

Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque : dépôt de couches minces épitaxiées de silicium par PECVD : mesure de la pureté du silicium à l'état solide (20°C) et liquide (1414°C) par LIBS

Rafik Benrabbah

▶ **To cite this version:**

Rafik Benrabbah. Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque : dépôt de couches minces épitaxiées de silicium par PECVD : mesure de la pureté du silicium à l'état solide (20°C) et liquide (1414°C) par LIBS. Génie chimique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066110 . tel-01186076

HAL Id: tel-01186076

https://theses.hal.science/tel-01186076

Submitted on 24 Aug 2015

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecoles doctorales Génie des procédés et technologies avancées
& Sciences mécanique, acoustique, électronique & robotique de Paris

Laboratoire Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface
& Institut de Recherche de Chimie Paris / Equipe Procédés, Plasmas et Microsystèmes

Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque

- Dépôt de couches minces épitaxiées de silicium par PECVD

- Mesure de la pureté du silicium à l'état solide (20°C) et liquide (1414°C) par LIBS

Par M. Rafik BENRABBAH

Thèse de doctorat de Génie des Procédés

Dirigée par :

M. Daniel MORVAN	Professeur, IRCP-2PM, ENSCP-Chimie ParisTech
M. Malek BENMANSOUR	HDR, Ingénieur de recherche, CEA Chambéry

Présentée et soutenue publiquement le 27 avril 2015

Devant un jury composé de :

Rapporteurs :

M. Daniel LINCOT	Directeur de Recherche CNRS, IRDEP, IPVF Saclay
M. Patrick ECHEGUT	Directeur de Recherche CNRS, CEMHTI Orléans

Examinateurs :

M. Jean Baptiste SIRVEN	Docteur, Ingénieur de recherche, CEA Saclay
M. Stéphane REGNIER	Professeur, ISIR-MICROB, UPMC-Sorbonne Universités

Invités :

M. Siméon CAVADIAS	Professeur, IRCP-2PM, UPMC-Sorbonne Universités
M. Michael TATOULIAN	Professeur, IRCP-2PM, ENSCP-Chimie ParisTech

Remerciements

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire Génie des Procédés Plasma et Traitement de Surface, devenu depuis janvier 2014 Equipe Procédés, Plasmas et Microsystèmes – Institut de Recherche Chimie Paris de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP). Ce travail de recherche a été effectué dans le cadre d'une thèse de doctorat à l'Université de Pierre et Marie Curie en collaboration avec le Département des Technologies Solaires - Laboratoire des Matériaux et Procédés pour le Solaire du CEA.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Daniel Morvan, Directeur du laboratoire jusqu'à fin 2012 de m'avoir chaleureusement accueilli et permis d'intégrer son équipe dans les meilleures conditions. Mes remerciements vont également à toute l'équipe administrative, et notamment à Laurence et Fatiha qui ont grandement facilité mon admission au sein du laboratoire.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury. Que Messieurs Patrick Echugut et Daniel Lincot soient assurés de ma reconnaissance pour avoir consacré du temps et de l'énergie à l'examen critique de cette thèse en tant que rapporteurs. Je remercie également Monsieur Stéphane Regnier d'avoir accepté de présider le jury de thèse et Monsieur Jean Baptiste Sirven d'avoir accepté de juger ce travail et d'avoir apporté des remarques et questionnements très pertinents. Un grand merci également à Monsieur Simeon Cavadias pour sa participation au jury ainsi que pour son aide technique et toutes ses interventions sur le plan expérimental et théorique durant mon travail de recherche.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Morvan, Professeur des universités à l'ENSCP, qui a dirigé cette thèse. Il a été un véritable « mentor ». Monsieur Morvan, soyez certain de ma profonde reconnaissance pour tous vos conseils, votre aide et votre soutien tout le long de ses années. Trouvez ici l'expression de mes sincères remerciements pour la confiance que vous m'avez accordée.

Je remercie vivement Monsieur Malek Benmansour, Docteur HDR, Ingénieur de Recherche au CEA qui a co-dirigé cette thèse. Il a été pour moi comme un « grand frère ». Toujours présent, tes recommandations durant notre collaboration ont été très précieuses, autant sur le plan scientifique et professionnel que relationnel. Sache khouya Malek que c'est grâce à toi que je

suis maintenant dans le domaine de la recherche. Merci pour tout grand frère, je n'oublierai jamais ce tu as fait pour moi.

Je tiens à exprimer toute mon amitié aux membres du LGPPTS et 2PM-IRCP que j'ai côtoyés pendant presque 4 ans. Merci pour votre sympathie, votre bonne humeur et pour l'ambiance agréable de tous les jours.

Je tiens à remercier ensuite l'ensemble des équipes techniques de l'Ecole de Chimie Paris et du CEA, et plus particulièrement Bruno, Gilles, Patrick, Benoit et Ali. Vous avez été d'une grande aide, vous m'avez permis de mener à bien la réalisation de mes dispositifs expérimentaux tout en respectant les échéances.

J'adresse mes remerciements à tous mes collèges des associations de doctorants (ED390, DOCUP et ATCP) pour tous les bons moments passé ensemble : soirées entre nous, petits dej entreprise, journée des doctorants et les after-works … que de bons souvenirs. Bon courage à ceux qui terminent bientôt. Une pensée particulière à Alexandre et Bradley.

Pendant mes trois années de thèse, j'ai eu l'opportunité de faire de l'enseignement, une mission à laquelle je tiens et qui me passionne autant que la recherche. C'est pourquoi je remercie celui qui m'a poussé à le faire : Monsieur Patrick Da Costa. Merci infiniment, grâce à vous je suis enseignant maintenant. Je remercie également toute l'équipe pédagogique et administrative de l'UFR de chimie et d'ingénierie pour leur accompagnement et leur bienveillance à mon égard.

Je tiens à remercier mes parents, loin de moi, mais très présents par leurs pensées et leurs vifs encouragements. Sachez chers parents que je suis très reconnaissant et je ne saurai vous rendre ce que vous m'avez apporté, merci pour tout et que Dieu vous garde.

Je remercie également ma belle-famille qui a été très présente pour moi, par une aide inconditionnelle et une grande bienveillance.

Enfin, je ne pourrais jamais assez remercier mon épouse Sarah pour sa patience et son soutien fidèle et indéfectible, même après une journée difficile ! Sarah, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et de mon amour.

