiel réducteur est *a priori* très proche de celui du carbone, et (ii) réaliser un test de résistance à l'oxydation permettant de s'assurer des bonnes conditions d'utilisation des pièces en graphite revêtues de SiC. Nous avons montré que cette oxydation préalable n'est pas nécessaire au bon fonctionnement du couple substrat - revêtement vis-à-vis de l'infiltration. Par contre, il apparaît intéressant de conserver le cycle thermique d'oxydation préalable à 900°C pendant 2 h afin de tester l'étanchéité des pièces siliciurées.

La série d'expériences de goutte posée réalisées ici sur le couple revêtement standard / graphite siliciuré permet donc de proposer les paramètres suivants pour la préparation des matériaux réutilisables à base de graphite, dans le cas d'une couche de SiC déposée par CVD, et d'un revêtement anti-adhérent standard en poudre de Si₃N₄ : Si₃N₄^{1100°C} / SiC^{900°C} (e ≤ 50 μm) / C comme résumé dans le schéma de la Figure 3.20.

Il restera toutefois à quantifier la cinétique avec laquelle le SiC pourrait commencer, avant la mise en contact avec le silicium liquide, à réduire la couche de revêtement. On notera de ce point de vue que, dans la situation future d'utilisation de substrats graphite imperméabilisés par infiltration réactive, la présence de silicium résiduel, observée dans certaines conditions à la surface avec ces procédés, sera à éviter.

Par ailleurs les infiltrations de silicium observées ponctuellement au contact du SiC ont été attribuées à la présence de défauts dans le revêtement, et seront discutées dans le Chapitre IV où de tels défauts ont pu être caractérisés.



Références du Chapitre III :

[Beaudhuin 09] = Etude expérimentale et numérique de la précipitation d'impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque ; M. Beaudhuin - Thèse de PhD, INPG, dec. 2009

[Brevet GT 09] = Solidification of crystalline silicon from reusable crucible molds ; Parthasarathy *et al.* - GT Solar Incorporated, US 2009/0206233 A1, 2009

[Brevet Rec 09] = Reusable crucible and method of manufacturing them ; Roligheten *et al.* – Rec Scanwafer AS., US 2009/0249999 A1, 2009

[Cizek 79] = Solar-Grade Silicon by Directional Solidification in Carbon Crucibles ; T.F. Cizek, G.H. Schwuttke, K.H. Yang - IBM Journal of Research and Development 23, 3, 1979

[Drevet 10] = Wetting, infiltration and sticking phenomena in Si₃N₄ releasing coatings in the growth of photovoltaic silicon ; B. Drevet, O. Pajani, N. Eustathopoulos - Solar Energy Materials & Solar Cells 94, 425-431, 2010

[Durand 00] = Solid-liquid equilibria in the silicon-rich corner of the Si-O-C system ; F. Durand, J.C. Duby ; Journal of Phase Equilibria 21,2, 130-135, 2000

[Israël 09] = Etude des interactions entre silicium liquide et graphite pour application à l'élaboration du silicium photovoltaïque ; R. Israël – Thèse de PhD, INPG, sept. 2009

[Jacobson 11] = Active Oxidation of SiC ; N. S. Jacobson, D. L. Myers - Oxidation of Metals 75, 1-25, 2011

[Lebrun 12] = The Role of Silica Layer on Sintering Kinetics of Silicon Powder Compact ; J-M. Lebrun, C. Pascal, and J-M. Missiaen - Journal of the American Ceramic Society, 1-9, 2012

[Prakash 94] = Use of silicon oxynitride as a graphite mold releasing coating for the growth of shaped multicrystalline silicon crystals ; P. Prakash, P.K. Singh, S.N. Singh, R. Kishore, B.K. Das - Journal of Crystal Growth, 144, 41-47, 1994

[Ribeyron 00] = Oxygen and carbon transfer during solidification of semiconductor grade silicon in different processes ; P.J. Ribeyron, F. Durand - Journal of Crystal Growth 210, 541-553, 2000



Chapitre IV



Chapitre IV

Moulage des *wafers* de silicium par écrasement



Chapitre IV



IV.I. Introduction

L'objectif de cette partie du travail était de démontrer que le couple matériau de moule - revêtement développé plus haut est adapté aux conditions spécifiques envisagées pour le procédé de moulage, à savoir un étalement forcé du liquide dans l'espace confiné entre deux plaques de moule, conduisant à un contact sur une grande surface, pendant des durées importantes de l'ordre de l'heure et en présence de gradients de température, ceci étant suivi d'une solidification directionnelle.

Pour cela nous avons développé une expérience simplifiée de moulage mono-plaque selon deux configurations : horizontale et verticale. En positionnant le moule horizontalement l'étalement du silicium dans l'espace interne du moule se fait pendant la fusion sous l'effet d'un poids extérieur, mais il est impossible de contrôler la solidification du silicium. Le moulage en configuration horizontale est réalisé dans des conditions quasi isothermes ne permettant pas l'utilisation d'un gradient de température dans le silicium. Grâce à cette configuration nous avons étudié les interactions entre le silicium et le revêtement dans la configuration confinée caractéristique du moulage, et en particulier la pollution en surface et à cœur d'une plaque de silicium par les parois revêtues du moule en fonction du matériau utilisé, ainsi que l'effet de l'écoulement du silicium dans un espace confiné. Nous avons aussi étudié les problèmes de fissuration des plaques dus aux contraintes thermomécaniques apparues lors du refroidissement (serrage et collage du silicium sur le moule).

Le contrôle de la cristallisation *via* l'application d'un gradient thermique le long de la plaque a été réalisé dans le cas du moulage vertical. Le positionnement vertical du moule impose une configuration stable et donc ne permet pas l'étalement du silicium dans le moule. Cette configuration nous a permis d'étudier le processus de cristallisation des wafers en faisant varier la vitesse de solidification, ainsi que la ségrégation des impuretés liés à cette solidification directionnelle et enfin l'effet sur la microstructure du silicium.

IV.II. Dispositif expérimental

IV.II.1) Description du four

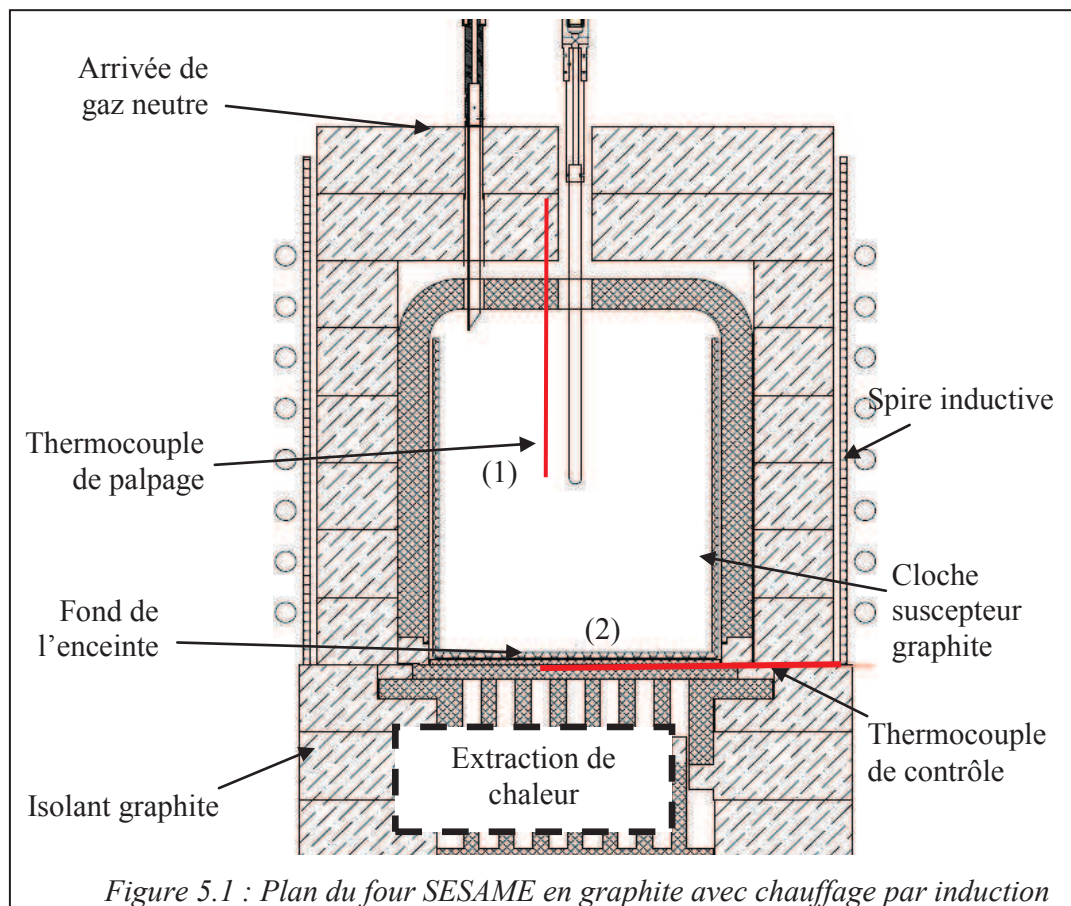
Le four utilisé pour les expériences de moulage est un four à induction constitué d'éléments en graphite (voir Figure 5.1) qui est généralement utilisé pour la solidification dirigée de lingots de silicium de petites tailles ($\varnothing \approx 150$ mm). La zone de chauffe est délimitée par la géométrie de la cloche de graphite servant de suscepteur et des caractéristiques de la spire inductive. Cette zone présente donc une symétrie cylindrique et ses dimensions sont : un diamètre de 165 mm et une hauteur de 200 mm. Le mode de chauffage inductif impose un contrôle de la température réalisé par une consigne en puissance.

Dans les expériences de solidification dirigée en lingot, le contrôle de la fusion et de la vitesse du front de solidification est alors réalisé par une technique de palpage faisant intervenir une canne mobile en silice amorphe, située au dessus de l'échantillon, dans l'axe de la zone de chauffe et qui peut descendre jusqu'à la surface du silicium, (1) sur la Figure 5.1. La canne de palpage est descendue et remontée manuellement par l'opérateur afin de sonder la position de l'interface solide / liquide et de détecter ainsi précisément le début et la fin de la fusion.

La mesure de température lors de nos expériences de moulage est obtenue par un thermocouple de contrôle positionné sous l'échantillon (2) et un thermocouple mobile dit de « palpage », à la place de la canne de palpage décrite ci-dessus (1), voir la Figure 5.1. Pour favoriser l'homogénéité de température du moule, celui-ci peut être placé sur une sole en graphite d'épaisseur 40 ou 80 mm (en fonction de sa

taille) afin d'être positionné au milieu de la hauteur de la spire inductive. Le thermocouple (2) de régulation pourra donc être positionné à 40 ou 80 mm sous l'échantillon ce qui induira une différence de température entre l'échantillon et le thermocouple dont il faudra tenir compte dans l'analyse des expériences. Le thermocouple de palpation permet d'obtenir une valeur plus précise.

Le four est muni d'un système d'extraction de chaleur représenté dans la Figure 5.2. Cet échangeur est principalement constitué de graphite isostatique (conducteur) et de graphite isolant fibreux, et il se présente sous la forme d'un double peigne interdigité. Seule la partie inférieure de l'échangeur est mobile, et elle est connectée à une boîte à eau. Au bout de chaque doigt des peignes est positionné un morceau d'isolant en graphite fibreux qui permet de couper l'échange thermique par rayonnement. En position basse, les doigts n'ont pas de surface en vis-à-vis, ce qui fait que l'échange thermique est quasiment nul. En position intermédiaire, l'échange thermique se fait par rayonnement direct entre les parties en graphite isostatique (voir Figure 5.2). La surface de graphite isostatique en vis-à-vis, et dont va dépendre le flux thermique extrait, dépend de la position de la partie inférieure. En position haute, l'extraction thermique est maximale car la surface de rayonnement (doigts graphite isostatique en vis-à-vis) est maximale et les extrémités des doigts sont en contact avec le fond des gorges, ce qui permet une augmentation de l'échange par conduction.



La puissance évacuée par la boîte à eau est déduite de la mesure de la différence de température de l'eau ΔT_{eau} entre l'entrée et la sortie de celle-ci, par :

$$P = \rho C_p \cdot D \cdot \Delta T_{\text{eau}} \quad (5.1)$$

avec ρC_p , capacité calorifique massique de l'eau, et D, débit massique d'eau. Par exemple, pour $\Delta T_{\text{eau}} = 0,3^\circ\text{C}$ mesuré à la température de travail quand la boîte à eau est en position basse, et $D = 20 \text{ l/min}$, on obtient $P = 418 \text{ W}$. Une estimation du flux de chaleur extrait du moule peut être déduite de P en supposant une répartition uniforme du flux d'extraction sur toute la surface S du socle graphite qui est en contact thermique avec la zone chaude :

$$\Phi = \frac{P}{S} \quad (5.2)$$

Le gradient de température vertical à la base du moule est alors donné par :

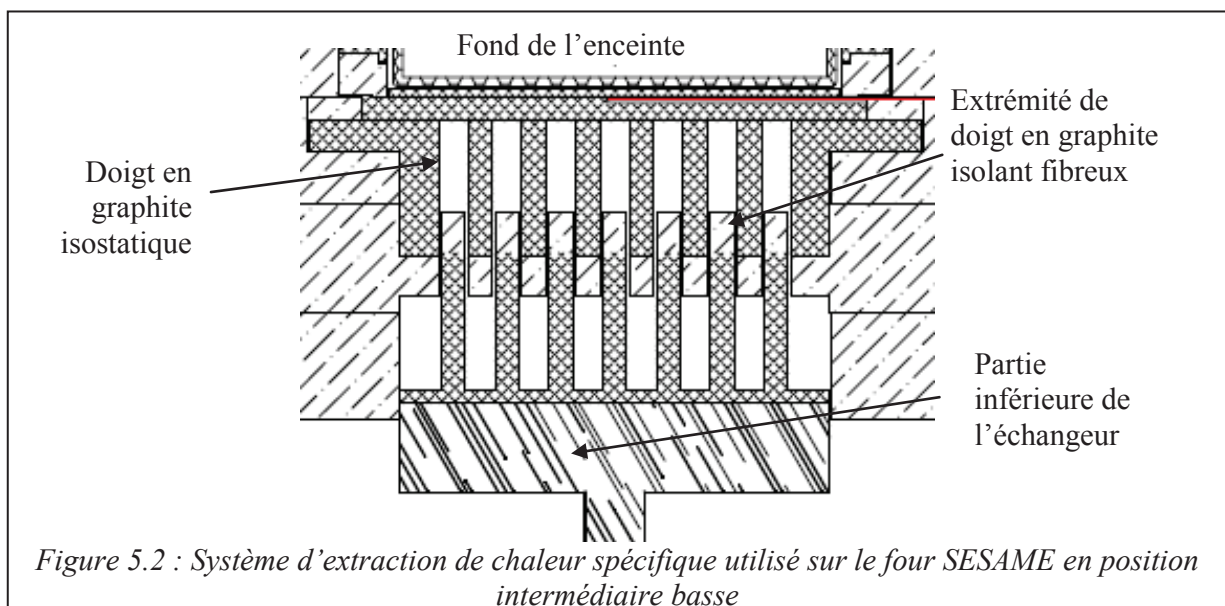
$$G = \frac{\Phi}{K} \quad (5.3)$$

avec K, conductivité thermique du matériau de moule, et la vitesse initiale de cristallisation par :

$$V = \frac{\beta}{G} \quad (5.4)$$

avec β , vitesse de refroidissement.

Enfin l'installation possède un système d'injection de gaz neutre au dessus de l'échantillon à un débit contrôlé de l'ordre du l/min, et un système de pompage en vide secondaire obtenu en couplant une pompe à palette et une pompe turbo-moléculaire. Le vide atteint est typiquement de l'ordre de 5.10^{-5} mbar.

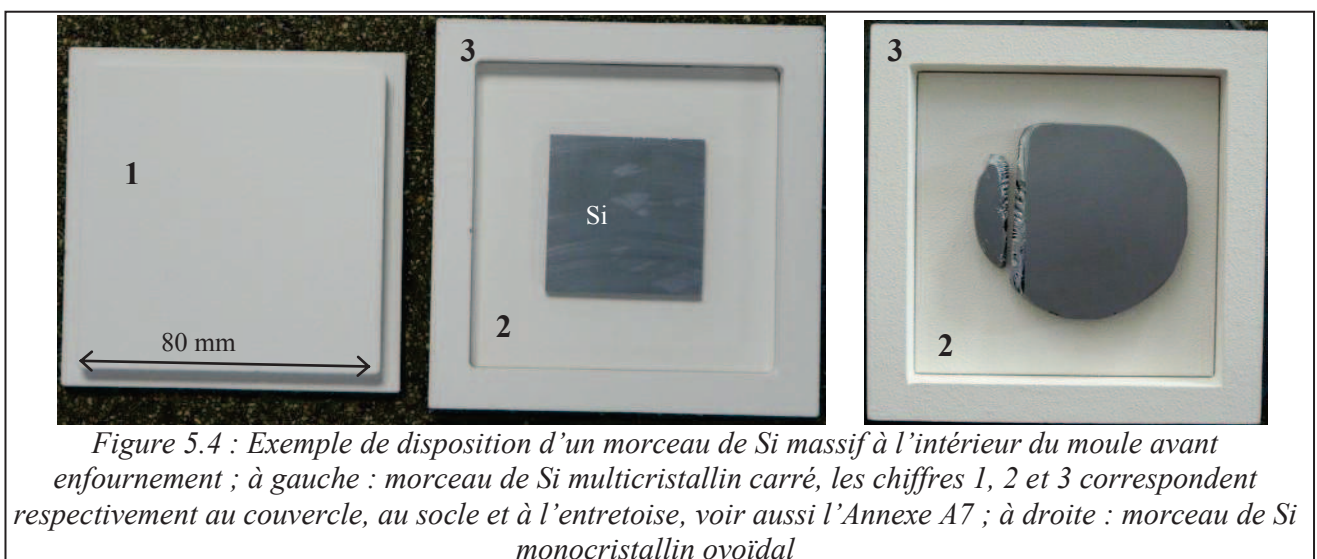
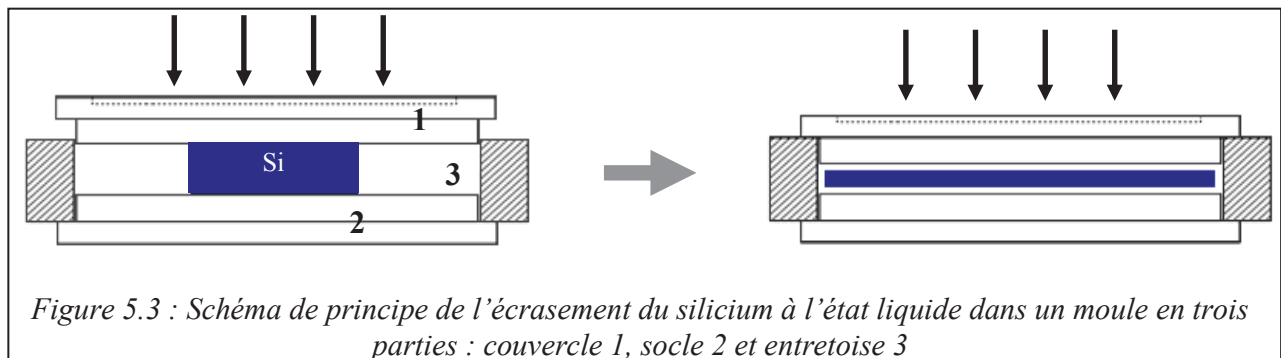


IV.II.2) Configuration de moulage horizontale

a) Description du dispositif à écrasement

Le principe des expériences de moulage par écrasement est le suivant : un morceau de silicium solide est positionné à l'intérieur d'un moule spécialement conçu pour cette application, dont les dimensions des composants sont données en Annexe A5. Dans ce procédé l'épaisseur finale de la plaque de silicium moulée est fixée par la cote de l'entretoise. L'ensemble (moule + silicium solide) est placé dans le four, et c'est lors de l'étape de fusion que le silicium liquide va s'étaler pour remplir l'espace interne du moule (voir Figure 5.3). Lors du refroidissement, la plaque de silicium cristallise aux dimensions finales attendues.

L'écoulement de silicium liquide sous l'effet d'une pression extérieure, dans un espace réduit et au contact de parois dont la tenue mécanique est faible par nature, peut poser des problèmes qu'il est important d'anticiper. Afin de réaliser effectivement un étalement du silicium dans cette configuration, nous avons utilisé des morceaux de silicium découpés selon des dimensions latérales faibles et une surépaisseur importante par rapport à la plaque finale, voir Figures 5.3 et 5.4. Le plan médian du moule, qui est aussi celui de la plaque finale, est situé parallèlement aux isothermes du four. Dans la configuration horizontale l'empilement des éléments du moule et du morceau de silicium est placé sur la sole graphite de 80 mm afin d'être positionné dans la partie la plus homogène de la zone de chauffe, à savoir au centre de la spire inductive.

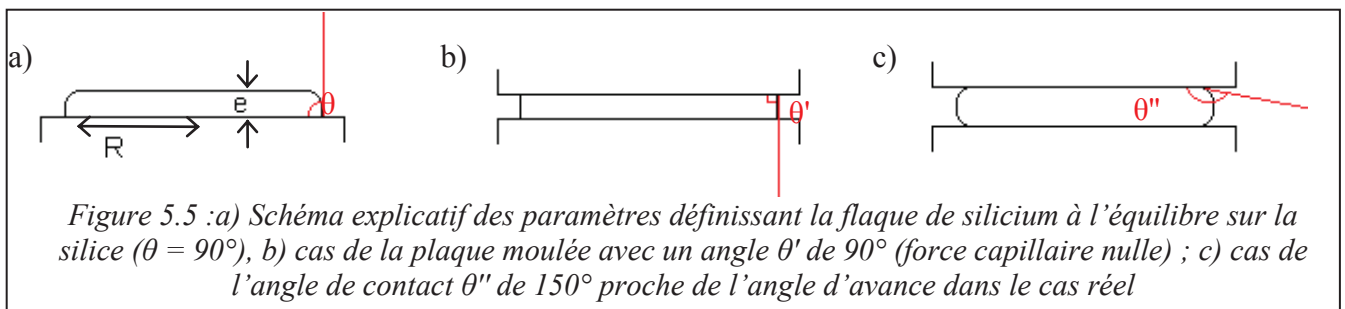


b) Calcul du poids à appliquer en surface du moule

Une première expérience décrite plus loin a montré la nécessité d'utiliser un poids pour l'étalement du silicium. Nous présentons ici un calcul de l'ordre de grandeur du poids à appliquer en fonction de l'épaisseur de silicium attendu

Comme nous l'avons déjà vu (Chapitre II), le revêtement anti-adhérent standard est constitué de poudre de Si_3N_4 oxydée. La présence d'une phase silice à la surface des grains est prouvée par les expériences de goutte posée que nous avons déjà commentées. L'angle de contact du silicium liquide à l'équilibre sur la silice est proche de 90° .

Dans un premier temps, on peut donner la valeur de l'épaisseur e d'une flaque de silicium de rayon R ($e \ll R$; voir Figure 5.5 a) à l'équilibre sur un substrat de silice ($\theta = 90^\circ$).



L'intégration, sur toute la longueur du profil de la flaque, de l'équation d'équilibre entre les forces hydrostatiques et les forces capillaires donne :

$$\frac{\rho g e^2}{2} = \gamma_{LV} (1 - \cos \theta) \quad (5.5)$$

où γ_{LV} est la tension superficielle d'interface entre le liquide et le gaz, et θ l'angle de contact à l'équilibre du liquide sur le substrat solide. Dans le cas du silicium en prenant $\rho_{\text{Si}} = 2556 \text{ kg/m}^3$ (voir par exemple [Sasaki 94]), et pour la tension superficielle $\gamma_{LV}^{\text{Si}} = 0,75 \text{ N/m}$, donnée dans la littérature [Milot 07], on trouve pour la valeur de l'épaisseur de la flaque à l'équilibre $e_{\text{Si}} = 7,6 \text{ mm}$.

Puisque les épaisseurs visées sont bien inférieures aux 7,6 mm calculés ci-dessus, on aura besoin d'exercer une pression externe. Pour le calcul du poids à appliquer, nous utiliserons la valeur maximale de θ , à savoir 180° . En effet, lors de l'étalement du liquide sous l'influence de la pression, il se formera, en l'absence d'infiltration une interface composite pour laquelle l'angle de mouillage d'équilibre évalué à l'aide de l'équation de Cassie (1.9b) est d'environ 135° ; de plus, s'agissant d'un étalement rapide, l'angle de contact sera forcément un angle d'avance par définition supérieur à θ_{eq} (voir Chapitre I). Pour réaliser ce calcul, nous considérerons que la composante liée à la pression hydrostatique est négligeable par rapport aux composantes liées à la pression extérieure d'écrasement et à la pression capillaire. On peut écrire l'égalité des pressions d'écrasement et de Laplace.

$$\frac{Mg}{A} = - \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{e} \quad (5.6)$$

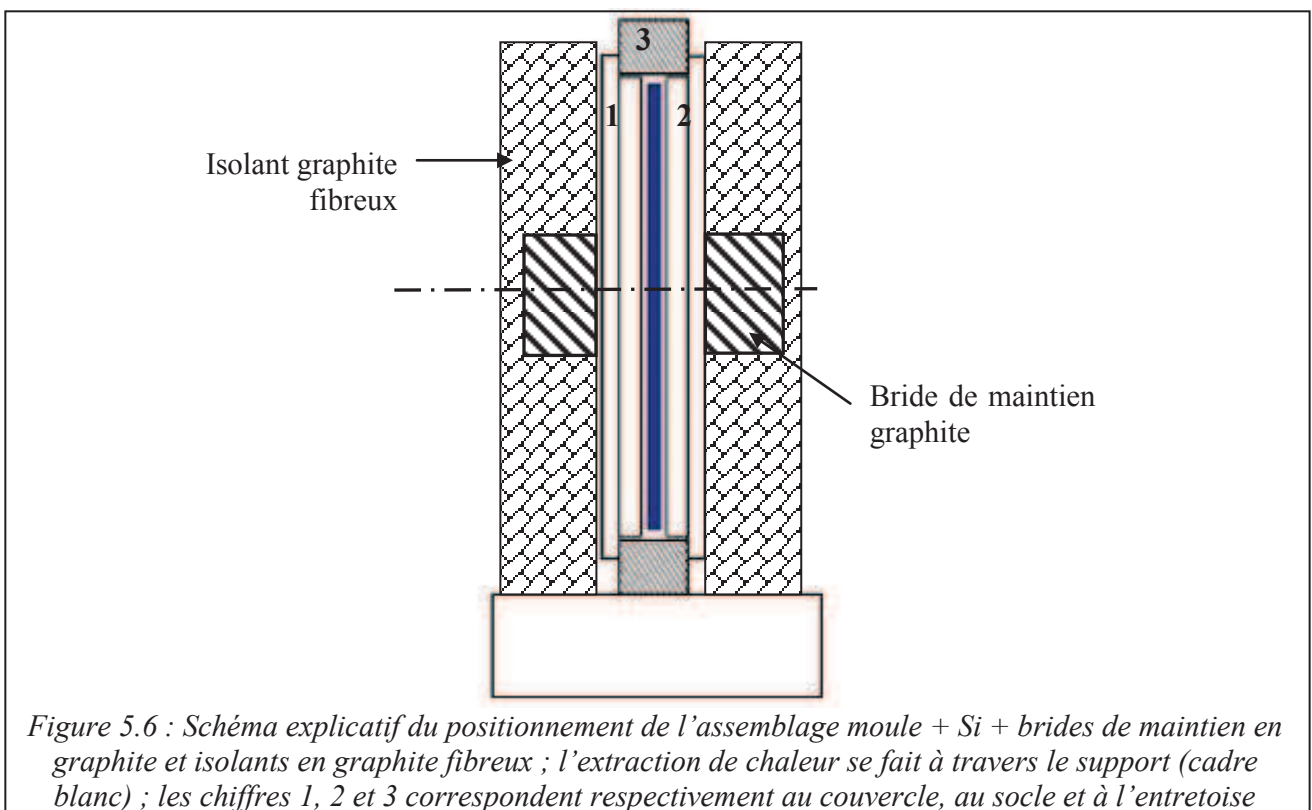
avec M la masse du poids appliqué en surface du moule, voir Figure 5.3, A la surface de la plaque de silicium considérée et e l'épaisseur de silicium qui correspond ici à l'épaisseur finale attendue de la plaque moulée.

Un rapide calcul nous montre que si on considère un angle de contact de 180° , la masse à appliquer pour une plaque dont les dimensions latérales sont $80 \times 80 \text{ mm}^2$ (correspondant à une surface $A = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$) et l'épaisseur 1 mm, est de 0,98 kg ; le cas $\theta = 90^\circ$ (cas b sur la Figure 5.5) ne nécessitant pas de force externe car la force capillaire s'annule. On confirme d'ailleurs que la pression de Laplace est bien supérieure à la pression hydrostatique ($1500 \text{ Pa} \gg 24,7 \text{ Pa}$), et qu'on peut donc raisonnablement négliger cette composante dans le calcul du poids.

Dans la pratique les angles d'avance du Si dans le moule sont plus proches de 150° (cas c dans la Figure 5.5) mais nous considérerons le cas extrême où les contacts de chaque côté de la plaque sont réalisés avec un angle de 180° .

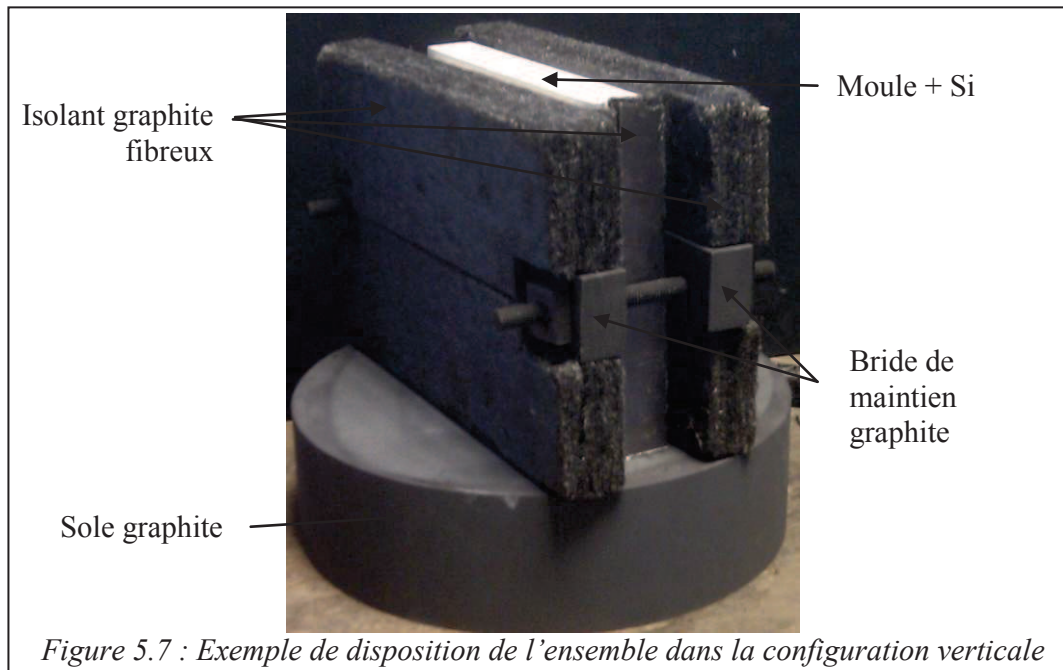
IV.II.3) Configuration de moulage verticale

Dans un second temps, des expériences de moulage en configuration verticale ont été réalisées afin d'observer l'effet d'un gradient thermique contrôlé lors de la solidification. Lors de ces expériences, l'ensemble du moule est posé verticalement sur la tranche de l'entretoise, comme le montrent les Figures 5.6 et 5.7. L'ensemble est maintenu en position grâce à des brides en graphite usinées spécifiquement, et des plaques verticales d'isolant feutre fibreux sont positionnées de part et d'autre.



La tranche supérieure de l'entretoise n'est pas protégée par les isolants et est donc soumise directement au rayonnement thermique du suscepteur. Au besoin l'échangeur thermique (non mentionné sur les figures) peut être déplacé pour accentuer le gradient thermique le long du système.

Dans cette disposition, il n'est pas possible d'appliquer une pression d'écrasement, telle qu'on l'a vue dans la configuration horizontale. De ce fait, le morceau de silicium est découpé aux dimensions finales de la plaque et il ne subira pas d'écrasement lors de la fusion. En revanche il verra bien un cycle de fusion / solidification.



Enfin on notera que le bout de la canne de soufflage d'argon (Figure 5.1) se trouve à proximité du haut de la plaque dans cette configuration.

IV.II.4) Détermination des paramètres expérimentaux de moulage

La particularité d'une expérience de moulage, par rapport à une expérience de solidification dirigée en lingot, est qu'il est difficile (impossible dans le cas de l'écrasement) de sonder la position de la surface solide et donc de détecter le début ou la fin de fusion, la vitesse du front de solidification ou encore la fin de solidification. Un essai de calibration thermique a donc d'abord été réalisé pour la configuration « isotherme » de moulage horizontal, puis une mesure du gradient de température a été effectuée dans la configuration de moulage vertical en utilisant le prototype de moulage multi-plaques qui est muni d'un canal central de remplissage.

a) Détermination du cycle température – Atmosphère en configuration « isotherme »

Afin de déterminer le cycle température – atmosphère, une expérience de fusion - solidification d'un petit lingot de silicium a été réalisée dans un creuset en silice ($\varnothing = 50 \text{ mm}$; voir Figure 5.8) recouvert d'un revêtement anti-adhérent, et positionné sur un support en graphite de 80 mm d'épaisseur. Lors de cette expérience, on a pu mesurer un écart de température significatif, variant de 50°C à 1000°C jusqu'à 180°C à 1500°C, entre la valeur donnée par le thermocouple de palpation et le thermocouple de régulation. Cet écart peut être expliqué par la présence du support en graphite.

Dans cette expérience un vide secondaire a été maintenu jusqu'à une température d'environ 1100°C puis une atmosphère d'argon statique a été imposée jusqu'à la température de 1400°C. Une circulation d'argon avec un débit de 5 l/min a été maintenue pendant toute la durée de l'étape de fusion et pendant le refroidissement.

Le résultat de l'expérience de fusion - solidification nous montre (Figure 5.8) que, malgré une difficulté évidente à contrôler la température *via* une consigne en puissance, le silicium a complètement fondu, que l'état de surface du lingot n'est pas trop oxydé et qu'on n'a pas désoxydé le revêtement ce qui a permis un démoulage facile du silicium.

Remarque : Nous n'avons pas utilisé l'échangeur thermique lors de cette expérience. Il est donc possible de programmer une étape de fusion solidification uniquement basée sur un contrôle de la puissance.

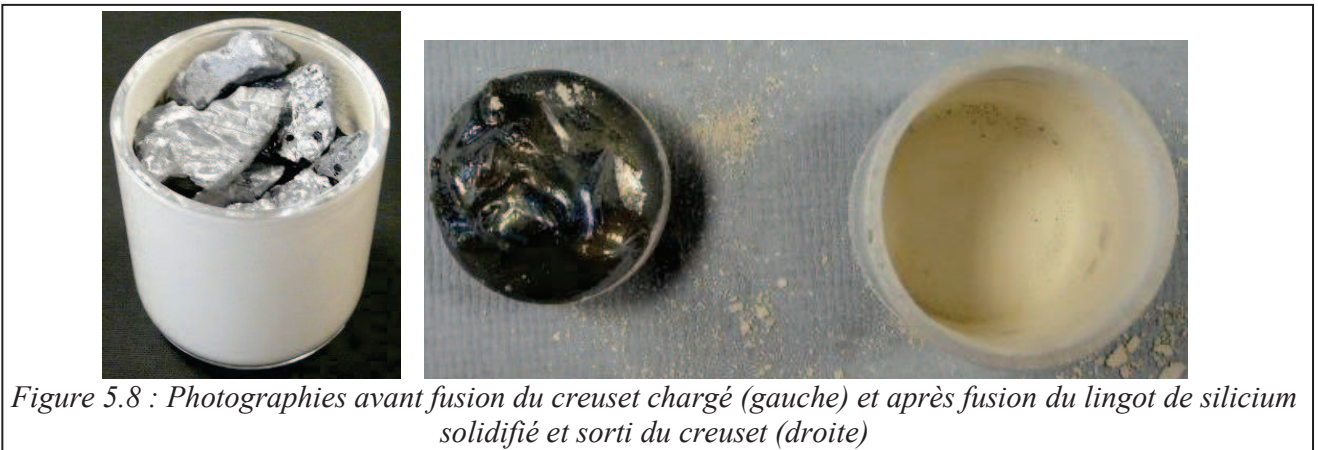


Figure 5.8 : Photographies avant fusion du creuset chargé (gauche) et après fusion du lingot de silicium solidifié et sorti du creuset (droite)

Nous pouvons noter que l'introduction de l'argon sera faite par la suite à $T \approx 1000^\circ\text{C}$, au lieu des 1100°C . Cette température de 1000°C a été justifiée par le calcul (voir Chapitre I, Figure 1.8), mais aussi par l'expérience, car on a vu (Chapitre II) que pour $T < 1000^\circ\text{C}$ il n'y a pas de désoxydation du Si_3N_4 sous vide pendant la montée en température.

On voit d'ailleurs sur la Figure 5.9 que le maintien d'un vide secondaire (proche de $8 \cdot 10^{-5}$ mbar) dans l'enceinte jusqu'à $T > T_{\text{Si}}^f$ occasionnera l'infiltration totale du silicium dans les différents éléments constitutifs de l'expérience. Le revêtement anti-adhérent sera complètement infiltré et le Si_1 rentrera en contact direct avec le moule puis par capillarité il pourra venir en contact et s'infiltrer dans éléments en graphite du four (support et poids).

Malgré le confinement important caractéristique de la configuration moulage, l'emploi du vide est à donc proscrire à haute température.

Dans la suite, nous utiliserons donc le même cycle température - atmosphère que celui que nous avons utilisé ici.