Table des matières

TABLES DES FIGURES..... 10

INTRODUCTION GENERALE 17

CHAPITRE 1 : LES ENJEUX DU PHOTOVOLTAÏQUE..... 23

I. INTRODUCTION 25

II. L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE..... 26

II.1. L'historique du photovoltaïque..... 26
II.2. Le solaire photovoltaïque : un marché mondial 26
II.3. Les différentes technologies du photovoltaïque 30
II.4. Le silicium dans l'industrie photovoltaïque..... 33
II.5. Propriétés physiques et thermiques du silicium..... 34
II.6. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque..... 35
II.7. Le rendement d'une cellule photovoltaïque..... 37
II.8. Facteurs limitant le rendement des cellules photovoltaïques à base de silicium..... 37

III. PROCEDES D'ELABORATION DU SILICIUM POUR LES APPLICATIONS PHOTOVOLTAÏQUES..... 41

III.1. Fabrication du silicium de qualité métallurgique..... 42
III.2. Purification du silicium 44
III.3. Cristallisation du silicium..... 47
III.4. Production des plaquettes de silicium « wafers » 49

IV. CONCLUSION ET VOIES DE DEVELOPPEMENT 50

CHAPITRE 2 : MISE AU POINT D'UN NOUVEAU PROCEDE D'ELABORATION DE SILICIUM EN COUCHES MINCES 53

I. INTRODUCTION SUR LES COUCHES MINCES.....55

II. BIBLIOGRAPHIE SUR LES COUCHES MINCES AU SILICIUM POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE..... 57

II.1. Evolution de l'intérêt des couches minces à base de silicium 57
II.2. Différents procédés de dépôt de couches minces de silicium cristallin..... 58
II.3. Etat de l'art sur le dépôt en couche mince de silicium par CVD 61
II.4. Etude de la décomposition du silane par plasma RF 63
II.5. Influence des paramètres sur le dépôt par PECVD..... 69
II.6. Conclusion..... 73

III. DESCRIPTION DU DISPOSITIF PECVD REALISE ET OPTIMISATION DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT 74
III.1. Réacteur PECVD mis en œuvre pour le dépôt 74
III.2. Mise en œuvre du protocole expérimental 77
III.3. Caractérisation des dépôts 79

IV. DEPOT DE SILICIUM EN COUCHE MINCE PAR PEVCD A PARTIR DE SILANE 80
IV.1. Dépôt sur substrat de silicium monocristallin CZ 81
IV.2. Dépôt sur substrat de silicium monocristallin FZ 84
IV.3. Proposition d'un mécanisme de dépôt 88

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 91

CHAPITRE 3 : CONTROLE DES PROCEDES D'ELABORATION DU SILICIUM PHOTOVOLTAÏQUE 93

I. INTRODUCTION ET PROBLEMATIQUE 95

II. CARACTERISATION DU SILICIUM : DIFFERENTES METHODES 97
II.1. Caractérisation électrique 98
II.2. Caractérisation physico-chimique 98

III. L'ANALYSE LIBS : PRINCIPES, ASPECTS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX 106
III.1. Principe de base de la LIBS 108
III.2. Phénomènes physiques mis en jeu lors de l'analyse LIBS 110
III.3. Résolution temporelle de l'émissivité du plasma 113
III.4. Analyse des émissions des raies 115
III.5. Paramètres de l'analyse spectroscopique du plasma 117
III.6. La LIBS pour analyser le silicium 124

IV. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET METHODOLOGIE D'ANALYSE LIBS 128
IV.1. Mise au point du montage 128
IV.2. Méthodologie et traitement des données retenus pour l'analyse du silicium par LIBS 134

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS 143
V.1. Analyse du bore dans le silicium solide 143
V.2. Analyse de l'aluminium dans le silicium solide 150
V.3. Analyses des impuretés du silicium en fusion 156

VI. CONCLUSION 170

CONCLUSION GENERALE 175

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 181

ANNEXES 1 197
1.1. Rayonnement solaire 197
1.2. Les pertes énergétiques d'une cellule PV 199

ANNEXES 3 201
3.1. La LIBS et ses applications diverses 201
3.2. Fonctionnement et description du couple monochromateur - détecteur ICCD 204

CURRICULUM VITAE ET PRODUCTION SCIENTIFIQUE 206

Table des figures

Chapitre 1 : Les enjeux du photovoltaïque

Figure 1. 1 : Évolution de la puissance mondiale cumulée de modules photovoltaïques installés [10] 27

Figure 1. 2 : Évolution de la puissance annuelle installée dans le monde [12] 28

Figure 1. 3 : Scénarios mondiaux annuels du marché jusqu'à 2018 [12] 30

Figure 1. 4 : Efficacité de conversion d'énergie solaire des cellules photovoltaïques de 1976 à 2014 [11] 31

Figure 1. 5 : La production de fin 2013 des cellules PV selon la technologie [16] 33

Figure 1. 6 : Diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque [19] 36

Figure 1. 7 : Schéma d'une cellule photovoltaïque conventionnelle. Création des paires électrons-trous [20] 36

Figure 1. 8 : La limite d'efficacité théorique de Shockley-Queisser pour une cellule solaire composée par une jonction p-n en fonction du gap pour AM1.5G [21] 37

Figure 1. 9 : Effet de la concentration en impuretés sur le rendement photovoltaïque d'une cellule de silicium monocristallin [24] 38

Figure 1. 10 : Les différents défauts cristallins présents dans une matrice cristalline [17] 39

Figure 1. 11 : Schéma illustrant les plus importants procédés de production de tout le silicium 41

Figure 1. 12 : Procédé de fabrication du Si MG 42

Figure 1. 13 : Diagramme de phase Si-C-O (la pression ici représente la pression partielle de SiO 43

Figure 1. 14 : Mécanisme de ségrégation des impuretés lors de la cristallisation 45

Figure 1. 15 : Procédé Cz 48

Figure 1. 16 : Procédé Fz 48

Figure 1. 17 : Lingot cylindrique de silicium monocristallin 48

Figure 1. 18 : Lingot rectangulaire de silicium multicristallin 49

Figure 1. 19 : Plaquette de silicium à gauche monocristallin et à droite multicristallin 49

Figure 1. 20: Constantes géométriques pour trouver l'irradiance solaire de la Terre (figure pas à l'échelle) 197

Figure 1. 21: Spectre du rayonnement solaire [19] – Corps noir à 6000K – AM0 – AM1.5G 198

Chapitre 2 : Mise au point d'un nouveau procédé d'élaboration de silicium en couche mince - *Caractérisation des dépôts*

Figure 2. 1 : Diminution du Prix du Watt depuis 30 ans [41] 55

Figure 2. 2 : Influence de la taille des grains constituant le substrat sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques en silicium 57

Figure 2. 3 : Formation de poudre au cours d'un dépôt de film de µc-Si [63]..... 68

Figure 2. 4 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance électrique et la température du substrat [67] 70

Figure 2. 5 : Morphologie de la surface observée avec MEB, a (10 kW), b(15 kW), c(20kW), d(22kW) [67]..... 71

Figure 2. 6 : L'influence de la pression à l'utilisation du silane (les bars en gris représentent la fraction de silane transformé en poudre) F_{SiH4} = 83sccm, F_{H2} = 1000sccm [63]. 71

Figure 2. 7 : Variation de la morphologie de la surface des couches épitaxiées par procédé medium pressure plasma CVD de puissance RF de 28kW et p(H_2) de 0.342Torr. (a) 580, (b) 680 et (c) 800°C. p(SiH_4) = 1mTorr [68]..... 72

Figure 2. 8 : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat par procédé ICP Assisted CVD de puissance RF de 1200W, F_{SiH4} de 30sccm et P_{tot} de 1.5Pa, sur un substrat (100) sc-Si 73

Figure 2. 9 : Schéma du montage expérimental 74

Figure 2. 10 : Schéma détaillé du réacteur 75

Figure 2. 11 : Génération du plasma entre les deux électrodes 76

Figure 2. 12 : Evolution de la température du substrat en fonction de la puissance du four sans et avec un plasma d'argon de 200W 76

Figure 2. 13 : Diagramme d'optimisation du débit et de la puissance générateur 78

Figure 2. 14 : Photographies du réacteur pendant (A) et après le dépôt (B) 81

Figure 2. 15 : Micrographies MEB du CZ0 au niveau de la coupe transversale une vue en perspective 82

Figure 2. 16 : Micrographies MEB montrant au niveau de la coupe transversale une vue en perspective du dépôt CZ0 après attaque chimique préférentielle dite de Wright 82

Figure 2. 17 : Diffractogrammes du substrat CZ et du dépôt CZ0..... 83

Figure 2. 18 : Présence de poudre sur la surface du dépôt CZ0 83

Figure 2. 19 : Micrographies optiques montrant la surface des dépôts FZ0 (à gauche) et FZ1 (à droite) 85

Figure 2. 20 : Micrographies MEB montrant le dépôt FZ0 sur substrat de silicium monocristallin FZ 85
Figure 2. 21 : Micrographie MEB du dépôt FZ0 décoré d'une gouttelette de silicium 86
Figure 2. 22 : Micrographie MEB montrant le dépôt FZ1 sur substrat de silicium monocristallin FZ 86
Figure 2. 23 : Analyse EDS par MEB : Micrographie MEB des zones analysées et leurs spectres respectifs 87
Figure 2. 24 : Micrographie MEB du dépôt FZ1 après attaque chimique « Wright » 88
Figure 2. 25 : Représentation schématique des deux modes de croissance proposés 89

Chapitre 3 : Contrôle des procédés d'élaboration du silicium photovoltaïque - *Développement de la LIBS*

Figure 3. 1 : Variation de la résistivité avec la concentration en bore [75] 98
Figure 3. 2 : Articles publiés concernant la LIBS de 1960 à 2013 107
Figure 3. 3 : Schéma de principe de l'analyse LIBS [94] 109
Figure 3. 4 : Différentes étapes de la vie d'un plasma induit par laser [96] 111
Figure 3. 5 : Chronogramme de l'évolution du plasma 114
Figure 3. 6 : Morphologie du plasma pour les longueurs d'onde IR et UV [91] 120
Figure 3. 7 : Vue d'ensemble du montage expérimental de l'ENSCP- Chimie-ParisTech 128
Figure 3. 8 : Laser et son chemin optique + système optique de collecte 129
Figure 3. 9 : Intérieur de la chambre d'analyse des solides + Table XYZ 130
Figure 3. 10 : Chambre de contrôle d'atmosphère et de pression 130
Figure 3. 11 : Spectre de transmittance du Spectrosil ® 2000 131
Figure 3. 12 : Schéma du système de collection de l'émission du plasma [142] 132
Figure 3. 13 : Coupe des extrémités du bundle de fibres optiques 132
Figure 3. 14 : Spectre d'émission avec conflit d'attribution à la raie 247.85nm 134
Figure 3. 15: Variation du RSB Si en fonction du délai (porte fixée de 0,1 µs) 136
Figure 3. 16 : Exemple de détermination de la porte d'analyse dans le cas du bore 137
Figure 3. 17 : Schéma représentatif des deux notions LOD et LOQ 141
Figure 3. 18 : Schéma d'une droite d'étalonnage avec ses hyperboles de confiance (intervalle de confiance qui doit être spécifié) 142
Figure 3. 19 : Evolution du rapport signal/fond (RSB) de la raie du bore à 249,7nm en fonction de l'énergie sous plusieurs atmosphères 145

Figure 3. 20 : RSB de la raie de bore en fonction de la pression de travail sous Argon avec énergie pulse laser à 8-9 mJ 147

Figure 3. 21 : Fenêtre spectrale de détection du bore et silicium 148

Figure 3. 22 : Exemples de spectres obtenus lors de l'analyse du bore dans le silicium solide 149

Figure 3. 23 : Courbe d'étalonnage du bore dans le silicium solide 149

Figure 3. 24 : Profils de concentration théoriques par simulation numérique de l'aluminium dans les différents lingots comparés aux analyses par ICP-MS et SIMS 151

Figure 3. 25 : Partie du lingot retenue pour l'analyse (entourée en rouge) 151

Figure 3. 26 : Evolution de l'écart type du signal de la raie de l'aluminium à 396,15 nm en fonction de l'accumulation du signal 153

Figure 3. 27 : Zone retenue pour l'analyse 153

Figure 3. 28 : Mesure du diamètre du cratère dans nos conditions expérimentales 154

Figure 3. 29 : Intensités d'émission du silicium et de l'aluminium en fonction de sa concentration 154

Figure 3. 30 : Profil de concentration de l'aluminium le long des lingots (a) LIBS intensité de la raie de l'aluminium, (b) ICPMS et SIMS concentration de l'aluminium 155

Figure 3. 31 : Réacteur de fusion du silicium pour l'analyse LIBS 156

Figure 3. 32 : Evolution de la température du creuset en fonction de la puissance du four 158

Figure 3. 33 : Calcul de la hauteur du bain de silicium 159

Figure 3. 34 : Evolution du signal LIBS de la raie de bore 249,7 nm normalisée par l'intensité de la raie de silicium 245,21 nm en fonction du temps 159

Figure 3. 35 : Optimisation des paramètres temporels délai et porte 160

Figure 3. 36 : Spectres d'émissions à différentes fréquences laser d'un échantillon de silicium dopé au bore à 50ppmw 161

Figure 3. 37 : Spectres d'émissions à différentes atmosphères d'analyse d'un échantillon de silicium dopé au bore à 50ppmw 163

Figure 3. 38 : Spectres d'émissions à différentes températures du bain de silicium dopé au bore à 50ppmw 163

Figure 3. 39 : Saturation des raies d'émission du silicium provoquée par un gain élevé 164

Figure 3. 40 : Exemples de spectres d'émissions du bore dans le silicium en fusion à différentes concentrations sous argon 168

Figure 3. 41 : Courbe d'étalonnage du bore dans le silicium en fusion, les limites de détection et de quantification calculées par la méthode des hyperboles de confiance 168

Figure 3. 42 : Schéma du spectromètre monochromateur type Czerny Turner 204

Introduction générale

Introduction générale

La consommation énergétique mondiale, et notamment l'utilisation de l'électricité, n'a cessé de croître depuis la révolution industrielle et a plus que doublé ces quarante dernières années. La production d'électricité repose actuellement essentiellement sur les énergies fossiles qui représentent environ 70% des sources d'énergie [1] [2].

Or les sources principales d'énergie électrique aujourd'hui (pétrole, gaz, charbon) sont de plus en plus questionnées du fait de leur caractère non renouvelable donc fini d'une part et de leurs impacts sur l'environnement d'autre part. Face à la raréfaction de ces ressources, à la montée des préoccupations liées au développement durable qui émergent à la fin du XX^{ème} siècle et à la croissance démographique mondiale continue, le développement des énergies renouvelables (hydraulique, éolien, solaire) constitue une réelle opportunité pour continuer à alimenter l'humanité en énergie car elles offrent une véritable alternative aux énergies fossiles polluantes.