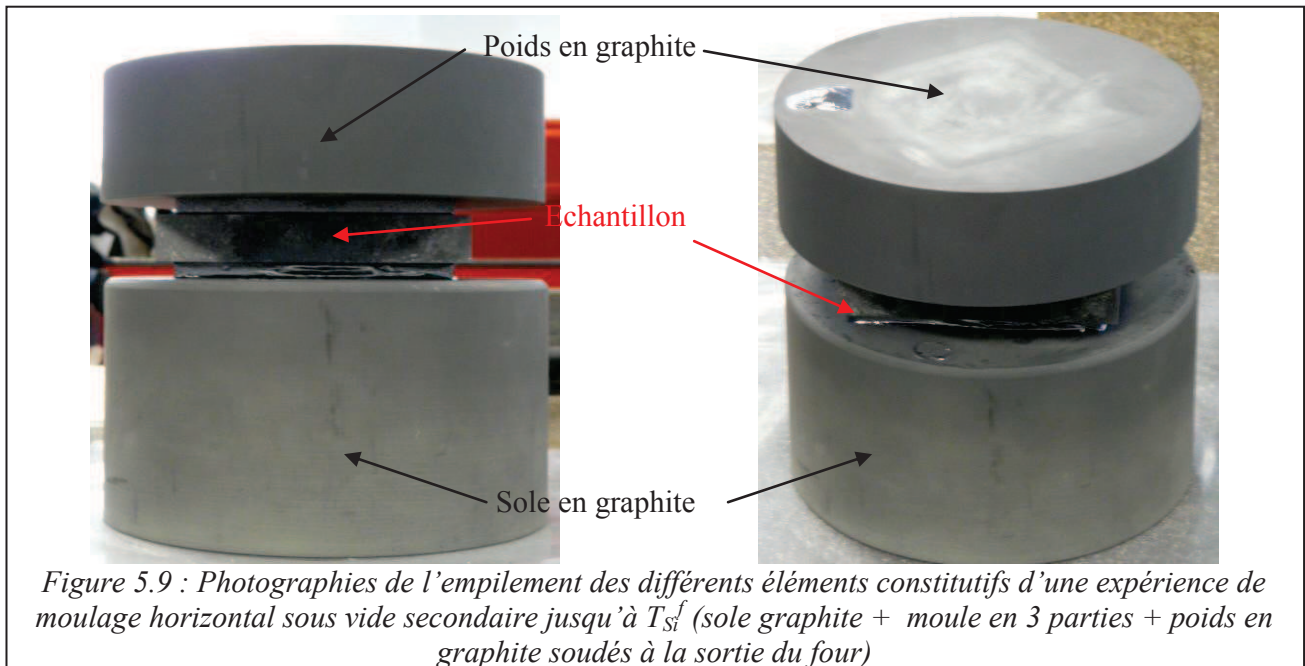


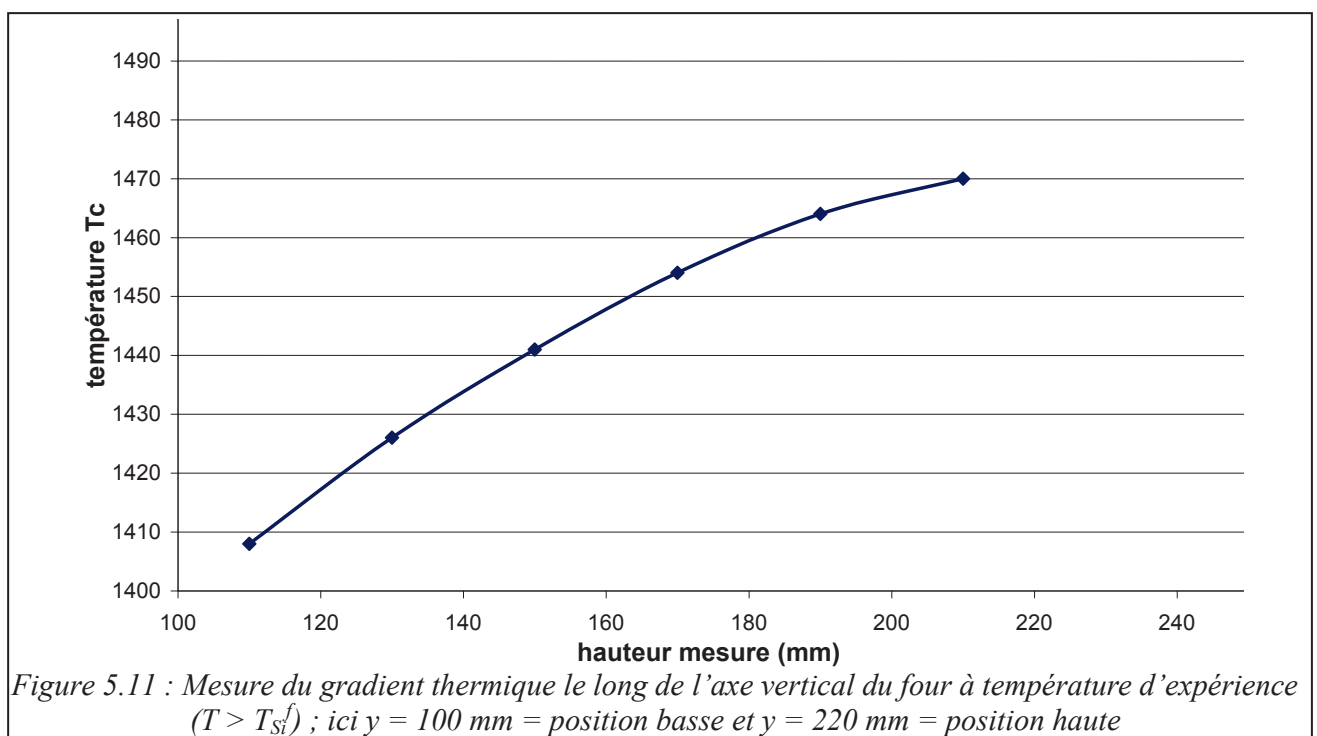
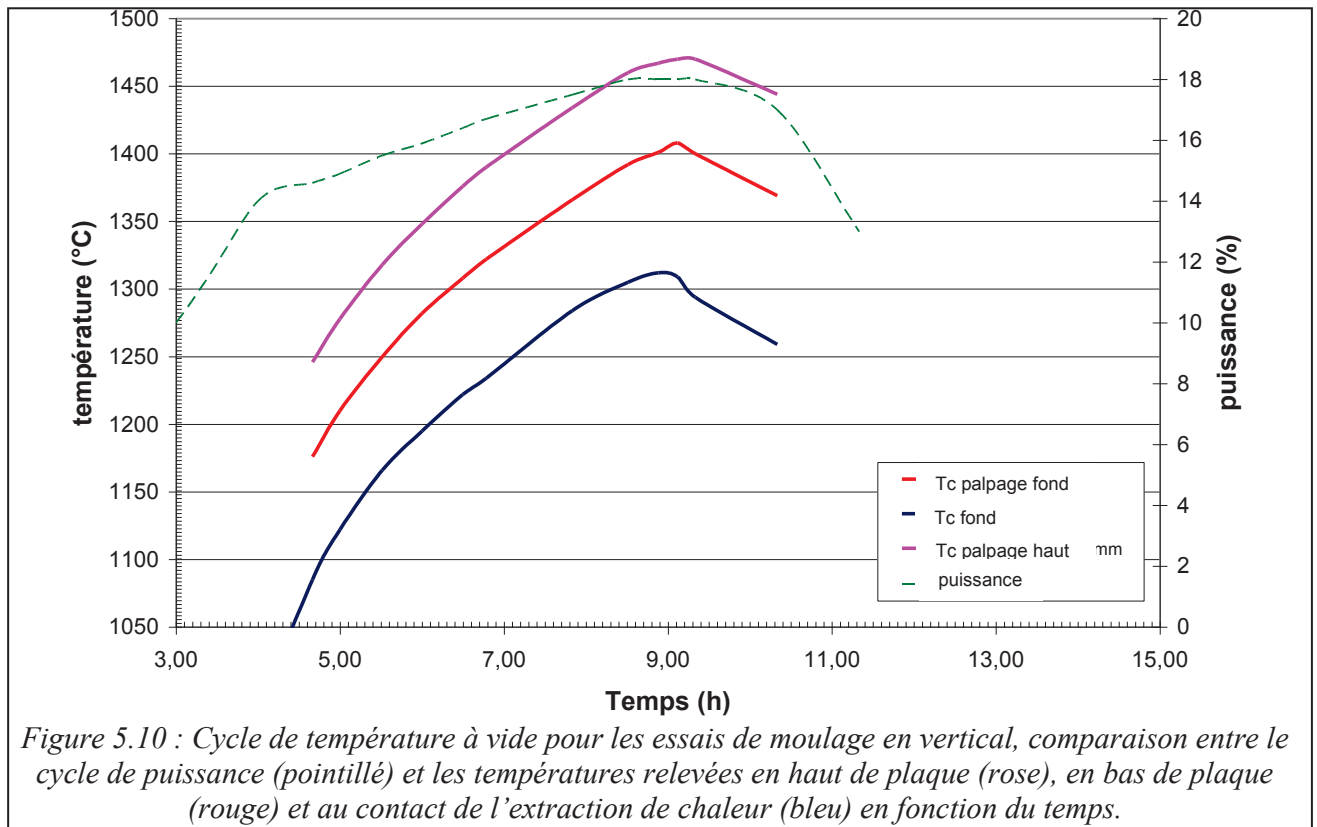
Figure 5.9 : Photographies de l'empilement des différents éléments constitutifs d'une expérience de moulage horizontal sous vide secondaire jusqu'à T_{sf} (sole graphite + moule en 3 parties + poids en graphite soudés à la sortie du four)

b) Mesure du gradient thermique en configuration de moulage vertical

Etant donné qu'il n'était pas possible d'effectuer des mesures directes de gradient de température et de vitesse de cristallisation dans la configuration de moulage en mono-plaque en vertical, nous avons effectué une calibration thermique à l'aide du prototype de moulage vertical multi-plaques par injection, qui permet ce type de mesure. L'ensemble a été positionné directement sur le fond de l'enceinte (au dessus de l'échangeur thermique), sans silicium. La mesure de température a été réalisée par le thermocouple mobile de palpation selon l'axe de la zone de chauffe, au centre du canal prévu pour l'injection du silicium dans l'ensemble de moule concerné. Une mesure a été réalisée toutes les trente minutes pendant la montée en température, jusqu'au palier à la température d'expérience (18 %), puis quatre fois pendant toute la durée du palier (1 h 45). A chaque mesure, on a relevé la température du thermocouple de régulation (au fond de l'enceinte sous l'ensemble de moule) et la température du thermocouple de palpation en deux endroits : une position basse au contact du fond de l'enceinte et une position haute pour laquelle l'extrémité du thermocouple est située à 100 mm au dessus du fond de l'enceinte. Les courbes de température et la puissance du four associée sont données dans la Figure 5.10.

Après stabilisation de la température pendant le palier la température d'expérience (non représenté sur la Figure 5.10), une mesure précise du gradient de température le long de l'axe vertical (correspondant à la position de la plaque en temps normal) a été réalisée. On a mesuré un point tous les 20 mm entre la position haute et la position basse du thermocouple de palpation, voir Figure 5.11. Le gradient thermique moyen mesuré entre le bas et le haut de la plaque est de 0,6 K/mm, ce qui est favorable pour nos expériences de solidification dirigée (on vise typiquement 0,5 K/mm). Le gradient est croissant du haut vers le bas du fait d'un apport latéral de chaleur, l'isolation latérale n'étant pas complète. La valeur de gradient au fond est de 0,9 K/mm. Cette valeur est un peu inférieure à l'estimation obtenue en utilisant les expressions (5.1 à 5.3) qui est de 1,5 K/mm. L'hypothèse d'une répartition uniforme du flux de chaleur extrait à la surface du socle graphite conduit donc à surestimer le flux traversant le moule, ce qui n'est pas surprenant car la hauteur de moule constitue une résistance thermique supplémentaire. Nous pouvons en déduire que les gradients estimés par cette méthode pour le

cas des moules mono-plaque sont surestimés, en particulier dans le cas du moule surélevé par un bloc graphite de hauteur 40 mm (cas de l'essai de solidification « rapide », section V.IV.I).



En fin de palier de température, on a monté la boîte à eau (partie basse de l'extraction) de 8 mm, ce qui a occasionné le passage de ΔT_{eau} de 0,3 à 0,5°C, et le léger décrochage observé sur la température du thermocouple de contrôle (courbe bleue sur la Figure 5.10), un peu après 9 h. Ce décrochage n'est pas observé sur les autres courbes à cause de l'inertie du four, mais on remarque que sur la courbe rouge (bas de la plaque), la rupture de pente est plus brusque que sur la rose (haut de la plaque). Ceci montre l'influence de ce déplacement de la thermique dans la partie basse. Un contrôle précis du déplacement de la boîte à eau permettra donc d'initier la cristallisation par le bas de la plaque afin de réaliser la solidification dirigée.

Ce déplacement de 8 mm est adapté à notre configuration contenant très peu de silicium. Il est à comparer au déplacement de 25 mm généralement utilisé pour initier la cristallisation d'un lingot, qui occasionne une augmentation « beaucoup » plus importante du flux extrait ($\Delta T_{\text{eau}} \sim 1^\circ\text{C}$).

IV.II.5) Préparation d'une expérience de moulage

Le revêtement anti-adhérent utilisé lors de ces expériences est fabriqué et déposé selon le protocole « standard ». Pour rappel, un mélange d'eau, d'alcool polyvinylique (PVA) et de poudre de Si_3N_4 est projeté par spray sur la surface interne des moules. Les couches de revêtement ainsi déposées sont recuites ici à 900°C sous air afin d'éliminer le liant organique et d'oxyder la poudre. Une description détaillée du procédé et du revêtement après dépôt sont présentées dans le Chapitre II.

Pour toutes les expériences, la même procédure de préparation du morceau de silicium a été suivie. Le morceau de silicium est préalablement nettoyé à l'éthanol puis dans un bain d'eau régale ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ à 2:1) pendant 20 minutes afin d'éliminer les métaux issus des procédés de découpe et de mise en forme présents à la surface de la pièce. Il est ensuite décapé dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) pendant 20 minutes. Le morceau de silicium ainsi préparé est positionné dans l'ensemble des éléments de moule et placé sous vide dans le four afin de lancer le cycle température – atmosphère décrit plus haut.

IV.III. Expériences de moulage en configuration horizontale

A l'aide de la configuration de moulage horizontal par écrasement, nous faisons une première analyse de l'interaction entre le silicium et le moule revêtu, dans une situation d'étalement du liquide. Cette configuration simple nous permet de comparer le comportement pour différents matériaux de moule : la silice, prise comme référence, le graphite siliciuré par infiltration réactive gazeuse, et le graphite revêtu de Si déposé par CVD.

IV.III.1) Expérience de référence en moule silice

Les éléments de moule utilisés sont en silice vitreuse non polie ($R_a = 3 \mu\text{m}$), et les dimensions latérales des plaques de silicium attendues sont de 80 × 80 mm. L'utilisation de moules en silice permet de s'affranchir de tout problème de réactivité ou de toute contrainte d'imperméabilisation du substrat (Chapitre II).

L'épaisseur initiale du morceau de silicium est de 3 mm, et son épaisseur finale réelle est de 1,2 mm, ce qui représente une surépaisseur initiale suffisante permettant d'observer l'étalement du Si. La Figure 5.12 montre l'échantillon de silicium initial en position dans son moule avant d'être placé dans le four.

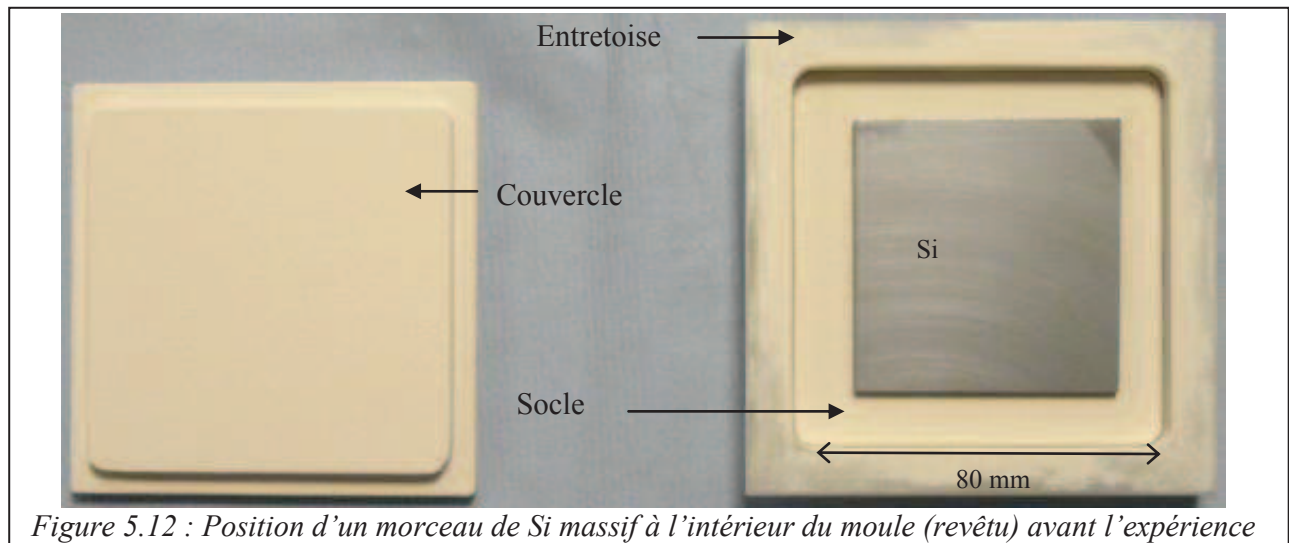


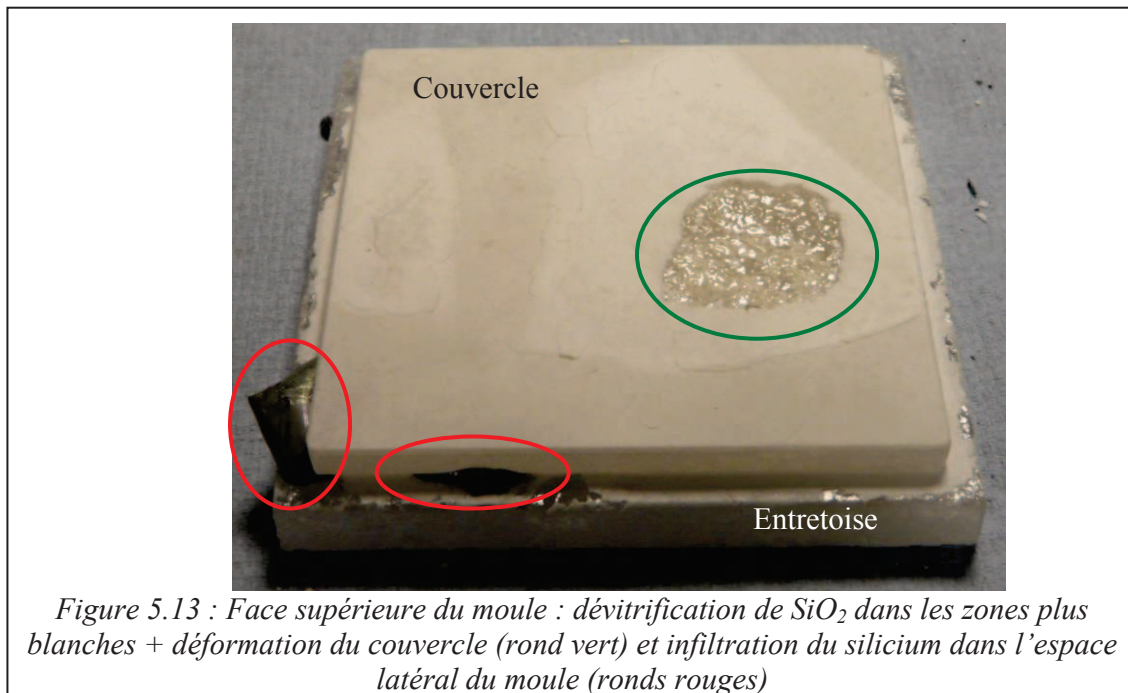
Figure 5.12 : Position d'un morceau de Si massif à l'intérieur du moule (revêtu) avant l'expérience

Le poids appliqué à la surface du moule dans cette expérience pèse 850 g, ce qui est supérieur à la valeur minimale nécessaire ($820 \text{ g} = 0,98 \times 1,0 / 1,2$) pour obtenir une épaisseur de 1,2 mm. Il est constitué de plusieurs morceaux de silice frittée (Zyarock™) empilés et dont la surface d'appui sur le couvercle du moule n'est pas idéalement répartie : elle porte en particulier sur des zones non rigides au centre du moule et non sur les portées de l'entretoise (voir zones blanc clair sur la surface du moule dans la Figure 5.13).

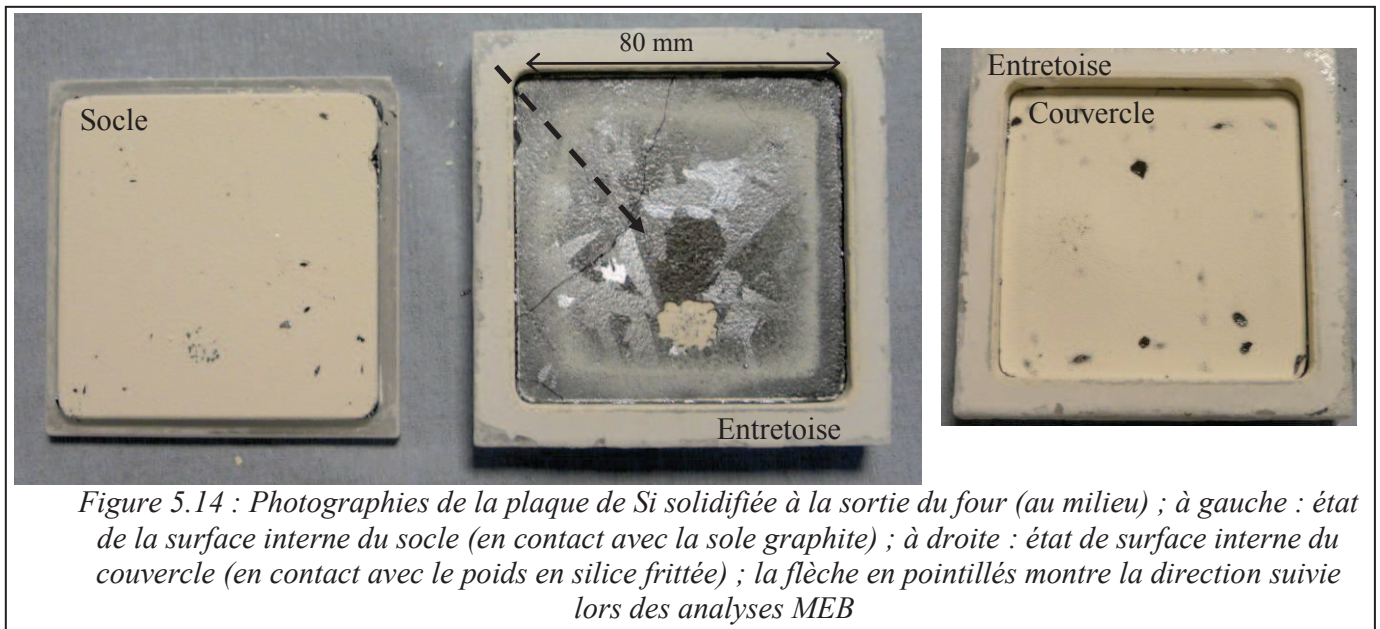
a) Analyse des phénomènes de déformation du moule et de fissuration de la plaque

A la sortie du four, le moule est détérioré. La face externe du couvercle en contact avec le poids en silice frittée a fortement dévitrifié et s'est déformé sous l'influence du poids (rond vert sur la Figure 5.13). En effet, on peut rappeler que la silice vitreuse flue à partir de 1200°C environ. Au contraire, la face externe du socle, en contact avec la sole graphite, n'a pas souffert. La forte déformation observée est due à la mauvaise répartition du poids, couplée à la création d'un point chaud au centre de la surface d'appui entre la silice amorphe du moule et la silice frittée du poids, mauvais conducteur thermique. Il est associé à ce point chaud une zone de dévitrification très prononcée due à la diffusion d'impuretés venant du poids en Zyarock. On observe également que du silicium en excès s'est infiltré dans le jeu latéral du moule, entre l'entretoise et le couvercle (voir ronds rouges sur la Figure 5.13) ce qui a occasionné le collage du silicium sur les parties non revêtues du moule.

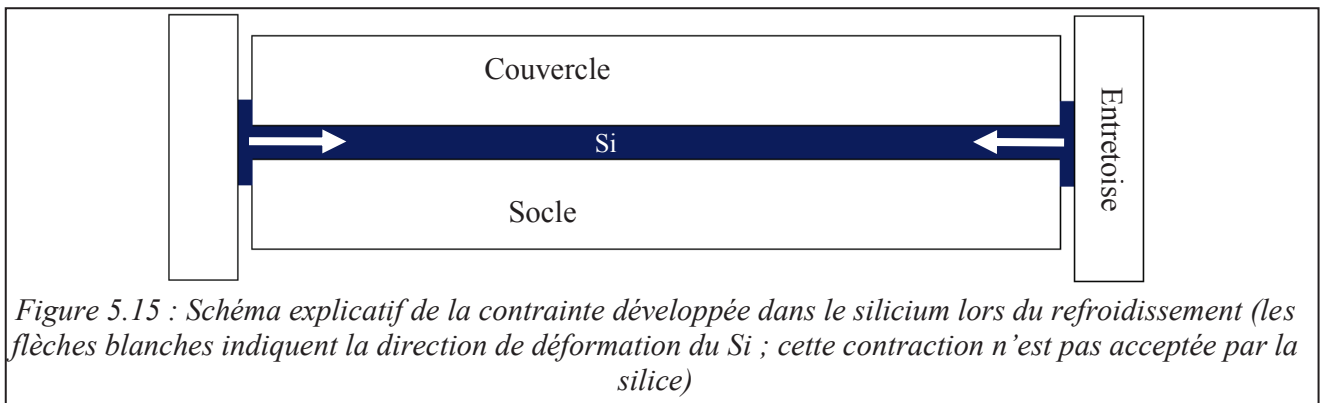
Sur la Figure 5.14 on voit que le silicium a rempli complètement l'espace interne du moule, mais que la plaque est fissurée. Cette fissuration est due à la différence de coefficient de dilatation entre la silice et le silicium (pour rappel : $\alpha_{\text{SiO}_2} \approx 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{Si}} \approx 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) qui, du fait du blocage du silicium dans les jeux latéraux, va induire au cours du refroidissement une contrainte en traction dans le silicium, comme le montre le schéma explicatif de la Figure 5.15.



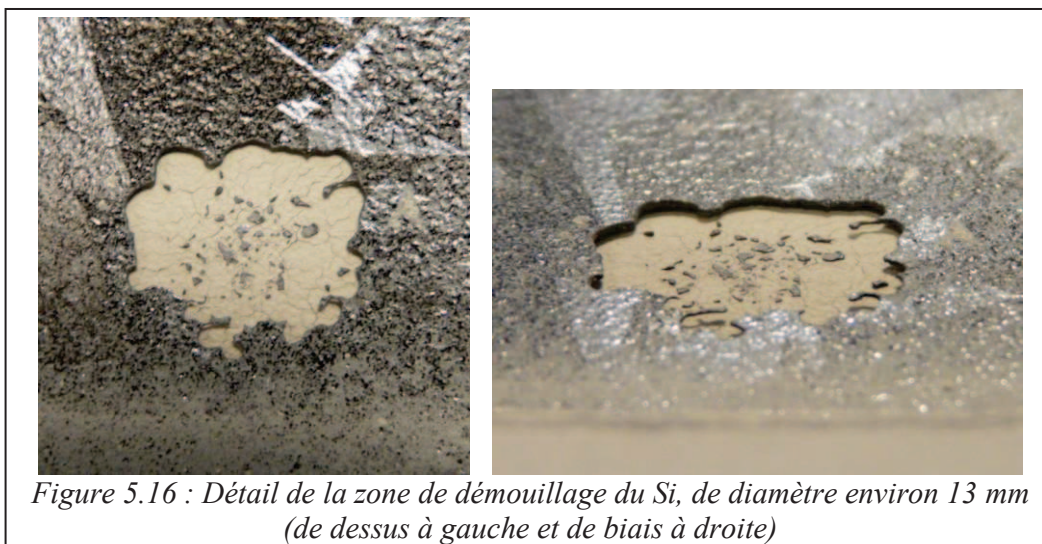
On voit que la surface interne du couvercle du moule présente de nombreux éclats (taches noires), Figure 5.14 à droite. Ces éclats sont dus à une infiltration locale du silicium dans le revêtement. C'est un point que nous tenterons d'éclaircir dans la section suivante. Néanmoins on peut déjà remarquer que ce phénomène est ici observé du côté le plus chaud de l'empilement.



Ensuite, sur la Figure 5.14, au milieu, on observe un trou dans la plaque dû très probablement à un démouillage du silicium dans cette zone. De plus, l'épaisseur de silicium le long de la plaque finale est très inhomogène. Le démouillage et l'inhomogénéité de l'épaisseur du silicium sont vraisemblablement dus à la déformation du moule en silice, dont les surfaces internes du couvercle et du socle se sont retrouvées en contact, formant par pincement la zone qu'on peut observer en détail sur la Figure 5.16.



Au bord du trou (zone de démouillage) l'épaisseur de silicium est de 100 μm , ce qui suggère la possibilité d'obtenir des plaques continues jusqu'à des épaisseurs aussi faibles.



D'autre part, sur les Figures 5.14 et 5.16, on voit clairement qu'il est possible d'obtenir des grains de taille centimétrique lors des expériences de moulage. Bien que le moulage horizontal n'ait pas été fait pour étudier la cristallisation, il est intéressant de constater la formation de grains de plusieurs centimètres de diamètre. Ce résultat peut apparaître *a priori* étonnant compte tenu du rapport très élevé surface / volume caractéristique du moulage. Une explication de ce phénomène pourrait venir de la surface du revêtement constituée de SiO_2 amorphe qui n'est pas susceptible de catalyser la germination du silicium.

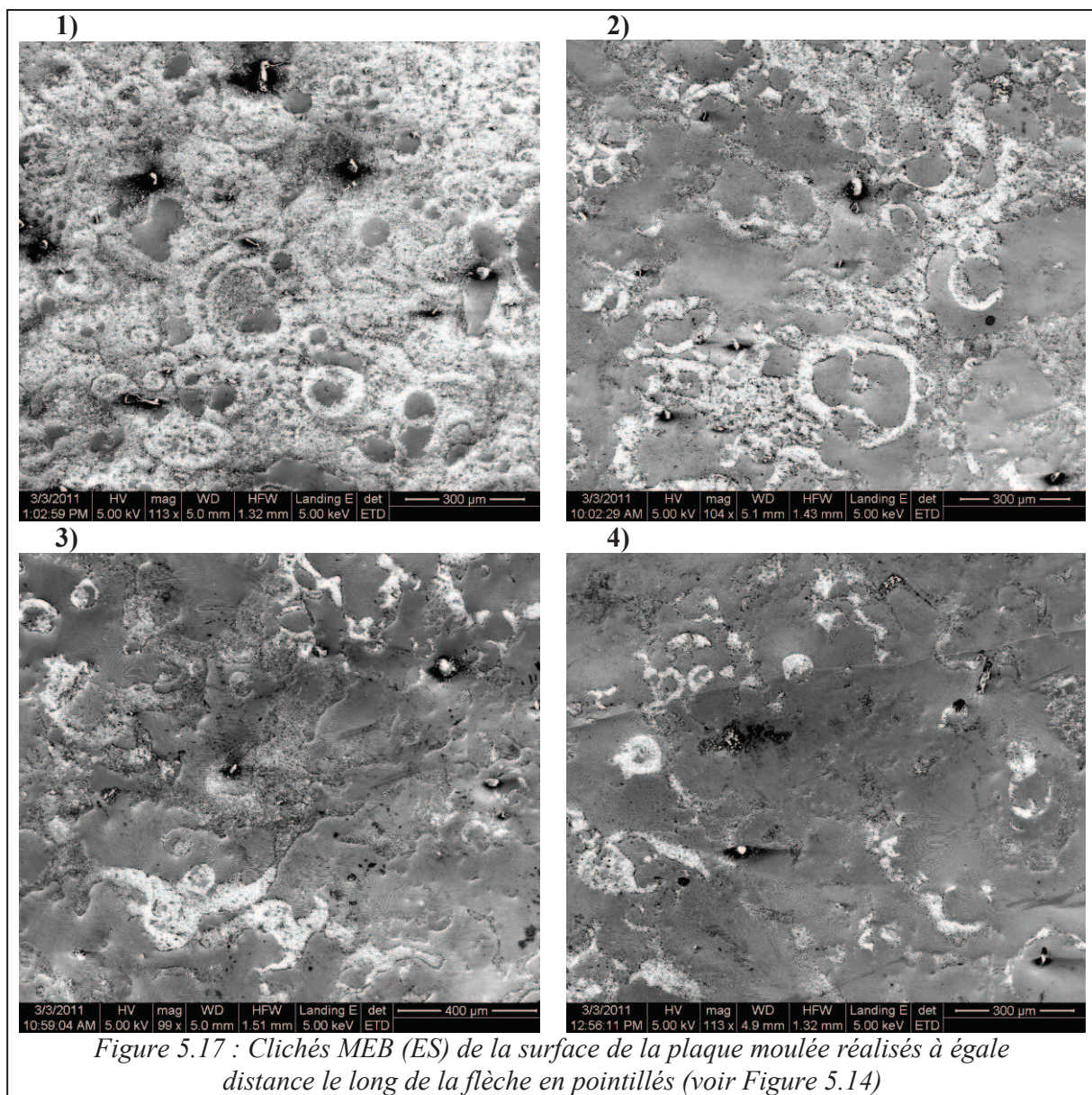
Au cours d'une expérience similaire, l'utilisation d'un poids en graphite (1,6 kg) de diamètre supérieur à la plus grande dimension du moule a permis de répartir la pression sur toute la surface du silicium et de venir en appui sur les parties dures des moules (entretoise). De plus l'utilisation de graphite a amélioré la thermique du « côté chaud » en évitant la création de point chaud. Une plaque, fissurée pour les mêmes raisons que celle évoquées plus haut, mais d'épaisseur constante a été formée lors de cette expérience.

On peut conclure sur l'importance de l'utilisation d'un poids suffisant pour l'écrasement du silicium dans l'espace interne du moule, ainsi que sur l'importance de l'usinage des éléments de moule : les tolérances d'usinage pour la silice sont trop larges. En effet, on a vu que les jeux entre l'entretoise et le couvercle (respectivement le socle) du moule sont trop importants car ils laissent le silicium liquide s'échapper de l'espace interne du moule. Ceci peut occasionner un collage du silicium sur les zones non revêtues, et va entraîner un blocage du silicium en traction quelle que soit la configuration, et de ce fait,

la fissuration catastrophique de la plaque de silicium lors du refroidissement. Une meilleure maîtrise des dimensions et des tolérances d'usinage devrait être obtenue avec l'utilisation de moules en graphite.

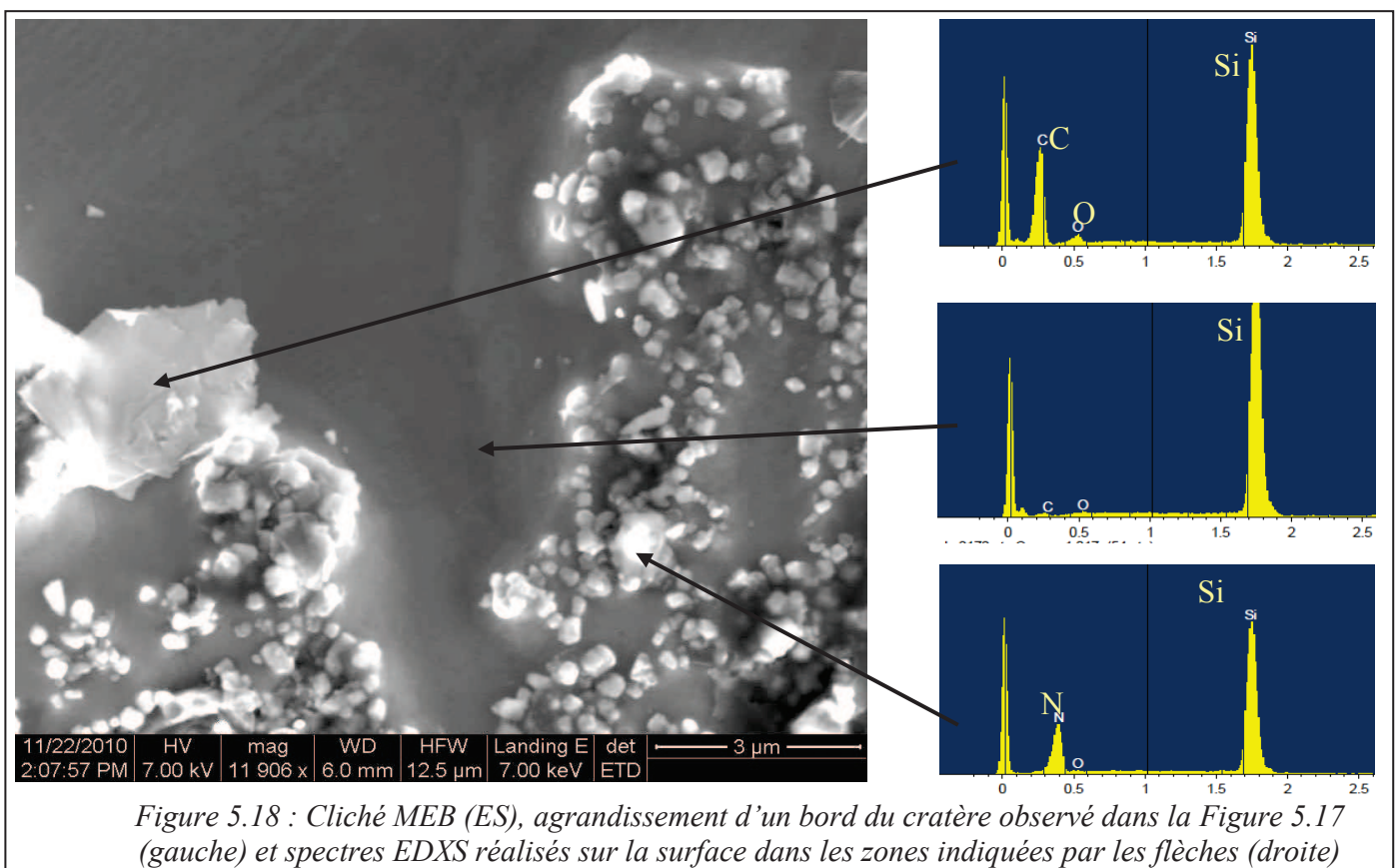
b) Analyse de la pollution de surface et des précipités

On peut observer que la surface du silicium est fortement texturée (voir par exemple Figure 5.16). Afin d'analyser l'état de surface ces plaques de silicium, des observations MEB en électrons secondaires (ES) et en électrons rétrodiffusés (BSE) ont été réalisées en vue de dessus et en tranche. Sur la Figure 5.14 on a dessiné une flèche qui part du coin supérieur gauche et qui se dirige vers le centre de la plaque. Les clichés MEB réalisés sur la Figure 5.17 ont été pris à intervalle à peu près régulier dans la direction de la flèche (n°1 correspondant au coin et n°4 au centre).



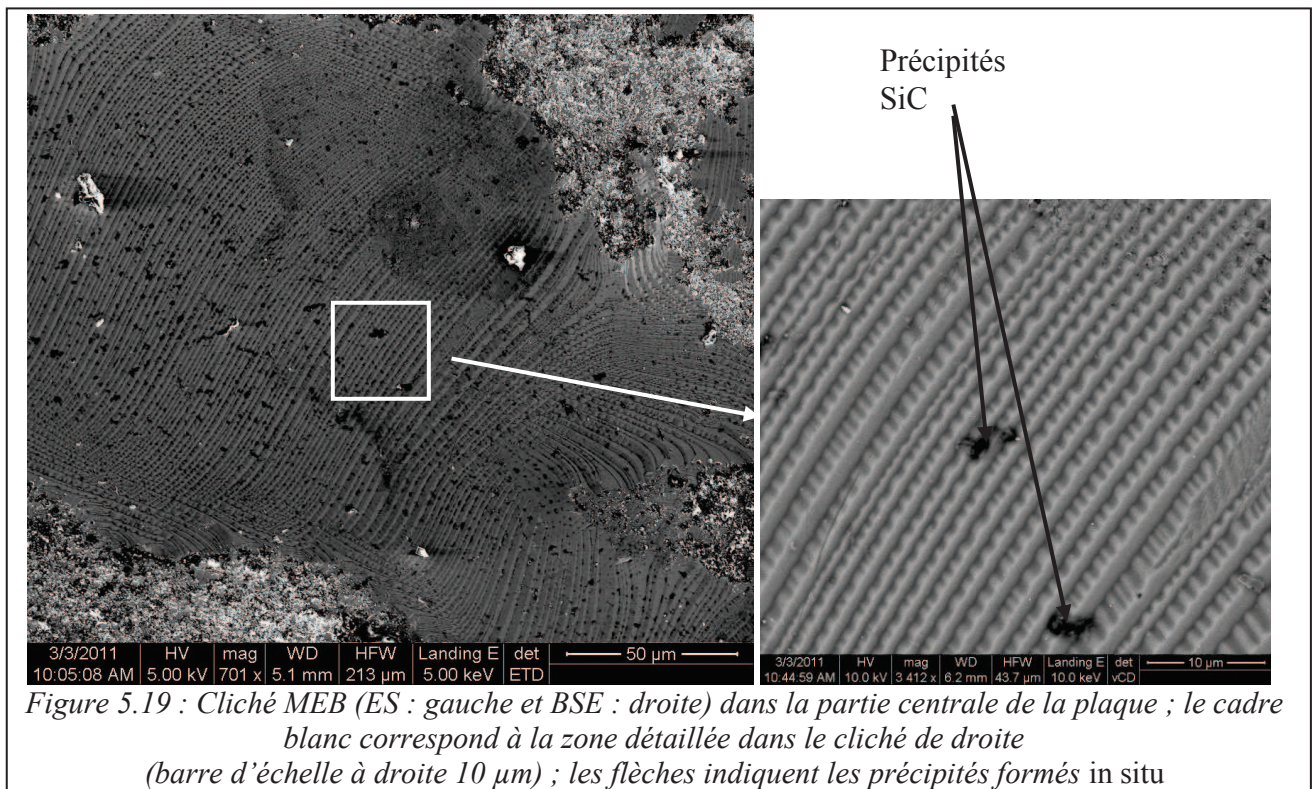
On voit très nettement que sur le cliché n°1, correspondant à la surface d'étalement du silicium pendant l'expérience, la zone la plus périphérique de l'échantillon est couverte d'une couche non continue blanche présentant notamment quelques cratères ronds. Le cliché n°4 montre une surface qui semble beaucoup moins encombrée, au niveau de l'empreinte du morceau initial de Si. On peut constater une diminution sensible de cette couche blanche inhomogène de l'extérieur vers le centre de la plaque (de 1 vers 4).

La Figure 5.18 montre un agrandissement d'un des cratères observés dans le cliché n°1 de la Figure 5.17. On remarque que la surface du silicium non recouverte (centre du cratère) est complètement lisse, et que les spectres EDXS associés n'identifient pas de pics autres que celui de Si. Les zones blanches observées ci-dessus sont constituées majoritairement de N, C et O, et on reconnaît d'ailleurs la forme des grains de Si_3N_4 constituant la poudre oxydée utilisée comme revêtement anti-adhérent. Ces grains semblent collés à la surface du silicium.



Nous expliquons ce collage des grains par une désoxydation de Si_3N_4 résultant des interactions avec le silicium liquide (voir Chapitre II). Le silicium se serait chargé en O jusqu'à saturation au contact des grains en les désoxydant. Ce phénomène est intimement lié au régime transitoire de saturation du silicium liquide développé dans le Chapitre II (équation (2.22) en particulier). Nous rappelons que la couche de SiO_2 présente à la surface des grains de Si_3N_4 est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres (voir Chapitre II, et Annexe A3). L'étalement du silicium dans l'espace interne du moule semble donc être à l'origine d'une pollution de la surface de Si liée au collage de ces grains de Si_3N_4 . Les surfaces les plus chargées étant les zones périphériques d'étalement du Si, il semble que le volume de Si n'ait pas le temps de se saturer complètement au moment de la fusion / écrasement et que les surfaces fraîchement créées lors de l'étalement (provenant du volume interne de la plaque) subissent le même régime de saturation, de manière plus marquée encore que l'interface initiale (empreinte du morceau initial) qui a pu s'oxyder pendant la montée en température.

La Figure 5.18 nous montre aussi la présence de C dans le revêtement : il semble que malgré l'utilisation de moules en silice, il soit difficile d'éviter une certaine contamination en carbone transformé en SiC. Sur la Figure 5.19, l'observation conjointe en électrons secondaires et rétrodiffusés permet de distinguer les pollutions surfaciques liées à la manipulation des plaques après l'expérience (mauvais séchage après nettoyage, *etc.*) et des précipités formés *in situ* à la surface du silicium. La Figure 5.20 permet, par une observation au MEB avec une analyse en cartographie par EDXS, de voir en détail un de ces précipités que l'on a identifié comme étant du SiC. Sur cette figure, la surface de la plaque se trouve sur la gauche de l'image, la partie très riche en carbone correspondant à la résine d'enrobage.



Il faut noter que les précipités de SiC observés dans ces expériences sont isolés et en faible nombre. On n'en observe pas dans le volume, et ils sont répartis aléatoirement sur la surface de la plaque. Les particules observées ici (quelques dizaines de microns) ne se sont pas formées au cours du refroidissement puisque celui-ci conduit généralement à la formation d'un eutectique à la structure beaucoup plus fine. Elles ont donc été formées pendant la fusion du silicium à partir du carbone diffusant dans Si, son origine étant soit le graphite des éléments du four *via* la phase gazeuse CO (dont la teneur, est pour l'installation utilisée, d'environ 400 ppm, valeur proche de la pression d'équilibre en CO pour la saturation du Si en C, voir Chapitre III, Figures 3.19), soit le carbone contenu dans la poudre de revêtement, comme le confirme le Tableau 5.1. Cette proportion de C dans le revêtement vient de l'utilisation dans notre protocole de dépôt d'un liant organique (PVA) qui malgré les traitements à haute température sous air peut induire une pollution en C par formation de micro-domaines graphitiques lors de l'évacuation incomplète des groupements organiques carbonés du PVA. L'augmentation de la température ($T > 900^\circ\text{C}$) favorise l'oxydation complète des domaines graphitiques.

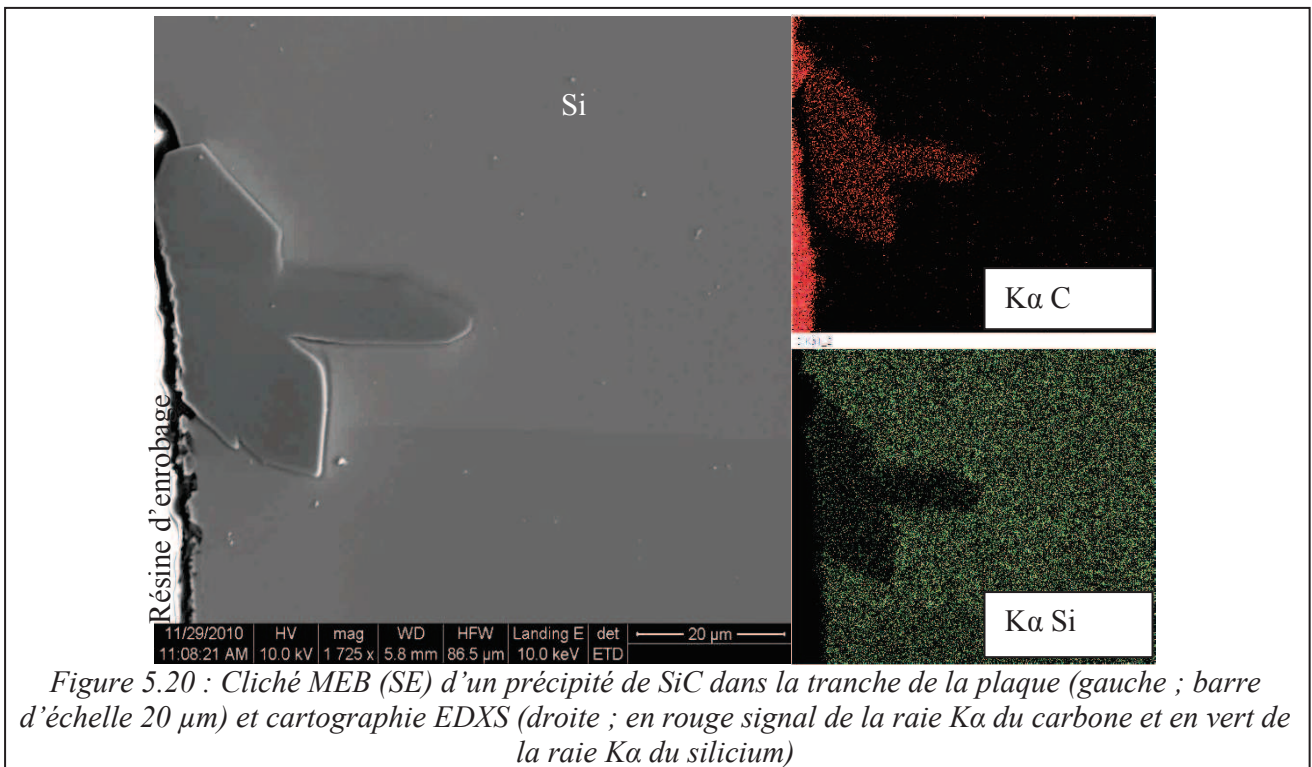


Figure 5.20 : Cliché MEB (SE) d'un précipité de SiC dans la tranche de la plaque (gauche ; barre d'échelle 20 μm) et cartographie EDXS (droite ; en rouge signal de la raie Kα du carbone et en vert de la raie Kα du silicium)

	Si ₃ N ₄ oxydé à 900°C	Si ₃ N ₄ oxydé à 1100°C
C [% poids]	0,052	0,027

Tableau 5.1 : Analyses en IGA¹ de la quantité de carbone présente dans le revêtement en Si₃N₄ en fonction de la température d'oxydation

Si la présence de précipités de SiC peut s'expliquer, il peut par contre paraître surprenant de ne pas avoir observé de précipités de Si₃N₄ compte tenu du contact intime établi entre le silicium et les grains de Si₃N₄ du revêtement (voir Chapitre II, Figure 2.24) et du temps de contact prolongé : $t > 1$ h. Nous reviendrons sur ce point par comparaison avec les expériences faites sur graphite.

c) Contamination du silicium à cœur par les matériaux de moule et de revêtement

Parallèlement, des analyses en ICP-MS² (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) ont été réalisées sur des morceaux prélevés dans la plaque moulée, voir le Tableau 5.2. L'ICP-MS est une technique permettant de détecter les impuretés métalliques ou dopantes dans le silicium (ou autres) dans des proportions très faibles, proches du ppb (partie par billion) voire même du ppt (partie par trillion) en fonction de la propreté de la procédure et de la qualité de l'échantillon. En fonction de la qualité de l'analyse, une différence d'un facteur 2 peut être représentative, une différence d'un ordre de grandeur est caractéristique. Dans le Tableau 5.2, on peut constater une pollution très marquée en dopants (B et P) ainsi qu'en métaux de transition, et en particulier Ti, Fe, Cu et Ni, et dans une moindre mesure en Mg, Cr, In et Mo.

¹ IGA = Analyse des gaz interstitiels, le principe de l'analyse est donné dans le Chapitre II (page 10)

² Dans la procédure d'analyse en ICP-MS, les échantillons sont dissous dans un mélange H₂SO₄:HF:HNO₃ à 0,1:1:1 chauffé à 200°C, puis mis en solution dans une solution aqueuse de HNO₃ à 0,5 %. Un flux d'argon converti le mélange en un aérosol qui est alors excité thermiquement par un plasma, et les éléments sont analysés par un spectromètre de masse à leur retour dans leur état fondamental par désexcitation radiative [BT EAG].

Tous ces éléments sont déjà présents dans des concentrations importantes (de l'ordre de plusieurs ppm poids) dans les revêtements anti-adhérents élaborés à partir de la poudre de Si_3N_4 , voir Tableau A2.4 de l'Annexe A2. Notons que dans ce cas précis, on ne peut pas conclure sur la pollution en Al car une quantité importante est présente initialement dans le morceau de silicium employé pour cette expérience. On peut préciser que ce morceau de silicium initial n'était pas du silicium de qualité électronique, mais provenait d'une chute de lingot (qualité métallurgique). Néanmoins, nous avons constaté qu'en général une pollution significative en Al est détectée dans les échantillons moulés au contact du revêtement « standard ». De plus, le procédé induit une très forte pollution en éléments dits « traces organiques » comme Ca, Cl ou K, en général liés à une manipulation peu soignée de l'échantillon par l'opérateur, mais l'influence réelle de ces éléments sur les propriétés photovoltaïques est assez peu connue.

D'autre part, une analyse spécifique comparant les concentrations en impuretés métalliques et dopantes à la surface de la plaque et en son cœur, non représentée ici montre que les concentrations ne sont pas significativement différentes en ce qui concerne toutes les impuretés métalliques analysées. En revanche, on a constaté une grande différence sur les concentrations en dopants (particulièrement en phosphore) quand on analyse un échantillon « brut de moulage » (très contaminé) ou un échantillon ayant subi un traitement d'abrasion mécanique de sa surface (peu contaminé).

Elément [ppb poids]	Morceau de Si de référence	Morceau de plaque moulée (moyenne)
B	37,8	323
P	86,7	230
Mg	0,38	24,8
Al	218	374
Ti	25,9	234
Cr	1,08	26,3
Fe	12,5	797
Co	0,02	1,35
Ni	0,41	64,8
Cu	13,7	116
Zn	<0,24	<0,23
Mo	0,33	6,72
In	0,83	8,67
W	<0,1	2,57

Tableau 5.2 : Concentration en impuretés métalliques et dopantes dans des morceaux de la plaque moulée dans l'expérience de moulage horizontal en moule silice ; la pollution en Al, due à la charge initiale n'est pas représentative

De la même manière, et conformément à nos analyses précédentes, dans le Tableau 5.3 on constate une grande différence entre la surface et le volume de la plaque en ce qui concerne la teneur en azote. Cependant, en comparant avec les valeurs de solubilité dans le silicium à l'état solide, on peut aussi constater qu'à cœur le silicium est saturé en carbone et que la concentration en oxygène est proche de la saturation mais légèrement inférieure, ce qui reste tout de même bien supérieur à la limite empiriquement admise pour assurer un bon comportement électrique du matériau. Notons que ces

analyses ont été réalisées à froid et que les valeurs des limites de solubilité généralement admises sont prises pour T proche de T_{Si}^f .

Eléments [ppm. poids]	surface	volume
C	nm	24
N	14	<1
O	12	16

Tableau 5.3 : Concentration en éléments légers (ppm poids à la surface et à cœur de la plaque moulée horizontalement en moule silice)

Remarque : d'autres techniques de caractérisation de l'oxygène et de la forme sous laquelle il se trouve dans le silicium ont été explorées, en particulier la mesure de résistivité par effet Hall décrite en Annexe A6.

On conclut ici que l'utilisation du revêtement en poudre de Si_3N_4 « standard » induit une pollution non acceptable en éléments métalliques très défavorable pour les applications PV dans les plaques minces, ainsi qu'une saturation à cœur en C et en O, qui peut aussi être très problématique et qui risque de toute façon de ne pas pouvoir être évitée.

d) Dopage et durée de vie

On a mesuré le type de dopage avant et après les expériences de moulage. On observe une constante dans toutes nos expériences : quel que soit le silicium utilisé (intrinsèque ou même légèrement dopé n), nous obtenons toujours des plaques de silicium dopées p. Ceci est dû à la contamination en impuretés dopantes provenant du revêtement anti-adhérent, essentiellement du bore et de l'aluminium, voire de l'indium.

Une mesure de durée de vie des porteurs de charge minoritaires réalisée par la méthode de décroissance de photoconductivité induite par microondes (μW -PCD) sur nos plaques moulées directement à la sortie du moule, donne une valeur comprise entre 0,05 et 0,08 μs , c'est-à-dire très inférieures aux valeurs de 1 à 3 μs obtenues sur des plaques épaisses (autour du millimètre après découpe) de Si multi-cristallin de qualité solaire. En l'état, le procédé de moulage utilisant un revêtement « standard » à base de poudre de Si_3N_4 n'est donc pas adapté.

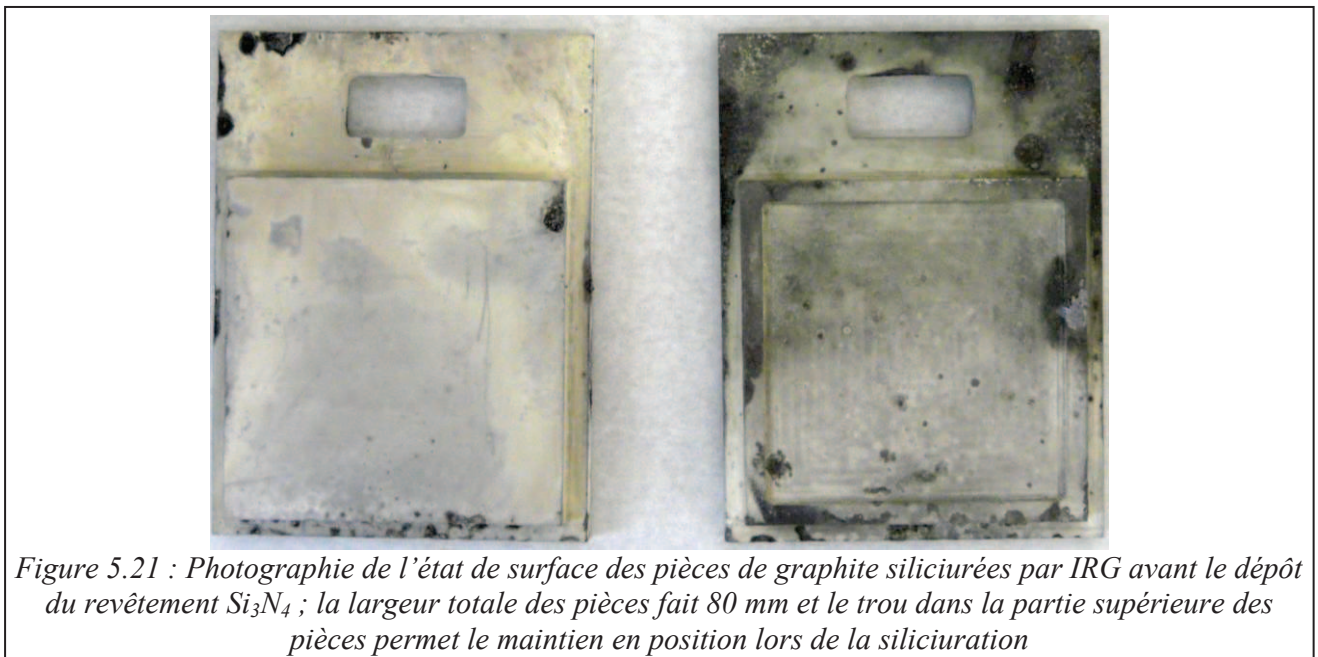
IV.III.2) Utilisation de moules en graphite - infiltration réactive gazeuse

Pour nos premiers essais en moule graphite, nous avons utilisé des moules en graphite 2020PT (Mersen) siliciurés par infiltration réactive gazeuse (IRG). Pour rappel, la siliciuration est une technique d'imperméabilisation du substrat graphite poreux où la présence d'une couche de SiC d'une quinzaine de micromètres d'épaisseur en surface du substrat permet de boucher les pores, de diminuer la réactivité du graphite avec les matériaux environnants et d'éviter son oxydation catastrophique lors des recuits d'oxydation sous air du substrat revêtu (voir Annexe 4 pour une description plus complète).

L'état de surface final des pièces ainsi traitées peut être observé sur la Figure 5.21. Sur cette figure, on peut remarquer une forte inhomogénéité de l'état de surface des pièces. Une analyse détaillée

du procédé de siliciuration par IRG, incluant des micrographies en surface et en coupe transversale et des mesures de perte de masse sous air, est donnée dans l'Annexe A4. On constate que comme le laisse entendre la conclusion de cette partie de l'étude, ce procédé d'imperméabilisation n'est pas optimisé pour les grandes dimensions.

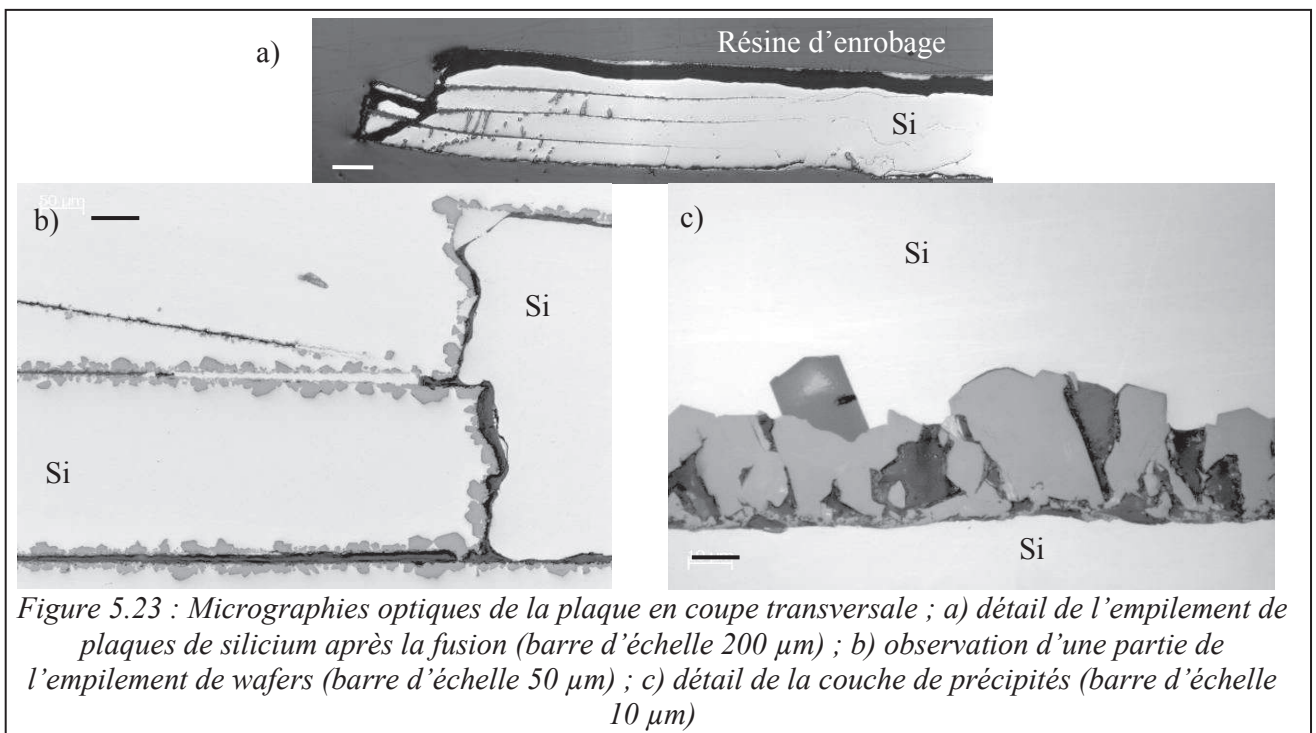
Pour cette expérience, la charge de silicium était constituée de 5 wafers de Si multi-cristallin de qualité électronique de 200 μm découpés en carrés de 64 \times 64 mm². Le protocole de revêtement était le même que précédemment, à la différence qu'ici le recuit d'oxydation a été limité à 600°C (au lieu de 900°C) afin d'éliminer le liant organique contenu dans le revêtement anti-adhérent sans dégrader le graphite de façon irrémédiable.



a) Analyse de la pollution de surface et des précipités

Sur la Figure 5.22, on voit l'état de surface de la plaque de Si solidifiée et on observe sa couleur verdâtre, ainsi qu'une coulée brillante le long de l'empilement de wafers, qui a conservé sa forme initiale. On peut aussi remarquer quelques imperfections dans le revêtement dues à une désoxydation locale (ronds rouges) à cause de l'état de surface médiocre des parties de graphite siliciuré.

Dans cette expérience, la surface des échantillons est très polluée. Les micrographies réalisées sur la tranche de l'échantillon montrent que les wafers ont bien fusionné dans la partie centrale, mais sont restés séparés sur les bords (Figure 5.23 a). Une observation à plus fort grossissement met en évidence la formation de précipités sur la surface des wafers ce qui a empêché leur déformation et leur soudure lors de la fusion, Figure 5.23 (b). Ceci tend à prouver que la pollution observée apparaît dès l'étape de montée en température. Les Figures 5.23 c et 5.24 montrent, par une différence de contraste, que cette couche est constituée d'au moins deux types de cristallites.



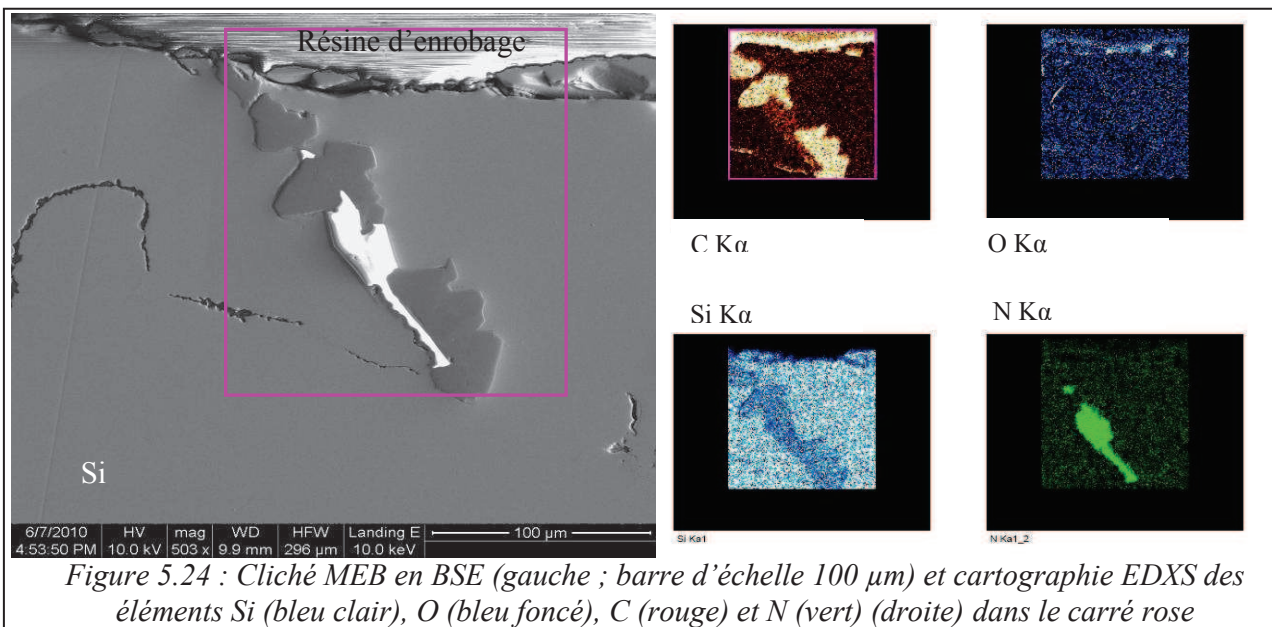
Une analyse EDXS confirme qu'il s'agit de particules de plusieurs micromètres, voire plusieurs dizaines de micromètres, de carbure de silicium, SiC, et de nitrure de silicium, Si₃N₄, Figure 5.24. La pollution en carbone peut venir soit des éléments en graphite du four (voir Figure 5.1), soit des éléments constituant les différentes parties du moule en graphite siliciuré. La réaction entre le carbone et l'oxygène présent dans le système conduit à la formation de CO gazeux qui à son tour peut réagir avec le silicium solide ou liquide en formant du carbure de silicium, selon la réaction {5.1} :



Deux sources possibles d'oxygène ont été identifiées : l'argon utilisé contient une certaine quantité d'impuretés dont de l'oxygène, de l'eau et du CO₂, entre autres, qu'on a estimé à environ 5 ppm poids au total. De plus, le revêtement anti-adhérent contient lui aussi de l'oxygène, à une teneur n'excédant certes pas 1% poids compte tenu de la faible température d'oxydation utilisée.

La comparaison avec l'expérience précédente en moules de silice nous permet de conclure que la principale source de la pollution en carbone est le matériau de moule en graphite siliciuré. Il faudra donc porter une attention particulière à l'influence de la présence de matériaux carbonés (C ou SiC) à proximité du revêtement et du silicium liquide, et de la qualité de l'imperméabilisation. De plus, comme on l'a vu plus haut (Figures 5.18 et 5.20), il faudra toujours prendre en compte la possibilité d'une pollution résiduelle venant des éléments en graphite du four, et surtout du carbone présent dans le revêtement (Tableau 5.1).

L'autre élément de pollution identifié ici est l'azote. Nous avons déjà vu que la désoxydation des grains de Si_3N_4 peut avoir lieu par endroits, et qu'elle est accentuée par la présence de graphite dans l'enceinte (réduction de SiO_2 par C) [Drevet 10]. Un contact intime peut alors être réalisé entre les grains de Si_3N_4 désoxydés et le silicium liquide, et on pourrait observer un processus de dissolution de ces grains submicroniques et de reprécipitation sous forme de cristaux qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de microns, comme nous l'avons déjà évoqué dans le Chapitre II.

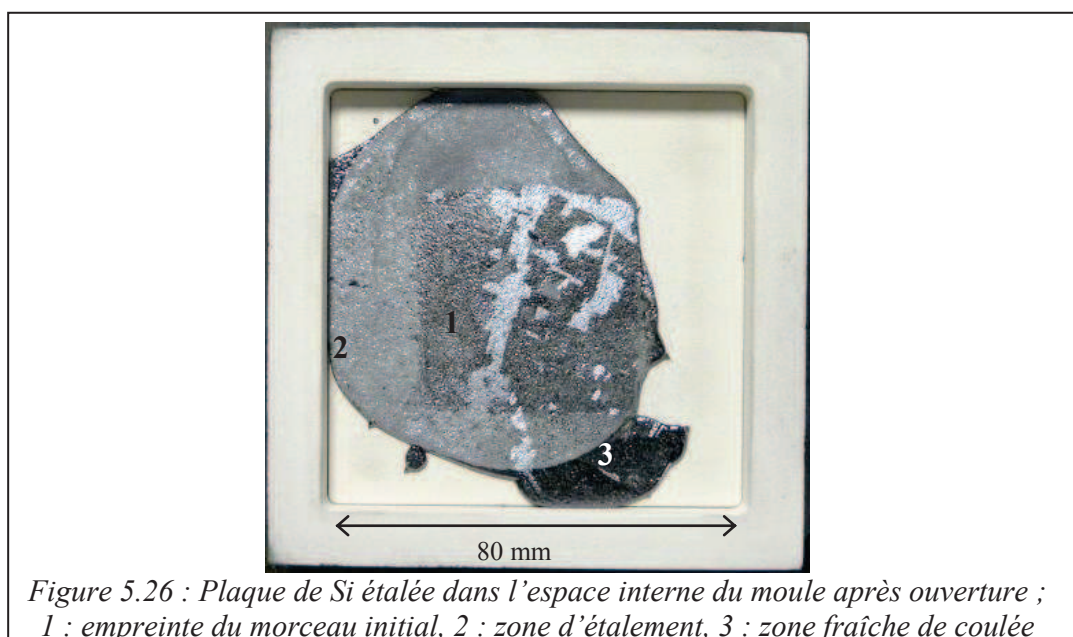
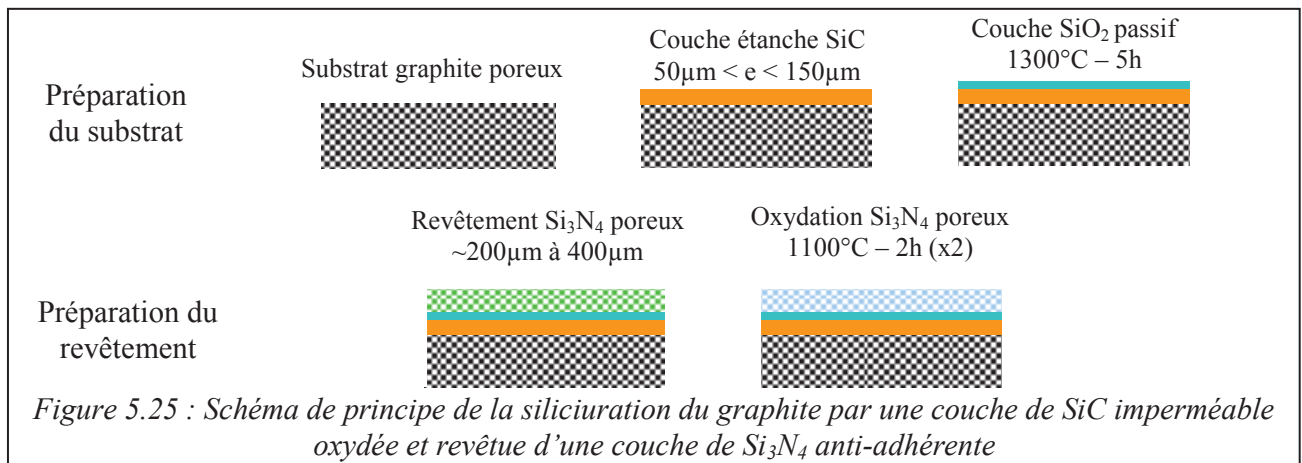


Par comparaison avec l'absence notable de pollution en Si_3N_4 observée dans les expériences précédentes en moule silice, il semble que le graphite du matériau de moule soit ici la principale cause de réduction de la silice en surface du revêtement. Ce phénomène de déstabilisation de la silice favoriserait d'ailleurs le transport de l'azote en phase gazeuse. Cette hypothèse de transport en phase gazeuse est d'autant plus vraisemblable que le phénomène de précipitation observé (voir Figure 5.23 (c) par exemple) semble être initié pendant la montée en température.

IV.III.3) Utilisation de moules en graphite - dépôt CVD

Pour cette partie de l'étude, l'utilisation de moules en graphite revêtu SiC par dépôt CVD permet de se placer dans des conditions nettement plus favorables vis-à-vis de l'imperméabilisation du graphite. Préalablement aux expériences, les moules en graphite revêtus de SiC sont préoxydés à 1300°C pendant 5 h. L'objectif de ce recuit est d'oxyder la couche de SiC pour limiter au maximum la réduction de la phase oxydée du revêtement par le SiC et le contact éventuel entre SiC et Si (Chapitre III). De plus, ce cycle de préoxydation permet de valider la bonne tenue des pièces de moule, toute perte de masse au cours de ce test étant révélatrice d'un défaut d'étanchéité de la couche SiC.

Pour cette expérience, la température de recuit du revêtement a été fixée à 1100°C. On peut schématiser les différentes étapes de préparation des moules utilisés lors de ces expériences comme dans la Figure 5.25. On précise que pour cette expérience la quantité initiale de silicium a été choisie pour que le Si ne remplisse pas complètement l'espace du moule. On remarque alors trois zones d'étalement sur la plaque de Si : l'empreinte du morceau initial (carré central), la zone d'étalement (mate et blanchâtre) et une zone brillante que nous avons attribué à l'expulsion du volume d'excès du silicium lors de la solidification, voir respectivement les zones 1, 2 et 3 sur la Figure 5.26.

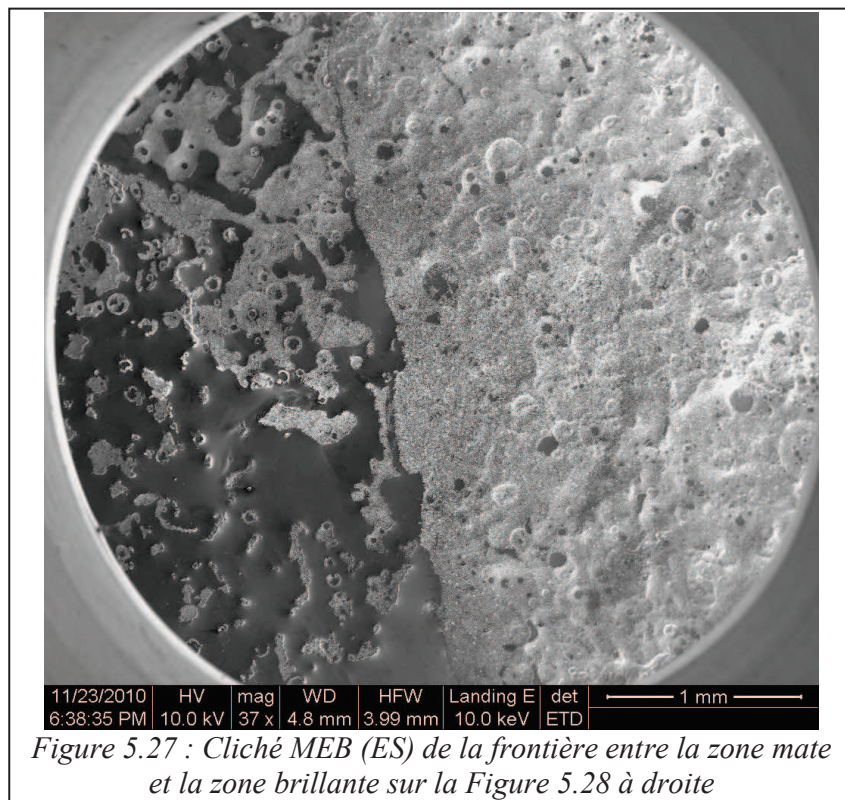


Par ailleurs, on peut observer sur la Figure 5.26, la taille importante des grains, ce qui confirme les bons résultats déjà obtenus à ce sujet dans la section précédente.

a) Analyse de la pollution de surface et des précipités

Comme cela avait été observé en moule silice, on constate que la zone 1 où le silicium solide était initialement en contact avec le moule est relativement brillante comparativement à la zone 2 où le silicium liquide s'est étalé. Une observation au MEB en électrons secondaires de la frontière entre la zone 2 et la zone 3 (Figure 5.26) sur le silicium, donnée dans la Figure 5.27, permet d'observer d'un côté (à droite) une pellicule de grains de Si_3N_4 collée à la surface du Si, correspondant à la zone mate (zone 2), et de l'autre côté (à gauche) une surface avec des îlots de grains de Si_3N_4 séparés par des étendues de Si propre, correspondant à la zone brillante (zone 3).

On peut en outre remarquer (flèche sur la Figure 5.28) une ligne où le revêtement a été presque complètement infiltré et s'est décroché. Cette ligne correspond à la position de la ligne triple après l'étape d'étalement du Si (avant solidification). On sait (Chapitres I et II) qu'à la ligne triple le revêtement est particulièrement enclin à se désoxyder et donc le silicium liquide à s'infiltrer, et ce phénomène est dû à des chemins d'évacuation des produits gazeux (SiO) raccourcis.



Ces observations nous permettent de conclure concernant la position de la ligne triple après l'étalement du Si liquide et la nature de la zone brillante : si la coulée brillante, visible sur la Figure 5.28 (à droite), se trouve à l'extérieur de la ligne triple par rapport à la flaque de silicium liquide, c'est que celle-ci s'est formée au moment de la solidification par expulsion du volume d'excès de silicium. En effet, la densité du Si solide étant 10 % moins importante que celle du Si liquide, une expansion volumique aura lieu pendant la solidification. Le silicium du dernier liquide expulsé est alors solidifié en un temps très court en comparaison du temps passé à l'état liquide du reste de la plaque. Ce temps est inférieur au temps caractéristique de désoxydation des grains superficiels de Si_3N_4 , d'autant plus que le liquide qui s'écoule est déjà pré-saturé en oxygène.

Toujours en ce qui concerne la pollution de surface du silicium, on constate sur la Figure 5.29 la présence d'aiguilles de plusieurs centaines de microns dans la zone centrale de la plaque. Ces aiguilles sont identifiées par une cartographie en EDXS comme étant constituées de Si_3N_4 . La structure de ces précipités et leur mode de nucléation et de croissance ont déjà été commentés dans la littérature dans [Trempa 10] ou [Søiland 04] (pages 122 à 134), par exemple. L'expérience ayant duré plus longtemps que précédemment ($t \approx 3$ h), il semble que les temps de contacts prolongés autorisent la formation de gros précipités de Si_3N_4 de phase β .



Figure 5.28 : Etat de la plaque après démoulage ; à gauche : zone de collage sur le socle (flèche = ligne triple de la coulée du Si) ; à droite : fracture de la plaque après l'avoir désencastrée de l'entretoise

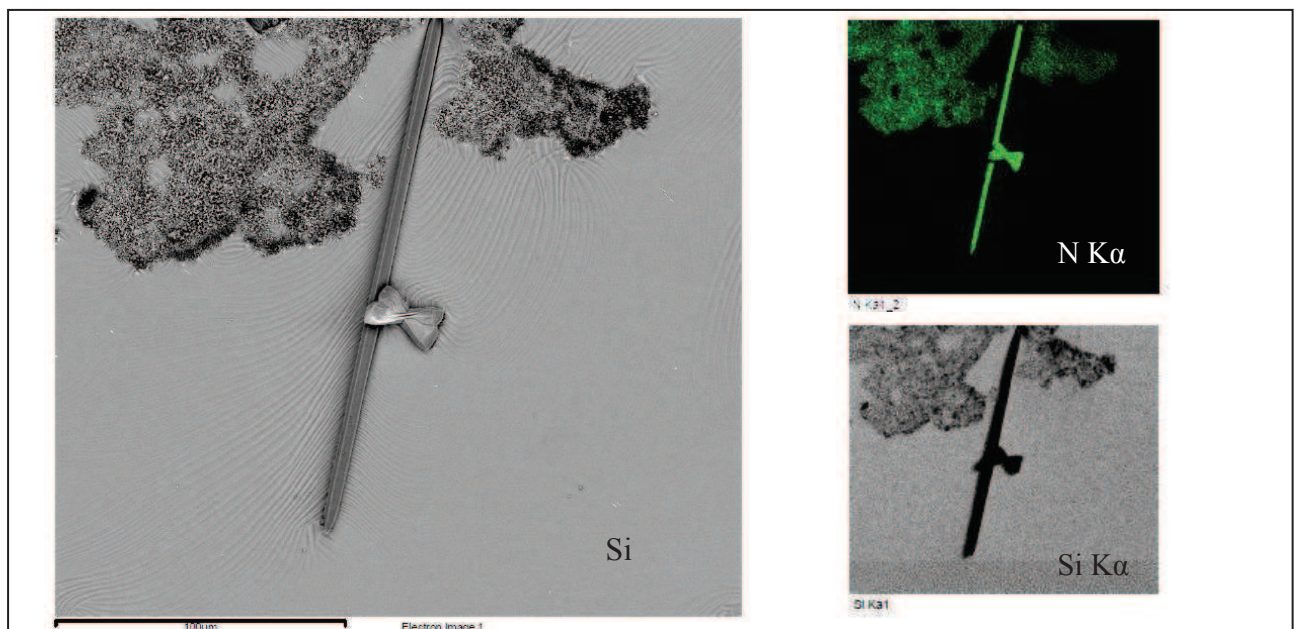


Figure 5.29 : Observation MEB en BSE et identification de phase en EDXS Si (gris) et N (vert) des aiguilles de précipités Si_3N_4 présentes à la surface de la plaque de silicium (barre d'échelle 100 μm)

En se basant sur le même type de raisonnement que précédemment, il semble évident ici, que malgré les efforts fournis pour imperméabiliser le graphite du moule, il n'est pas possible d'éviter une contamination importante en carbone et en azote. Les sources de pollution identifiées précédemment, à

savoir le matériau de moule, et les impuretés du revêtement, sont confirmées bien qu'il ne soit toujours pas possible d'exclure un effet des éléments du four.

Ceci nous permet de conclure encore une fois favorablement sur le procédé de moulage par injection, où un contrôle précis de la thermique et un temps de contact réduit de Si à l'état liquide avec le revêtement devrait permettre de limiter la formation de ces gros précipités en surface ou en sub-surface de la plaque.

b) Analyse des points de collage localisés

Sur la Figure 5.28, on voit qu'une partie du silicium est collée sur le socle, au niveau de l'empreinte du morceau initial (au centre de la plaque). La plaque fragilisée par le collage se fissure. L'observation en coupe (Figure 5.30) de l'interface entre le socle et le morceau de Si collé en son centre (Figure 5.28, à gauche) révèle la présence d'une zone d'infiltration du silicium, et nous permet de déterminer l'origine de ce type d'accident critique pour le procédé.

Sur la Figure 5.30, on constate que le défaut principal du point de collage est un canal de communication direct de quelques dizaines de microns de large entre le silicium volumique et SiC, dans le cadre rouge en pointillés numéro 1 et détaillé sur la Figure 5.32. Ce contact direct entre Si et SiC est au centre d'une zone relativement étendue où le revêtement est complètement infiltré (jusqu'à la percolation), visible dans le cadre 2 et détaillé sur la Figure 5.31 à droite. En s'éloignant de ce canal d'infiltration macroscopique, on peut observer des zones où le silicium s'est infiltré dans le revêtement de manière privilégiée « en bas » du revêtement à proximité de l'interface avec SiC (cadre 3 par exemple, et détail Figure 5.33), puis des zones de revêtement non infiltrées (cadre 4 et détail Figure 5.31).