Les énergies renouvelables sont en effet des sources d'énergie dont le renouvellement naturel est assez rapide pour qu'elles puissent être considérées comme inépuisables à l'échelle de temps de l'humanité. Parmi elles, le photovoltaïque (PV) au sol est une technologie déjà rentable pour les sites isolés et présente un grand intérêt pour lutter contre le changement climatique ; qui est au cœur des préoccupations du XXI^{ème} siècle comme en atteste notamment la tenue cette année à Paris de la COP 21[1] [3]. Cette conférence vise à aboutir à l'adoption d'un accord international qui posera le cadre d'une transition vers des sociétés et des économies résilientes, et sobres en émission carbone. En effet, l'énergie photovoltaïque est partie prenante de cette transition énergétique parce qu'elle n'est pas à l'origine d'émissions de CO_2 et qu'elle produit plus d'énergie qu'elle n'en consomme pour la fabrication des panneaux, avec une quantité d'eau négligeable.

Outre son caractère durable, l'énergie photovoltaïque présente également de nombreux autres atouts par rapport à l'énergie fossile.

Premièrement, elle apparaît comme inépuisable puisque le soleil fournit à la Terre autant d'énergie par heure que celle utilisée par l'homme en une année.

[1] COP Conférence des parties de la Convention cadre des Nations Unies sur le changement climatiques

Deuxièmement, elle se caractérise par ses très faibles nuisances et risques pour la planète et ses habitants. Pour rappel, les coûts sanitaires liés à la pollution de l'air en France sont aujourd'hui estimés à eux seuls entre 20 à 30 milliards de dollars [4] pour l'année 2013 et sont liés en majeure partie à l'énergie fossile.

Troisièmement, l'énergie photovoltaïque est équitable en ce qu'elle offre la perspective d'une indépendance énergétique mondiale puisqu'elle ne dépend pas de l'exploitation d'un nombre restreint de sites. Même si certaines parties du globe sont davantage exposées au rayonnement solaire que d'autres, l'humanité entière peut librement et de façon équitable disposer de l'énergie solaire et sous des formes diverses qui permettent de rêver demain à une alimentation autonome de tous les foyers. Pour qualifier ce phénomène, certains scientifiques parlent d'une énergie décentralisée. Elle est ainsi « à portée de tous », contrairement à l'énergie dite combustible qui nécessite un approvisionnement du lieu de production vers le lieu de consommation. Ce transport n'est pas sans risque comme en attestent notamment les catastrophes répétitives que sont les marées noires.

Enfin et pas des moindres, dans un contexte de montée du taux de chômage, elle constitue un secteur économique en plein essor qui crée plus d'emplois que les autres sources d'énergie : investir 1 million de dollars permettrait en effet de créer environ 14 emplois pour le solaire et seulement 6 pour les énergies conventionnelles [5], [6]. De plus, l'appropriation des centres de production par les citoyens tel qu'on peut l'observer en Allemagne, en utilisant par exemple le nouvel outil du *crowfunding*[2], engendre une injection massive de l'épargne dans les infrastructures solaires, redynamisant ainsi l'économie tout en permettant un déploiement accéléré du photovoltaïque.

L'essor de l'énergie photovoltaïque est relativement récent bien qu'elle présente des avantages certains sur l'énergie dite conventionnelle. Le contexte planétaire actuel décrit dans les premières lignes de cette introduction offre des perspectives de déploiement du photovoltaïque sans précédent. Ainsi l'Agence Internationale de l'Energie (IEA)[3], qui a pourtant jusqu'ici toujours sous-estimé le potentiel de développement de l'énergie solaire, prédit aujourd'hui que cette technologie pourrait dominer le monde de l'énergie d'ici 2050**.** Selon cette agence [7]**,** le soleil pourrait être la plus importante source mondiale d'électricité d'ici à 2050 ; devant les combustibles fossiles, le vent, l'hydroélectricité et le nucléaire. L'actuel Président

[2] Crowfunding : le financement participatif

[3] IEA pour International Energy Agency

des Etats-Unis, Barack Obama, a d'ailleurs fait écho à ces prévisions puisque dans son récent discours sur l'état de l'Union, il a évoqué conjointement la reprise de l'économie américaine, la lutte contre le réchauffement climatique et le dynamisme de la filière photovoltaïque américaine. L'enjeu donc aujourd'hui n'est plus la reconnaissance du photovoltaïque mais l'accélération du développement de cette filière pour pouvoir bénéficier au maximum de ses avantages.

Dans le contexte de la montée en puissance du PV, la question du coût reste centrale. En effet, le prix de revient de l'électricité produite par cette technologie reste aujourd'hui élevé par rapport aux énergies conventionnelles. Il est donc indispensable que la recherche sur le PV prenne en compte la réduction des coûts de production des modules photovoltaïques en portant son attention sur des démarches innovantes.

La stratégie actuelle s'articule autour de deux grandes voies : l'augmentation du rendement des cellules PV et la diminution des coûts liés à la matière première. Cependant, à l'heure actuelle, le rendement n'évolue plus beaucoup et atteint au maximum 25 %. Il faut donc poursuivre la R&D pour aller dans le sens d'un développement durable, à savoir produire de manière moins polluante en consommant moins de matériaux et moins d'énergie.

Le travail de cette thèse a porté sur la seconde voie : la réduction des coûts liés à la matière première et plus particulièrement le silicium cristallin massif, qui représente le matériau utilisé dans environ 90 % des modules PV vendus dans le monde.

La recherche et le développement de l'industrie du silicium pour le domaine PV est nécessaire à la fois pour améliorer les rendements matière, assurer une haute cadence industrielle, produire avec des procédés robustes, atteindre la pureté nécessaire pour les applications PV et disposer d'outils de contrôles de l'évolution de la pureté en cours de fabrication et du produit fini. C'est dans ce cadre que s'inscrivent les travaux de recherches menés dans cette thèse, à travers l'élaboration de deux solutions innovantes particulièrement économiques et propres basées sur des technologies plasma. Cette thèse traite ainsi du développement des procédés plasma pour l'élaboration et l'analyse du silicium de qualité photovoltaïque.

Nous avons mis au point un procédé de dépôt de couche mince de silicium cristallin par plasma et développé un outil de contrôle de qualité du silicium PV à l'aide de la spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS).

Le concept de dépôt de couches minces de silicium est une des voies les plus intéressantes dans la stratégie de diminution du volume utilisé dans les modules PV. En effet, par cette ap-

proche, la fabrication de lingots de silicium et le découpage en wafer est évitée ; une étape qui représente une perte de matière de près de 50%. Dans cette approche nous avons mis au point un procédé de dépôt de couches minces de silicium en phase gaz assisté par plasma radio fréquence sur substrat de silicium.

Que ce soit pour suivre le développement d'un nouveau procédé de fabrication ou suivre une fabrication à l'aide d'un procédé existant, il est nécessaire de disposer de techniques d'analyse multiélémentaire répondant aux contraintes de fabrication.