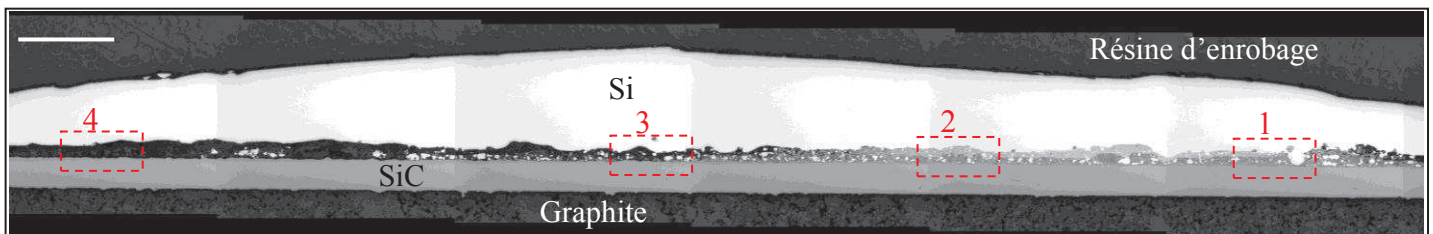
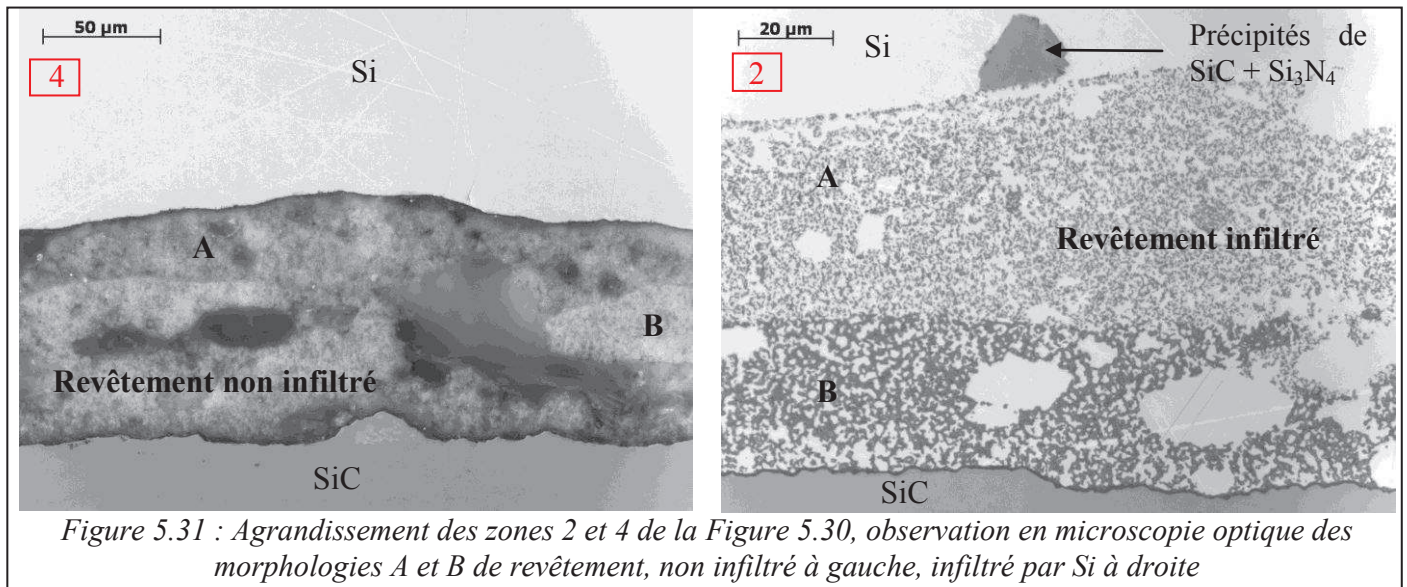


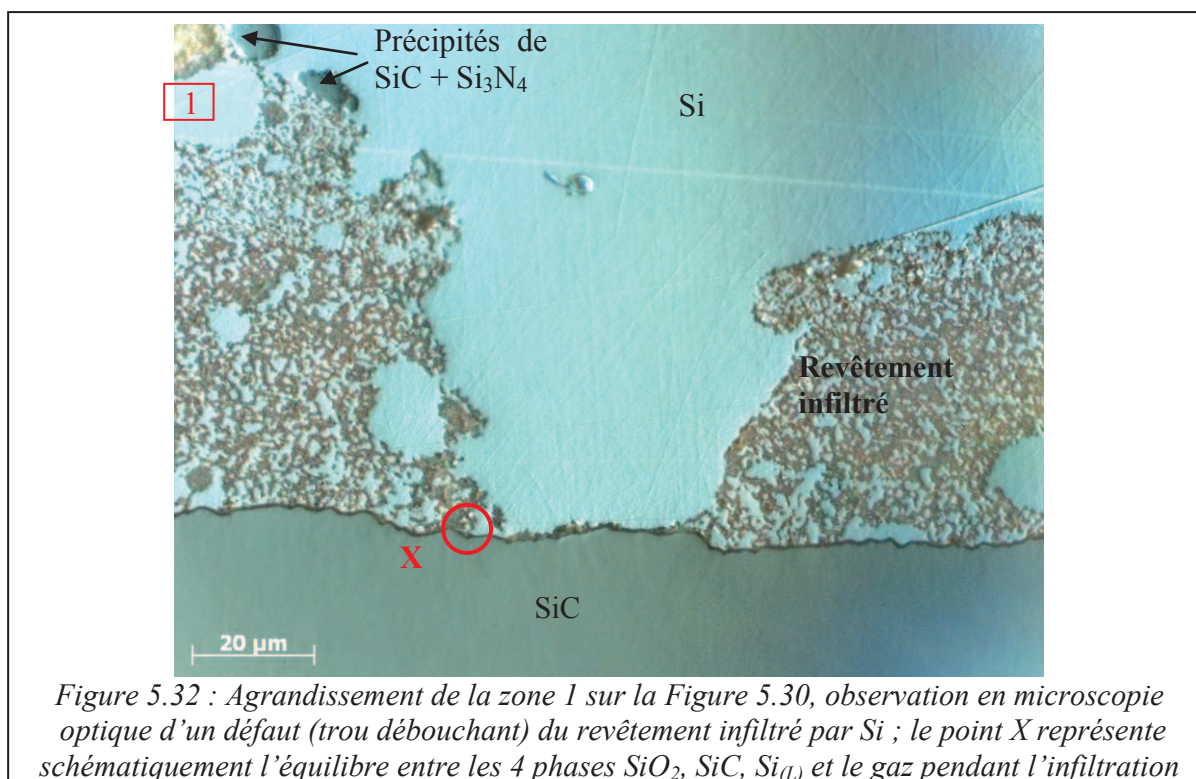
Figure 5.30 : Observation en coupe transversale de l'infiltration du silicium dans le revêtement au niveau d'un point de collage (microscopie optique ; barre d'échelle 500 μm)
 zone 1 = défaut macroscopique du revêtement infiltré, zone 2 = revêtement non infiltré,
 zone 3 = revêtement complètement infiltré, zone 4 = revêtement partiellement infiltré

On peut tout d'abord faire une remarque sur la morphologie du revêtement. En effet, sur la Figure 5.31 on peut observer des morphologies de revêtement différentes en fonction de l'épaisseur, que celui-ci soit infiltré ou non. Sur l'image de droite, par exemple, on peut observer cette différence entre la partie supérieure du revêtement infiltré (A) qui est plus claire et la partie inférieure du revêtement infiltré (B), plus foncée. Il semble que les grains de Si_3N_4 aient coalescé de manière plus marquée dans la zone B. Cette différence de morphologie peut venir du mode de fabrication du revêtement Si_3N_4 nécessitant le dépôt de deux couches successives entrecoupées d'une étape d'oxydation (ici à $T^{\text{ox}} = 1100^\circ\text{C}$). La couche inférieure aura donc vu deux cycles d'oxydation, ce qui pourrait expliquer une épaisseur d'oxyde autour des grains de Si_3N_4 plus importante et donc une cohésion renforcée.

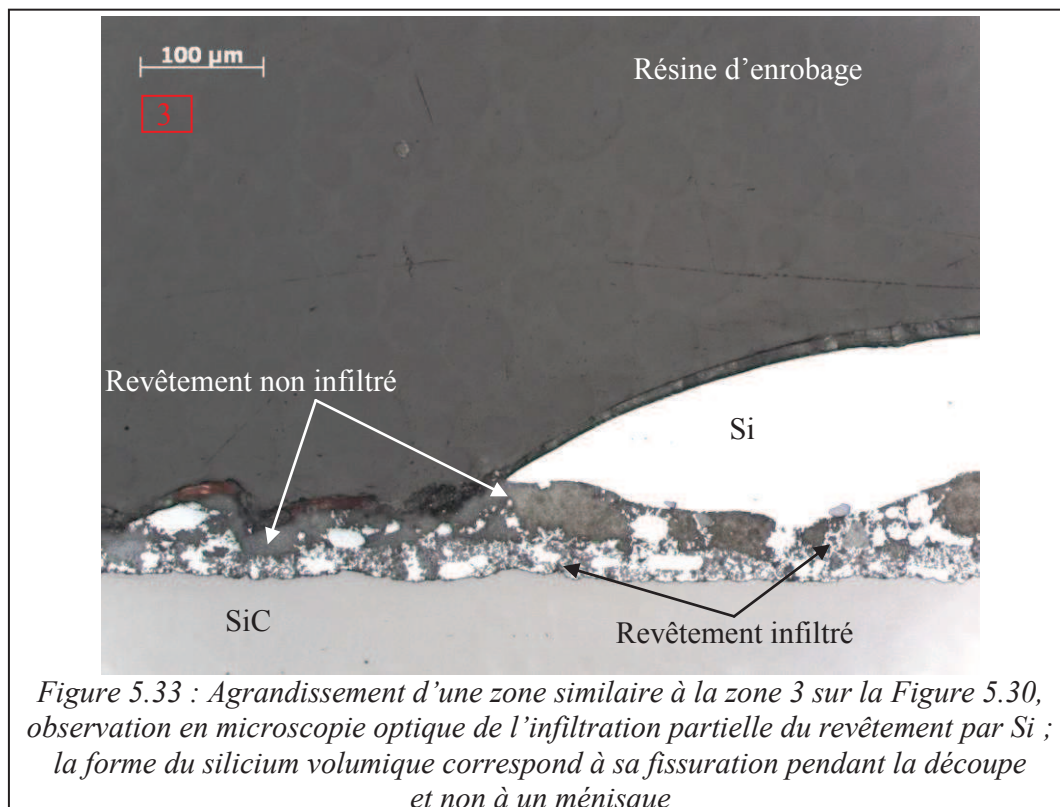
Attachons nous maintenant à commenter les points critiques d'infiltration à l'origine du collage. On voit sur la Figure 5.32 un des défauts de plusieurs dizaines de microns de large infiltré par Si et débouchant sur le SiC. Ce type de défaut du revêtement a déjà été observé dans le Chapitre II (voir Figure 2.11) et identifié comme étant lié à la méthode de dépôt.



Des points d'infiltration localisés peuvent également être observés sur substrat silice, mais ils ne conduisent pas dans ce cas à un attachement du silicium sur le substrat. Une analyse détaillée de la formation de ces défauts est nécessaire car ils sont potentiellement critiques pour le procédé de moulage en général.



Dans la Figure 5.33 on observe le détail d'une zone similaire à celle du cadre 3 de la Figure 5.30, mais sous un autre point de collage de la plaque fissurée, qui est plus explicite. On constate une zone où l'infiltration est quasiment totale entre Si et SiC (sur la droite de l'image) puis une zone d'infiltration dendritique dans la partie basse du revêtement, côté SiC, qui laisse des régions complètes non infiltrées sous le silicium, phénomène visible en particulier au centre de l'image. Ce phénomène *a priori* contraire au schéma classique de l'infiltration (Chapitre II) peut être interprété de la manière suivante : en présence d'un de ces macro-défauts, le silicium liquide va s'infiltrer rapidement dans le revêtement (voir équation (2.20) du Chapitre II) et entrer en contact avec SiC. Comme nous l'avons vu au chapitre III, aussi bien SiC que le revêtement voisin ont pu être désoxydés avant même la mise en contact avec Si liquide. De ce fait le silicium peut pénétrer à l'interface SiC / revêtement *par mouillage non réactif*. Il peut alors s'infiltrer par le bas dans toute l'épaisseur du revêtement, conduisant en une infiltration 3D bien différente de l'infiltration classique 1D observée en l'absence de macro-défauts « débouchant ». Les conditions nécessaires pour observer l'infiltration 3D sont la présence dans le revêtement de ces macro-défauts, et l'utilisation d'un substrat intrinsèquement bien mouillable par Si. Dans l'expérience analysée ici, l'épaisseur moyenne du revêtement était de 80 μm , bien inférieure aux épaisseurs de 200-300 μm généralement utilisées dans ce travail. Quant aux macro-défauts (bulles, arrachements), leur taille est typiquement de quelques dizaines de microns, ce qui permet de comprendre pourquoi dans cette expérience certains d'entre eux sont devenus réellement critiques. Pour ce qui est du critère d'une bonne mouillabilité (angle de contact bien inférieur à 90°), il est satisfait dans le cas des substrats en SiC mais pas des substrats en silice. En effet dans ce travail, nous n'avons jamais pu mettre en évidence une infiltration 3D dans le cas des substrats ou de creusets en silice.



L'infiltration du liquide par le bas dans toute l'épaisseur du revêtement nécessite sa désoxydation, et nous avons montré que dans le cas d'un front d'infiltration uniforme (voir dans le Chapitre III la section III.IV.2), celle-ci se fait principalement par la réaction entre Si et la couche de silice, avec formation de SiO. Toutefois, lors de l'infiltration du silicium dans le défaut « débouchant » il

s'établit localement l'équilibre monovariant des quatre phases $\text{SiO}_{2(S)}$, $\text{SiC}_{(S)}$, $\text{Si}_{(L)}$ et gaz, décrit par la réaction {5.2} et déjà évoqué dans le Chapitre III :



La formation de Si liquide par cette réaction ne pose plus de problème de germination, et elle pourra se faire spontanément sur le silicium liquide infiltré. Comme nous l'avons vu, dans ces conditions, la contribution maximale possible de SiC à la réduction de SiO_2 peut être atteinte puisque le transfert de O et C entre les deux phases peut s'effectuer aisément par diffusion dans le liquide.

Afin de déterminer si l'on pourrait mettre en évidence expérimentalement une contribution effective de SiC à la réduction du revêtement, nous avons évalué l'épaisseur de SiC qui serait théoriquement consommée pour réduire la totalité de la silice contenue dans l'épaisseur du revêtement, respectivement par les réactions {3.6} et {3.10} (réduction de la silice par SiC avec formation respectivement de SiO et CO et de Si et CO) : les épaisseurs respectives obtenues pour le cas de la Figure 5.30 (épaisseur moyenne de revêtement de 80 μm) sont de 5 et 20 μm . L'examen des variations d'épaisseur de SiC dans la zone concernée indique que si une consommation locale de SiC existe, elle concernerait une épaisseur inférieure à la rugosité du dépôt SiC, qui est précisément de l'ordre de 5 μm . En conclusion, une contribution partielle de la réaction {3.6} dans le cas présent ne peut pas être exclue, mais ne peut pas être affirmée. Toutefois nous rappelons que le rôle de la réaction {3.6} dans l'infiltration 3D est primordial car cette réaction est à l'origine de la désoxydation du SiC et du revêtement proche avant même la fusion de Si, ce qui rend possible le processus évoqué précédemment *de mouillage non réactif* du Si le long de l'interface SiC / revêtement. Il est ici évident qu'un contrôle précis du processus de dépôt du revêtement anti-adhérent semble indispensable afin de bien maîtriser son épaisseur et limiter la densité et la taille des gros défauts.

Remarque : il est tout à fait probable que le procédé de revêtement utilisé pour les expériences de cristallisation en lingot (géométrie du creuset différente) souffre des mêmes points de collage localisés. Néanmoins, la géométrie et la taille des lingots de silicium massifs rendent le système beaucoup plus résistant à ce type de micro défauts (à l'échelle du lingot). Dans le cas des creusets en silice, l'impact de ces défauts est fortement diminué du fait d'un mauvais mouillage.

IV.III.4) Conclusions partielles

Dans cette série d'expériences nous avons utilisé des assemblages de moule en silice et en graphite siliciurés par infiltration réactive gazeuse (IRG) ou imperméabilisés par une couche de SiC déposée par CVD. La configuration de moulage horizontale nous a permis en particulier de réaliser des analyses de la pollution de surface des plaques de silicium moulées, et surtout d'identifier un problème majeur spécifique au procédé de moulage, à savoir l'infiltration totale localisée du revêtement par le silicium liquide au niveau de défauts macroscopiques liés à l'inhomogénéité intrinsèque du revêtement anti-adhérent.

(A) On distingue deux types de pollutions surfaciques :

(i) la pollution liée aux grains de Si_3N_4 collés sur le silicium, et dont la proportion dépend de la zone d'étalement du silicium. En effet, la surface située au niveau du morceau initial de silicium contient relativement peu de grains de Si_3N_4 , tandis que la surface du silicium qui s'est étalé dans le moule est plus chargée. Quant à la zone brillante, dont la surface est bien plus « propre », elle correspond au

dernier liquide solidifié. Cette pollution correspond à une « impression » en négatif du revêtement anti-adhérent sur le silicium via un procédé de désoxydation des premières couches de grains par le silicium, phénomène qui peut avoir lieu dès la montée en température.

(ii) une pollution liée à des précipités de SiC et Si₃N₄, formés dans le liquide au voisinage de la surface par diffusion de C et N issus du revêtement et de résidus de liant organique, voire d'une contribution des matériaux de l'enceinte du four. On peut noter tout de même que les précipités de Si₃N₄ ne sont observés qu'aux temps longs, à l'image des expériences de goutte posée réalisées dans les Chapitres II et III. Cette pollution est d'autant plus importante dans le cas des moules en graphite quand la couche de SiC n'est pas étanche (mauvaise siliciuration), à tel point que la déformation du silicium pendant la fusion peut-être rendue impossible par la formation d'une gangue de précipités initiée en phase solide dès la montée en température.

(B) Les points de collage localisés dus à l'inhomogénéité intrinsèque du revêtement (défauts macroscopiques) représentent le point critique du procédé tel qu'il est réalisé aujourd'hui. Ils peuvent induire une fissuration de la plaque, mais compte tenu des inconvénients liés à l'utilisation de la silice dans la configuration spécifique du moulage, leur effet peut être masqué. En revanche, dans le cas des moules en graphite, on observe que le contact local entre Si et SiC établi au niveau d'un défaut couplé à l'effet réducteur à distance du substrat peut être à l'origine d'une zone d'infiltration étendue. Deux facteurs, qui sont absents dans le cas d'un substrat silice, favorisent l'étalement de cette zone : (i) le mouillage du silicium sur le SiC désoxydé, et (ii) la contribution du SiC à la réduction de la silice du revêtement.

L'implémentation d'une procédure de contrôle visuel en microscopie (rendu possible par la géométrie plane des éléments de moule) ou à défaut à la loupe binoculaire, en plus d'un contrôle précis par pesée de l'épaisseur de revêtement déposée, permettrait de limiter l'apparition de ces défauts.

De plus, la caractérisation des éléments présents dans le silicium que ce soit des éléments légers, des impuretés métalliques ou dopantes, a montré qu'un contact intime prolongé entre le silicium liquide puis solide et le revêtement anti-adhérent induisait des concentrations très importantes et inacceptables de ces impuretés dans l'optique d'applications PV. Ces impuretés sont issues de façon évidente du contact avec le revêtement anti-adhérent réalisé à partir de poudre de Si₃N₄.

Enfin, on a pu constater une microstructure à gros grains (millimétriques à centimétriques) des plaques de silicium moulées, indiquant que le revêtement n'a qu'un faible effet germinant, ce qui est tout à fait favorable pour les applications visées. L'application d'un gradient thermique contrôlé et son impact sur la microstructure des plaques moulées sont étudiés dans la section suivante.

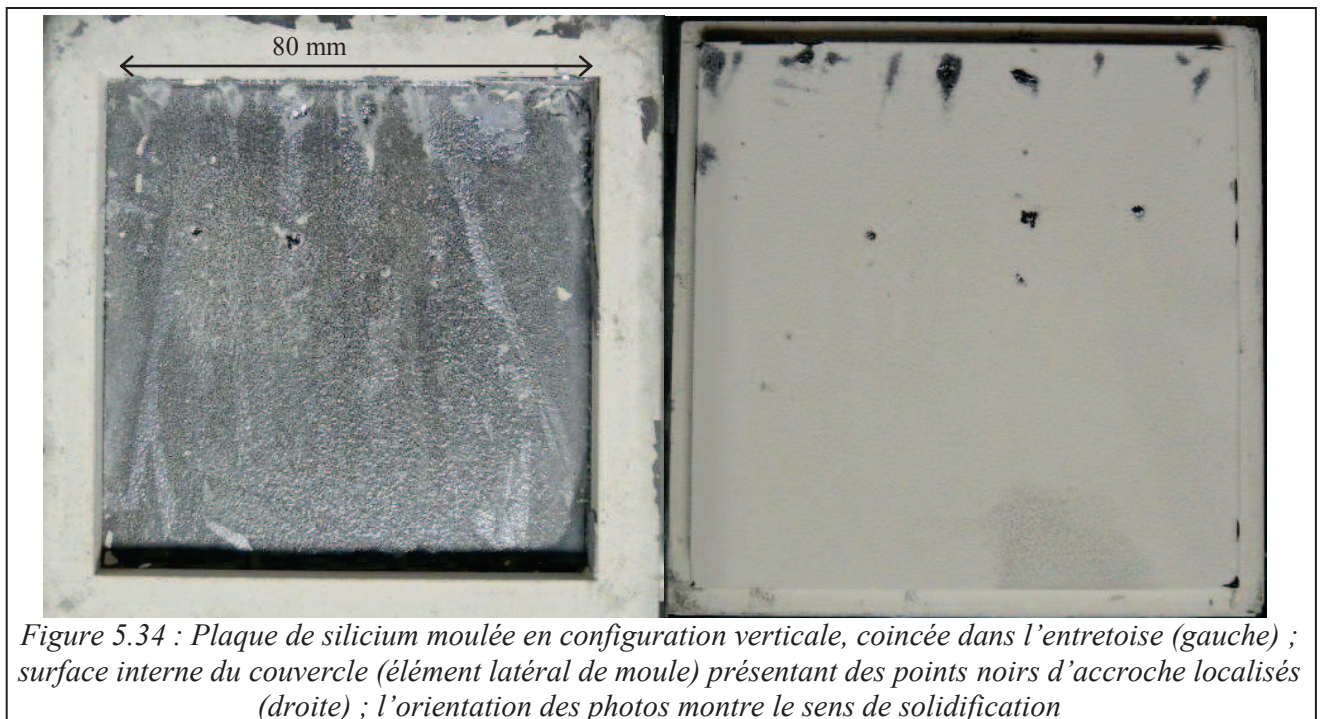
IV.IV. Expériences de moulage en configuration verticale

L'utilisation de la configuration de moulage vertical nous permet d'appliquer un gradient de température contrôlé et d'effectuer une solidification dirigée de la plaque afin d'améliorer le contrôle de la microstructure et de la distribution des impuretés. Deux expériences ont été réalisées en configuration verticale, selon le protocole décrit dans la Section V.II.3. Pour ces expériences, on a utilisé un moule en graphite imperméabilisé par une couche de SiC déposée par CVD. Dans la première, on a utilisé une vitesse de solidification rapide, tandis que pour la seconde on a utilisé une vitesse de solidification lente. A noter que les morceaux de silicium utilisés dans ces expériences sont des morceaux de *wafers* de Si de qualité électronique (Cz) qui ont été découpés à la dimension finale attendue de la plaque.

IV.IV.1) Vitesse de solidification rapide - étude de la microstructure

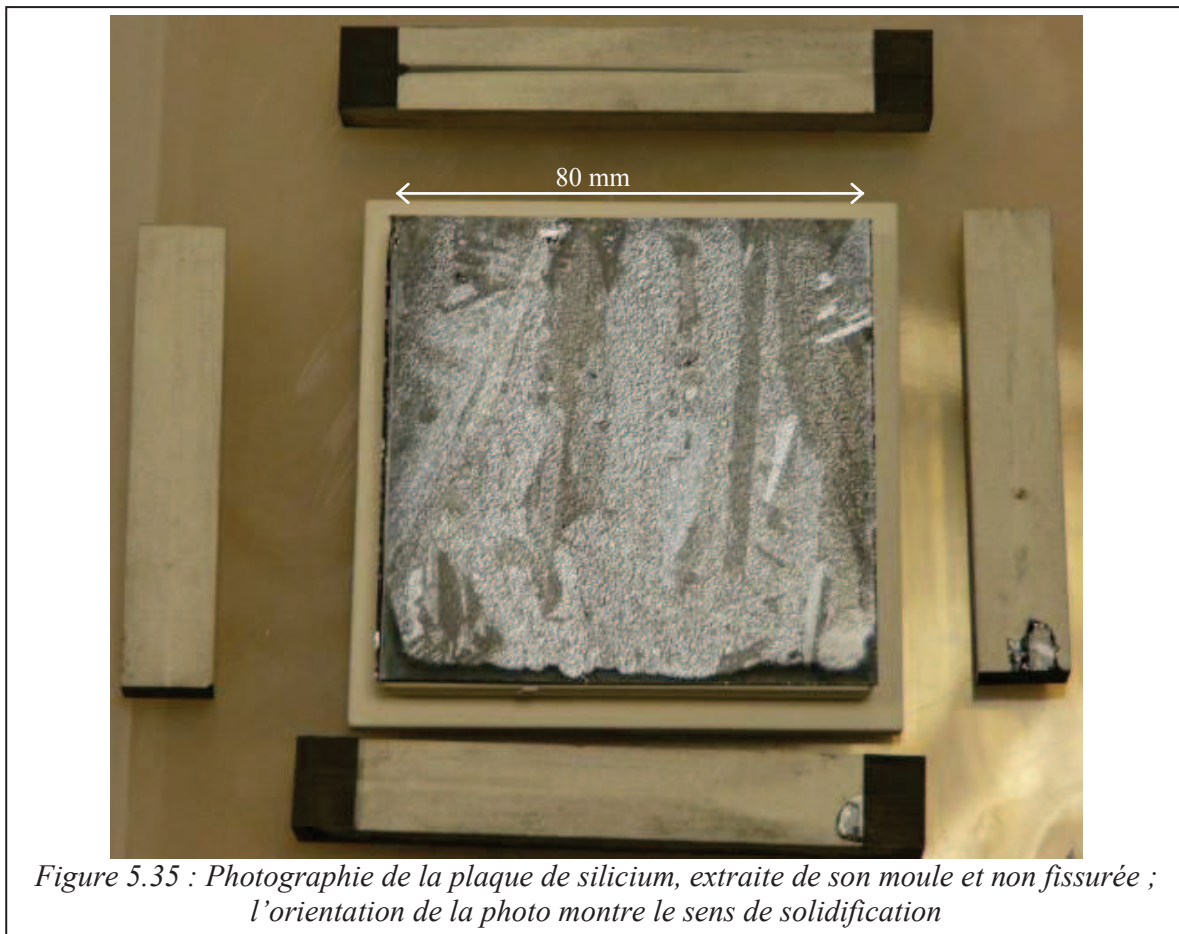
Pour cette expérience, le moule est surélevé en le positionnant sur un support graphite d'épaisseur 40 mm afin réduire le gradient de température. Le silicium est maintenu environ une heure à l'état liquide, puis le système d'extraction de chaleur a été remonté de 8 mm ($\Delta T_{\text{eau}} = 0,49 \text{ }^\circ\text{C}$), tandis que la puissance est abaissée, pour solidifier la plaque rapidement. Le gradient de température en fond de moule estimé à l'aide des relations (5.1) à (5.3) est de 0,35 K/mm. On en déduit, à l'aide de (5.4) et de la vitesse de refroidissement mesurée de 1,35 K/min, une vitesse de cristallisation de 3,9 mm/min, qui constitue, comme discuté dans la section V.II.4.b, une limite inférieure de l'estimation.

L'ouverture de l'ensemble du moule se fait assez facilement, mais on constate encore une fois quelques points d'accroche localisés dans la partie haute de la plaque (Figure 5.34). On remarque que ces points d'accroche n'ont pas engendré de fissuration catastrophique de la plaque (1 mm d'épaisseur) lors de cette expérience.



La plaque est restée coincée dans l'entretoise par un phénomène de serrage. Ceci est dû à la différence de coefficients de dilatation thermique entre le silicium et le graphite servant de substrat au SiC. On rappelle que le coefficient de dilatation thermique de cette nuance de graphite est plus grand que celui du SiC, ce qui met la couche déposée par CVD en compression, et ainsi permet d'éviter sa fissuration et son délaminage au cours des cycles thermiques. On observe ici un phénomène inverse à ce qu'on a déjà constaté sur la silice : le silicium est mis en compression dans l'espace interne du moule. Ceci, bien que non optimal, est plus favorable car limitant la fissuration du silicium. Afin d'extraire la plaque de l'entretoise nous avons dû la découper. Sur la Figure 5.35 on peut constater que la plaque a été extraite de l'entretoise sans se fissurer. La plaque ainsi moulée a une épaisseur constante située autour de 950 μm .

Ceci est pour nous un résultat fondamental car nous avons démontré ici la faisabilité de ce procédé de moulage ainsi que de l'utilisation d'un gradient thermique et donc d'une solidification dirigée dans ce procédé.

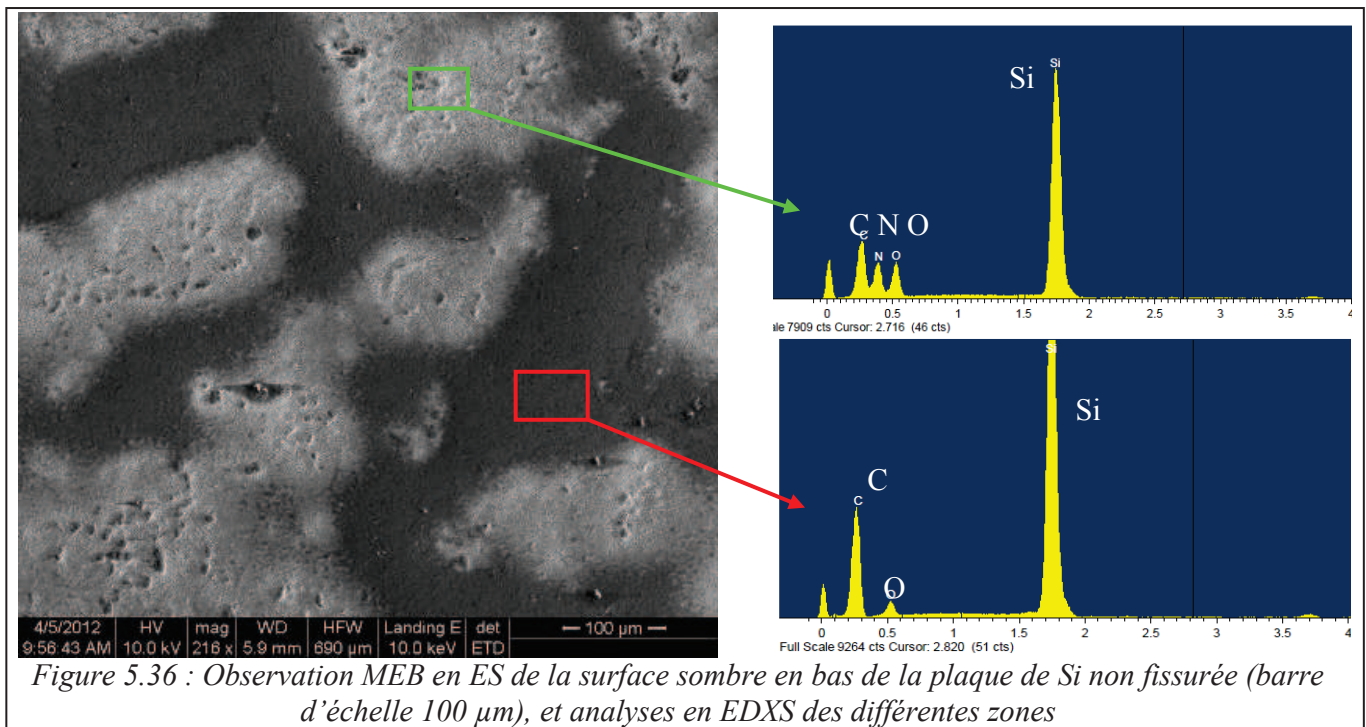


La microstructure obtenue lors de cette expérience est a priori très intéressante car elle confirme la possibilité d'obtenir des gros grains par cette technique de moulage et nous donne les premiers indices relatifs à la croissance cristalline lors d'une expérience de moulage par injection (verticale).

a) Analyse de la pollution de surface et des précipités

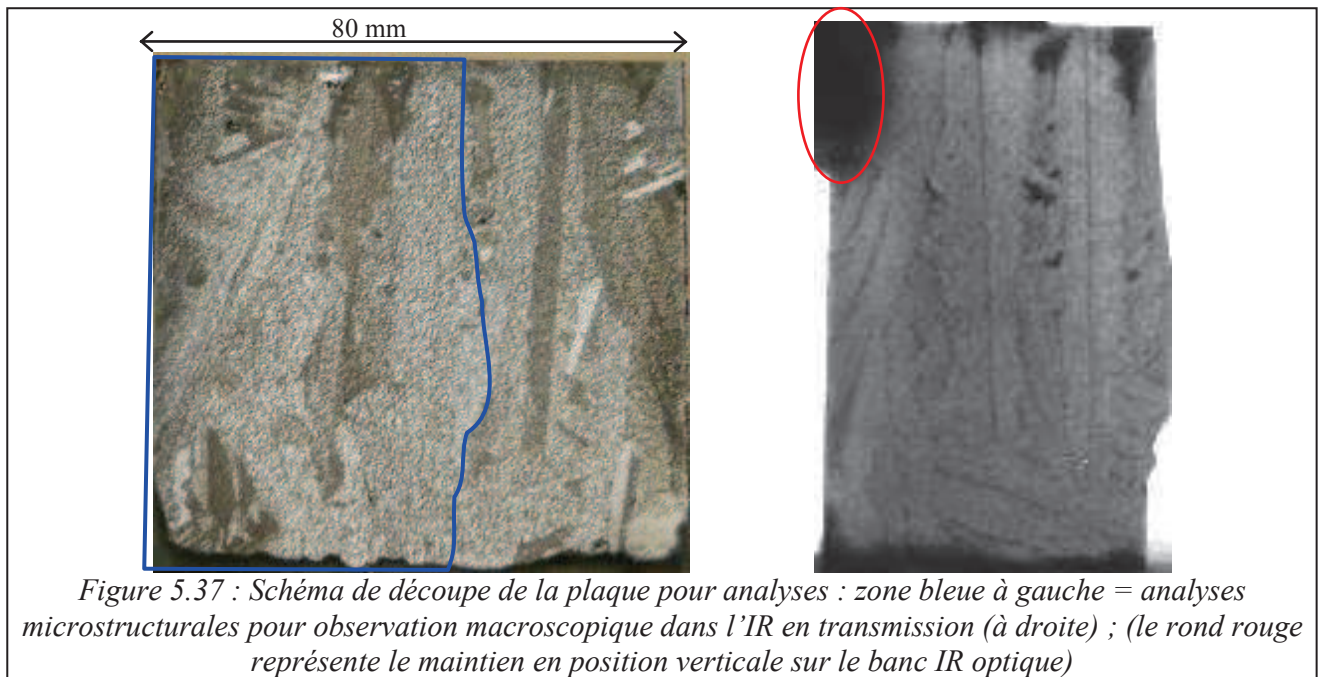
De la même manière que précédemment, nous avons procédé à des analyses MEB de la surface de la plaque moulée. On retrouve très précisément les faciès déjà observés pour les expériences en configuration horizontale, dans les zones situées au niveau du morceau de Si initial, voir par exemple le cliché n°4 de la Figure 5.17. Cependant, dans le bas de la plaque on remarque la présence d'une surface sombre qu'on a identifiée comme étant constituée majoritairement de SiC (légèrement oxydé) et de revêtement entraîné à la surface du silicium, voir Figure 5.36.

En se basant sur l'analyse réalisée plus haut concernant la facilité pour Si à infiltrer le revêtement quand il entre en contact avec SiC, on comprend comment un transport de CO dans le gradient de température dans la porosité du revêtement aura permis de désoxyder plus facilement les zones sensibles (points de collage localisés) du haut de la plaque (côté chaud) et de former par réaction du SiC à la surface du Si en bas de celle-ci (côté froid). Un rapide calcul (en Annexe A7) du transport de l'oxygène dans le liquide le long de la plaque nous montre que sous le seul effet d'un gradient thermique, le transport en phase liquide est négligeable.

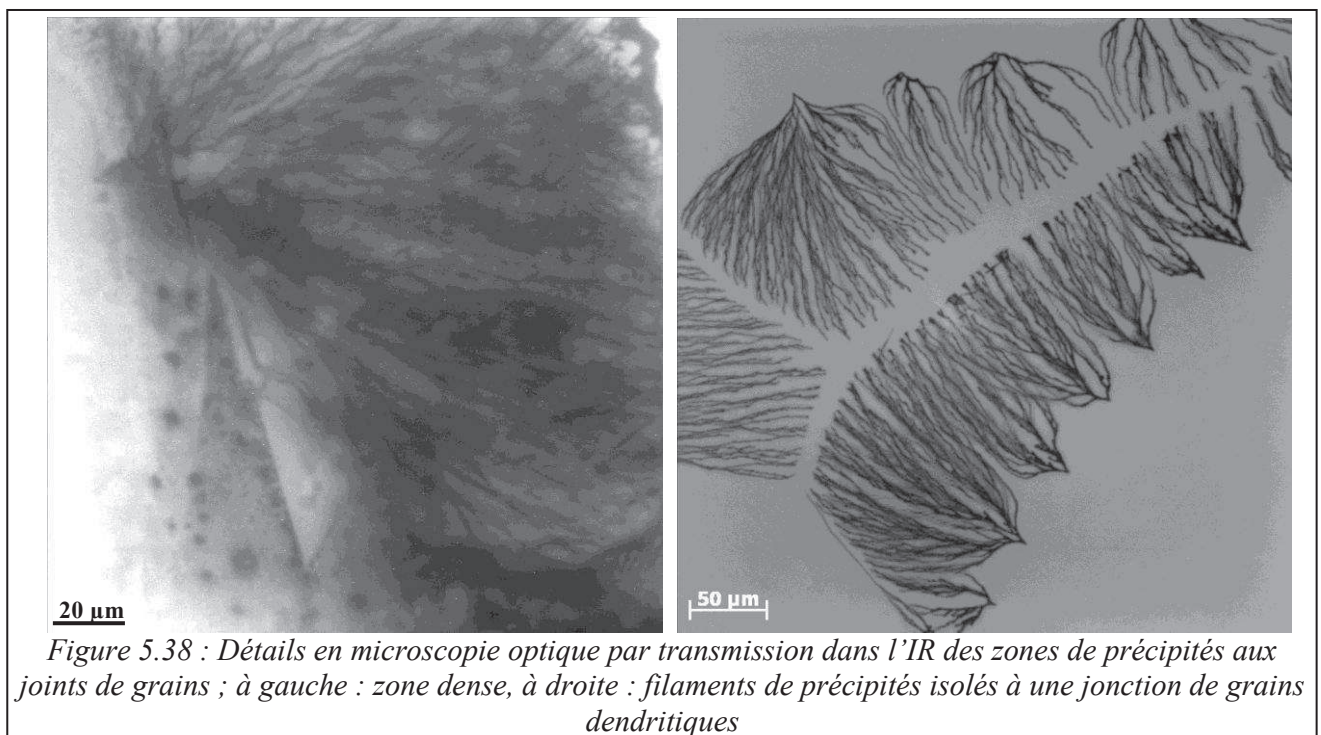


En vue de déceler la présence éventuelle de précipités de SiC ou Si_3N_4 à l'intérieur de la plaque, nous avons mis à profit le fait que celle-ci a été récupérée intègre pour l'observer en transmission dans l'infrarouge selon une technique macroscopique généralement utilisée sur les briques issues des lingots de silicium multi-cristallin. Cette *technique rapide et non destructive* nous permet de caractériser la plaque directement à la sortie du moule (sans préparation de la surface). Cette observation (voir Figure 5.37 à droite) confirme la taille très importante de certains grains et leur morphologie de croissance de type dendritique. Les observations rapportées sur la Figure 5.39, obtenues par montage d'un grand nombre d'images réalisées en microscopie infrarouge, nous permettent d'observer beaucoup plus finement les différentes caractéristiques énoncées ci-dessus, mais ce type d'observations nécessite des temps de préparation et de traitement des données très importants, contrairement à la vue macroscopique de la Figure 5.37.

Ainsi, on observe, entre les troncs dendritiques, marqués par des joints de macles, des zones sombres qui peuvent correspondre à des zones de précipités ou éventuellement de forte concentration en éléments dopants (comportement « métallique » du Si sur-dopé). Ces zones d'accumulation interdendritique sont particulièrement visibles dans le haut de la plaque (sans considérer la tache sombre repérée par le rond rouge, qui correspond à la zone de maintien en position de l'échantillon). Ces observations indiquent donc à la fois une ségrégation latérale inter-dendritique et une ségrégation verticale de bas en haut. Une analyse de l'origine des zones absorbantes observées sur les Figures 5.37 et 5.39 peut être effectuée par observation à fort grandissement en microscopie infrarouge et reconstruction tridimensionnelle. Sur la Figure 5.38 on voit d'une part une zone de forte concentration en précipités dans l'épaisseur de la plaque (à gauche) et d'autre part une zone de croissance ramifiée des précipités au niveau des joints de grains interdendritiques (à droite). L'aspect « discret » des zones sombres observées ici nous confirme qu'il s'agit bien de précipités et non de zones sur-dopées. L'identification de ces précipités est particulièrement complexe, mais des travaux déjà réalisés sur des cas similaires lors de solidification en lingot ont prouvé que ces filaments de précipités (Figure 5.38, droite) étaient soit constitués de Si_3N_4 [Pihan 11, Marie 11], soit de SiC [Möller 10, Reimann 10], ou plus vraisemblablement des deux.



La formation de ce type de structures en filaments ramifiées (Figure 5.38, à droite), qui peut être assimilée à une solidification quasi-eutectique, résulte de la concentration de N et C dans le liquide interdendritique. En effet, dans les zones de croissance lente (facettée) par rapport à la vitesse de solidification des pointes dendritiques, les impuretés sont « piégées » et leur concentration peut augmenter [Chernov 74 et Nguyen Thi 06], potentiellement jusqu'à la précipitation.



L'organisation à intervalle régulier de la première « rangée » de précipités, laisse penser que la nucléation s'est faite de façon privilégiée aux creux des sillons situés entre les bras secondaires des

dendrites. Enfin, l'arrêt des fronts eutectiques avant qu'ils ne se rencontrent peut être expliqué par l'existence d'une couche de diffusion en avant du front de solidification quasi-eutectique.

b) Analyses cristallographiques et microstructurales

Nous avons réalisé par ailleurs des analyses microstructurales de la partie entourée en bleu sur la Figure 5.37, en nous basant sur trois techniques d'imagerie différentes. Tout d'abord, une photographie de la plaque ayant subi une attaque à la soude (NaOH) pendant 30 minutes, afin de révéler et différencier les grains a été réalisée. Ensuite, on a réalisé une cartographie au microscope optique en éclairage direct après avoir procédé à une attaque de Wright pendant 2 minutes sur la plaque polie. La solution de Wright ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CrO}_3 + (\text{CuNO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$) permet de révéler des défauts cristallins, dislocations, macles, *etc.* On observe en réalité la « trace » d'attaque des défauts lors d'une analyse dite « d'etch pit density » (EPD). Enfin, on a comparé ces images à une cartographie au microscope optique en transmission dans l'IR, afin de déterminer plus précisément les zones de précipités. Cette comparaison est visible sur la Figure 5.39. On notera que la plaque s'est partiellement fissurée lors des étapes de polissage. En complément on a réalisé ponctuellement des analyses locales au microscope optique et au MEB en ES, BSE et EDXS, après polissage et attaque chimique.

Sur la Figure 5.39, à gauche, on peut constater la présence de dendrites sur une grande partie de l'échantillon. On peut notamment remarquer que la dendrite n°1 (repérée par le chiffre 1 en blanc sur la Figure 5.39 à gauche) présente une double macle centrale dans les plans $\{111\}$. Le détail de cette double macle est visible dans la Figure 5.40 après attaque de Wright. La présence de cette double macle indique une croissance facettée de la dendrite selon la direction $[112]$. On remarque que cette croissance dendritique semble avoir eu lieu sans orientation privilégiée dans un premier temps (bas de l'image), et qu'ensuite sont sélectionnées les dendrites présentant une direction de croissance proche de la direction du gradient thermique. Le déplacement de l'échangeur thermique lors de l'expérience pourrait avoir favorisé cette sélection. Selon plusieurs auteurs, ce mode de cristallisation dendritique profite d'une cinétique de croissance rapide du fait du profil triangulaire réentrant de la pointe de la dendrite [Fujiwara 08 et 11, Hayes 01]. De plus, Duffar, par exemple, considère cette configuration comme favorable à la croissance de gros grains [Duffar 10], ce qui pour nous est un critère important. Néanmoins la présence de dendrites est souvent synonyme d'une solidification très rapide et donc d'une faible ségrégation des impuretés dans la direction de solidification, ce qui ne semble pas adapté aux niveaux de pureté nécessaires aux procédés photovoltaïques.

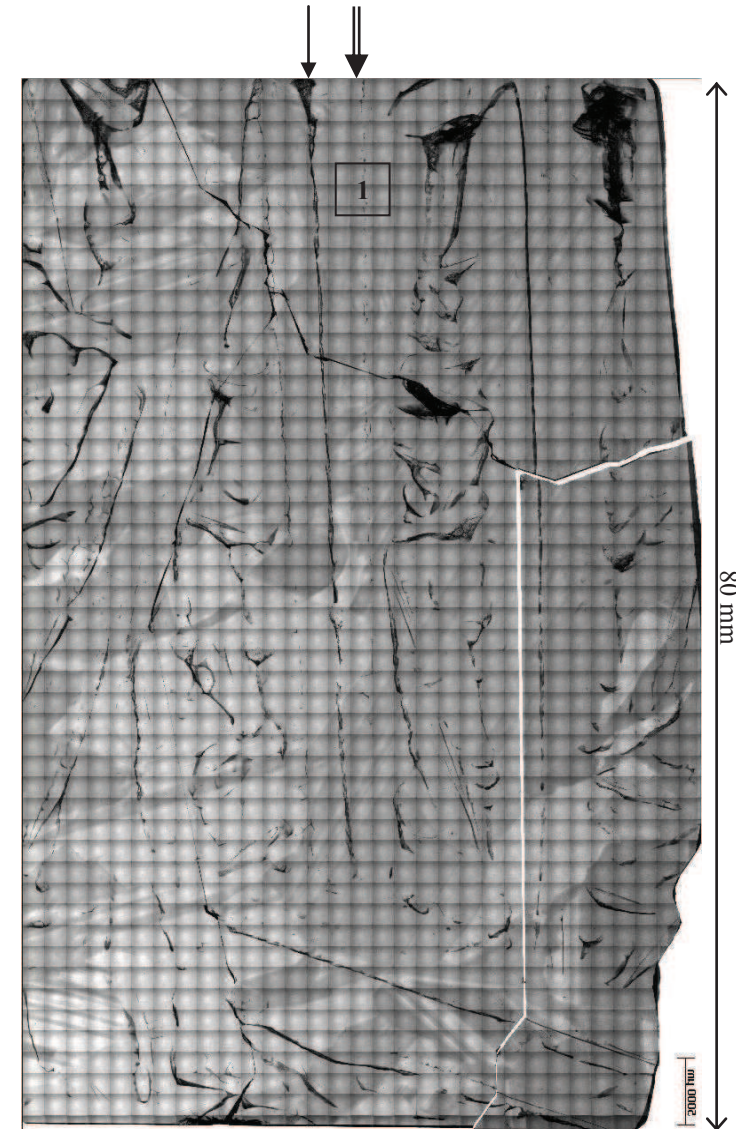
En relation avec la structure dendritique, la Figure 5.39 au centre et à droite permet de mettre en évidence respectivement les zones de défauts cristallins et de précipitation. Sur la Figure 5.39 au centre, on peut observer les formes sombres correspondant aux zones de fortes densités de dislocations. On peut constater que, d'une manière générale, ces zones fortement disloquées correspondent aux fortes concentrations en précipités (comparaison entre image centrale et image de droite sur la Figure 5.39), où le réseau cristallin est contraint. Ceci concerne principalement les régions de fin de solidification interdendritique, par exemple la zone marquée par la flèche simple sur les 3 images. Ceci est aussi particulièrement flagrant au niveau des points de collage localisés où le silicium a complètement infiltré le revêtement. En effet, ces zones contiennent potentiellement énormément de précipités, et le collage de Si sur le moule a généré localement des champs de contraintes mécaniques importants lors du refroidissement. A l'opposé, on peut constater que cette correspondance n'existe pas au cœur des dendrites (par exemple, dendrite n°1 marquée par la flèche double) : une forte densité de dislocations est observée au niveau de la double macle $\{111\}$ sans présence de précipités.



Attaque soude



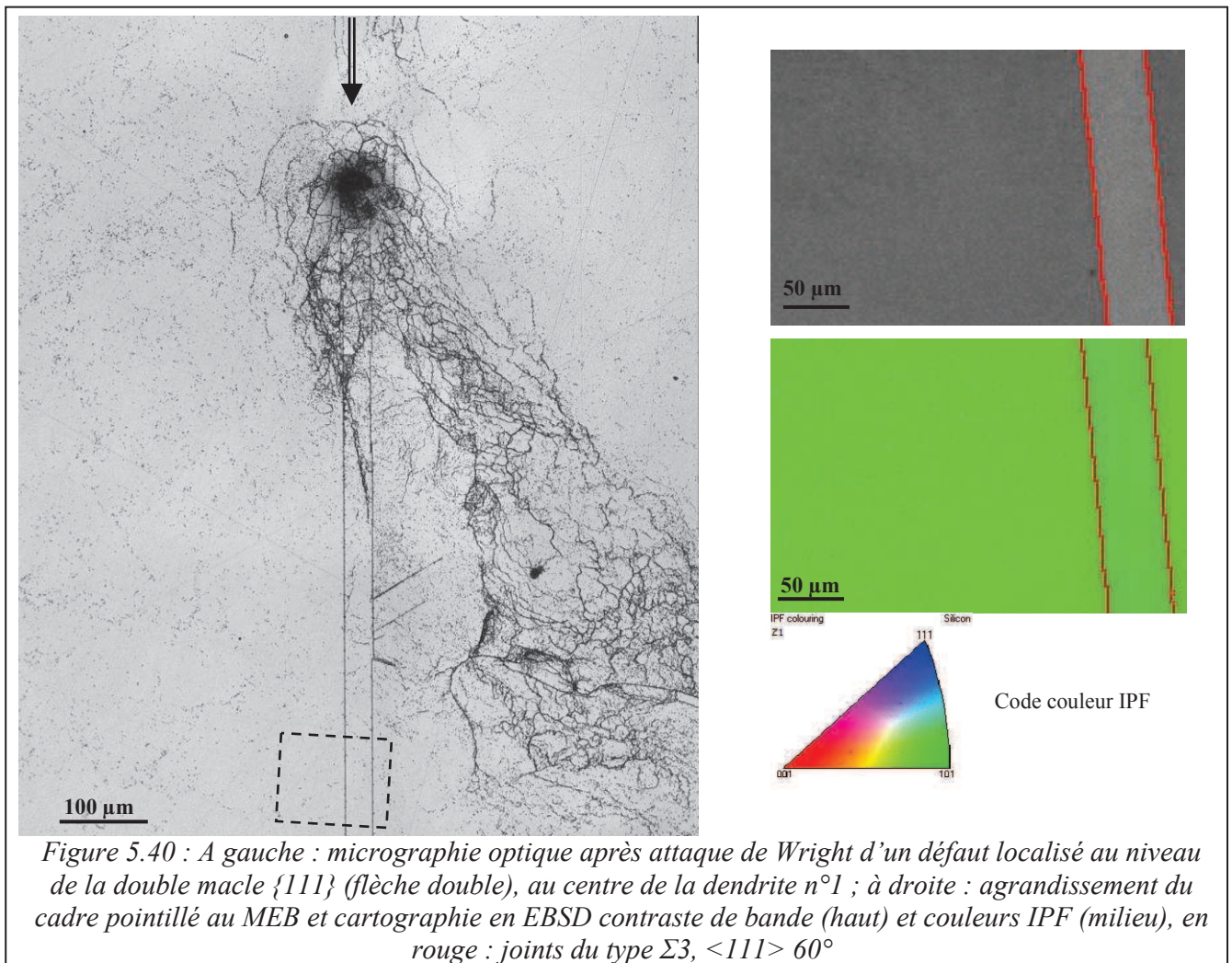
Attaque de Wright / Etch Pit Density



Observation IR en transmission

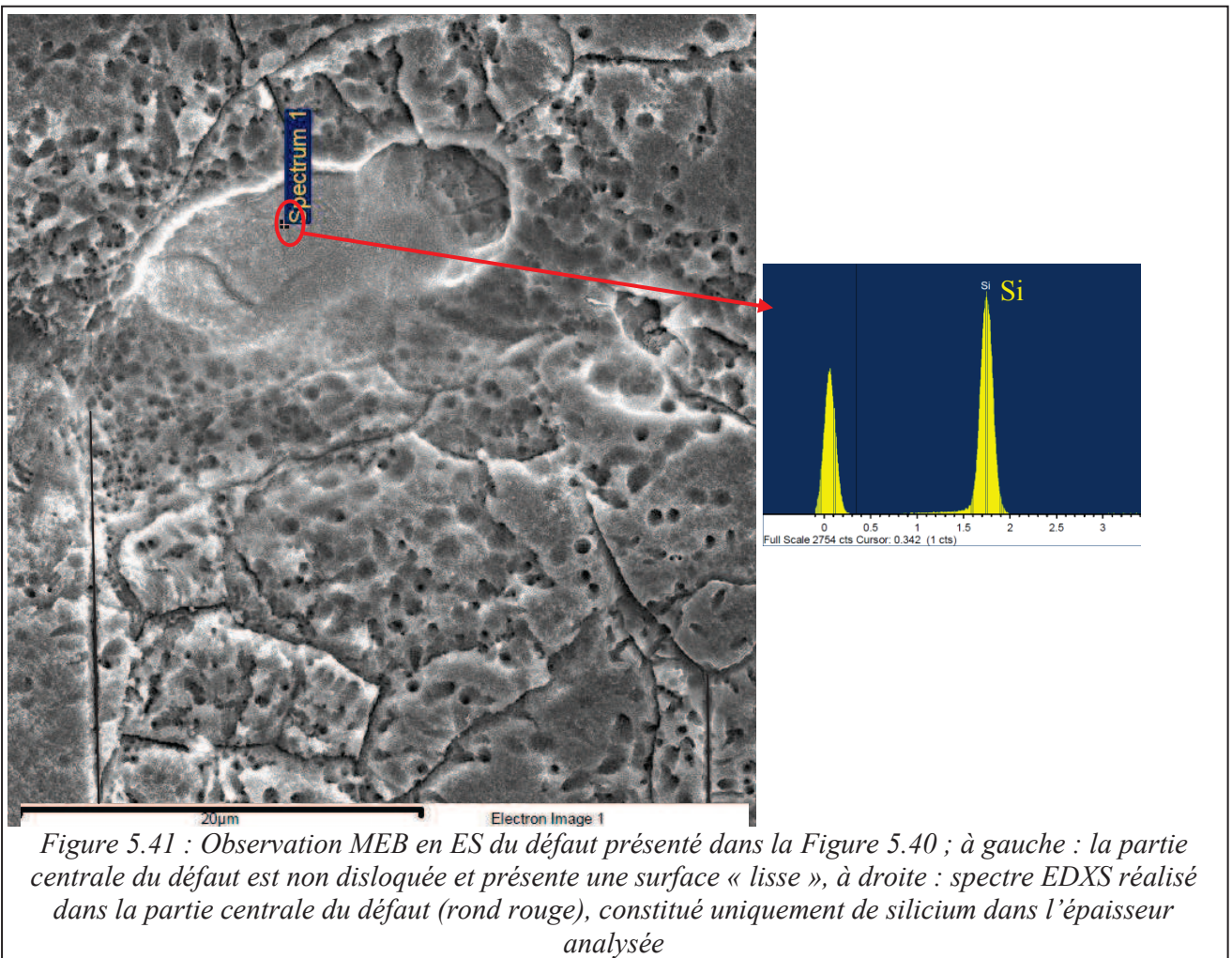
Figure 5.39 : Comparaison des différents modes d'analyses macroscopiques de la partie gauche de la plaque moulée verticalement à gauche : après attaque soude ; au milieu : après attaque de Wright ; à droite : en transmission dans l'IR ; la flèche simple permet de repérer un joint de grains interdendritique et la flèche double permet de repérer la double macle centrale de la dendrite repérée par le chiffre 1

Il se pose alors la question de savoir quel est le phénomène à l'origine de la multiplication des dislocations au niveau de la double macle, dont l'orientation dans les plans $\{111\}$ est confirmé en EBSD (Figure 5.40 gauche), si ce n'est pas une abondance de précipités. Pour répondre à cette question, observons de nouveau la Figure 5.40. On peut constater la présence de défauts (gros points noirs mesurant jusqu'à quelques $10\ \mu\text{m}$) situés au niveau de la double macle ou dans son environnement proche, générant des réseaux de dislocations étendus sur plusieurs centaines de micromètres. Ce type de défaut peut être observé à plusieurs endroits sur toute la surface de la plaque, mais ils sont présents en plus grande concentration au centre des dendrites, et en particulier quand celles-ci présentent un maillage multiple. Une étude de ces défauts au MEB montre des clusters fortement disloqués (voir Figure 5.42) ou très peu disloqués et ayant un aspect de surface « lisse » (voir Figure 5.41). Quand il s'agit de clusters fortement disloqués, on peut parfois observer une plus faible densité de dislocations autour du défaut (Figure 5.42). Une analyse complémentaire en EDXS de ce défaut en particulier (celui de la Figure 5.40) nous montre qu'il s'agit uniquement de silicium dans l'épaisseur sondée, voir Figure 5.41.



Afin d'expliquer la présence de ce type de défauts, nous pouvons formuler deux hypothèses : La première est qu'il s'agirait de gouttes de silicium figées, emprisonnées au milieu du réseau formé par la croissance dendritique. Des observations venant appuyer cette hypothèse peuvent être trouvées dans la littérature. Dans [Hayes 01], par exemple, l'auteur caractérise ces gouttes de silicium figées par topographie, et il justifie leur présence, souvent localisée au départ des dendrites, dans le cas du tirage de

rubans de silicium en réseau dendritique, par une vitesse de tirage trop importante. Ici nous observons ces défauts tout au long de la dendrite, mais la présence d'interfaces rapprochées (configuration moulage) pourrait expliquer cette accumulation. D'autres auteurs comme Chernov ou Singh, par exemple, expliquent le piégeage de ces gouttes par une accumulation d'impuretés dans le Si, ou une difficulté à évacuer la chaleur latente de fusion au creux de macro-marches liées à une croissance facettée rapide à partir des coins [Chernov 74, Singh 09]. La configuration de pointe réentrante de la croissance dendritique le long d'une double macle $\{111\}$ permet ce piégeage au creux des marches situées à la pointe de la dendrite ou dans les sillons le long des autres facettes $\{111\}$. Le piégeage de gouttes peut alors induire des champs de contraintes importants et donc la génération des dislocations.



La seconde hypothèse que nous avons formulée concerne la transition entre une cristallisation facettée et équiaxe du silicium, déjà étudiée par ailleurs [Mangelinck-Noël 08, Beaudhuin 11]. Cette transition apparaît quand la vitesse de solidification est grande et que la surfusion cinétique devient prépondérante devant la surfusion de germination [Duffar 10]. Le gradient thermique dans cette expérience était d'environ 1 K/cm. On peut donc considérer que la vitesse de solidification est grande et que des grains équiaxes ont pu germer en avant du front de solidification. Ces grains de taille proche de la dizaine de microns ont été « absorbés » par la dendrite en formation, ce qui a créé des désaccords cristallographiques importants et par conséquent les champs de contraintes à l'origine des fortes densités de dislocations observées. Leur petite taille peut être expliquée par la vitesse de croissance de la dendrite. En général, la transition entre une solidification colonnaire et équiaxe est associée à la précipitation de SiC, permettant aux petits grains de germer [Beaudhuin 11]. Mais même si la Figure

5.41 n'identifie pas de précipités germinants, il n'est pas impossible que ceux-ci soient présents en dehors de l'épaisseur sondée (quelques microns à quelques dizaines de microns).

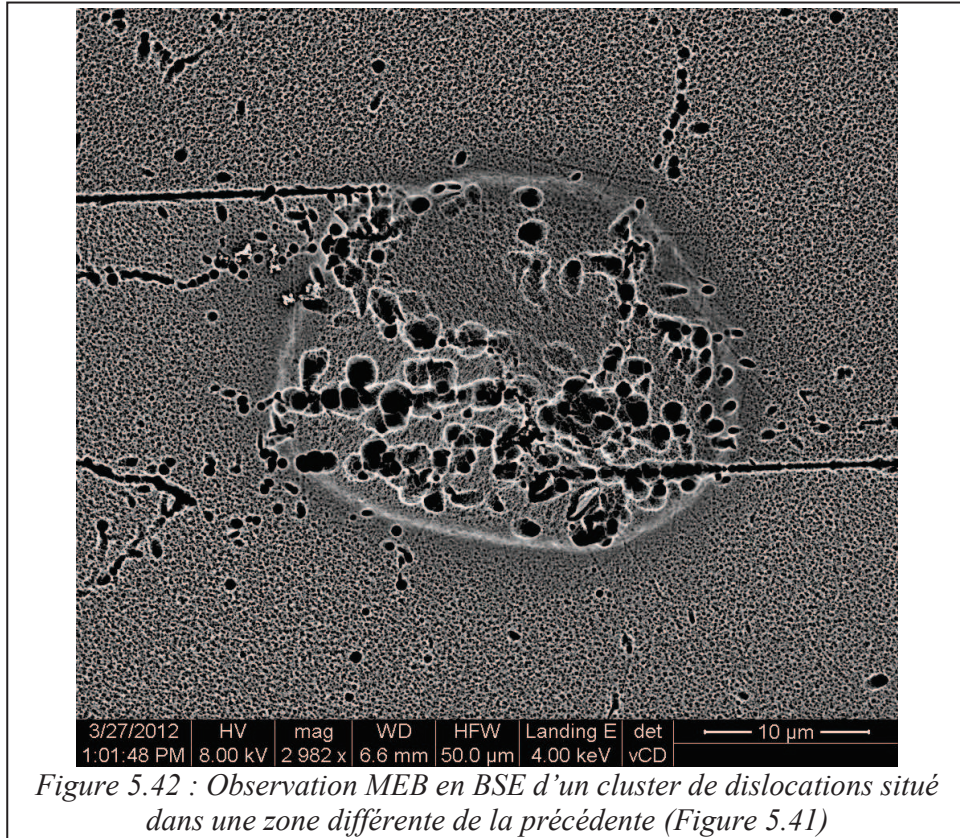
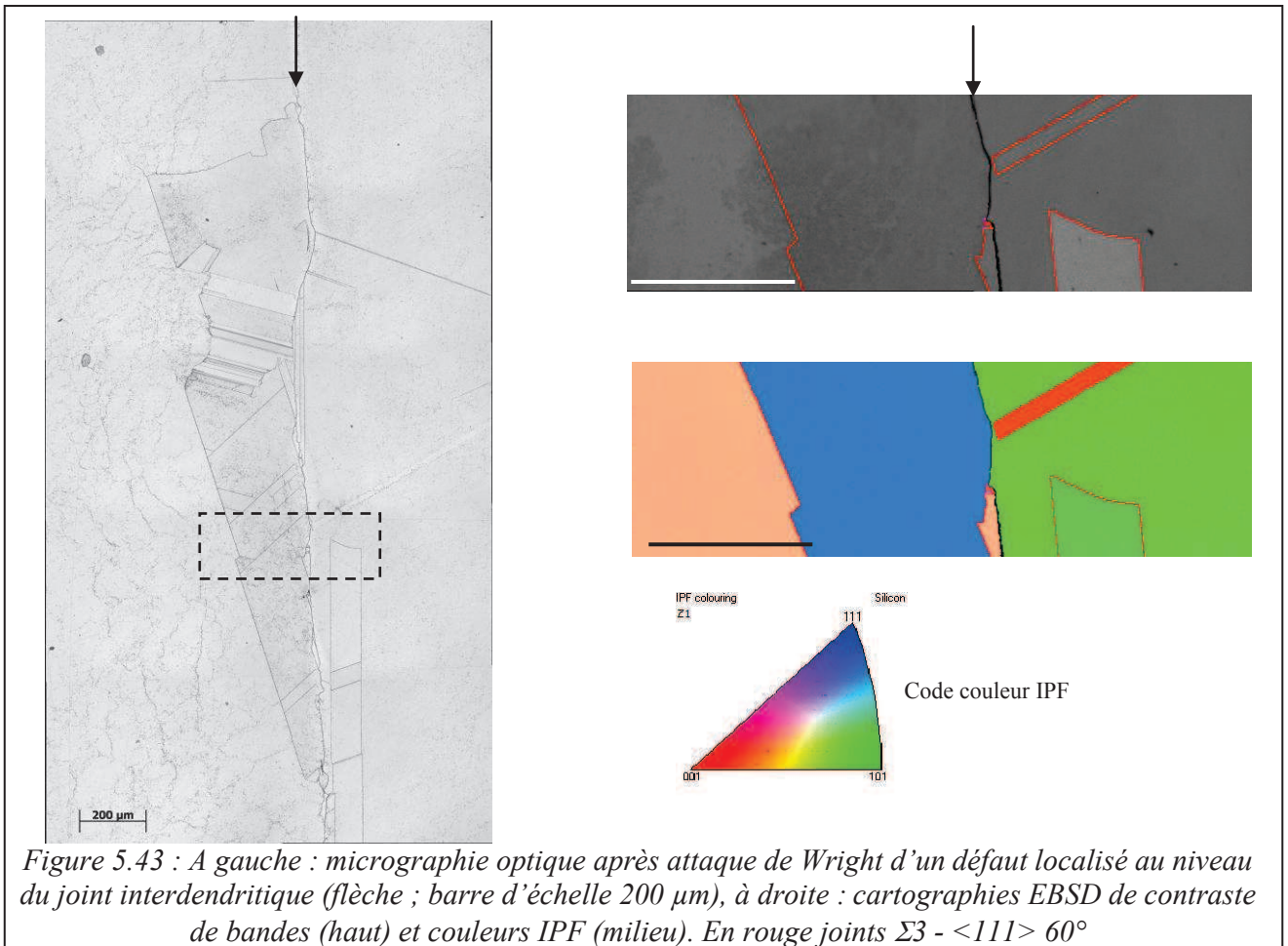


Figure 5.42 : Observation MEB en BSE d'un cluster de dislocations situé dans une zone différente de la précédente (Figure 5.41)

Concernant les défauts cristallins des zones interdendritiques, la Figure 5.43 nous montre le type de défauts observables (cas du joint de grain identifié par la flèche simple sur la Figure 5.39). On constate que ces défauts sont en réalité de petits grains de quelques centaines de microns, présentant une forte densité de macles et fortement désorientés de part et d'autre du joint interdendritique, mais que la densité de dislocations est inférieure à ce qu'on a observé plus haut.

La présence, confirmée par EBSD (Figure 5.43 à droite), de multiples joints de grains fortement désorientés a vraisemblablement permis d'accommoder les contraintes mécaniques dans la zone. De plus, si l'hypothèse d'une croissance intermédiaire facettée / équiaxe au cours de laquelle les petits grains équiaxes sont « absorbés » par le front de solidification rapide est valable, on peut expliquer la présence aux joints de grains interdendritiques de ces petits grains maclés comme étant issus du même processus que les défauts microniques identifiés précédemment. Dans le cas présent, ils ont pu croître librement avant d'être « bloqués » par la rencontre des deux dendrites, d'où leur taille plus importante.

D'une manière générale, on peut conclure sur cette partie en disant qu'une vitesse de solidification rapide, qui serait intéressante pour le procédé de moulage, présente le risque de conduire à une solidification dendritique ne permettant pas de ségréger les impuretés et entraînant, au contraire, le piégeage de précipités Si_3N_4 et SiC .



IV.IV.2) Vitesse de solidification lente – phénomène de ségrégation

Une seconde expérience de moulage en configuration verticale a été réalisée avec une vitesse de solidification plus lente. Le morceau de silicium initial est un *wafer* Cz d'épaisseur 700 μm découpé à la dimension finale. Le moule a été positionné directement sur le socle graphite au fond de l'enceinte. Le silicium est resté environ cinq heures à l'état liquide. Le refroidissement, réalisé sans remontée de la boîte à eau ($\Delta T_{\text{eau}} = 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$), s'est effectué à une vitesse de 1,0 K/min. L'utilisation des relations (5.1) à (5.4) permet alors d'estimer le gradient de température en fond de moule à 0,37 K/mm et la vitesse initiale de cristallisation à 2,7 mm/min. La Figure 5.44 montre le résultat obtenu lors de cette expérience. La durée de l'expérience a été allongée accidentellement, ce qui a de façon évidente favorisé la formation, selon le mécanisme déjà discuté, de points de collage par infiltration locale du silicium au niveau des macro-défauts présents dans le revêtement anti-adhérent. La plaque s'est, de fait, complètement fissurée.

La microstructure, visible sur la Figure 5.44 (à droite), n'indique pas un mode de solidification dendritique. Nous nous sommes donc principalement attachés à déterminer si une ségrégation des impuretés avait pu s'effectuer sous l'effet d'une solidification en front non déstabilisé.

Pour cela, nous avons mené des analyses chimiques comparatives en ICP-MS entre deux échantillons représentant respectivement la moitié supérieure et la moitié inférieure de la plaque (concentrations respectives C_{haut} et C_{bas}), voir Tableau 5.4. Dans la première colonne on donne l'analyse réalisée sur un échantillon de silicium de qualité électronique (Si-Cz) comme référence. Il est flagrant

que l'orientation de la solidification permet une ségrégation efficace des éléments présents dans le silicium liquide. Le bas de la plaque est en effet, bien moins chargé en impuretés que le haut de celle-ci.

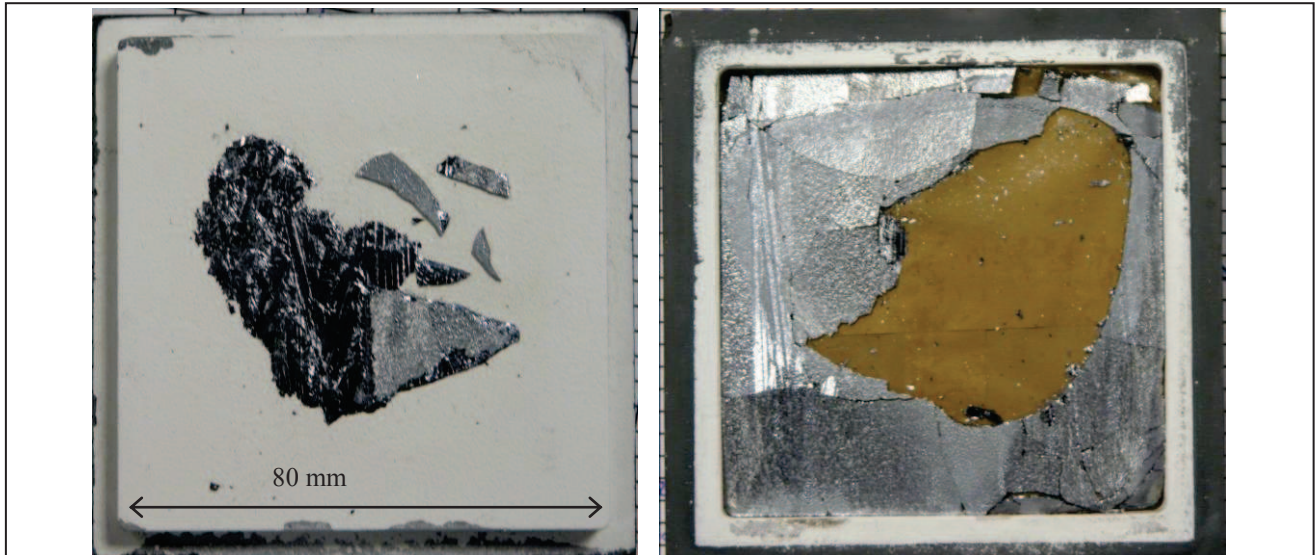


Figure 5.44 : Photographies du résultat de l'expérience de moulage avec une vitesse de solidification lente : à gauche couvercle avec collage massif de Si, à droite morceaux de plaque collés sur du scotch

Dans le bas de la plaque, on retrouve des concentrations qui deviennent acceptables pour la plupart des impuretés présentes. Seuls P, Al et Ni sont présents dans des concentrations supérieures à 10 ppb poids. En revanche, dans le haut de la plaque, qui comprend en partie le dernier liquide solidifié réputé pour être fortement pollué, on observe des concentrations critiques pour la quasi-totalité des éléments analysés.

Pour certains éléments la concentration ne varie pas ou peu en fonction de la zone analysée. C'est le cas pour P, par exemple (Tableau 5.4). Cela vient de la forte valeur de son coefficient de partage¹ : 0,35 [Trumbore 60]. C'est aussi le cas pour Ge et As qui ont aussi des coefficients de partage proches de 0,3 mais pour lesquels les concentrations ne sont pas reportées dans le Tableau 5.4, par souci de clarté.

Compte tenu des coefficients de partage des autres éléments étudiés ici (compris entre 10^{-2} et 10^{-6} [Trumbore 60]), il est logique d'observer une ségrégation. Néanmoins il n'était pas évident que la configuration si particulière du moulage autorise une ségrégation « aussi efficace » des impuretés. Dans le Tableau 5.4, nous avons reporté les valeurs du coefficient de partage k , ainsi que celles du rapport $C_{\text{bas}}/C_{\text{haut}}$, pour les différents éléments. On observe d'une manière générale que ce rapport, bien que très petit par rapport à l'unité reste généralement très supérieur à k . Nous comparons ci-dessous ce résultat à ce qui peut être prévu à l'aide d'un modèle simple de ségrégation, établi à l'aide des hypothèses suivantes :

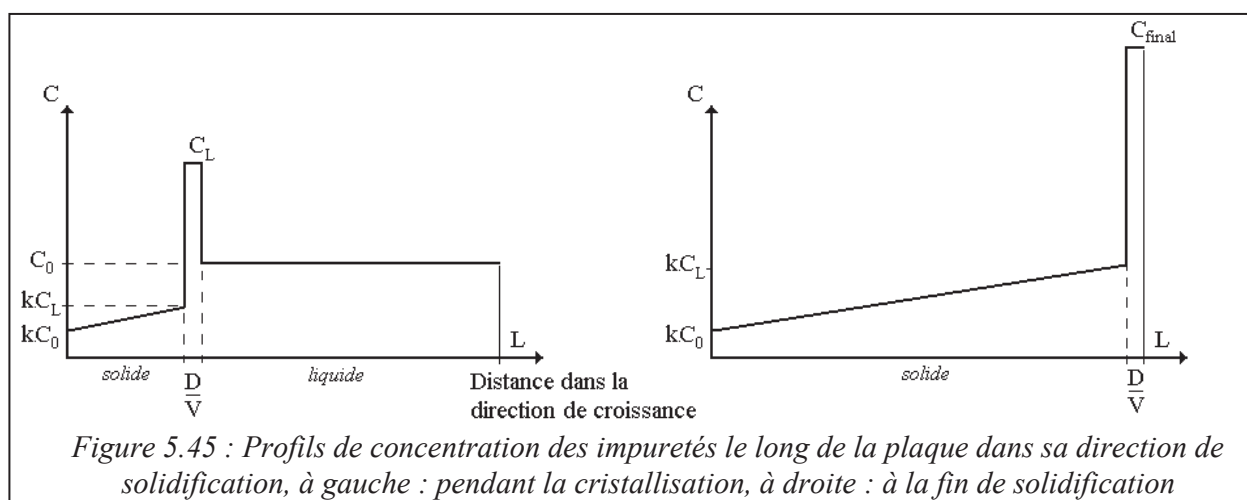
- le transport a lieu par diffusion pure, la contribution de la convection naturelle étant négligeable compte tenu des faibles dimensions latérales du système
- la longueur de diffusion D/V est faible par rapport à la longueur totale solidifiée L
- enfin, $k \ll 1$.

¹ Le coefficient de partage est défini comme le rapport des solubilités de l'élément considéré dans le solide et dans le liquide.

Elément [ppb. poids]	Référence wafer Cz	Bas de la plaque	Haut de la plaque	Coefficient de partage (k)	Rapport C_{bas}/C_{haut}
P	<7,37	73,5	136	0,35	$5,4 \cdot 10^{-1}$
Ca	<0,34	<7,69	478	--	$<1,6 \cdot 10^{-2}$
Mg	<1,5	<0,33	35,2	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$<9,4 \cdot 10^{-3}$
Al	<1,05	22,6	4153	$2 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
Ti	<0,19	1,40	163	10^{-5}	$8,6 \cdot 10^{-3}$
Cr	<0,06	<0,23	243	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$<9,5 \cdot 10^{-4}$
Fe	<0,79	<7,32	9175	$8 \cdot 10^{-6}$	$<8 \cdot 10^{-4}$
Co	<0,08	0,04	34,7	$8 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Ni	<0,12	13,7	1245	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Cu	<0,05	3,19	795	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Zn	<0,31	<0,19	<0,18	10^{-5}	--
Mo	<0,08	0,06	45,2	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
In	<1,45	0,01	0,03	$4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$
W	<0,23	4,15	50,9	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$

Tableau 5.4 : Concentration en impuretés présentes dans le silicium avant et après l'expérience de moulage vertical en moule C + SiC et en fonction de la position (haut / bas), comparaison avec une référence Cz et comparaison entre le coefficient de partage k (données de [Trumbore 60 et Davis 80]) et le rapport des concentrations

Avec ces hypothèses, on peut considérer qu'à chaque instant, le soluté rejeté par le front de solidification s'accumule dans une couche limite d'épaisseur D/V . Le reste du liquide demeure à la concentration initiale C_0 (Figure 5.45), et ce jusqu'à ce que le front s'approche de l'extrémité chaude, à la distance D/V . La partie restante de soluté est simplement supposée incorporée en l'état dans le dernier solide, d'épaisseur D/V .



Avec ce modèle, la composition du solide formé à chaque instant est :

$$C_{Si}(f_S) = C_0 \left(1 + \frac{VL}{D} f_S \right) \quad (5.7)$$

avec f_S la fraction solidifiée, et L la longueur totale à solidifier. Et la composition moyenne du liquide restant est :

$$\bar{C}_L(f_S) = \frac{C_0}{1 - f_S} \quad (5.8)$$

A l'aide de (5.8), on peut déduire directement des mesures de C_{haut} , qui représentent la composition du liquide restant à $f_S \approx 0,5$, une estimation des teneurs initiales C_0 du liquide pour chaque impureté. Ces teneurs résultent de la diffusion des impuretés du revêtement (voir Tableau A2.4, Annexe A2) dans le silicium lors du chauffage et pendant toute la durée du maintien à l'état liquide. Par ailleurs, d'après le modèle, le rapport C_{bas}/C_{haut} devrait être donné par :

$$\frac{C_{bas}}{C_{haut}} \approx \frac{1}{2} k \frac{VL}{D} \frac{f_S}{(1 - f_S)} \quad (5.9)$$

De fait l'équation (5.9) montre bien que ce rapport fait intervenir le facteur VL/D lié à l'accumulation de soluté dans la couche limite, qui traduit la réduction de l'efficacité de la ségrégation dans le cas présent où le transport s'effectue par diffusion pure par rapport au cas de mélange idéal par convection (loi classique de Scheil [Scheil 42]). Ce rapport est de l'ordre de 100 pour la vitesse de solidification que nous avons utilisée. Nous pouvons constater que les valeurs mesurées du rapport C_{bas}/C_{haut} , sont de l'ordre de grandeur des valeurs attendues d'après l'expression (5.9) pour certaines impuretés (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), mais nettement supérieures pour d'autres (Ti, V, Mo, In, W notamment). Pour ces dernières, la différence pourrait être attribuée à la contribution de la diffusion en phase solide depuis le revêtement après la solidification. Ce phénomène est classiquement observé en lingot sur des profondeurs de l'ordre du centimètre. Il est en effet à prendre en compte ici, en gardant à l'esprit que les temps de maintien sont réduits d'un ordre de grandeur mais que la distance de diffusion l'est de plusieurs ordres de grandeur.

De cette comparaison de nos mesures avec ce modèle simple, nous pouvons conclure que la ségrégation lors de la solidification peut permettre dans une configuration de cristallisation dirigée en moulage de concentrer à l'extrémité de la plaque (à C_{final}) une partie des impuretés issues du revêtement. Pour bénéficier de cet effet, il est nécessaire de choisir une vitesse de solidification vérifiant :

$$k \frac{VL}{D} \ll 1 \quad (5.10)$$

Cette conclusion est particulièrement encourageante pour le procédé de moulage par injection. Des niveaux de pureté tout à fait acceptables pourraient donc être obtenus en jouant avantageusement sur ce phénomène de ségrégation combiné à l'utilisation des revêtements haute pureté que nous avons développés dans le chapitre précédent.

IV.IV.3) Conclusions partielles

Le moulage dans la configuration verticale a permis d'appliquer un gradient thermique parallèlement à la plaque pour réaliser une solidification directionnelle du silicium. En fonction de l'étendue des points de collage localisé, les plaques ont pu être, ou non, démoulées sans fissures. Il a été constaté encore une fois une microstructure à très gros grains (plusieurs centimètres) *a priori* favorable.

Pour une faible valeur du rapport G/V (gradient thermique à la base de la plaque / vitesse maximale de solidification), une microstructure de solidification dendritique a été obtenue. L'imagerie infrarouge nous a permis de mettre en évidence une ségrégation des impuretés aux joints de grains interdendritiques principalement sous la forme de précipités ramifiés de Si_3N_4 et SiC. On notera plus généralement que l'utilisation du banc d'imagerie macroscopique en transmission dans l'IR est particulièrement adapté à notre procédé par sa rapidité et sa facilité d'utilisation. Par attaque chimique, des zones de fortes densités de dislocations ont été révélées dans les régions inter-dendritiques, mais aussi au voisinage du cœur des dendrites (joints de macles). Ces zones ont été attribuées aux champs de contraintes issus de l'incorporation de silicium liquide ou solide (grains équiaxes), respectivement dans le dernier liquide interdendritique, et à la pointe des dendrites par piégeage sous l'effet de la croissance avec angle réentrant (mécanisme TPPE « Twin Plane Re-entrant Edge »).