Le développement et l'utilisation de la LIBS comme technique d'analyse de silicium cristallin nous a semblé pertinente au vu de ses avantages par rapport aux autres techniques usuelles. En effet, la LIBS est une technique multiélémentaire, rapide, compacte et ne nécessitant pas de préparation de l'échantillon. Ces particularités engendreraient ainsi un moindre coût sur les mesures du taux d'impuretés dans le silicium.

La faisabilité d'une solution LIBS pour la mesure des impuretés dans du silicium s'inscrivait pleinement dans la continuité des activités de l'équipe de notre laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surfaces (LGPPTS[4]) de l'ENSCP, qui a consacré depuis plusieurs années une grande partie de son activité à développer des procédés plasmas et plus particulièrement destinés à élaborer des matériaux pour le photovoltaïque.

Le document est composé de trois chapitres :

- Le chapitre 1 présente les pré-requis indispensables à la compréhension du sujet et de son contexte par une description générale du photovoltaïque en portant une attention particulière à la filière du silicium, afin de pouvoir saisir les enjeux scientifiques qui justifient cette thèse de doctorat.
- Le chapitre 2 traite du dépôt de couches minces de silicium. Il propose en premier lieu une bibliographie sur les couches minces au silicium pour le photovoltaïque. En deuxième lieu, il présente le procédé de dépôt par plasma suivi de la caractérisation des premiers essais de dépôt de couches de silicium.
- Le chapitre 3 concerne le travail sur la LIBS. La première partie du chapitre fait l'inventaire des techniques analytiques utilisées dans l'industrie du silicium solaire afin d'apporter une analyse critique d'ensemble. Dans la seconde partie, nous mettons l'accent sur les aspects théoriques, le fonctionnement et les spécificités de la technique

[4] LGPPTS : Laboratoire Génie des Procédés Plasma et Traitement de Surface

LIBS et apportons quelques exemples de l'application de la LIBS sur l'analyse du silicium. Dans une troisième partie, nous présentons la mise en œuvre du montage expérimental et la méthodologie développée au cours de la thèse pour contrôler la pureté du silicium. La dernière partie a pour objectif de passer en revue les principaux résultats expérimentaux obtenus afin de souligner les performances de la LIBS dans le cas de l'analyse du silicium, qu'il soit solide ou en fusion.

CHAPITRE 1

Les enjeux du photovoltaïque

I. Introduction

L'énergie solaire reçue par la Terre en une heure est équivalente à la consommation d'énergie utilisée par l'humanité en un an [8]. Son exploitation, du fait de son abondance, représente une véritable opportunité pour alimenter en énergie notre monde qui ne cesse d'augmenter en population. Dans ce cadre, l'industrie photovoltaïque connaît une croissance sans précédent depuis une décennie.

L'énergie solaire photovoltaïque présente plusieurs avantages. Le produit fini est non polluant, silencieux et ne perturbe pas le milieu dans lequel il se déploie. Cette énergie est équitable du fait d'une relativement bonne répartition du rayonnement solaire à la surface du globe, rendant accessible ce type de production d'énergie au plus grand nombre, y compris dans des régions isolées. De plus, les panneaux solaires sont des installations très modulables : une fois leur pose effectuée, il est possible de raccorder de nouveaux panneaux solaires ou de remplacer facilement ceux déjà en place si les besoins en électricité viennent à augmenter. Ils ne nécessitent qu'un faible entretien, sont fiables et ont une longue durée de vie (20 ans pour ceux à base de silicium [9]).

Dans ce premier chapitre, nous allons présenter les bases indispensables pour la compréhension du sujet : le photovoltaïque d'une façon générale et les procédés de fabrication du silicium massif, afin de pouvoir saisir les problématiques à l'origine de ce travail de recherche.

Nous reviendrons brièvement dans un premier temps sur l'Histoire du photovoltaïque que nous mettrons en perspective avec les chiffres clefs du marché mondial actuel. Nous décrirons ensuite le fonctionnement des cellules photovoltaïques, leurs principales caractéristiques et leurs limites. Puis nous apporterons des éléments d'explication de la domination du silicium dans le marché du photovoltaïque, ses propriétés et l'exigence du silicium de qualité PV.

Nous exposerons ensuite les principaux procédés de fabrication du silicium massif pour les applications photovoltaïques qui nous permettront d'exposer les problématiques concernant l'industrie du photovoltaïque, au cœur de cette thèse de doctorat.

II. L'énergie photovoltaïque

II.1. L'historique du photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » vient du mot de grec ancien « photos » (*φωτος* : lumière, clarté) et du nom du physicien italien, Allessandro Volta, qui inventa la pile électrique en 1800 et donna son nom à l'unité de mesure de la tension électrique, le volt.

C'est un physicien français, Alexandre Edmond Becquerel, qui en 1839 découvre le premier l'effet photovoltaïque en observant l'apparition d'une tension électrique produite par la lumière solaire. Puis c'est en 1905 qu'Albert Einstein explique le principe de l'effet photoélectrique dans sa publication "Sur un point de vue heuristique concernant la production et la transformation de la lumière". Il reçoit en 1922 le prix Nobel pour cet article.

C'est à partir des années 1950 que des progrès considérables sont obtenus. En 1954, les chercheurs américains Gerald Pearson, Darryl Chapin et Calvin Fuller mettent au point une cellule photovoltaïque en silicium pour les laboratoires Bell. En 1958, elle fait l'objet de sa première utilisation spatiale : Spoutnik III comme le satellite américain Vanguard sont équipés de cellules photovoltaïques.

Mais jusqu'au milieu des années 1970, les photopiles étaient uniquement utilisées pour les satellites. C'est seulement à partir des années 1980 et suite au deuxième choc pétrolier que l'intérêt mondial croît de façon considérable pour les photopiles pour leur application terrestre. La baisse régulière du prix de l'énergie qui a suivi cette crise a freiné son développement, mais, comme nous le verrons par la suite, l'énergie photovoltaïque s'est depuis largement développée et démocratisée. Elle est considérée comme une des principales énergies alternatives et dites « propres » de demain.

II.2. Le solaire photovoltaïque : un marché mondial [10]

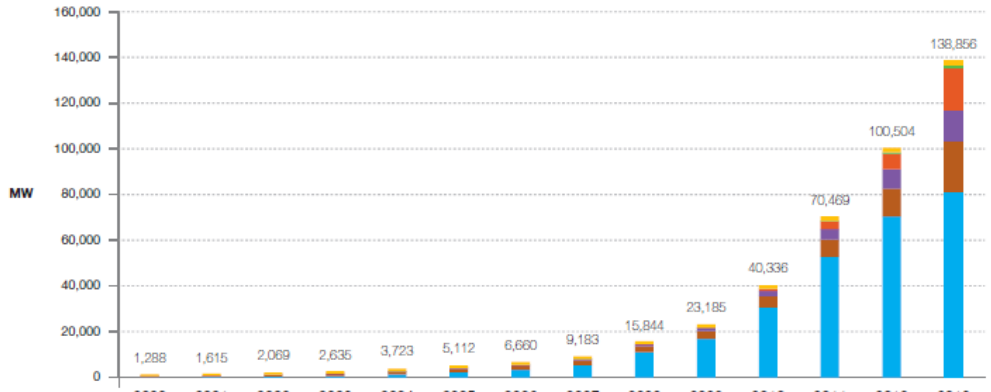
Le marché du photovoltaïque a augmenté au cours de la dernière décennie à un rythme remarquable, et ce y compris pendant la crise économique. L'énergie PV est aujourd'hui sur le point de devenir une source majeure de production d'énergie pour le monde. En effet, ce marché a véritablement décollé au début des années 2000 et connait depuis une croissance exponentielle.