La solidification à une valeur plus élevée du rapport G/V nous a permis de mettre en évidence un phénomène de ségrégation marqué des impuretés dans le liquide associé à une solidification en front non déstabilisé. Un modèle simple de la ségrégation par diffusion pure nous a permis d'établir un critère d'efficacité de ce mécanisme en fonction de la vitesse de solidification, sachant toutefois qu'il faut également tenir compte de la diffusion d'impuretés pouvant se produire depuis le revêtement après solidification. Un procédé de moulage vertical basé sur cette observation où le haut de la plaque ne serait pas utilisé, couplé à l'utilisation de revêtements innovants de haute pureté, permettrait d'atteindre des niveaux de pureté proches ou équivalents au silicium de qualité solaire.

IV.V. Conclusions

Le procédé de moulage permet de découpler les étapes de fusion, mise en forme et solidification. Afin d'étudier les différentes phases de l'étalement du silicium dans l'espace interne du moule pendant l'étape de mise en forme, la possibilité d'envisager une solidification directionnelle des plaques, ainsi que les problématiques liées à la pollution des *wafers* moulés, nous avons utilisé des configurations simplifiées de moulage par écrasement. Ces configurations horizontales ou verticales de moulage par écrasement sont caractérisées en ce que l'étalement du silicium dans le moule a lieu au moment de la fusion et que des épaisseurs de 1 mm à 0,7 mm sont atteintes grâce à l'application d'une pression externe.

Des assemblages de moule en silice vitreuse et en graphite siliciuré par infiltration réactive gazeuse (IRG) ou imperméabilisé par une couche de SiC déposée par CVD ont été utilisés dans la configuration horizontale du moulage par écrasement.

Les propriétés de la silice sont telles qu'il est impossible d'usiner des éléments de moule avec des tolérances suffisamment précises. L'utilisation de moules en silice au contact du silicium liquide occasionne donc l'infiltration de Si dans les jeux et la fissuration de la plaque de Si au refroidissement à cause de la différence de coefficients de dilatation thermique. De plus, le moule flue à haute température occasionnant des pincements et donc des inhomogénéités d'épaisseur des plaquettes de Si solidifiées. Cependant, l'utilisation de moules de silice recouverts du revêtement anti-adhérent standard à base de poudre de Si_3N_4 nous a permis d'identifier plusieurs types de pollution :

(i) une pollution en azote de la surface des plaques, correspondante aux grains de Si_3N_4 collés sur le silicium par la désoxydation et donc le mouillage des premières couches de grains du revêtement poreux. Ce phénomène est vraisemblablement lié au régime transitoire de saturation du volume en oxygène, déjà évoqué dans le Chapitre II, pages 76 et 77, plus marqué au niveau des surfaces nouvellement créées. La zone brillante observée par ailleurs, dont la surface est bien plus « propre », correspond au dernier liquide solidifié.

(ii) une pollution de sub-surface liée à la présence de précipités de SiC et Si_3N_4 , dont l'origine est très probablement la même que ci-dessus, à savoir le revêtement et les résidus de liant organique contenus dans celui-ci. Il n'est cependant pas possible d'exclure une contribution des matériaux de l'enceinte du four en graphite. Des analyses des gaz interstitiels (IGA) ont montrées une saturation à cœur du Si en C et O, phénomène d'ailleurs particulièrement marqué pour le carbone.

(iii) une pollution à cœur de la plaque en éléments métalliques et dopants, issue selon toute vraisemblance du revêtement anti-adhérent en poudre de Si_3N_4 qui, comme nous l'avons déjà montré dans l'Annexe A2, contient une quantité importante d'impuretés métalliques et dopantes.

L'utilisation de moules en graphite mal imperméabilisé nous a permis de confirmer l'importance de l'étape dite de siliciuration et décrite dans le Chapitre III et dans l'Annexe A4. En effet, les plaques de silicium moulées dans ce moule présentent une pollution très importante en C et N, sous la forme d'une gangue de précipités SiC, empêchant complètement la déformation du silicium pendant la fusion, et donc sa mise en forme. On a en outre montré que cette pollution s'initie en phase solide dès la montée en température.

L'utilisation de moules en graphite imperméabilisé par dépôt CVD d'une couche épaisse de SiC nous a permis de mettre en avant un point *particulièrement critique* dans le procédé de moulage, et généralisable au procédé de cristallisation en lingots, notamment dans le cas de creusets réutilisables en graphite. Il s'agit des points de collage localisé du silicium sur le matériau de moule, dûs à l'inhomogénéité intrinsèque du revêtement et à la présence de défauts de plusieurs dizaines de microns, permettant dans ce cas un contact direct entre Si et SiC. Ces défauts, déjà observés dans le cas des moules en silice peuvent induire une fissuration de la plaque, mais compte tenu des inconvénients liés à la silice elle-même, leur effet peut être masqué. En revanche, comme nous l'avons montré dans le Chapitre III, ce contact local entre Si et SiC établi au niveau d'un défaut, couplé à l'effet réducteur à distance du substrat, peut être à l'origine d'une zone d'infiltration étendue. Deux facteurs, absents dans le cas d'un substrat en silice, favorisent l'étalement de cette zone : (i) le mouillage du silicium sur le SiC désoxydé, et (ii) la contribution du SiC à la réduction de la silice du revêtement.

L'implémentation d'une procédure de contrôle visuel en microscopie (rendu possible par la géométrie plane des éléments de moule) ou à défaut à la loupe binoculaire, en plus d'un contrôle précis par pesée de l'épaisseur de revêtement déposée, permettrait de limiter l'apparition de ces défauts. D'autre part, la définition d'une procédure et d'un cycle température - atmosphère précis pourrait permettre de limiter l'effet réducteur à distance du substrat en SiC dans son domaine d'oxydation active. Néanmoins, l'optimisation de ce cycle semble très complexe vu la difficulté de maîtriser précisément les conditions expérimentales (pressions partielles de O_2 , SiO, CO, etc.) dans les fours de solidification du silicium, en particulier au niveau de ces interfaces confinées.

Le passage d'une configuration horizontale à une configuration verticale, nous a permis d'appréhender l'étape de solidification dirigée du silicium, *via* en particulier l'application d'un gradient thermique orienté pendant la cristallisation. On a par ailleurs réussi à démouler des plaques non fissurées avec une microstructure à très gros grains (plusieurs centimètres) *a priori* favorable.

Deux expériences réalisées avec des rapports G/V différents, nous ont permis d'étudier l'influence des paramètres gradient thermique et vitesse de solidification sur la microstructure du Si solidifié et la ségrégation des impuretés dans le liquide lors de la cristallisation.

L'application d'une vitesse de solidification rapide (G/V petit) a engendré la cristallisation de la plaque selon un mode de croissance dendritique. Ce mode de croissance rapide a tendance à former de très gros grains, mais au sein desquels les impuretés dissoutes sont peu ségréguées, ce qui risque de détériorer les propriétés photovoltaïques du matériau. De plus, on a constaté que ce mode de croissance était à l'origine de fortes contraintes résiduelles dans le matériau (ségrégation aux joints de grains de précipités, *etc.*) et de la formation de nombreuses zones de très fortes densités de dislocations. Nous avons montré la présence de défauts cristallographiques (clusters de dislocations) de plusieurs microns de large au cœur des dendrites, et bien qu'il ne soit pas possible de conclure sur leur origine, nous avons émis deux hypothèses permettant d'expliquer cette présence.

(i) ces défauts peuvent être des gouttes de liquide piégées au niveau de la pointe triangulaire réentrant des dendrites (mécanisme TPPE), au cours d'un processus de formation de macro-marches du fait de la croissance facettée rapide de ce type de configuration, ou de la ségrégation localisée des impuretés au niveau des joints de grains interdendritiques, ce qui peut gêner l'évacuation de la chaleur latente de solidification et ainsi créer ces clusters de liquide figé.

(ii) la surfusion cinétique du bain devenant plus grande que la surfusion de germination (faible au demeurant dans une configuration présentant une proportion importante d'interfaces Si/Si₃N₄, germinant efficace pour Si), une transition du front de solidification de facetté à équiaxe peut avoir lieu. Ces défauts peuvent alors être assimilés à la germination de petits grains équiaxes en avant du front de solidification, qui se retrouveraient piégés au creux des marches de la solidification facettée en pointe de dendrite ou aux joints de grains interdendritiques.

Quelle que soit l'origine de ces défauts, leur présence est à proscrire dans la mesure où ils sont à l'origine de réseaux de dislocations importants fragilisant la plaque finale. L'utilisation de recuits à haute température des plaques pourrait diminuer cette proportion de dislocations, et améliorer la tenue mécanique des plaques.

L'utilisation d'une vitesse de solidification lente (G/V grand) n'a en revanche pas permis le démoulage d'une plaque non fissurée et nous n'avons pas pu conclure sur un effet bénéfique quant à sa microstructure. Néanmoins, la taille des grains reste centimétrique et nous avons mis en évidence un phénomène de ségrégation marqué des impuretés dans le liquide au cours de la cristallisation en front non déstabilisé, jusqu'à des niveaux de pureté tout à fait encourageants. Dans le procédé de moulage vertical, le haut de la plaque ne serait pas utilisé. On sent en outre ici la nécessité de développer de nouveaux types de revêtements présentant des niveaux de pureté bien supérieures, permettant de limiter au maximum le phénomène de diffusion en phase solide des impuretés dans le silicium afin d'atteindre une qualité proche ou équivalente au silicium de qualité solaire.

Notons enfin que, dans un objectif de contrôle non destructif de la qualité des plaques moulées, l'utilisation du banc d'imagerie macroscopique en transmission dans l'IR s'est avérée particulièrement adaptée à notre procédé. En effet, cette méthode de caractérisation permet d'obtenir rapidement et sans traitement préalable de la plaque des informations sur la quantité de précipités ségrégués aux joints de grain, sur la taille des grains et éventuellement le mode de croissance.

Références du Chapitre V :

- [Beaudhuin 11] = One-dimensional model of the equiaxed grain formation in multi-crystalline silicon ; M. Beaudhuin, T. Duffar, M. Lemiti, K. Zaidat - Journal of Crystal Growth 319, 106–113, 2011
- [BT EAG] = <http://www.eaglabs.fr/mc/analytical-techniques.html>
- [Chernov 74] = Stability of Faceted Shapes ; A.A. Chernov - Journal of Crystal Growth 24/25, 11-31, 1974
- [Davis 80] = Impurities in Silicon Solar Cells ; J.R. Davis, A. Rohatgi, R.H. Hopkins, P.D. Blais, P. Rai-Choudhury, J.R. McCormick, H.C. Mollenkopf - IEEE Transaction on Electron Devices ed-27, 4, 1980
- [Drevet 10] = Wetting, infiltration and sticking phenomena in Si_3N_4 releasing coatings in the growth of photovoltaic silicon ; B. Drevet, O. Pajani, N. Eustathopoulos - Solar Energy Materials & Solar Cells 94, 425-431, 2010
- [Duffar 10] = Comprehensive Review on Grain and Twin Structures in Bulk Photovoltaic Silicon ; T. Duffar - Recent Research Development in Crystal Growth 5, 61-111, 2010
- [Flemmings 74] = Solidification Processing ; M.C. Flemmings - Material Science and Engineering Series, McGraw Hill, 1974
- [Fujiwara 08] = Growth Mechanism of Si-Faceted Dendrites ; K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami and K. Nakajima - Physical Review Letters 101, 055503, 2008
- [Fujiwara 11] = Review Article : Crystal Growth Behaviors of Silicon during Melt Growth Processes ; Koza Fujiwara - International Journal of Photoenergy Volume 2012, 169829, 2011
- [Hayes 01] = Origins of defect structures in dendritic web silicon ; J.R. Hayes, X. Zhanga, D.L. Meierb, S. Mahajan - Journal of Crystal Growth 233, 451–459, 2001
- [Marie 11] = Seeded grown mono-like Si ingots : effect on recombination activity of dislocations ; B. Marie, S. Bailly, A. Jouini, D. Ponthenier, N. Plassat, L. Dubost, E. Pihan, N. Enjalbert, J.-P. Garandet, D. Camel - 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Allemagne, sept. 5-9, 2011
- [Mangelinck-Noël 08] = Modelling of the transition from a planar faceted front to equiaxed growth: Application to photovoltaic polycrystalline silicon ; N. Mangelinck-Noël, T. Duffar - Journal of Crystal Growth 311, 20-25, 2008
- [Milot 07] = The surface tension of liquid silicon at high temperature ; F. Milot, V. Sarou-Kanian, J.-C. Rifflet, B. Vinet - Materials Science and Engineering A, 495, 8-13, 2008
- [Möller 10] = Growth of Silicon Carbide Filaments in Multicrystalline Silicon for Solar Cells ; H.J. Möller, C. Funke - Solid State Phenomena 156-158, 35-40, 2010
- [Nguyen Thi 06] = In situ and real-time probing of quasicrystal solidification dynamics by synchrotron imaging ; H. Nguyen Thi, J. Gastaldi, T. Schenk, G. Reinhart, N. Mangelinck-Noël, V. Cristiglio, B. Billia, B. Grushko, J. Härtwig, H. Klein, and J. Baruchel - Physical Review E 74, 031605, 2006
- [Pihan 11] = Influence of lateral temperature on light elements precipitations during mc-Si crystallization in a DS furnace ; E. Pihan, N. Plassat, D. Camel, B. Marie, H. Lignier, M. Albaric, D. Chavrier, E. Provent, E. Fayard, A. Jouini, C. Vannier, P. Lay - 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Allemagne, sept. 5-9, 2011
- [Reimann 10] = About the formation and avoidance of C and N related precipitates during directional solidification of multi-crystalline silicon from contaminated feedstock ; C. Reimann, M. Trempa, J. Friedrich, G. Müller - Journal of Crystal Growth 312, 1510-1516, 2010
- [Sasaki 94] = Density variations in molten silicon dependent on its thermal history ; H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima, S. Kimura - Japanese Journal of Applied Physics 33, 1, 11, 6078-6081, 1994



[Scheil 42] = Z. Metallkd., 34-70, 1942 – cité dans [Flemmings 74]

[Singh 09] = Three-dimensional visualization and characterization of morphology and internal microstructural features of primary silicon crystals in a cast Al–Si base alloy ; H. Singh, A.M. Gokhale, Y. Mao, A. Tewari, A.K. Sachdev - Journal of Crystal Growth 311, 4454-4461, 2009

[Søiland 04] = Silicon for solar cells - Part I : Oxidative refining of carbon and boron from liquid silicon - Part II : Si_3N_4 and SiC inclusion formation in industrially produced multi-crystalline silicon ; A-K. Søiland, Thèse de PhD, NTNU, oct. 2004

[Trempa 10] = The influence of growth rate on the formation and avoidance of C and N related precipitates during directional solidification of multi crystalline silicon ; M. Trempa, C. Reimann, J. Friedrich, G. Müller - Journal of Crystal Growth 312, 1517-1524, 2010

[Trumbore 59] = Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon ; F.A Trumbore - The Bell System Technical Journal, 205-233, jan. 1960



Chapitre IV





Conclusion



Conclusion

Conclusions générales et perspectives



Conclusion



Remarque préalable : dans ce chapitre de conclusion, les paragraphes concernant les orientations à donner au travail et les perspectives sont identifiés par une flèche double « => » et la police utilisée est colorée en bleu gris foncé.

Afin d'éviter les étapes de découpe et d'éboutage des lingots de silicium multicristallin inhérentes au procédé standard de fabrication des plaquettes (*wafers*) de silicium photovoltaïque, et très consommatrice en matière première (de 50 à 60 % au total), de nombreuses techniques de fabrications directe des plaquettes ont été développées. Ces techniques basées sur des procédés à défilement ne sont pas adaptées à la problématique complexe posée par l'élaboration d'un matériau de haute pureté (supérieure à 99,9999 %), avec une structure cristalline à gros grains favorable pour les applications photovoltaïques, avec une productivité élevée et, si possible, n'induisant pas de restructuration globale de la chaîne de production.

Le procédé de moulage par injection des plaquettes de silicium, tel qu'il a été imaginé dans le projet ANR MOSAÏQUE, permet la mise en forme du silicium multi-cristallin en plaquettes individuelles tout en découplant les étapes de fusion, mise en forme et solidification. Ce découplage permet en particulier de favoriser la microstructure à gros grains nécessaire aux applications photovoltaïque. Les deux aspects identifiés comme fondamentaux dans cette étude sont : (i) le remplacement du matériau de creuset conventionnel (silice) par le graphite, adapté à un procédé de moulage en plaques minces et permettant de rendre les éléments de moule réutilisables, et (ii) le remplacement du matériau de revêtement anti-adhérent à base de poudre de nitrure de silicium par des couches de haute pureté permettant de réduire la pollution du silicium engendrée par un contact prolongé à haute température avec le contenant.

Une partie importante du travail de thèse a donc porté sur l'étude des interactions entre le silicium fondu et les revêtements anti-adhérents utilisés dans l'élaboration du Si PV. Pour réaliser cette partie de la thèse nous avons commencé par mettre en œuvre (conception, mise au point, validation) une nouvelle installation dédiée à l'étude à haute température du silicium liquide dans la configuration de la goutte posée. Pour définir le cahier des charges nous avons utilisé les résultats d'une étude thermodynamique sur les interactions entre le silicium et les gaz envisagés pour notre étude, d'une part, et entre le silicium et les matériaux constituant le tube laboratoire, d'autre part. Nous avons validé cette installation en étudiant deux couples métal fondu / substrat céramique (Ni / Al₂O₃ et Si / SiO₂) dont les propriétés de mouillage et les interactions chimiques sont bien connues. Dans le cadre de la thèse cette installation a permis d'obtenir des résultats reproductibles et concluants.

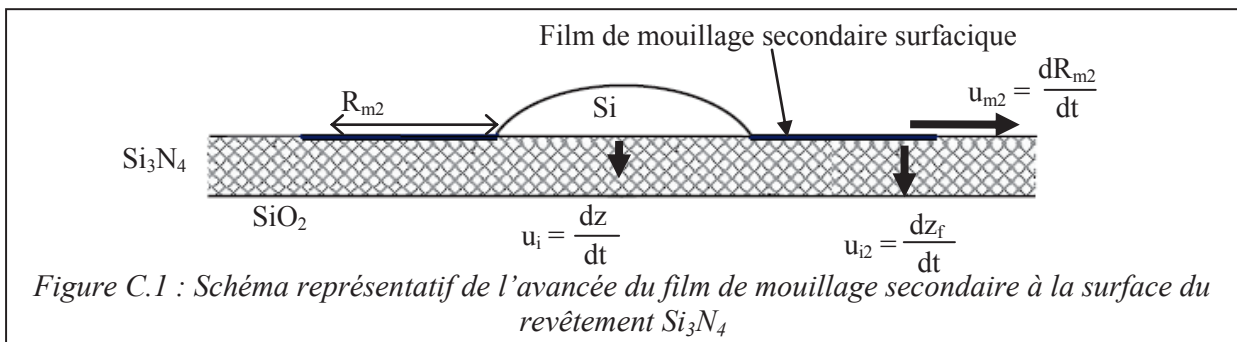
=> Néanmoins des améliorations sont possibles et souhaitables. Leur nature découle du constat que le comportement d'un métal à sa température de fusion ne dépend pas seulement de ses propriétés thermodynamiques et chimiques à cette température mais aussi de ses interactions avec l'environnement du four pendant les transitoires de montée en température. Ceci est particulièrement vrai pour le silicium qui s'oxyde selon un mode « passif » jusqu'à 1000°C-1100°C. Pour cette raison au cours de la montée en température le silicium agit comme un véritable *getter* pour l'oxygène contenu dans l'atmosphère du four qu'il fixe sur sa surface sous forme de silice. Et nous avons montré que l'emploi, dans ce domaine de température, du vide secondaire permet de minimiser l'effet de cette oxydation et d'améliorer la qualité des expériences de mouillabilité. On a donc tout intérêt à apporter les modifications nécessaires à l'installation actuelle (conduite de liaison pompe - tube laboratoire, refroidissement à l'eau des extrémités du four) afin qu'elle atteigne le niveau d'une installation de vide secondaire. Par ailleurs il serait possible de munir l'installation actuelle d'un « introducteur » permettant de maintenir l'échantillon dans la zone froide du four pendant toute la montée en température et de ne l'amener dans la zone isotherme qu'une fois la température de palier atteinte.

Dans un premier temps, cette installation de goutte posée a permis d'étudier le comportement du système revêtement en poudre de nitrure de silicium oxydée / silice vis-à-vis de l'infiltration de Si dans la porosité du revêtement, et l'effet des paramètres temps de contact t , température d'oxydation du revêtement, débit d'argon et type de poudre. Les résultats obtenus ont constitué le support expérimental indispensable pour construire un modèle analytique décrivant la dynamique de l'infiltration. Ce modèle est basé sur l'hypothèse (bien étayée) que quelque soit le type d'infiltration considéré (infiltration sous la goutte, sur la surface libre du revêtement sous forme de film de mouillage secondaire ou sous ce film de mouillage secondaire), la vitesse d'infiltration est égale à tout instant à la vitesse d'élimination du film passif (silice) au front d'infiltration selon la réaction :



La cinétique d'infiltration est alors contrôlée par l'évacuation de l'oxygène selon un ou plusieurs des processus élémentaires suivants : la diffusion dans le liquide infiltré dans la porosité du revêtement, la diffusion dans le liquide « volumique », la diffusion sous la forme de l'espèce gazeuse SiO dans la porosité non infiltrée et enfin, la diffusion de SiO dans l'argon environnant à travers la couche limite de diffusion gazeuse. La contribution de chacun de ces processus sur l'infiltration dépend du type d'infiltration considérée, mais aussi des dimensions du système (hauteur de la phase liquide, épaisseur du revêtement poreux, épaisseur de la couche limite gazeuse). Ainsi nous avons montré que (i) aux temps courts, l'infiltration sous la goutte est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans le silicium volumique, tandis qu'aux temps longs le phénomène limitant devient mixte, partiellement contrôlé par la diffusion dans la goutte et par la diffusion dans le liquide infiltré dans la porosité du revêtement. (ii) l'infiltration sous le film de mouillage secondaire est également contrôlée par un régime mixte (diffusion dans le gaz et dans le liquide infiltré), (iii) l'infiltration superficielle est limitée uniquement par la diffusion dans la couche limite gazeuse. Le modèle proposé interprète correctement les résultats expérimentaux montrant que la vitesse d'infiltration superficielle est bien supérieure à la vitesse d'infiltration sous le film de mouillage secondaire, elle-même bien supérieure à la vitesse d'infiltration sous la goutte, comme le montre la Figure C.1 :

$$u_i \ll u_{i2} \ll u_{m2} \quad (C.1)$$



Pour l'infiltration sous la goutte dans le régime permanent, le modèle conduit à l'expression suivante de la distance d'infiltration z en fonction du temps t , en faisant intervenir les paramètres géométriques du système (le rayon moyen équivalent des pores r_p , la fraction volumique des pores α_p , la « tortuosité » du milieu poreux τ et la hauteur de la colonne liquide h) :

$$z = z_0 - \frac{\alpha_p h}{\tau} + \frac{1}{\tau} \sqrt{(\alpha_p h)^2 + \frac{r_p V_{SiO_2}^M D_{O(L)} \cdot C_{O(L)}^{eq} \cdot (t - t_0)}{2e}} \quad (C.2)$$

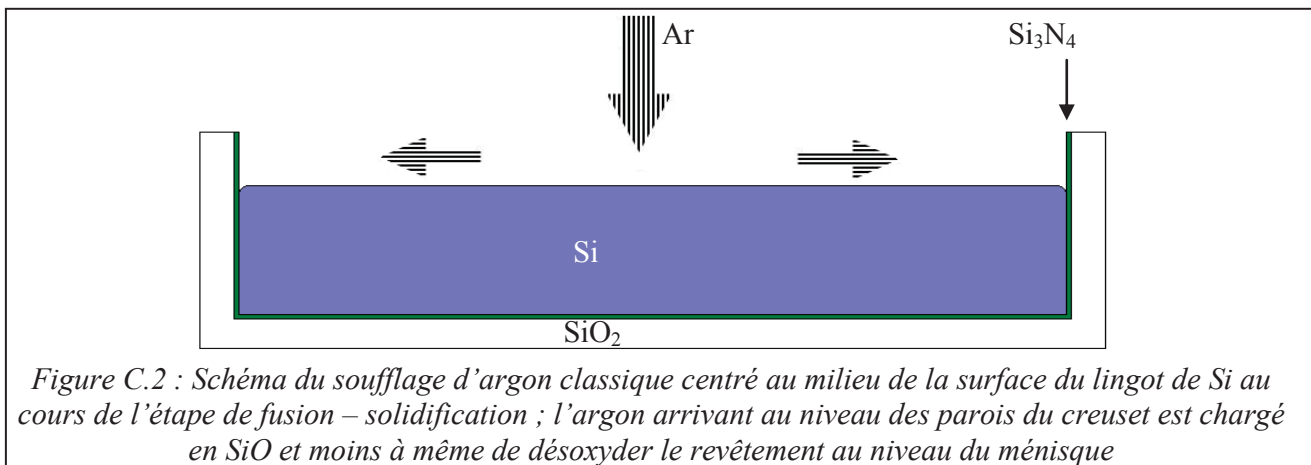
le régime transitoire d'établissement du profil de diffusion dans le silicium étant pris en compte par les paramètres z_0 , qui correspond à l'épaisseur initiale infiltrée, et t_0 , la durée de cette étape transitoire, l'aspect cinétique étant, quant à lui, pris en compte par la température de travail à travers la diffusivité et la solubilité de l'oxygène. Le paramètre température d'oxydation du revêtement de Si_3N_4 est pris en compte dans le modèle *via* le paramètre e , correspondant à l'épaisseur du film de silice formé à la surface des pores. Or on sait que le revêtement standard permet le détachement du silicium, non pas parce que celui-ci ne mouille pas le nitrure de silicium comme cela a été supposé pendant longtemps, mais parce qu'il ne mouille pas, ou plus précisément, parce qu'il mouille insuffisamment la silice présente à la surface des grains de nitrure de silicium oxydé. En effet, en accord avec les résultats expérimentaux le modèle prévoit un effet majeur de ce paramètre sur l'infiltration, à savoir qu'une augmentation relativement modérée de la température d'oxydation provoque une forte diminution de la vitesse d'infiltration. Cependant, on a identifié un effet « collatéral » néfaste de cette augmentation de la température d'oxydation, à savoir une adhésion accrue du revêtement sur la silice, manifestée par la fissuration du substrat lors du refroidissement. Cette plus forte adhésion est accompagnée d'une cohésion renforcée du revêtement, qui a été observée dans un travail connexe à cette étude où l'on a constaté que dans un cas extrême le silicium pouvait se fracturer sous l'effet de ce durcissement du revêtement anti-adhérent.

=> Compte tenu de l'impact considérable du degré d'oxydation du revêtement sur ses propriétés d'anti-adhérence il sera intéressant d'aller bien plus loin que nous ne l'avons fait dans le présent travail dans l'étude de l'oxydation du revêtement poreux. Pour cela il faudra explorer les paramètres température et temps d'oxydation, porosité, type d'atmosphère oxydante (air sec, air humide, *etc.*). Dans une telle étude il sera nécessaire de disposer, outre l'analyse de l'oxygène total, d'une méthode d'analyse locale pouvant déterminer la variation spatiale de la teneur en oxygène. Pour la description du phénomène, on pourra bénéficier des modèles d'infiltration réactive gazeuse développés par ailleurs dans le cas des composites céramique-céramique, par exemple. L'effet néfaste d'une augmentation trop importante de la température d'oxydation et son origine (formation des ponts de silice entre les grains du nitrure et entre les grains de nitrure et le substrat) permettent de conclure que l'ajout de particules de silice dans la poudre de nitrure de silicium (envisagé par certains auteurs) peut s'avérer néfaste dans une certaine mesure. Néanmoins, il sera intéressant de caractériser le comportement de ces revêtements chargés en SiO_2 par l'ajout de poudres dans une étude paramétrique comparable à celle que nous avons menée ici afin de définir les conditions d'utilisation favorables de ce « dopage » en oxygène.

L'expression ci-dessus montre aussi l'effet possible du rayon des pores, lui-même dépendant de la taille des grains. On n'a ainsi aucun intérêt de travailler avec des poudres à gros grains, au contraire. De plus, outre la valeur moyenne du diamètre des grains il est aussi important de porter un intérêt tout particulier à leur répartition, qui doit être la plus étroite possible. En effet la présence d'un pourcentage faible mais statistiquement significatif de gros pores peut favoriser une infiltration du type dendritique, augmentant de façon considérable la vitesse d'infiltration et les chances de collage, en particulier sous le silicium liquide. Cependant, un résultat que nous n'avons pas pu expliquer et qui est important sur le plan pratique concerne l'influence marquée de la poudre utilisée sur le mouillage secondaire. En effet, l'utilisation de poudres d'origines différentes mais présentant des granulométries similaires en taille et en distribution, a conduit à des différences remarquables sur la vitesse moyenne d'infiltration superficielle et sur la forme du front d'infiltration (plan au lieu de dendritique).

=> Ces expériences ayant été réalisées par deux expérimentateurs différents (utilisant en principe le même protocole expérimental) et dans deux fours distincts qui diffèrent en particulier sur la valeur du potentiel de carbone, des expériences supplémentaires devraient être menées afin de déterminer si les différences observées en mouillage secondaire sont dues à l'atmosphère des fours ou aux « détails » de la préparation du revêtement.

Le débit d'argon a aussi un effet très significatif sur l'infiltration superficielle (mouillage secondaire). On a montré qu'une augmentation du débit favorise l'évacuation de SiO et promeut le mouillage secondaire. Cet effet est pris en compte de manière cohérente dans le modèle par la diminution du paramètre δ_p , épaisseur de la couche limite de diffusion des espèces dans le gaz, mais d'un point de vue quantitatif, la modélisation des phénomènes d'infiltration superficielle en mouillage secondaire ou sous ce film de mouillage secondaire fait intervenir des configurations ouvertes pratiquement impossibles à prendre en compte par un modèle analytique. D'un point de vue pratique, le débit d'argon a deux effets opposés : Un débit important favorise la désoxydation du silicium permettant ainsi l'augmentation du rendement photovoltaïque (à mesure que la concentration en oxygène dans le bain diminue), mais il favorise aussi la désoxydation du revêtement, ce qui est évidemment néfaste pour le procédé, vis-à-vis de l'infiltration. On peut trouver un compromis entre ces deux effets en jouant sur le sens de circulation de l'argon, comme le montre la Figure C.2, de façon que l'argon arrivant au niveau des parois du creuset se soit préalablement chargé en SiO au contact du silicium.

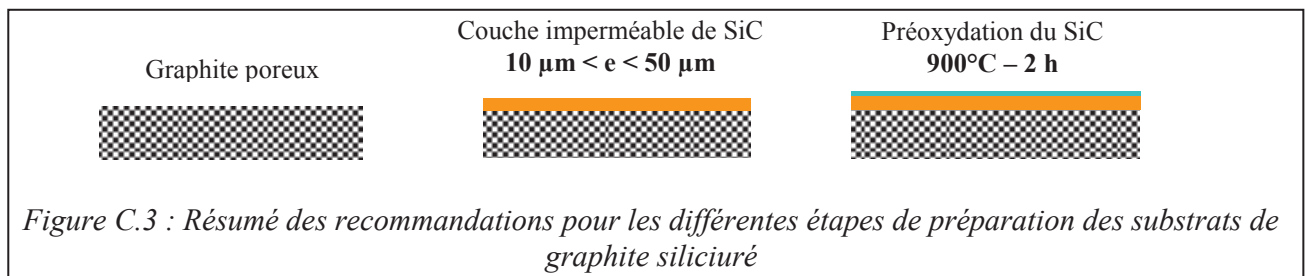


=> Un modèle analytique tel que celui présenté ici ne permettant de décrire de manière quantitative que l'infiltration sous la goutte, seules des approches numériques sont susceptibles de décrire les phénomènes complexes qui ont lieu dans les autres cas. En effet, une hypothèse forte, nécessaire pour établir notre modèle, est que le milieu poreux est constitué d'une population monomode de pores cylindriques de section constante. Les paramètres variabilité du diamètre moyen des pores et dispersion du diamètre ne pourront être pris en compte que dans le cadre d'une analyse numérique. Ceci vaut bien évidemment pour l'infiltration en profil dendritique, très visible dans le cas de l'infiltration superficielle (mais présente aussi dans les autres cas), qui mérite elle aussi une étude spécifique, afin de déterminer sa nature (fractale ?) et d'effectuer sa modélisation.

Une seconde partie du travail de thèse a porté sur la modification des matériaux de substrat et de revêtement. Le remplacement de la silice par le graphite en tant que matériau de creuset, présente certes plusieurs avantages, notamment du point de vue thermomécanique, mais il crée aussi certaines difficultés. Il limite, de par sa faible résistance à l'oxydation, la température d'oxydation du revêtement, paramètre fondamental pour limiter l'infiltration du silicium, et il favorise la désoxydation du revêtement par sa microstructure (effet de sa porosité ouverte) et par son potentiel réducteur (effet thermochimique). Pour faire face à ces difficultés le graphite a été recouvert dans un premier temps par une couche étanche de carbure de silicium *via* un dépôt par CVD. Le SiC possédant un potentiel réducteur proche de celui du graphite, le rôle éventuellement passivant d'une couche d'oxyde formée par un traitement thermique de préoxydation sous air a également été testé.

Une étude expérimentale du comportement du système revêtement en poudre de Si_3N_4 oxydée / SiC / graphite, similaire à la précédente, a conduit à des résultats tout à fait équivalents, du point de vue de l'infiltration, à ceux obtenus précédemment pour le couple référence Si_3N_4 / silice. En effet, on a montré que dans le cas de SiC, l'infiltration du silicium dans le revêtement était toujours contrôlée par l'évacuation de l'oxygène seul, selon les processus élémentaires identifiés plus haut, et ceci de façon similaire pour les trois types d'infiltration, y compris dans le cas où SiC n'a pas été préalablement oxydé. Ces résultats se sont révélés en accord avec ce qui peut être prévu, pour le cas présent, à l'aide du modèle développé plus haut.

Cette étude expérimentale a donc, entre autre, permis de prouver que l'étape de préoxydation du SiC n'était pas utile dans la mesure où cette couche d'oxyde est réduite par le SiC sous-jacent avant même la mise en contact du substrat avec le silicium liquide. Néanmoins, il semble important de conserver un recuit sous air à 900°C permettant de tester la tenue mécanique et chimique des pièces de graphite siliciuré avant de les utiliser. Ainsi, un cycle de préparation du couple Si_3N_4 / SiC en vue d'un contact avec le silicium liquide a été déterminé : le graphite doit être imperméabilisé par une couche étanche de SiC d'une épaisseur comprise entre 10 et $50\ \mu\text{m}$, afin d'éviter une détérioration prématurée ou une fissuration de la couche lors des différents cycles thermiques, couche qui doit être testée au cours d'un cycle de « préoxydation », à 900°C pendant 2 h sous air. Cette procédure est résumée dans le schéma de la Figure C.3.



Cependant, une configuration particulièrement dangereuse pour le procédé a été identifiée. Il s'agit du cas où un contact intime entre le silicium et SiC est établi à l'occasion de l'infiltration de Si dans un macro-défaut du type arrachement ou bulle présent dans le revêtement. Un tel contact entraîne une pénétration du silicium à l'interface Si / revêtement par mouillage non-réactif et une infiltration dans l'épaisseur du revêtement du type 3D. Deux facteurs, absents dans le cas des substrats en silice, sont favorables à ce phénomène, à savoir le mouillage du silicium sur SiC et la contribution du SiC à la réduction de la silice du revêtement. Ce phénomène, qui résulte des propriétés thermodynamiques et de surface de SiC et de la présence dans le revêtement des macro-défauts, conduit au collage de Si sur SiC sur une zone de plusieurs centaines de microns de large autour du défaut et à la fissuration du silicium. Un tel scénario a été constaté dans les expériences de moulage par écrasement.

En effet, dans le dernier chapitre de cette thèse, nous avons examiné l'adéquation du couple matériau de substrat - revêtement étudié plus haut pour une application au procédé de moulage de plaquettes de silicium étudié dans le cadre du Projet MOSAIQUE. Ce procédé est caractérisé par une géométrie très particulière, avec un rapport surface / volume très élevé et un confinement du silicium pendant sa phase de solidification, *a priori* extrêmement défavorables du point de vue de l'interaction avec le moule et son revêtement. L'utilisation d'une configuration simplifiée de moulage par écrasement dans laquelle le silicium remplit l'espace interne du moule au cours de sa fusion sous l'effet d'une pression extérieure nous a permis d'appréhender différents aspects importants du procédé d'injection. Dans un premier temps, la disposition horizontale des moules nous a en particulier permis d'identifier les différentes phases d'étalement du Si liquide à l'intérieur du moule, et de montrer qu'il était possible d'obtenir des microstructures à gros grains. Elle nous a aussi permis d'observer les différents types de

pollution : (i) en surface par entraînement de matière au cours de l'étalement, (ii) en sub-surface par formation de précipités de SiC et Si₃N₄, et (iii) à cœur par diffusion des impuretés métalliques contenues dans le revêtement.

L'utilisation de moules en silice vitreuse s'est avérée inadaptée du fait de sa faible tenue mécanique à haute température et de sa faible usinabilité. En effet, le silicium liquide peut s'infiltrer facilement dans les jeux importants présents dans l'assemblage de moule et la plaquette sera forcément fissurée au cours du refroidissement. De la même manière l'utilisation de moules en graphite mal imperméabilisés par une technique d'infiltration réactive en phase gazeuse non maîtrisée, a occasionné une pollution très importante en sub-surface de la plaquette de silicium formant ainsi une gangue de précipités de SiC et Si₃N₄, empêchant même la déformation du Si au cours de la fusion.

L'utilisation de moules en graphite imperméabilisés par CVD a finalement permis de démontrer la possibilité d'élaborer des plaques démoulables. Toutefois, la présence de macro-défauts critiques dans le revêtement anti-adhérent standard à base de poudre de Si₃N₄ a été identifiée, ces défauts autorisant une infiltration totale localisée du silicium dans la porosité, suivie comme mentionné plus haut d'une infiltration préférentielle du silicium du côté de SiC .

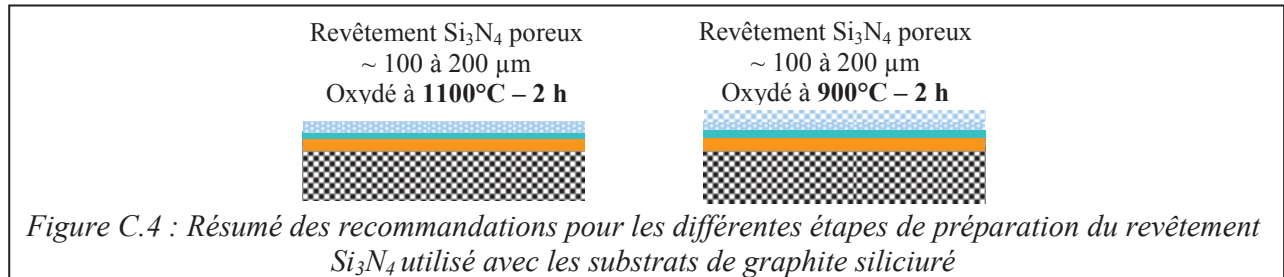
=> Bien que certaines des hypothèses formulées afin d'expliquer ces phénomènes n'aient pas encore été vérifiées expérimentalement, il semble réaliste de considérer que ce contact local Si / SiC est à proscrire absolument. Cependant, des expériences discriminantes permettant de déterminer exactement quels sont les schémas réactionnels impliqués dans cette configuration d'accident devraient être menées afin de définir des procédures de préparation des systèmes substrats / revêtements plus adaptées.

=> Néanmoins, il est clair ici que l'hétérogénéité intrinsèque du revêtement à base de poudre de nitrure de silicium est une source de risques trop importante pour ces procédés encore en phase de développement. La distribution en taille des pores ne dépend pas seulement de la distribution en taille de la poudre initiale, elle dépend également de toutes les étapes de dispersion et d'homogénéisation du mélange hétérogène solution aqueuse / poudre. Par conséquent, si l'on souhaite diminuer de façon substantielle la densité statistique de ces macro-défauts, ou encore l'épaisseur du revêtement, ceci passera par une étude approfondie de la relation élaboration - microstructure du revêtement poreux, qui devra en particulier élucider l'origine de défauts tels que les bulles et les arrachements. A notre connaissance il n'existe pas actuellement d'étude focalisée sur la microstructure du revêtement rendue publique.

D'autre part, l'utilisation des revêtements à base de poudre de Si₃N₄ fortement oxydée afin de limiter au maximum l'infiltration du silicium dans la porosité a parfois occasionné une fissuration de la plaquette de Si du fait de sa cohésion renforcée, sans qu'on ait pu constaté de preuve d'une infiltration, localisée ou non. En effet, pour de si faibles dimensions, la résistance mécanique du revêtement devient un paramètre important et une trop forte résistance au cisaillement devient néfaste.

=> D'un point de vue pratique, il semble donc nécessaire de trouver un compromis entre l'infiltration la plus faible possible et une cohésion / adhésion du revêtement adaptée à un démoulage aisé du silicium. A ce titre, une température d'oxydation intermédiaire aux cas étudiés, ou mieux, une architecture de revêtement bi- ou multicouche avec des degrés d'oxydation différents devraient permettre de jouer avantageusement sur les propriétés anti-adhésives recherchées. On peut alors compléter le protocole de préparation défini plus haut comme le montre la Figure C.4. L'ajout de poudres de SiO₂ dans la couche de Si₃N₄ peut ici s'avérer une piste intéressante pour l'élaboration de revêtements en multicouche afin de limiter l'accumulation des cycles thermiques qui, on le rappelle, risquent d'augmenter de manière trop importante la cohésion du revêtement. Une architecture où les couches externes du revêtement (au contact du substrat d'une part et du silicium d'autre part) seraient oxydées à 900°C pendant 2 h présentant donc une faible cohésion / adhésion, et une couche intermédiaire au cœur du revêtement présentant une quantité importante de SiO₂ lui permettant de jouer bien plus efficacement son rôle de barrière à l'infiltration pourrait être particulièrement adaptée à nos

procédés utilisant des moules ou creusets réutilisables. L'utilisation de ce type d'architecture dépendra bien entendu des conclusions de l'étude préalable nécessaire sur le comportement de telles couches au contact du Si liquide.



=> D'autre part, des couches de SiC déposées sur le graphite par CVD ne constituent pas une solution compatible avec les impératifs de production de Si-PV « bas coût ». D'autres méthodes de formation de cette couche, par infiltration réactive gazeuse ou par infiltration réactive en phase liquide notamment, sont explorées dans le cadre du projet MOSAÏQUE. Cependant, une caractéristique commune de ces deux techniques, toujours au stade de développement, est la présence de Si résiduel dans, ou à la surface de la couche de SiC. Comme on vient de le voir, ceci est tout à fait contraindiqué pour des applications impliquant un contact avec du silicium liquide. Dans cet objectif, l'amélioration de ces procédés passera donc forcément par une maîtrise suffisante des réactions mises en jeu pour éviter la formation de silicium résiduel.

La disposition verticale des moules a en outre permis de démontrer tout l'intérêt d'un processus de solidification dirigée. En effet, l'utilisation d'une vitesse de solidification directionnelle trop importante a mené à la formation de gros grains dendritiques *a priori* non adaptés aux applications photovoltaïques. A ce titre, l'utilisation du banc d'imagerie macroscopique en transmission dans l'IR permet d'obtenir rapidement et sans traitement préalable de la plaquette des informations sur la quantité de précipités (ségrégés aux joints de grains), sur la taille des grains, et dans ce cas particulier sur le mode de croissance cristalline dendritique. Cette technique s'est avérée particulièrement adaptée pour le contrôle non destructif des plaquettes moulées, et pourrait être encore mieux adaptée aux dimensions des *wafers*. Ces gros grains semblent intéressants, mais de fortes densités de dislocations ainsi que des concentrations en impuretés à cœur tendent à prouver que ces microstructures ne sont pas favorables. En revanche, en appliquant une vitesse de solidification modérée à la plaquette de silicium, on a montré la ségrégation des impuretés métalliques et dopantes présentes à cœur dans le *wafers*, lors d'une solidification en front non déstabilisé à vitesse très inférieure à kD/L , permettait d'atteindre des niveaux de pureté adaptés.

=> Cette ségrégation des impuretés laisse entrevoir une voie d'optimisation du procédé de moulage où la partie haute des plaquettes ne serait pas utilisée. Le principal responsable de la pollution à cœur mentionnée ici est le phénomène de diffusion en phase solide des impuretés issues des parois du contenant vers l'intérieur du silicium. L'étude détaillée de ce phénomène de diffusion des impuretés au cours d'expériences conçues spécifiquement permettrait d'améliorer encore ce procédé de moulage. La poursuite de ces expériences fondamentales fait partie du projet ANR MOSAÏQUE. Néanmoins, l'utilisation des revêtements à base de poudre de nitrure de silicium restera un frein important à l'obtention de *wafers* de Si présentant des niveaux de pureté suffisamment élevés.

=> Pour conclure il semble évident qu'une meilleure maîtrise des procédés d'élaboration de ces couches anti-adhérentes ou mieux, l'élaboration de couches anti-adhérentes nouvelles, de haute pureté,



Conclusion



couplée au phénomène de ségrégation observé plus haut devrait permettre d'obtenir des plaquettes adaptées à une utilisation comme substrat pour la fabrication de cellules photovoltaïques. L'implémentation de procédures de recuits de relaxation des contraintes (et donc de réduction des champs de dislocations) et/ou de précipitation de l'oxygène présent dans les *wafers* moulés sera un pré requis supplémentaire. L'étude approfondie de l'influence de l'oxygène et du carbone, dans des concentrations proches de la saturation, sur les propriétés photovoltaïques des *wafers* moulés devra aussi être menée. Toutefois, des expériences préalables montrant la stabilité de ces nouveaux types de revêtements sur des substrats en graphite siliciuré devront nécessairement être conduites.



Liste des contributions de l'auteur

Contributions Orales à des Conférences Nationales :

Revêtement du graphite et de la silice à partir de précurseurs polysilazanes : élaboration et interaction avec le silicium liquide ; C.Huguet, E. Flahaut, B. Drevet, D. Camel, N. Eustathopoulos - Journées de printemps de la section Rhône-Alpes de la Société Chimique Française, Le Bourget-du-Lac, 9 juin 2011

Contributions Orales à des Conférences Internationales :

Coating of graphite and silica from a polysilazane precursor : processing and interaction with molten silicon ; C.Huguet, E. Flahaut, B. Drevet, D. Camel, N. Eustathopoulos - ECerS, 12th Conference of the European Ceramic Society, Stockholm, 19-23 juin 2011

* **Releasing coatings for pv-si processing by liquid routes: comparison between the conventional and a new high-purity coating** ; C. Huguet, V. Brizé, S. Bailly, H. Lignier, E. Flahaut, B. Drevet, D. Camel, N. Eustathopoulos - EUPVSEC 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, 5-9 septembre 2011

Direct mc-Si wafer molding : Reusable graphite substrate and high purity polymer-derived ceramic based releasing coating ; C.Huguet, E. Flahaut, B. Drevet, D. Camel, N. Eustathopoulos - CSSC 5th International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, Boston, 1-3 novembre 2011

* **Direct silicon wafer moulding** ; C. Huguet, F. Mercier, E. Flahaut, B. Drevet, D. Camel, N. Eustathopoulos, P. Nowakowski - EUPVSEC 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfort, 24-28 septembre 2012

Thermodynamic and kinetic factors controlling the releasing behavior of Si₃N₄ powder coatings on silica and SiC-coated graphite crucibles ; C. Huguet, C. Dechamp, B. Drevet, D. Camel, N. Eustathopoulos - CSSC 6th International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, Aix-les-Bains, 8-11 octobre 2012

Les contributions précédées d'un * ont fait l'objet d'une publication dans les proceedings de la conférence.

Contributions sous forme de Poster à des Conférences Internationales :

Directional solidification of cast silicon wafers by injection molding ; C. Huguet, B. Drevet, D. Camel, N. Eustathopoulos, P. Nowakowski - CSSC 6th International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, Aix-les-Bains, 8-11 octobre 2012



Brevets déposés en tant qu'auteur principal :

Creuset pour la solidification de lingots de silicium ; C. Huguet *et al.* - Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, WO 2012/025905 A1, 2012

Creuset pour la solidification de lingots de silicium ; C. Huguet *et al.* - Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, demande n° 12 50903 faite le 31/01/2012

Brevets déposés en tant que co-auteur :

Procédé d'élaboration de plaquettes de silicium par moulage à moule perdu ; J-P. Garandet *et al.* - Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, demande n° 12 50204 faite le 09/01/2012



ANNEXES



ANNEXES

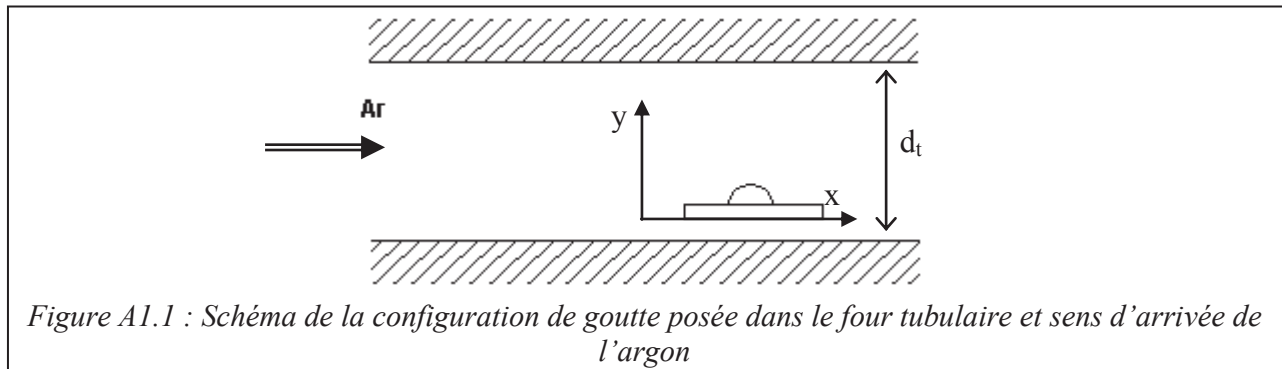
A1 : Calcul de l'épaisseur de couche limite

Présentation du problème

Les échanges entre le silicium et l'atmosphère du four sont contrôlés par un phénomène de transport diffusif des espèces dans la phase gazeuse qui a lieu principalement dans une couche de gaz d'épaisseur δ appelée couche limite. Cette épaisseur dépend directement de la dimension caractéristique du système et des paramètres d'échange entre le système et le gaz.

La part de transfert diffusif dans le gaz est caractérisée par le nombre de Sherwood (Sh) qui va dépendre de l'écoulement visqueux du fluide autour du système. Le nombre de Reynolds permet de caractériser cet écoulement en comparant les forces d'inertie du fluide avec la résistance visqueuse.

Nous pouvons dans un premier temps caractériser l'écoulement dans notre configuration expérimentale, voir Figure A1.1.



Le diamètre du tube d_t vaut 50 mm, et nous considérons une calotte sphérique de hauteur $h = 2$ mm et diamètre de base $d_g = 3$ mm. Le substrat sur lequel est posée la goutte de silicium est une plaque de longueur $L = 20$ mm.

Le gaz utilisé dans notre configuration expérimentale est l'argon et on impose un débit $Q = 0,7$ l/min. Nous calculons la vitesse moyenne du gaz dans une section du tube à 300 K $v_g^{300} \approx 6.10^{-3}$ m/s, ce qui nous donne à 1700 K $v_g^{1700} \approx 3,3.10^{-2}$ m/s.

Le nombre de Reynolds est :

$$R = \frac{v_g d_t \rho}{\eta} \quad (A1.1)$$

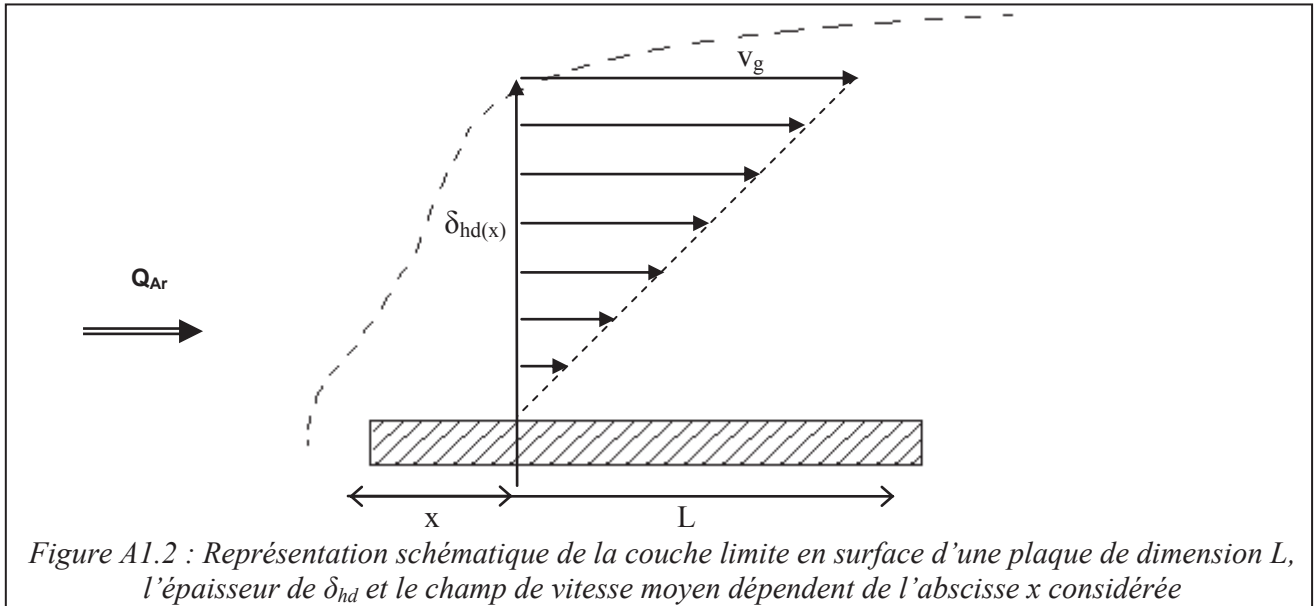
avec ρ et η respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique du gaz.

Dans notre cas R vaut 6,8. Cette valeur est 1 à 2 ordres de grandeur inférieure à la limite généralement admise pour la transition entre régime laminaire et turbulent, ce qui permet de considérer un écoulement laminaire dans le tube.

Epaisseur de la couche limite pour une plaque δ_p

Dans le cas d'une plaque (substrat loin de la goutte) la forme de la couche limite hydrodynamique est définie par un écoulement dit de Blasius et son épaisseur varie avec la longueur de plaque considérée (voir Figure A1.2). Il est possible d'en calculer une valeur moyenne entre le début de la plaque et l'abscisse considérée, voir [Incropera 96] (pages 349 à 354), mais cette valeur représente l'intégrale des échanges sur la portion de surface considérée. Nous allons calculer l'épaisseur de la

couche limite hydrodynamique afin de déterminer un champ de vitesse le long de l'axe vertical. L'estimation de la vitesse au niveau de la surface et de la goutte nous permettra de calculer l'épaisseur de la couche limite de diffusion des espèces gazeuses, point qui nous intéresse ici.



En première approximation, pour l'épaisseur de la couche limite au point de stagnation, voir Figure A1.2, nous prendrons l'équation donnée dans [Incropera 96] (page 369) en considérant l'épaisseur de la plaque, valable dans le cas d'un cylindre.

$$Sh_s = 1.15R_s^{1/2}Sc^{1/3} \tag{A1.2}$$

où R_s est la valeur du nombre de Reynolds au point de stagnation et S_c le nombre de Schmidt estimant la part de diffusion par friction visqueuse et de diffusion massique. Il est donné par :

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D} \tag{A1.3}$$

avec D le coefficient de diffusion massique de l'espèce considérée dans l'argon, ρ sa densité et η sa viscosité dynamique.

Une expression semi-empirique pour la valeur de Sh en fonction de l'abscisse x est donnée par Incropera et DeWitt dans [Incropera 96] (page 353) dans le cas d'une plaque :

$$Sh_x = 0.332R_x^{1/2}Sc^{1/3} \tag{A1.4}$$

où R_x correspond au Reynolds calculé pour une distance caractéristique égale à l'abscisse x.

Or Sh peut être exprimé comme le rapport

$$Sh = \frac{l}{\delta} \tag{A1.5}$$

avec l la longueur caractéristique du problème (ici l = x, l'abscisse)

Nous distinguons deux zones d'intérêt : une zone loin de la goutte en avant de celle-ci par rapport à l'arrivée du flux d'Ar, et une zone loin de la goutte en arrière de celle-ci par rapport à l'arrivée du flux d'Ar. L'épaisseur de la couche limite de diffusion à l'entrée de la plaque est d'environ 6 mm, environ 40 mm au milieu de la plaque, au niveau de la goutte et elle vaut environ 50 mm en sortie de plaque.

Pour toute la suite du travail (voir notamment Chapitre II) nous considérons l'épaisseur de couche limite $\delta_p = 10$ mm, correspondant à la valeur minimale en amont du flux.

A la vue des différences entre en amont et en aval du flux (vis-à-vis de la goutte), il est logique de considérer des échanges gazeux fortement réduits sur la surface derrière la goutte par rapport à l'arrivée du flux d'argon. Ceci va dans le sens de nos observations expérimentales où la désoxydation du revêtement anti-adhérent (permettant le mouillage par le silicium liquide) est à chaque fois plus marquée en avant de la goutte qu'en arrière.

Ceci va dans le même sens que nos interprétations sur le rôle du gaz et son sens de circulation dans les phénomènes de désoxydation et mouillage de Si sur le revêtement (voir partie II.III.4).

Epaisseur de la couche limite pour une sphère δ_s

Dans le cas de la sphère, il est possible de calculer une épaisseur de couche limite moyenne. Nous pouvons reprendre la formule semi-empirique donnée par Incropera *et al.* dans [Incropera 96] (page 374) :

$$Sh = 2 + 0,6R^{1/2} . Sc^{1/3} \quad (A1.6)$$

Pour calculer le Reynolds local au niveau de la goutte, il faut considérer la vitesse définie par l'écoulement de Blasius (voir Figure A1.2), et qui vaut ici $v_B = 1,5 \cdot 10^{-3}$ m/s.

Dans ce travail nous considérons la diffusion de O et SiO qui ont des coefficients de diffusion dans l'argon très proches, voir Tableau AX.1.

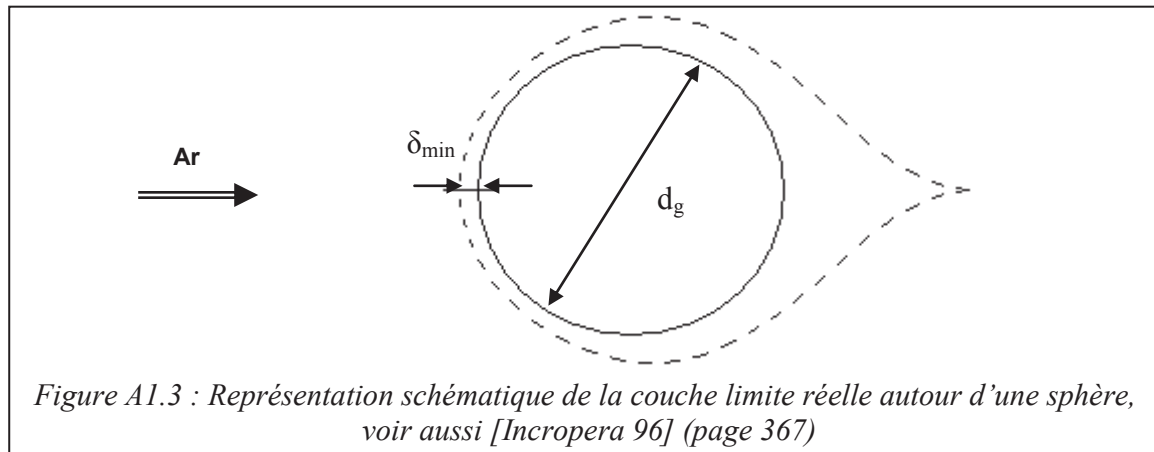
Ici $Sc = 0,8$ et $R = 0,01$ au niveau de la goutte, par conséquent Sh vaut 2,06, d'où la valeur de la couche limite de diffusion moyenne autour de la calotte sphérique $\delta_s = 0,97$ mm.

Dans toute notre étude nous considérerons donc l'épaisseur moyenne de la couche limite $\delta \approx 1$ mm, tout autour de la goutte.

Remarque : l'épaisseur de la couche limite moyenne autour de la portion sphérique est en réalité quasiment indépendante de la vitesse du gaz. Elle dépendra principalement de la longueur caractéristique du problème et sera de l'ordre de la hauteur de la calotte sphérique (goutte) considérée. Ceci tient à la forme de l'expression de Sh considérée.

Plusieurs remarques peuvent être émises au sujet de ce calcul :

- Pour les dimensions de la goutte, une valeur moyenne de la hauteur a été utilisée et on a vu que l'épaisseur de la couche limite calculée par notre méthode dépendait principalement de la grandeur caractéristique du système.
- Nous avons considéré une portion de sphère pour la forme de la goutte qui est en général non axysymétrique.
- L'expression de Sh donnée par Incropera *et al.* donne une valeur des échanges moyennée sur la sphère, elle peut être utilisée jusqu'à la limite du régime diffusif ($Re \rightarrow 0$). En réalité l'écoulement d'un fluide autour d'une sphère ne sera pas symétrique (comme considéré ici). A l'avant de la sphère il existe un point de stagnation où l'épaisseur de la couche limite est minimale, et on verra apparaître un phénomène de trainée avec éventuellement l'apparition d'un régime turbulent à l'arrière de la sphère où l'épaisseur de la couche limite sera maximale, voir Figure A1.3.



Nous garderons donc à l'esprit qu'en avant de la goutte l'épaisseur de la couche limite de diffusion gazeuse est en réalité moins épaisse que la valeur moyenne considérée, tandis qu'elle est plus grande à l'arrière de la goutte, où les échanges avec le gaz seront plus difficiles, comme le montre la Figure A1.3. Ceci va encore une fois dans le sens des observations réalisées dans le Chapitre II concernant la désoxydation facilitée du système vers l'amont du flux d'argon.

Grandeur	Notation	Valeur (à T = 1700 K)	Référence
Densité de l'argon	$\rho_{(Ar)}$	0,283 kg.m ⁻³	(loi des gaz parfaits)
Viscosité dynamique de Ar	$\eta_{(Ar)}$	6,8.10 ⁻⁵ Pa.s	[Jacobson 11]
Coefficient de diffusion de SiO dans Ar	D _{SiO}	3.10 ⁻⁴ m ² /s	[Jacobson 11]
Coefficient de diffusion de O dans Ar	D _O	3,8.10 ⁻⁴ m ² /s	

Tableau A1.1 : Valeurs des coefficients de diffusion des espèces O et SiO dans l'argon, de la viscosité dynamique et de la densité du gaz

A2 : Analyses chimiques et structurales Si₃N₄

Les quatre poudres de nitrure de silicium ont été analysées GDMS, DRX et ATG. Les caractéristiques de chacune des poudres étudiées sont résumées dans le Tableau A2.1.

	Ube SN-E10	Ube SN-ELF	H.C. Starck M11 HP	Alz Chem Silzot
% phase α	> 95		> 90	$\alpha/(\alpha+\beta) = 0,8$
Granulométrie (μm)	D 90 %	3	1,63	1,1 - 1,5
	D 50 %	0,5	0,81	0,5 - 0,7
	D 10 %	0,2	0,25	0,2 - 0,3
Surface spécifique (m ² /g)	9 - 13	8,2	12,0 - 15,0	4,6

Tableau A2.1 : Caractéristiques des différentes poudres de Si₃N₄

Spectroscopie de Masse à Décharge Luminescente (GDMS)

Le principe de la GDMS est la création d'un plasma d'argon sous faible pression qui par pulvérisation permet la ionisation du matériau à analyser pour former des espèces simples. Celles-ci sont ensuite séparés par un champ magnétique selon leur rapport masse/charge. Cette technique d'analyse permet d'analyser tous les éléments du tableau périodique (sauf les éléments légers et les gaz rares) et donc de quantifier les impuretés présentes dans chacune des poudres de nitrure de silicium. La résolution de l'appareil utilisé permet de mesurer des concentrations de l'ordre du pourcent jusqu'à l'ultra trace (ppb.) avec une incertitude de mesure de $\pm 20\%$. Le Tableau A2.2 donne la nature et la quantité des impuretés présentes dans chacune des poudres de Si₃N₄ étudiées.

Element	UBE SN E10	UBE SN ELF	Starck M-11	AlzChem Silzot
	poudre	poudre	poudre	poudre
	Concentration [ppm wt]	Concentration [ppm wt]	Concentration [ppm wt]	Concentration [ppm wt]
IMPURETES DOPANTES				
B	0,49	0,09	12	0,26
P	0,10	0,12	5,3	1,1
IMPURETES METALLIQUES				
Li		0,03	0,16	0,05
Mg	0,21	0,72	2,6	0,12
Al	6,0	4,4	35	0,42
Ti	0,07	0,09	0,30	0,01
Cr	1,6	0,78	0,72	0,51
Mn	0,25	0,24	0,15	0,33
Fe	7,8	6,0	7,8	5,5
Ni	0,24	0,15	0,59	0,66
Cu	< 0,5	0,60	5,4	2,9
Co	< 0,1	< 0,1	41	< 0,1
Mo	< 0,05	0,18	1,3	0,46
W	< 0,1	< 0,1	190	0,48
As	< 0,05	< 0,05	3,9	0,18



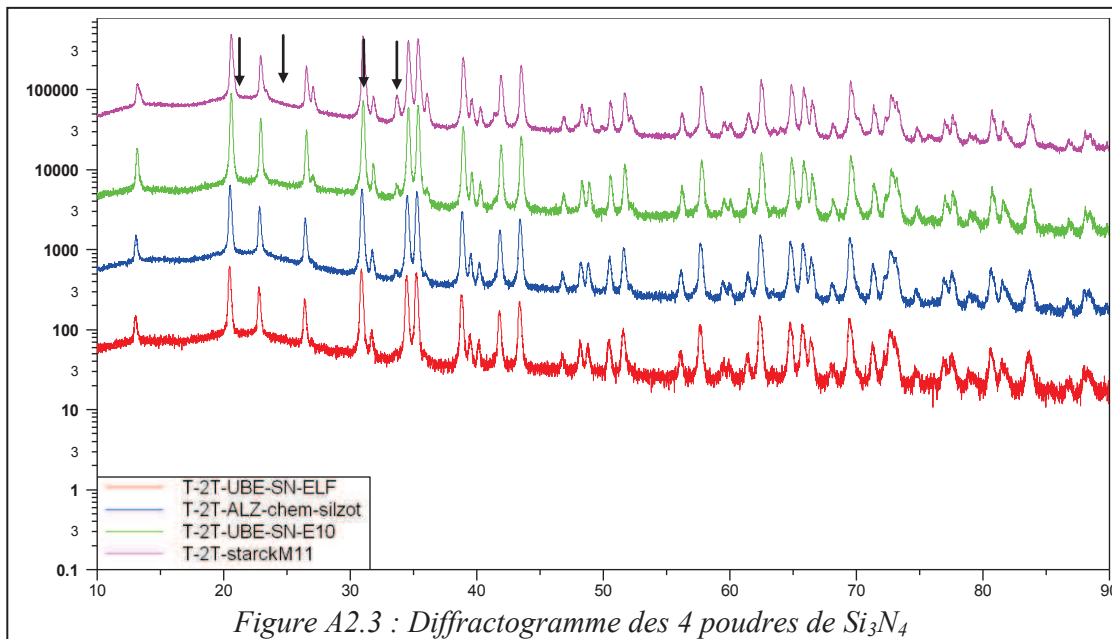
 Diffuseurs rapides
 Diffuseurs lents

Tableau A2.2 : Analyses GDMS, quantification des impuretés dans chaque poudre

Les deux poudres du fournisseur UBE et celle du fournisseur Alz-Chem contiennent toutes trois assez peu d'impuretés. En termes de concentration en impuretés, les deux poudres UBE sont équivalentes. La poudre Silzot contient moins d'aluminium que la poudre UBE (0,42 contre environ 5 ppm. Poids respectivement) mais la concentration en cuivre est plus élevée (2,9 contre environ 0,5 ppm. Poids respectivement). La poudre de H.C.Starck, quant à elle, contient globalement de fortes concentrations en impuretés par rapport aux trois autres poudres : 12 ppm. poids de B, 35 ppm. poids d'Al, 5,4 ppm. poids de Cu, 41 ppm. poids de Co ou encore 190 ppm. poids de W.

Diffraction des Rayons X (DRX)

La DRX consiste à envoyer des rayons X sur un échantillon pour en étudier le caractère cristallin. Le type d'analyse utilisé en $\theta/2\theta$, basé sur la loi de Bragg, permet l'identification des phases cristallisées. Un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons diffractés selon leur direction. Dans notre cas, cette méthode d'analyse permet d'identifier de manière semi-quantitative les proportions de phase alpha et bêta dans chacune des poudres. Le diffractogramme obtenu est donné dans la Figure A2.3.



Sur la Figure A2.3, les flèches indiquent la position des pics principaux de la phase β . La phase α est majoritaire dans tous les échantillons. Il n'est pas possible de déterminer le pourcentage de phase β par rapport à la phase α sans échantillon étalon. Nous nous contenterons de donner des tendances comparatives. Remarquons que la poudre du fournisseur H.C.Starck (signal rose sur la Figure A2.3) est celle qui contient le plus de phase β . L'intensité d'un pic représentatif indique de manière quantitative la proportion de la phase β en le comparant à un pic représentatif de la phase α (voir Tableau A2.3). Le ratio des aires des pics β / α est proportionnel au ratio de phase bêta/alpha.

La poudre H.C.Starck est celle qui contient le plus de phase β .

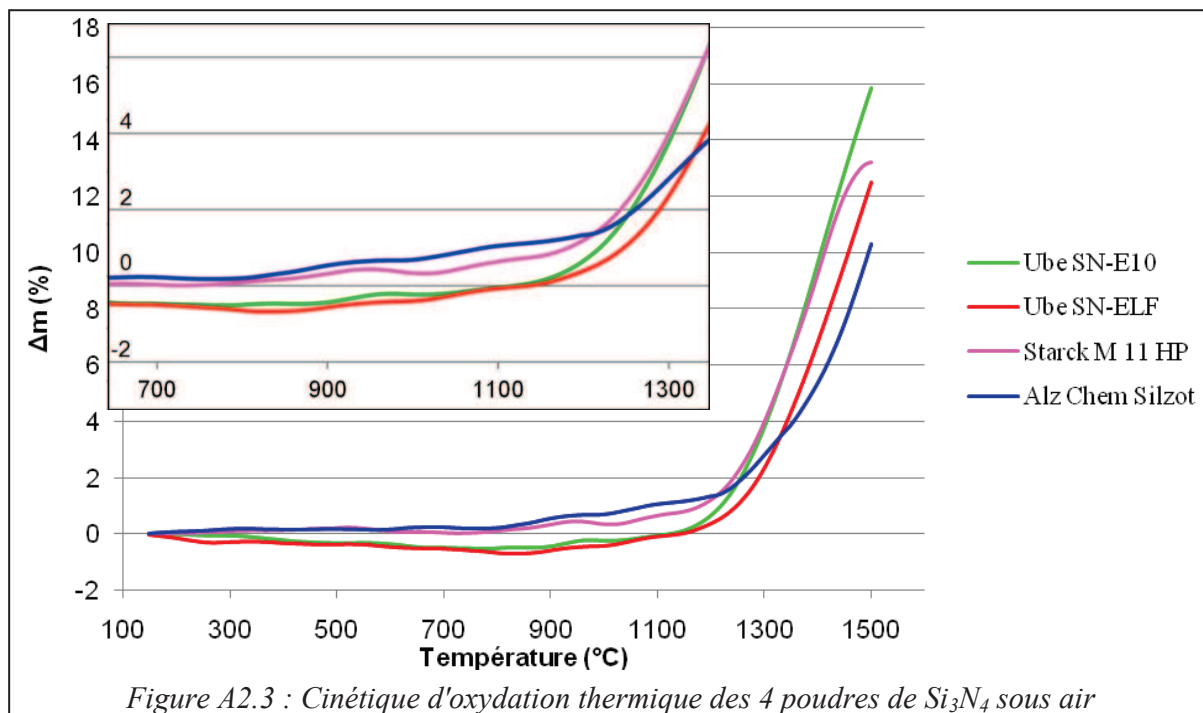
Echantillons	Aire du pic représentatif β	Aire du pic représentatif α	Ratio des aires des pics β/α
Ube SN-ELF	1,61	477,37	0,34
Alz Chem Silzot	18,58	1634,85	1,14
Ube SN-E10	26,03	1828,64	1,42
H.C. Starck M 11 HP	310,86	3693,49	8,42

↓
% phase β

Tableau A2.3 : Résultats des analyses DRX des 4 poudres

Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La prise de masse pour une rampe constante de 5 K/min de 25 à 1500°C est donnée dans la Figure A2.3.



Sur ce graphique, nous pouvons observer que les deux poudres UBE ont un comportement similaire à la seule différence que la poudre SN-ELF s'oxyde plus tardivement. Les poudres de ce fournisseur perdent jusqu'à 0,7 % de masse entre 25°C et 900°C, phénomène qui n'est pas observé chez les concurrents H.C.Starck et Alz-Chem. Butt *et al.* ont déjà observé cette perte de masse et l'explique par l'évacuation d'hydrogène dissout, et dans une moindre mesure d'eau adsorbée, sous la forme de groupements hydratés [Butt 96]. On peut toutefois remarquer que l'oxydation des poudres, quelle que soit leur provenance, devient significative à partir de $T \approx 850^\circ\text{C}$ (inflexion de la courbe). Il faut donc appliquer au revêtement un recuit d'oxydation sous air d'au moins 900°C pour que celui-ci forme assez d'oxyde et limite l'infiltration du silicium.

Bien qu'elle contienne une forte proportion de phase bêta, phase la plus stable au contact de Si liquide [Beaudhuin 11] par rapport aux poudres concurrentes, nous avons vu que la poudre de H.C.Starck est très polluée, elle n'est donc pas adaptée pour les applications visées. Concernant les trois autres, celle qui contient le plus de phase bêta, est l'UBE SN-E10. D'après les analyses GDMS et DRX,

notre choix se porterait donc sur celle-ci, d'autant plus que cette poudre est disponible en grande quantité au LMPS. Les analyses ATG ont révélé une prise de masse à partir de 850°C et donc une oxydation significative à partir de cette température. Pour l'application en revêtement anti-adhésif, il convient donc d'oxyder ce revêtement à une température d'au moins 900°C pour que celle-ci soit efficace, afin de donner au revêtement sa propriété de barrière à l'infiltration du silicium liquide.

Analyses GDMS des impuretés incluses dans le revêtement

Element [ppm wt.]	powder Si_3N_4	
	lab.	indus.
B	4.8	0.44
P	8.4	0.09
Mg	1.1	4.1
Al	9.6	78
Ti	0.29	0.38
V	0.66	0.36
Cr	0.96	0.24
Mn	0.39	0.11
Fe	11	16
Co	<0.1	4.8
Ni	0.9	26
Cu	1.6	<0.5
Zr	<0.1	<0.1
Na	4.8	0.66

Tableau A2.4 : Analyses GDMS des impuretés incluses dans différents types de revêtement anti-adhérents à base de Si_3N_4 , réalisés au laboratoire et prélevés sur des références industrielles. Les valeurs données sont des moyennes de plusieurs analyses

A3 : Calcul de l'épaisseur d'oxyde à la surface des pores de Si₃N₄.

On peut calculer l'épaisseur de silice formée à la surface du Si₃N₄, au cours de l'étape d'oxydation du revêtement. En considérant que le nitrure de silicium est partiellement consommé pour former une épaisseur de SiO₂ à sa surface, sans parler de la phase intermédiaire d'oxynitrure, l'oxydation de Si₃N₄ s'écrit :



Lors de cette réaction x moles de Si₃N₄ vont être consommées et réagir avec y moles de O₂ pour former z moles de SiO₂, vérifiant y = z = 3x. La quantité y peut être exprimée en fonction des masses molaires moléculaires des différents constituants et de la concentration en oxygène C_O mesurée expérimentalement (dépendante de T^{ox} comme nous venons de le voir) :

$$z = \frac{m_{SiO_2}^f}{M_{SiO_2}} = \frac{C_O m_{Si_3N_4}^f}{2M_O - C_O M_{SiO_2}} \quad (A3.1)$$

avec :

$$C_O = \frac{m_O}{m_{SiO_2}^f + m_{Si_3N_4}^f} \quad (A3.2)$$

et :

$$m_O = \frac{2M_O}{M_{SiO_2}} m_{SiO_2} \quad (A3.3)$$

Or l'expression de la masse finale de nitrure de silicium en fonction de la quantité consommée (x = n^c_{Si₃N₄}) de Si₃N₄ est :

$$m_{Si_3N_4}^f = m_{Si_3N_4}^i - m_{Si_3N_4}^c = m_{Si_3N_4}^i - \frac{z}{3} M_{Si_3N_4} = m_{Si_3N_4}^i (1 - X) \quad (A3.4)$$

avec X la fraction de Si₃N₄ consommée lors de la réaction {A3.1} qu'on peut alors exprimer :

$$X = \frac{C_O M_{Si_3N_4}}{6M_O - 3C_O M_{SiO_2} + C_O M_{Si_3N_4}} \quad (A3.5)$$

On vérifie que quand la totalité de Si₃N₄ est transformé en SiO₂ c'est-à-dire C_O = 2.M_O/M_{SiO₂} alors on a bien X = 1, et la quantité de SiO₂ formée est z = 3.mⁱ_{Si₃N₄}/M_{Si₃N₄}, à savoir trois fois la quantité initiale de Si₃N₄.

On fait dans un premier temps l'approximation que l'épaisseur d'oxyde formée est faible devant la dimension caractéristique de la géométrie considérée (taille des grains ou rayon des pores) [e << r_p], ce qui nous permet d'écrire l'expression suivante :

$$m_{SiO_2} = \rho_{SiO_2} e . S_s . m_{Si_3N_4}^i \quad (A3.6)$$

où S_s = 11 m²/g est la surface spécifique (dépendante de la granulométrie de la poudre de Si₃N₄, donnée par le fabricant) et e l'épaisseur de SiO₂ à la surface de Si₃N₄.

Par conséquent, en écrivant l'égalité avec (A3.1) on peut exprimer l'épaisseur e par unité de masse de Si_3N_4 comme :

$$e_{\text{SiO}_2} = 3X \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2} S_s} \quad (\text{A3.7})$$

L'application numérique nous donne $e = 3,9 \text{ nm}$ pour $C_O = 4,7 \text{ \% poids}$ et $e = 25,6 \text{ nm}$ pour $C_O = 29 \text{ \% poids}$.

Dans ce dernier cas l'approximation $e \ll r_p$ n'est plus valable, nous allons donc calculer l'épaisseur d'oxyde formée sans utiliser cette hypothèse. Pour cela, nous considérons le modèle géométrique utilisé pour décrire les phénomènes de transport dans le revêtement, à savoir un réseau de pores cylindriques de longueur par unité de volume l_p et de rayon r_p . Ces deux grandeurs sont reliées à la surface spécifique initiale du revêtement S_s (identique à celle de la poudre de départ) et à sa porosité α_p par les relations :

$$S_s = \frac{2\pi r_p l_p}{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} (1 - \alpha_p)} \quad (\text{A3.8})$$

$$\pi r_p^2 l_p = \alpha_p \quad (\text{A3.9})$$

La valeur numérique de α_p est estimée grâce à l'équation :

$$\alpha_p = 1 - \frac{\rho_{\text{app}}}{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (\text{A3.10})$$

où ρ_{app} est la densité apparente de la couche de revêtement et $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3190 \text{ kg/m}^3$ la densité du Si_3N_4 dense. La densité apparente est égale au rapport entre le poids du revêtement et le volume du revêtement, qui sont obtenue expérimentalement de la manière suivante : le poids du revêtement (m_{rev}) est égal à la différence entre le poids des échantillons revêtus après le recuit de déliantage à 600°C et le poids du substrat nu (sans revêtement), voir Tableau A3.1. Le volume du revêtement (V_{rev}) est obtenu en connaissant les dimensions de la surface revêtue (pour les petits échantillons utilisés ici $15 \times 15 \text{ mm}^2$) et en mesurant l'épaisseur moyenne des couches, par microscopie optique sur des sections transversales d'échantillons revêtus. Nous obtenons par cette méthode une valeur moyenne $\alpha_p \approx 0,67$.

$m_{\text{rev}} \text{ (g)}$	$e_{\text{rev}} \text{ (\mu m)}$	$V_{\text{rev}} \text{ (mm}^3\text{)}$	α_p
0,066	~ 300	67,5	0,69
0,064	~ 250	56,25	0,64

Tableau A3.1 : Calcul de la fraction volumique de pores basée sur des estimations des épaisseurs de couches par microscopie optique et des mesures de poids pour $T^{\text{ox}} = 900^\circ\text{C}$

A partir de S_s et α_p on peut calculer le rayon équivalent moyen des pores à l'état initial $r_{pi} = 115 \text{ nm}$.

Le rayon de pore équivalent final (hors épaisseur d'oxyde) r_{pf} (voir le schéma de la Figure A3.1 est obtenu exprimant la fraction volumique finale de Si_3N_4 :

$$1 - \pi r_{pf}^2 l_p = (1 - \pi r_{pi}^2 l_p)(1 - X) \quad (\text{A3.11})$$

La longueur de pores par unité de volume l_p , pouvant être calculé à partir des données initiales du milieu (r_{pi} , et α_p), voir (A3.9), on obtient donc l'expression de r_{pf} :

$$r_{pf} = r_{pi} \left[1 + X \frac{1 - \alpha_p}{\alpha_p} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A3.12})$$

L'application numérique donne un rayon de pores équivalent final (sans l'épaisseur d'oxyde) de $r_{pf} = 118$ nm pour $C_O = 4,7$ % poids et de $r_{pf} = 129$ nm pour $C_O = 29$ % poids.