Le solaire PV est devenu la première filière énergie renouvelable par sa puissance annuelle installée : fin 2013 elle a atteint 138 GWc[5] dans le monde, ce qui constitue une croissance de 35% par rapport à l'année précédente. On observe néanmoins un fort contraste entre la forte croissance des marchés chinois, japonais et américain et la baisse sensible du marché de l'Union Européenne.

II.2.1. Augmentation de la puissance mondiale cumulée

Fin 2009, la puissance photovoltaïque mondiale installée cumulée était de plus de 23 GW. Elle a été multipliée par trois en trois ans pour atteindre 70,5 GW fin 2011.

En 2012, la barre des 100 GW est atteinte et en 2013 près de 138,9 GW de PV (Figure 1. 1) est installée à l'échelle mondiale, soit une quantité capable de produire au moins 160 téra-wattheures (TWh) d'électricité chaque année.



	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
RoW	751	807	887	964	993	1,003	1,108	1,150	1,226	1,306	1,590	2,098	2,098	2,098
MEA	n/a	n/a	n/a	n/a	1	1	1	2	3	25	80	205	570	953
China	19	24	42	52	62	70	80	100	140	300	800	3,300	6,800	18,600
Americas	21	24	54	102	163	246	355	522	828	1,328	2,410	4,590	8,365	13,727
APAC	368	496	686	916	1,198	1,502	1,827	2,098	2,628	3,373	4,951	7,513	12,159	21,992
Europe	129	265	399	601	1,306	2,291	3,289	5,312	11,020	16,854	30,505	52,764	70,513	81,488
Total	**1,288**	**1,615**	**2,069**	**2,635**	**3,723**	**5,112**	**6,660**	**9,183**	**15,844**	**23,185**	**40,336**	**70,469**	**100,504**	**138,856**

Figure 1. 1 : Évolution de la puissance mondiale cumulée de modules photovoltaïques installés [10]

Cette production énergétique est suffisante pour couvrir les besoins annuels de l'alimentation de plus de 45 millions de foyers européens. C'est également l'équivalent de l'électricité produite par 32 grandes centrales électriques au charbon.

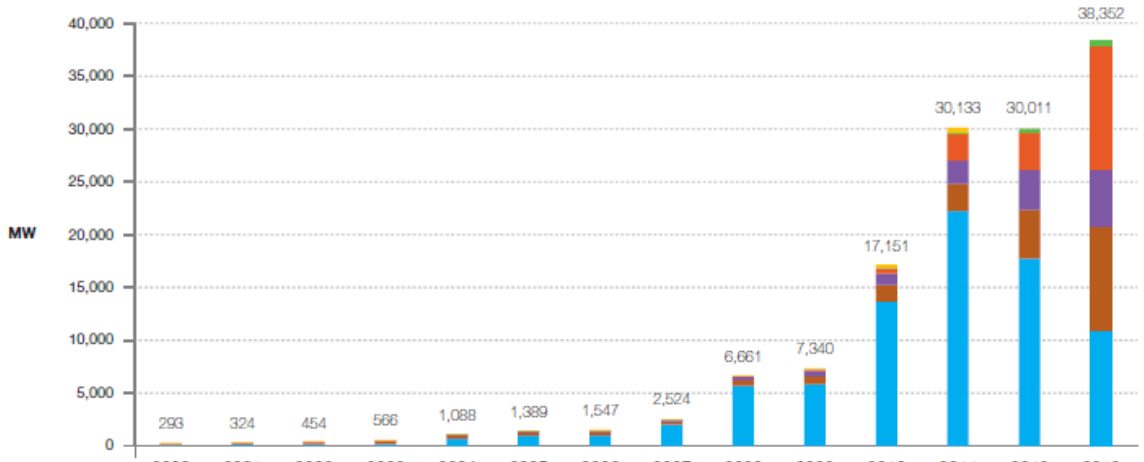
[5] Watt crête (Wc) : unité de mesure représentant la puissance maximale d'un dispositif PV pouvant être fournie dans des conditions standards : une irradiance (éclairement énergétique) de 1 000 W/m^2 ; une température des panneaux de 25 °C ; une répartition spectrale du rayonnement AM 1.5.

La capacité cumulée installée hors d'Europe a presque doublé, passant de 30 GW en 2012 à près de 60 GW en 2013, démontrant le rééquilibrage en cours entre l'Europe et le reste du monde et reflétant l'évolution des comportements à l'échelle mondiale en matière de consommation d'électricité.

II.2.2. Une forte croissance inégalement répartie sur le globe

Le marché mondial du PV a atteint plus de 38 GW en 2013, établissant un nouveau record. Le fait le plus marquant à partir de 2012 est le fort et rapide développement du PV en Asie combinée à une forte baisse des installations en Europe (Figure 1. 2).

Selon l'IHS[6], les nouvelles capacités de production d'électricité photovoltaïque permettront d'atteindre fin 2014 un nouveau record compris entre 40 et 45 GW.



	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
RoW	88	56	80	77	29	10	105	42	76	80	284	508	n/a	n/a
MEA	n/a	n/a	n/a	n/a	1	0	0	1	1	22	55	125	365	383
China	19	5	19	10	10	8	10	20	40	160	500	2,500	3,500	11,800*
Americas	2	3	30	48	61	82	110	166	306	500	1,082	2,181	3,774	5,362
APAC	126	128	190	230	282	304	325	271	530	745	1,578	2,562	4,646	9,833
Europe	58	133	134	202	705	985	997	2,023	5,708	5,833	13,651	22,259	17,726	10,975
Total	**293**	**324**	**454**	**566**	**1,088**	**1,389**	**1,547**	**2,524**	**6,661**	**7,340**	**17,151**	**30,133**	**30,011**	**38,352**

Figure 1. 2 : Évolution de la puissance annuelle installée dans le monde [12]

La Chine est devenue en 2013 numéro 1 du marché du photovoltaïque mondial avec 11,8 GW raccordé au réseau.

[6] IHS : Information Handling Services est une société américaine d'études et de conseil dans le domaine de l'énergie et de l'ingénierie

Après avoir occupé le sommet du marché du photovoltaïque mondial sept fois au cours des 14 dernières années, l'Allemagne était seulement quatrième en 2013 à 3,3 GW, mais reste de loin le plus grand marché européen.

La Chine, le Japon, les Etats-Unis, l'Allemagne et le Royaume-Uni ont représenté ensemble près de 28,3 GW, soit les trois quarts du marché mondial au cours de la dernière année. Cela est d'autant plus élevé en 2012, lorsqu'ensemble, les cinq marchés ont représenté environ 65%.