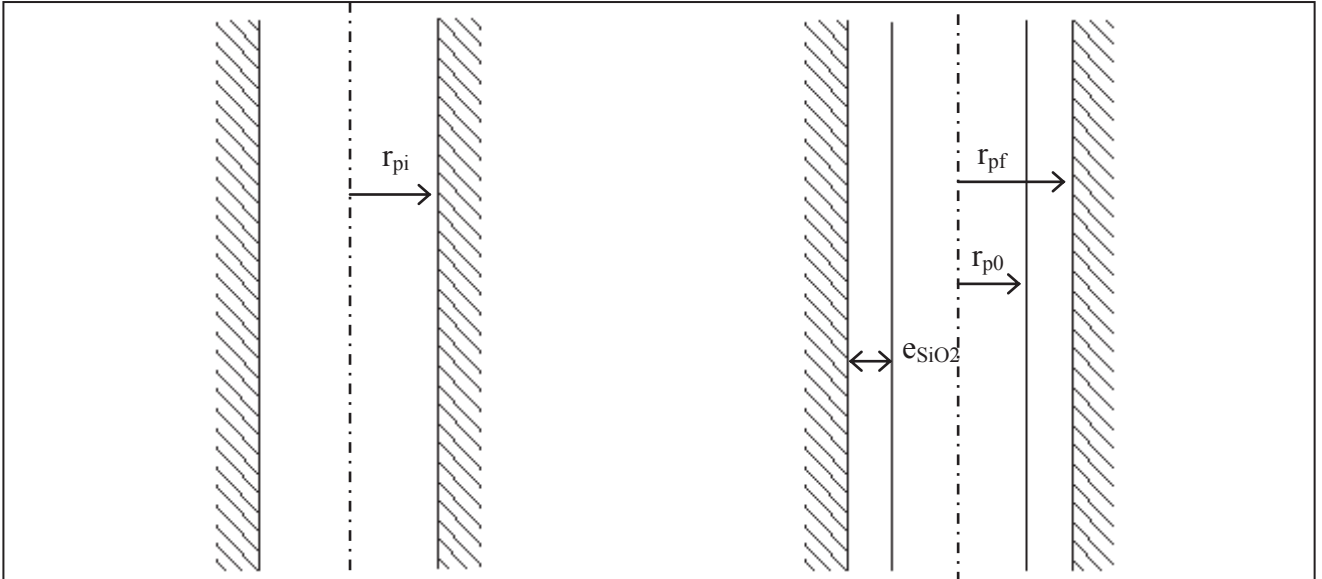


Figure A3.1: Schéma explicatif des différents rayons de pores moyens considérés dans le problème : r_{pi} = rayon de pore initial formé par les particules de Si_3N_4 (avant oxydation), r_{pf} = rayon de pore final formé par les particules de Si_3N_4 (après l'étape d'oxydation) sans considérer l'épaisseur d'oxyde e_{SiO_2} , r_{p0} = rayon de pore final réel (après oxydation).
Le rayon de pore utile dans le problème de diffusion de l'oxygène est $r_{pf} > r_{pi}$

L'épaisseur d'oxyde est donnée par la différence entre r_{pf} et r_{p0} , le rayon moyen équivalent du pore final oxydé. Selon une équation similaire à (A3.11) :

$$\pi(r_{pf}^2 - r_{p0}^2)l_p = 3X \frac{M_{SiO_2}}{M_{Si_3N_4}} \frac{\rho_{Si_3N_4}}{\rho_{SiO_2}} (1 - \pi r_{pi}^2 l_p) \quad (\text{A3.13})$$

En introduisant dans (A3.13) l'expression de r_{pf} donnée en (A3.12) nous obtenons :

$$r_{p0} = r_{pi} \left[1 + X \cdot \frac{1 - \alpha_p}{\alpha_p} \left(1 - 3 \frac{M_{SiO_2}}{M_{Si_3N_4}} \frac{\rho_{Si_3N_4}}{\rho_{SiO_2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A3.14})$$

Et par conséquent on obtient immédiatement $e = 3,9$ nm pour $C_O = 4,7$ % poids, et $e = 25,5$ nm pour $C_O = 29$ % poids.

On remarque que les valeurs sont tout à fait comparables à celles calculées plus haut. On pourra donc se contenter d'utiliser l'expression (A3.7), dont l'avantage est qu'elle est indépendante de tout modèle géométrique du milieu poreux.

A4 : Siliciuration du graphite par des méthodes « bas coût »

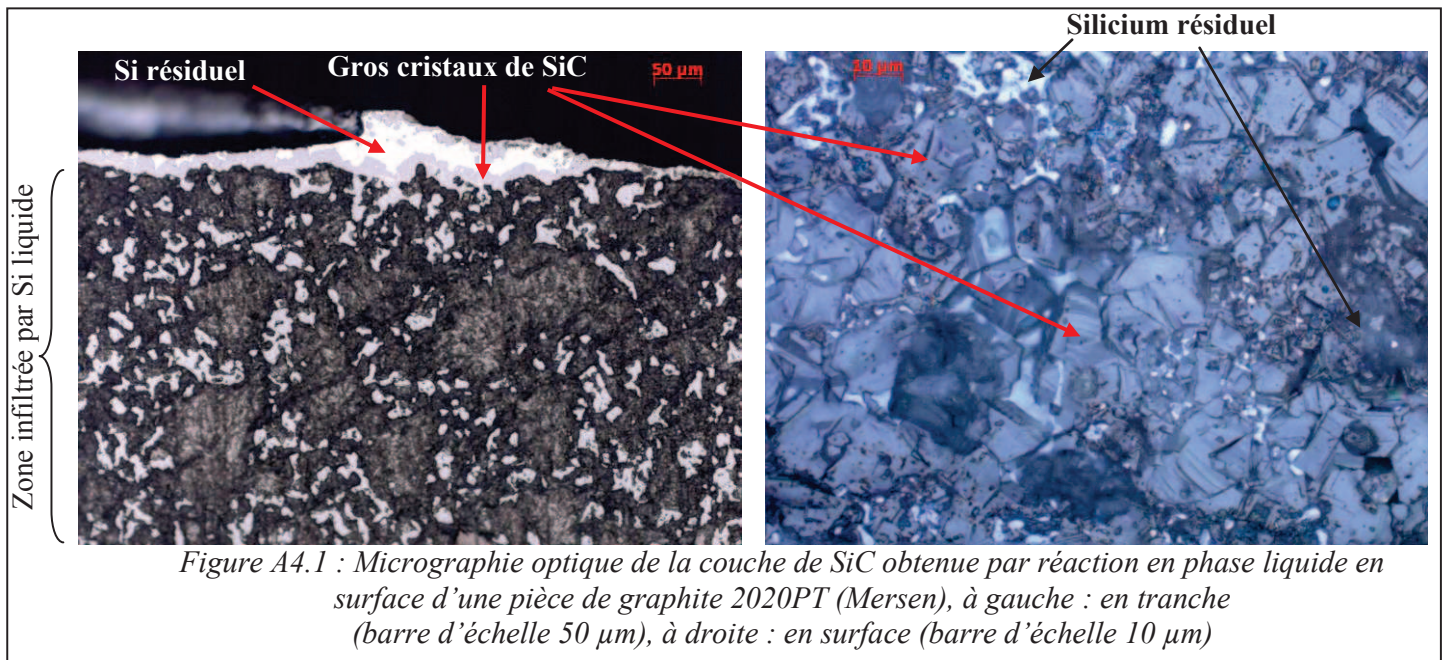
Infiltration réactive en phase liquide

Le principe de la siliciuration par infiltration réactive en phase liquide consiste à plonger une pièce de graphite dans du silicium fondu afin de former une couche de SiC à gros cristaux continue à l'interface entre le silicium et le carbone selon la réaction :



L'infiltration du silicium dans le graphite induit le bouchage de la porosité par épaissement de la couche de SiC formé à la surface des pores, en arrière du front d'infiltration. Ce bouchage est effectif pour un temps typique de 300 s à 1460°C, et l'épaisseur de la couche de SiC formée est comprise entre 10 et 20 µm. La microstructure de la couche et les étapes de croissance sont détaillées dans [Israël 09] (pages 81 à 89).

Au cours de ce travail, nous avons étudié des techniques de siliciuration par réaction en phase liquide entre une pièce de graphite et du silicium déposé à la surface de la pièce sous forme de morceaux massif ou de poudre, pour $T > T_{Si}^f$. La Figure A4.1 illustre la structure à gros cristaux qu'il est possible d'obtenir. La profondeur de la zone infiltrée est d'environ 450 µm tandis que l'épaisseur de la couche de SiC est comprise entre 15 et 20 µm.



Une technique permettant de réaliser ce type de couches sur des pièces de grandes dimensions est en cours de développement au laboratoire. Elle consiste à plonger des pièces de graphite dans un bain de silicium liquide par l'intermédiaire d'une canne sur laquelle les pièces sont fixées par des vis en graphite fibreux dit composite C/C. Les vis en graphite fibreux sont infiltrées par Si₁ et partiellement transformée en SiC dans leurs taraudages. Puis elles sont coupées et brûlées par un recuit à haute température sous air.

Cette technique a été développée pour les pièces de petites dimensions dans le cadre du projet ANR SICLADES et est en cours de développement pour les pièces de grandes dimensions et les creusets réutilisables en graphite dans le cadre des projets ANR GRAPHSIL et MOSAÏQUE.

Infiltration réactive gazeuse

La siliciuration par infiltration réactive gazeuse (IRG) consiste à placer une pièce de graphite dans un mélange de poudres (en général SiO_2 et SiC) dans les proportions stœchiométriques, et à chauffer l'ensemble à haute température (proche de 1800°C). La réaction entre la silice et le carbure de silicium va permettre la formation de monoxyde de silicium selon l'équation :



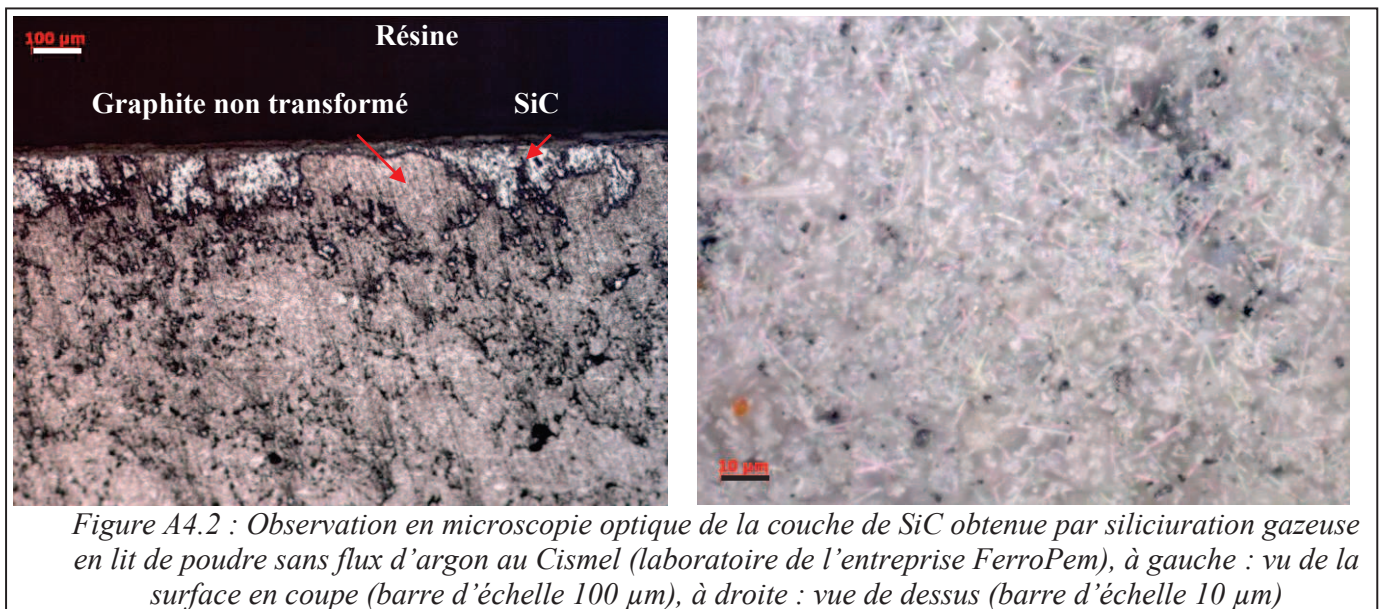
Le SiO diffuse ensuite à travers le mélange de poudre et dans la porosité ouverte de la pièce en graphite afin de créer une couche de SiC par réaction avec C :



Pour réaliser cette imperméabilisation du graphite, deux techniques ont été développées : (i) une technique où le mélange est un lit de poudre (ii) une technique où celui-ci est réalisé par une barbotine étalée à la surface du graphite à l'aide d'un liant organique.

Le mélange peut aussi contenir du graphite et même du silicium. La réaction est alors aidée par une contribution semblable à celle observée dans le cas de la siliciuration liquide.

Dans les deux cas la réaction a lieu dans une circulation d'argon qui va permettre d'évacuer le CO produit de réaction permettant d'adapter l'avancement de la réaction. L'absence de ce flux d'argon va occasionner une transformation incomplète du graphite en SiC , comme le montre la Figure A4.2. On constate qu'une grande proportion de graphite n'est pas transformée proche de la surface (à gauche), et que le SiC formé se trouve sous forme de petites aiguilles très fines (typiquement $0,7 \mu\text{m}$ de diamètre) qui par endroit laissent apparaître la surface du graphite (points noirs ; à droite).

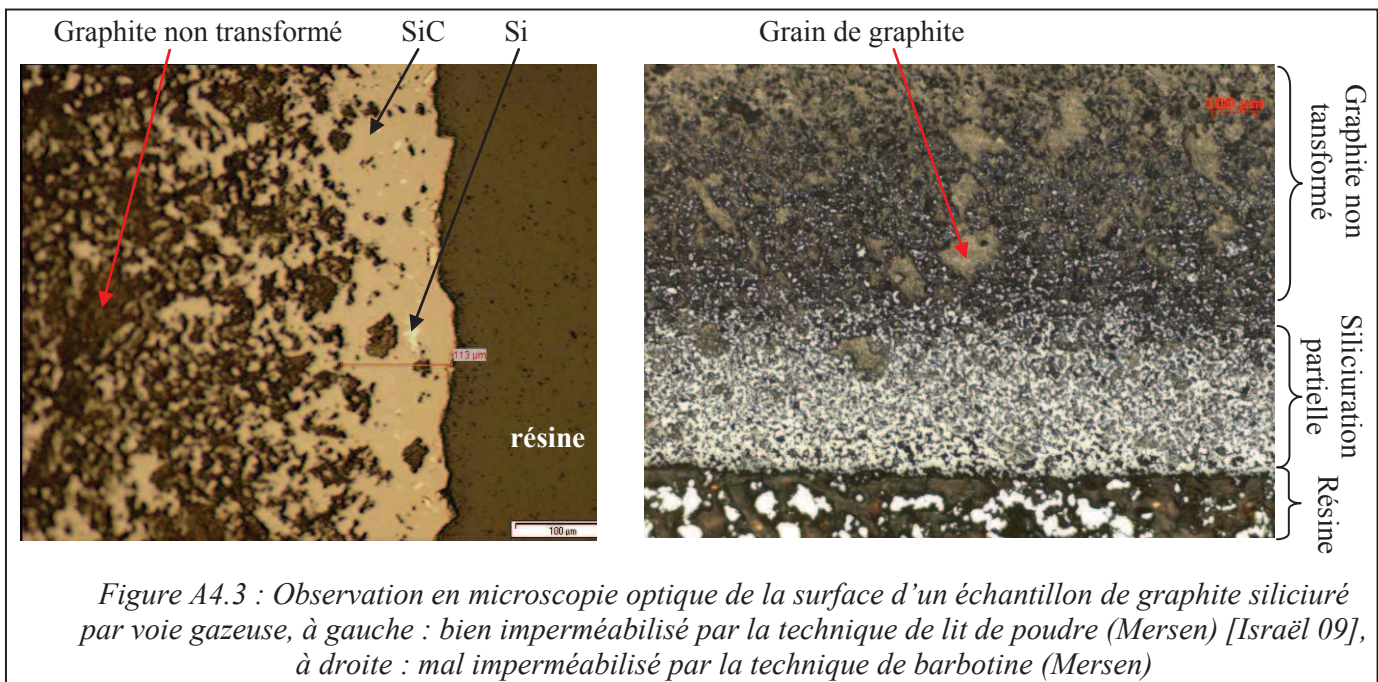


Sur la Figure A4.3, on peut observer qu'il est possible d'obtenir une couche continue de presque $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur avec une technique en lit de poudre (à gauche) réalisée dans un flux d'argon adapté, On peut aussi constater la présence de domaines de silicium sous la forme d'inclusions dans la couche de SiC . La formation de silicium liquide responsable de ces inclusions est de toute évidence due à la réaction secondaire :

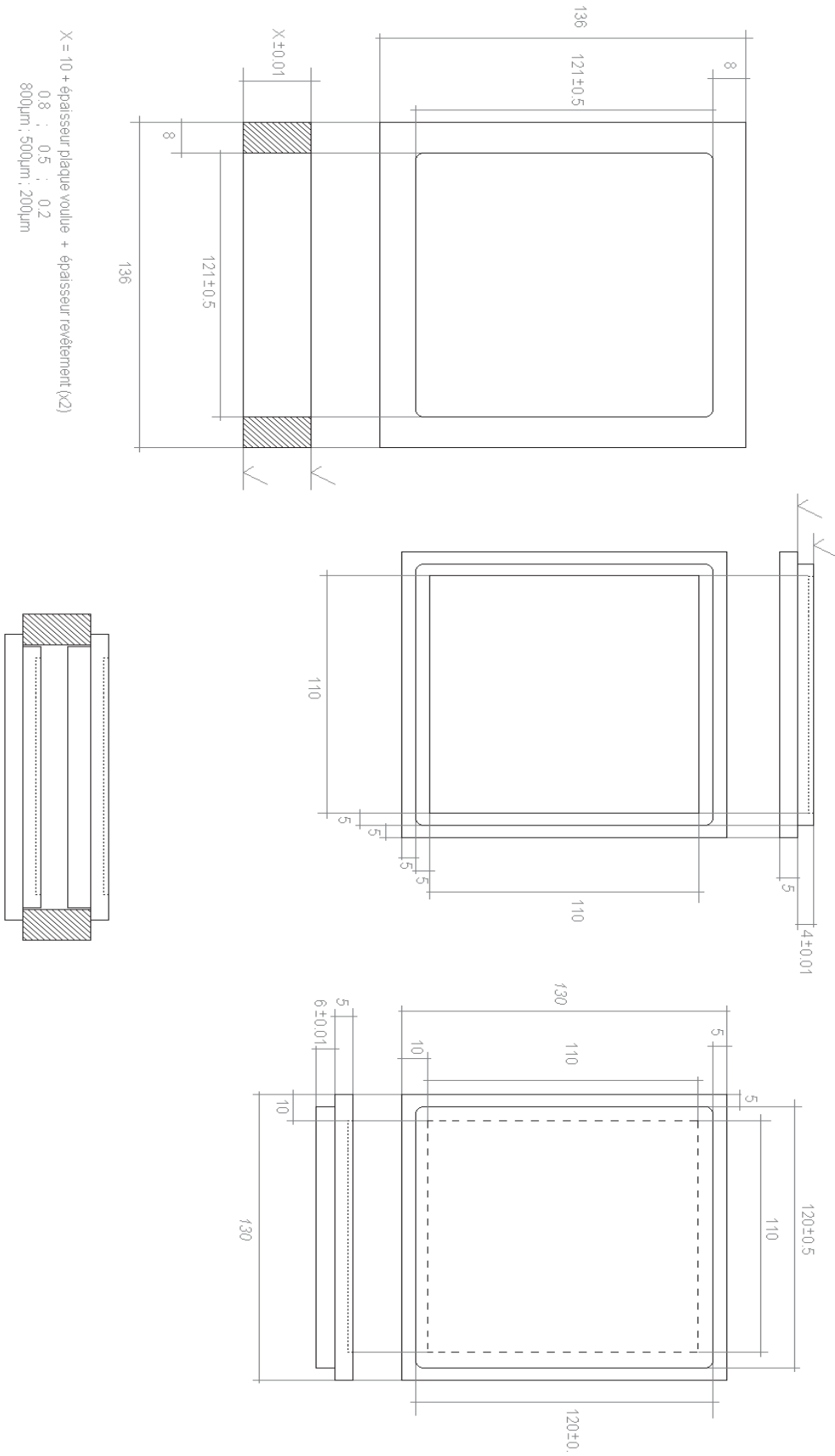


Avec une technique de barbotine (Figure A4.3 à droite), il semble impossible d'imperméabiliser complètement la surface. Cette technique est actuellement en cours de développement.

Cette technique a été étudiée pour les pièces de petites dimensions en lit de poudre dans le cadre du projet ANR SICLADES et la technique par barbotine est en cours de développement chez Mersen.



A5 : Plan des moules en trois parties



A6 : Forme de l’oxygène dans les plaques moulées

Des mesures de résistivité et de tension de Hall ont été réalisées dans les plaques moulées en moule SiC afin de déterminer la concentration en porteurs de charges majoritaires et leur mobilité. Lorsqu’une mesure en température est possible, on peut en plus déterminer la concentration en dopants et les niveaux qu’ils introduisent dans la bande interdite. La technique de mesure par effet Hall est basée sur des hypothèses fortes comme celle postulant que la trajectoire des porteurs de charge n’est pas affectée par le champ magnétique appliqué lors de la mesure, mais uniquement par les collisions avec les centres diffusants. Notre étude portant sur un matériau fortement compensé et très chargé en impuretés, cette hypothèse est valable car nous nous situons alors dans le régime des faibles champs magnétiques. Les détails sur la mesure en elle-même, sur le calcul des coefficients de correction (coefficient de Hall), sur les différentes hypothèses et sur l’intérêt de la mesure sont donnés dans [Veirman 11] (page 88 à 93, et pages 204-205).

Les premiers tests réalisés sur les échantillons moulés en moules SiC horizontal et vertical à vitesse de solidification rapide, qui ont vu des cycles thermiques similaires lors de l’étape de cristallisation, donnent les valeurs de résistivité suivantes :

Température de recuit	Résistivité à température ambiante	
	Horizontal	Vertical
Etat initial	0,37 Ω .cm	0,14 Ω .cm
450°C – 17 h	0,318 Ω .cm	0,135 Ω .cm
Hi-Lo-Hi	X	0,138 Ω .cm

Tableau A8.1 : Valeurs de résistivité mesurées par effet Hall, en fonction du recuit (de formation des donneurs thermiques ou de précipitation de l’oxygène)

Ces valeurs de résistivité sont relativement faible (un ordre de grandeur) par rapport à celles nécessaires pour assurer un bon comportement photovoltaïque dans le cas d’un silicium de qualité métallurgique où elles sont généralement plus proche de 2 Ω .cm.

Le premier cycle thermique testé est un recuit de formation des donneurs thermiques tel que mentionné ci-dessus, et réalisé à 450°C pendant 17 h, sous air. Le second cycle testé est un recuit dit « Hi-Lo-Hi », utilisé de façon standard dans la microélectronique pour la précipitation (et l’exo-diffusion le cas échéant) et la maturation sous forme de gros précipités de l’oxygène [Borghesi 94 et Kelton 99]. Le recuit Hi-Lo-Hi que nous avons utilisé consiste en un palier à 1100°C pendant 1 h, suivi d’un palier à 600°C de 4 h, puis d’un palier long de 16 h à 950°C, sous argon, voir Figure A8.1.

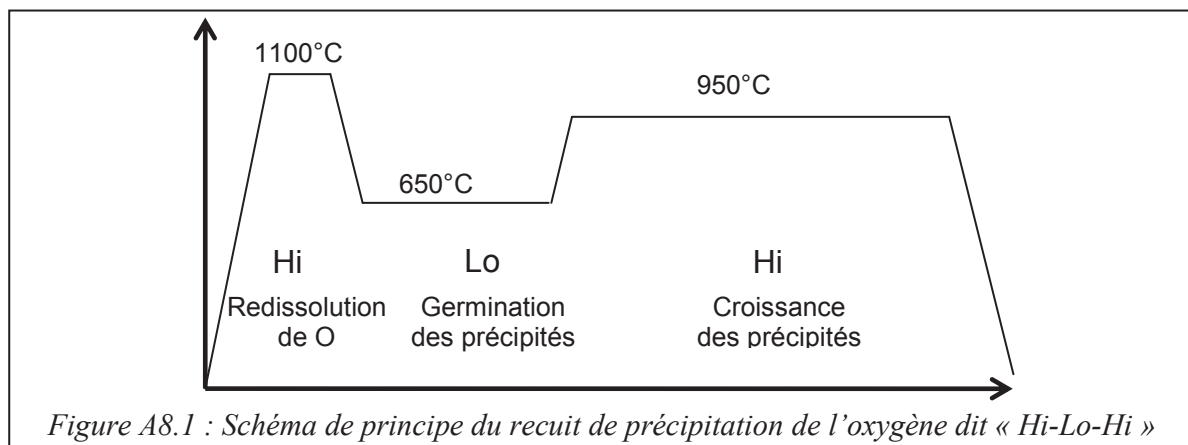


Figure A8.1 : Schéma de principe du recuit de précipitation de l’oxygène dit « Hi-Lo-Hi »

Des mesures en température (T comprise entre 77 et 348 K) ont par ailleurs été réalisées. Une première observation est que le silicium issu des expériences de moulage est de type p. Néanmoins, dans notre cas il est difficile d'estimer une valeur représentative pour la concentration en dopants ($[B]/[P]$) car notre matériau contient une quantité non négligeable d'impuretés métalliques dopantes (type p) comme l'aluminium par exemple, ce qui va notamment induire une surestimation de la teneur en B.

Cependant, cette technique d'analyse couplée à une méthode de calcul analytique permet, en outre, de caractériser la quantité d'oxygène présente dans le matériau [Veirman 11]. De ce fait, nous avons mesuré la mobilité des porteurs et la résistivité par effet Hall avant et après les différents recuits mentionnés dans le Tableau A8.. Deux types de cycles thermiques ont été testés afin de caractériser la forme de l'oxygène présent dans notre matériau. Il peut se trouver principalement sous trois formes :

(i) sous forme dissoute où il est susceptible d'induire un phénomène de dégradation sous éclairage de la cellule (LID) quand il s'associe avec le bore pour former les paires B-O_i, voir par exemple [Macdonald 10]. Ce phénomène est particulièrement important dans des matériaux compensés de type p fortement contaminés en O, comme le notre.

(ii) sous forme de donneur thermique où il va compenser artificiellement le dopage [Veirman 11] (pages 138 à 145 et 189 à 193), et induire des inhomogénéités de résistivité dans le matériau, ce qui peut dégrader son comportement photovoltaïque. Les donneurs thermiques ont été caractérisés comme étant des agrégats de quelques atomes d'oxygènes (de 3 à 23) présents dans la matrice de silicium [Wagner 89]. Les donneurs thermiques peuvent être générés à des températures généralement comprises entre 300°C et 500°C, et détruits en quelques minutes lors de recuits « d'annihilation à 650°C ». La présence de donneurs thermiques est en générale corrélée avec de fortes teneurs en oxygène dissout, ce qui est particulièrement néfaste (LID).

(iii) sous forme de précipités intrinsèquement non électriquement actifs mais dont l'interface avec la matrice de Si a un fort effet recombinant, et dont la forme, la taille et la répartition dans le silicium sont discutés dans la littérature [Borghesi 94]. La réalisation d'un recuit de précipitation de l'oxygène peut être une façon de s'affranchir des sites électriquement actifs, surtout dans des matériaux fortement contaminés comme le notre, voir aussi [Häßler 00].

Remarque : après un recuit à « haute température » (1100°C) l'activation des donneurs thermiques est freinée (même après 99 h à 450°C), mais les raisons ne sont pas clairement identifiées. Il est donc probable qu'on ne remarque pas de différences dans le cas de la plaque moulée horizontalement, et on risque de ne pas pouvoir conclure sur l'effet du recuit de précipitation (précipitation totale ou non).

Les analyses en température réalisées sur nos échantillons ne sont pas concluantes car le matériau est trop compensé et parce que la concentration en porteurs est trop importante du fait de la pollution en éléments métalliques dopants issus du revêtement anti-adhérent. Même à 77 K il n'est pas possible de voir un effet de la formation des donneurs thermiques ou de la croissance des précipités de Si-O.

A7 : Transport de l'oxygène dans le silicium liquide le long d'une plaque moulée sous l'effet d'un gradient thermique

On peut distinguer 3 étapes dans le processus de moulage par écrasement vis-à-vis des phénomènes de désoxydation et infiltration dans cette configuration :

- 1) le chauffage du silicium à l'état solide,
- 2) une étape transitoire où le silicium fond et s'étale, et se sature en oxygène,
- 3) le régime quasi-permanent où le silicium saturé reste au contact du revêtement à l'état liquide avant de solidifier.

Dans l'étape 1, une désoxydation partielle du revêtement peut être évitée par le choix des conditions d'atmosphère au cours de la montée en température (température d'introduction de l'argon et flux), et par le confinement du moule.

Dans l'étape 2, s'effectuent de façon couplée les processus de fusion, d'étalement du silicium liquide, et de saturation du liquide en oxygène. Le flux d'oxygène extrait du revêtement dans le liquide est momentanément élevé (puisque la sursaturation initiale du liquide est élevée, et la convection forte pendant l'étalement), mais cette étape est très courte. En toute hypothèse, le temps de saturation du silicium en oxygène ne peut pas être supérieur à 10 s, qui est le temps de diffusion de O à travers la demi-épaisseur de la couche (prise égale à 0,5 mm). Par ailleurs, la quantité maximale d'oxygène incorporée dans le liquide dans cette étape est inférieure de 2 ordres de grandeurs au moins à la quantité totale emmagasinée dans le revêtement. Cette étape ne pourrait donc poser de problème que si la désoxydation se concentrait sur des points localisés (points de contact plus précoce du liquide avec le substrat ?). Un moyen simple de s'affranchir d'un tel problème consiste à utiliser une charge de silicium pré-saturée en oxygène. Mais il faut par ailleurs garder à l'esprit la possibilité d'une détérioration du revêtement dans cette étape selon les conditions mécaniques et hydrodynamiques de l'étalement.

Dans l'étape 3 de maintien du silicium liquide localement saturé en O au contact du revêtement oxydé, la présence de gradients de température donne lieu à un flux permanent d'oxygène :

$$J_L = D_{O(L)} \frac{dC_{O(L)}(T)}{dn} \quad (A9.1)$$

où n est la direction locale du gradient de température. La condition d'équilibre de saturation en O peut s'écrire :

$$C_{L(O)}(T) = C_{O(L)}^{equ}(T_f) \left(1 + \frac{T - T_f}{k} \right) \quad (A9.2)$$

où T_f est la température de fusion de Si prise comme référence, et $k \cong 140^\circ\text{C}$ d'après [Carlberg 89] et [Hirata90] (voir Figure A9.1)

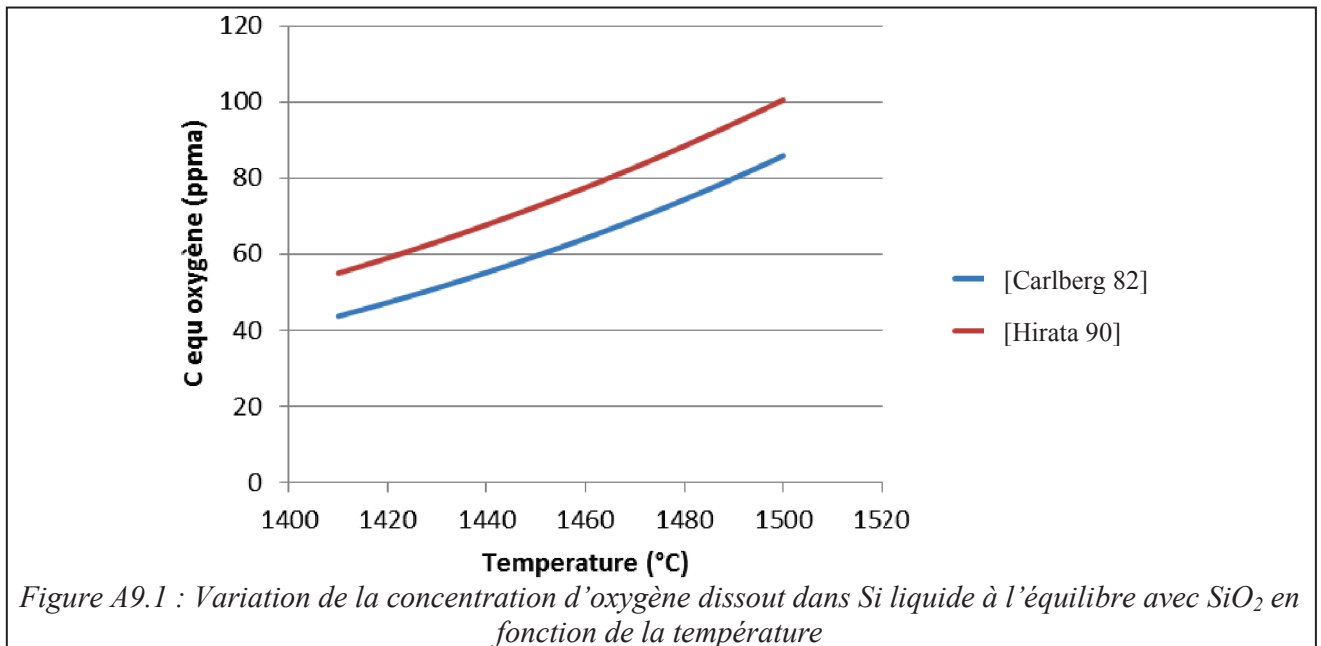
D'où en combinant (A9.1) et (A9.2) :

$$J_L = D_{O(L)} \cdot C_{O(L)}^{equ}(T_f) \cdot \frac{G}{k} \quad (A9.3)$$

à comparer au flux de diffusion dans la goutte posée :

$$J_L^* = D_{O(L)} \cdot C_{O(L)}^{equ} \cdot \frac{1}{h} \quad (A9.4)$$

avec h hauteur de la goutte. Un gradient de température dans la direction z perpendiculaire à la plaque de silicium entraîne un flux J_{Lz} dans la même direction. La valeur initiale de ce gradient immédiatement après l'écrasement est donnée par le rapport de la différence de température initiale ΔT des plaques graphite à l'épaisseur e du film, soit 100 °C/cm pour $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ et $e = 1$ mm. Après stabilisation thermique, ce gradient est contrôlé par le flux d'extraction de chaleur sous le moule, et s'abaisse donc vers 10°C/cm. D'où des valeurs du rapport J_{Lz}/J_L^* respectivement égales à 10^{-1} et 10^{-2} en ordre de grandeur pour les valeurs de paramètres considérées.



Un gradient de température G_x parallèle au plan de la plaque dans la direction x entraîne un flux de diffusion J_{Lx} dans la même direction. A ce flux est associé un flux J_{Lz} par l'intermédiaire du bilan local de soluté. Pour des conditions quasi-stationnaires où on peut négliger la variation de concentration en fonction du temps, ce bilan s'écrit :

$$J_{Lz} = \frac{e}{2} \cdot \frac{dJ_{Lx}}{dx} = \frac{eD_{O(L)} \cdot C_{O(L)}^{equ}(T_F)}{2k} \cdot \frac{d^2T}{dx^2} \quad (A9.5)$$

où le facteur 2 vient du fait que les deux faces revêtues contribuent à alimenter le liquide en oxygène.

De l'expression (A9.5) on déduit immédiatement que J_{Lz} ne sera non nul que si le gradient parallèle à la plaque n'est pas uniforme. Un ordre de grandeur du rapport J_{Lz}/J_L^* peut alors être évalué en prenant :

$$\frac{d^2T}{dx^2} \approx \frac{\Delta T_x}{L^2} \quad (A9.6)$$

avec ΔT_x : écart de température le long de la plaque et L longueur de la plaque, on trouve : $J_{Lz}/J_L^* \sim 10^{-4}$ pour $\Delta T_x \sim 100^\circ\text{C}$ et $L \sim 10$ cm.



ANNEXES



En conclusion, si la désoxydation du revêtement est contrôlée par sa réduction par le silicium et ainsi par l'évacuation de l'oxygène dans le silicium, ce phénomène devrait être négligeable au cœur de la plaque pendant le maintien à l'état liquide après étalement, hormis dans le cas de la présence de défauts de grande taille dans la couche de revêtement.

Cette analyse ne prend pas en compte un possible effet réducteur de SiC, qui ferait intervenir en plus le transport de CO.

**Références utilisées dans les Annexes :****A1**

[Jacobson 11] = Active Oxidation of SiC ; N.S. Jacobson, D.L. Myers - Oxidation of Metals 75 (1-2), 1-25, 2011

[Incropera 96] = Fundamentals of heat and mass transfer - 4th edition ; F.P. Incropera and D.P. DeWitt - Wiley (Eds), 1996

A2

[Beaudhuin 11] = One-dimensional model of the equiaxed grain formation in multi-crystalline silicon ; M. Beaudhuin, T. Duffar, M. Lemiti, K. Zaidat - Journal of Crystal Growth 319, 106–113, 2011

[Butt 96] = Kinetics of Thermal Oxidation of Silicon Nitride Powders ; D.P. Butt, D. Albert, T.N. Taylor - Journal of the American Ceramic Society 79, 11, 2809-2814, 1996

A4

[Israël 09] = Etude des interactions entre silicium liquide et graphite pour application à l'élaboration du silicium photovoltaïque ; R. Israël - Thèse de PhD, INPG, sept. 2009

A6

[Veirman 11] = Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique ; J. Veirman - Thèse de PhD INSA Lyon, oct. 2011

[Borghesi 95] = Oxygen precipitation in silicon ; A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella and A. Stella - Journal of Applied Physics 77, 9, Applied Physics Reviews, 1995

[Häßler 00] = Formation and annihilation of oxygen donors in multicrystalline silicon for solar cells ; C. Häbeler, H-U. Höfs, W. Koch, G. Stollwerck, A. Müller, D. Karg, G. Pensl - Materials Science and Engineering B71, 39-46, 2000

[Kelton 99] = Oxygen precipitation in silicon: Experimental studies and theoretical investigations within the classical theory of nucleation ; K. F. Kelton, R. Falster, D. Gambaro, M. Olmo, M. Cornara, P. F. Wei - Journal of Applied Physics 85, 12, 1999

[Macdonald 10] = The impact of dopant compensation on the boron–oxygen defect in p- and n-type crystalline silicon ; D. Macdonald, A. Liu, A. Cuevas, B. Lim, and J. Schmidt - Physica Status Solidi A, 1-5, 2010

[Wagner 89] = Thermal Double Donors in Silicon ; P. Wagner, J. Hage - Applied Physics A 49, 123-138, 1989

A7

[Carlberg 89] = Dynamic oxygen equilibrium in silicon melts during crystal growth by the czochralski technique ; T. Carlberg, T.B. King, A.F. Witt - Journal of the Electrochemical Society 129, 1, 189-193, 1992

[Hirata 90] = Oxygen solubility and its temperature dependence in a silicon melt in equilibrium with solid silica ; H. Hirata, K. Hoshikawa - Journal of Crystal Growth 106, 4, 657-664, 1990

Résumé

La cristallisation du silicium de qualité solaire nécessite l'emploi de creusets de silice non réutilisables préalablement couverts d'un revêtement anti-adhérent de nitrure de silicium oxydé. La première partie de la thèse est consacrée à l'étude par une double approche, expérimentale et analytique, des interactions (mouillage, infiltration, collage) entre le silicium fondu et la silice revêtue. Les conclusions tirées sur les mécanismes opérant sont alors utilisées pour modéliser le phénomène d'infiltration du silicium liquide dans le revêtement de nitrure de silicium oxydé et pour adapter ces revêtements à un autre type de matériau de support, le graphite, particulièrement intéressant pour la cristallisation de silicium en creuset (élaboration de lingots) ou par moulage (élaboration directe des plaques de Si).

Par la suite, à l'aide des moules de graphite revêtu nous réalisons des expériences de moulage de *wafers* de silicium dans une configuration simplifiée (moulage par écrasement). Nous montrons que la solidification dirigée du silicium avec une vitesse adaptée conduit à une microstructure à gros grains favorable pour les applications photovoltaïques, et autorise la purification *in-situ* du silicium par ségrégation des impuretés dans le dernier liquide solidifié.

Ces résultats prometteurs sont à l'origine de recherches sur une nouvelle méthode d'élaboration directe de *wafers* de silicium par moulage par injection gravitaire.

Mots clés : silicium, photovoltaïque, cristallisation, *wafers*, revêtement anti-adhérent, nitrure de silicium, creuset, graphite, polysilazanes, moulage par injection

Abstract

For the crystallization of solar grade silicon, non-reusable silica crucible previously covered with a releasing coating of oxidized silicon nitride, are necessary. The first part of this work studies, *via* an experimental and analytical double approach, the interactions (wettability, infiltration and sticking), between molten silicon and coated silica. The conclusions drawn on the operating mechanisms are then used to model of infiltration of molten silicon into the oxidized silicon nitride coating and to adapt the use of such coatings to another material, the graphite, which is particularly interesting for silicon crystallization in crucibles (ingot formation) or by moulding (direct elaboration of wafers).

In a second part, using graphite-based silicon nitride covered moulds we realize direct silicon wafers moulding experiments in a simplified configuration (squeezing moulding). We demonstrate that directional solidification of silicon with an adapted solidification speed leads to a favourable grain microstructure adapted for photovoltaic applications, and enables *in-situ* purification of silicon *via* impurity segregation in the last solidified liquid.

Researches on a new method for silicon wafers elaboration through a gravity injection moulding process are born from these promising results.

Keywords : silicon, photovoltaic, crystallisation, wafer, releasing coating, silicon nitride, crucible, graphite, polysilazanes, injection moulding