Au niveau régional, la région Asie-Pacifique (APAC), qui outre la Chine et le Japon comprend la Corée, l'Australie, le Taiwan et la Thaïlande, a occupé la première place en 2013 avec près de 56% du marché mondial du PV.

L'Europe arrive en deuxième position avec près de 11 GW des 38,4 GW, soit 29%. A la troisième position la région de l'Amérique du Nord, le Canada aux côtés des Etats-Unis. Ailleurs, le Moyen-Orient et le Nord Afrique (MEA) représentent un potentiel inexploité pour le moyen terme.

C'est également le cas pour Amérique du Sud et l'Afrique, où la demande en électricité va croître de manière significative dans les prochaines années et où de nombreux projets livrables en 2014.

II.2.3. Prévisions jusqu'en 2018

Dans le scénario bas de EPIA[7], le marché mondial pourrait se maintenir entre 35 et 39 GW par an dans les cinq prochaines années mais continuerait d'augmenter. Dans l'hypothèse haute, sa croissance irait jusqu'à presque doubler (69 GW) d'ici 2018.

Il ne faut pas oublier que le PV reste un marché conditionné par les décisions politiques qui peuvent influencer considérablement l'augmentation comme le déclin du marché. Le scénario le plus probable pour les prochaines années est celui d'un marché plutôt faible en Europe et d'une croissance importante de celui de la plupart des régions émergentes (Figure 1. 3).

[7] EPIA : European Photovoltaic Industry Association

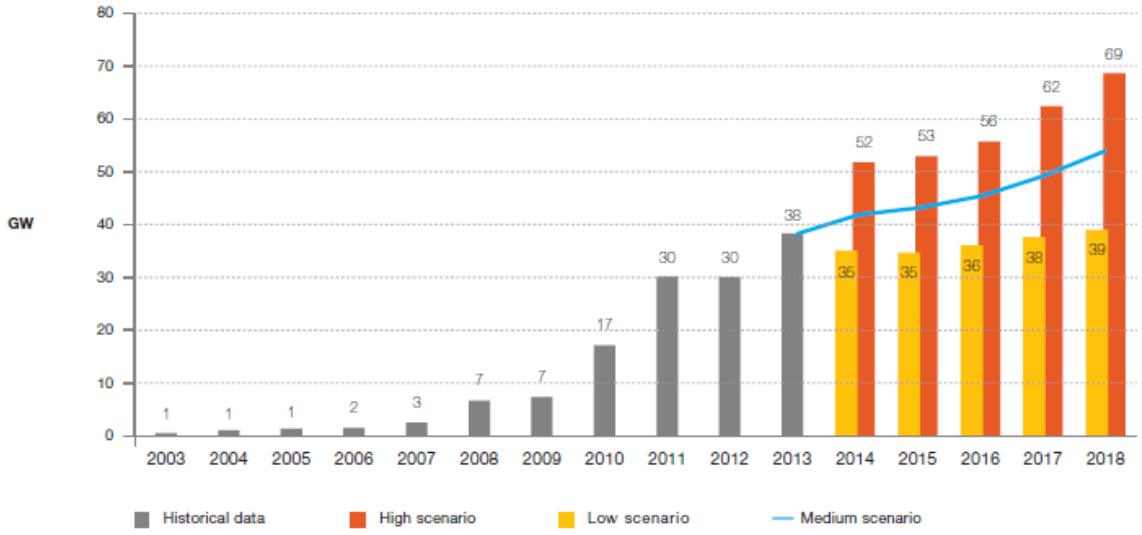


Figure 1. 3 : Scénarios mondiaux annuels du marché jusqu'à 2018 [12]

II.3. Les différentes technologies du photovoltaïque

Cette croissance continue et soutenue depuis une décennie est marquée par le développement de technologies du photovoltaïque diversifiées. Il n'existe néanmoins pas de classification officielle pour présenter ces différentes technologies et c'est la classification NREL[8] qui est la plus couramment utilisée.

Cette classification distingue quatre grandes catégories des cellules photovoltaïques que l'on peut résumer de la façon suivante :

II.3.1. La première génération : à base de silicium cristallin, représentée en bleu sur la Figure 1. 4. Les cellules photovoltaïques de première génération sont constituées de fines plaquettes de silicium mono ou multi-cristallin d'épaisseur inférieure à 200 µm. Selon la structure cristalline du matériau et de la technologie cellule utilisée, ces cellules ont des rendements compris entre 15 à 25% et offrent le prix le plus bas du marché. Elles représentent 89% des cellules existantes. La durée de vie de ces modules photovoltaïques de première génération est d'environ 20 ans.

[8] NREL : National Renewable Energy Laboratory, un laboratoire des USA qui se consacre à la recherche et au développement sur les énergies renouvelables et l'efficacité énergétique.

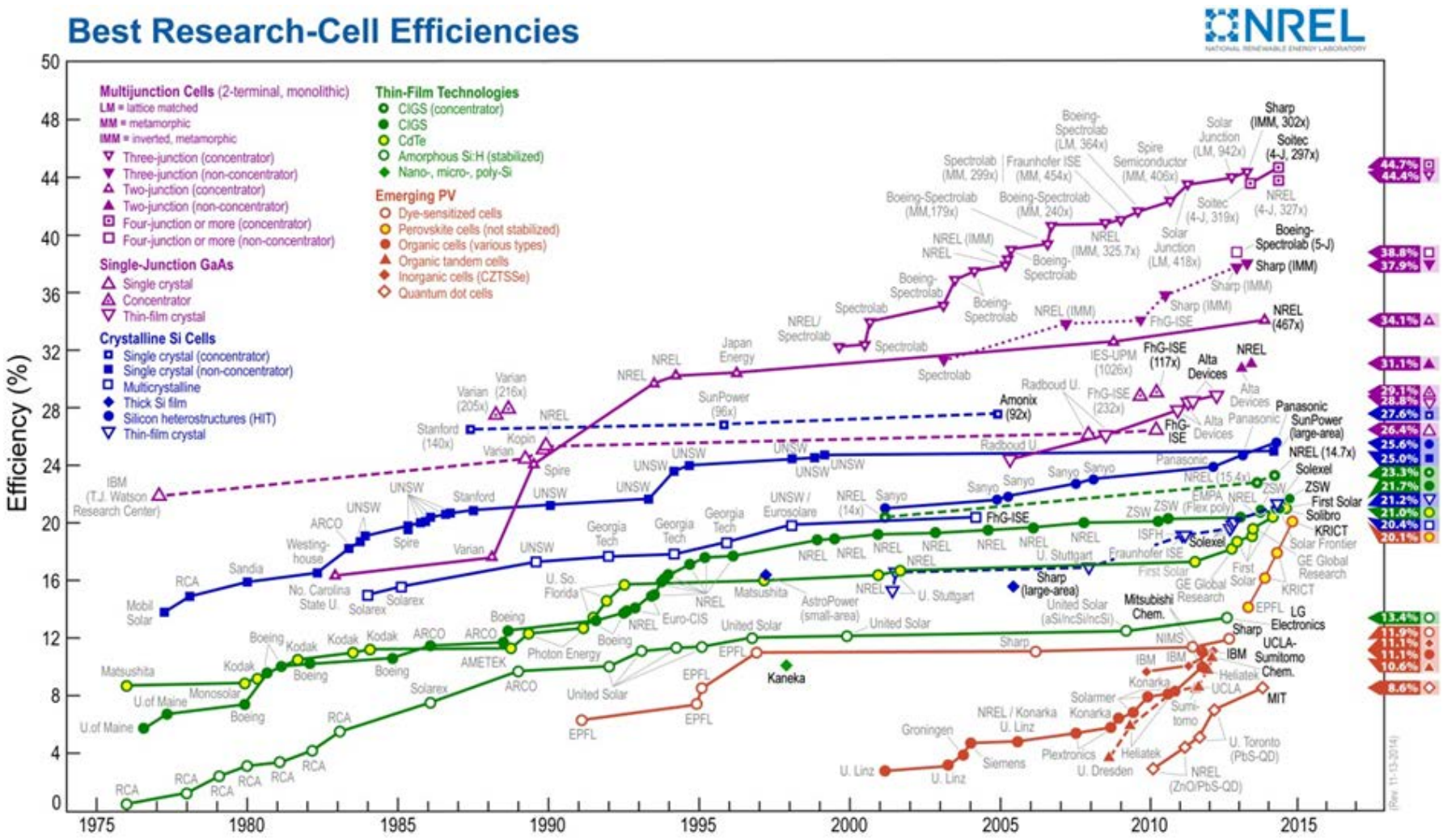


Figure 1. 4 : Efficacité de conversion d'énergie solaire des cellules photovoltaïques de 1976 à 2014 [11]

II.3.2. Deuxième génération : les couches minces, représentées en vert sur la Figure 1. 4. Les modules photovoltaïques de deuxième génération sont fabriqués en déposant une ou plusieurs couches semi-conductrices et photosensibles sur un support de verre, de plastique ou d'acier. Cette technologie permet de diminuer les coûts de fabrication mais le rendement des cellules est inférieur à celui des cellules en silicium cristallin de première génération. Différents matériaux sont utilisés, dont le silicium amorphe ou nanocristallin. Certains intègrent dans leur composition des éléments chimiques rares (comme l'indium, le sélénium et gallium) et parfois même controversés (comme le tellure de cadmium).

II.3.3. Troisième génération : les multi couches ou multi jonctions (à concentration ou non), représentées en violet Figure 1. 4. Les cellules PV multi-jonctions consistent en la superposition de plusieurs couches de différents matériaux, que ce soit du silicium traité ou bien des semi-conducteurs du groupe III-V (GaAs, AlGaAs, InGaAs, etc). Ils présentent des rendements très élevés, supérieurs parfois à 40%. Néanmoins leur coût de fabrication est de loin le plus élevé du marché actuel. Dans cette génération, les modules peuvent être dotés de systèmes de concentration. Ils utilisent des lentilles optiques qui concentrent la lumière sur de petites cellules photovoltaïques à haute performance. Pour fonctionner, il est nécessaire de suivre le soleil tout au long de la journée avec un système mécanique pivotant (*tracker*). Aujourd'hui, cette technologie n'est économiquement viable que dans les zones où l'ensoleillement direct est très important.

II.3.4. Technologie émergente : les « cellules organiques », représentées en orange. Les modules photovoltaïques de quatrième génération sont constitués de molécules organiques pour offrir une énergie solaire à un prix significativement inférieur aux technologies de première et de deuxième génération. Les capteurs solaires se présenteront sous forme de films de type photographiques, souples, légers et faciles à installer mais à durée de vie limitée. Il y a trois types de cellules photovoltaïques organiques : les moléculaires, celles en polymères et les organiques hybrides.

Ces technologies sont encore au stade de la recherche et développement. Néanmoins, ces cellules sont déjà utilisées dans des environnements peu contraints (température et humidité constantes) et dans certaines applications spécifiques à faible consommation comme les calculatrices ou le rechargement des appareils nomades.

Soulignons que la Figure 1. 4, qui regroupe l'évolution des rendements obtenus, est purement indicative car les mesures de rendements de conversion n'ont pas été réalisées dans les mêmes

conditions. Si, par exemple, les cellules au silicium cristallin ont montré qu'elles pouvaient conserver un rendement de 20 % pendant 20 ans dans des conditions climatiques sévères sur des surfaces de plusieurs m^2, il n'en est pas du tout de même pour d'autres qui ont été testées au laboratoire sur quelques cm^2 voire quelques mm^2 pour lesquelles la perte de rendement était importante et très rapide dès qu'elles étaient à l'air libre sous un flux lumineux naturel.

Aujourd'hui, le record du monde [12] de conversion est de 44,7%. Il a été atteint avec une nouvelle structure de cellule solaire à quatre jonctions ($3^{ème}$ génération). Ce record est détenu par une équipe de recherche franco-allemande composé de Fraunhofer ISE, de Soitec, du CEA- LETI et du Centre Helmholtz de Berlin.

La meilleure efficacité des cellules de base de silicium cristallin est de 25% et est développée par SunPower. Les cellules de deuxième génération ont une efficacité moindre que la première et la troisième. Néanmoins le record de 21% a été obtenu par First Solar avec du CdTe. Concernant la technologie cellules organiques, elle ne dépasse pas les 12% de conversion, avec une durée de vie encore très limitée.

II.4. Le silicium dans l'industrie photovoltaïque

Actuellement, la R&D et la production de cellules solaires sont concentrées sur trois matériaux : silicium, CdTe, et CIGS. L'idée d'exploiter d'autres matériaux n'est pas totalement écartée. Cette réflexion a plusieurs fois été suggérée, notamment par Loferski en 1979 [13], par Lux-Steiner en 1991 [14] et plus récemment par Wadia *et al*. en 2009 [15]. Cependant, jusqu'à récemment, peu d'efforts constants ont été consacrés à des matériaux autres que les trois principaux et certains du groupe III-V comme le GaAs.

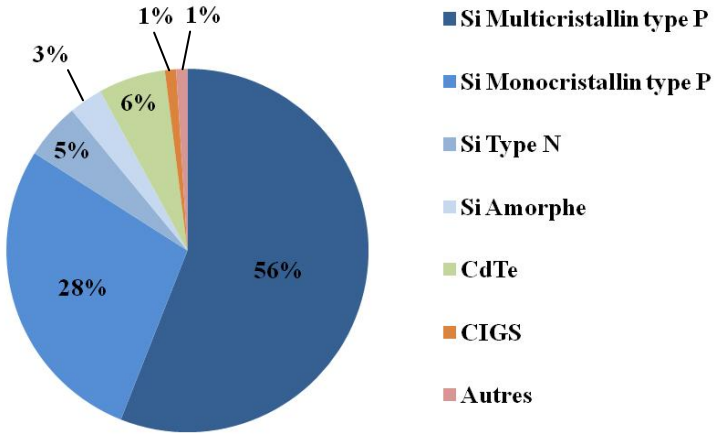


Figure 1. 5 : La production de fin 2013 des cellules PV selon la technologie [16]

Le fait le plus marquant est la domination flagrante du silicium cristallin dans le domaine photovoltaïque. Le dernier rapport de NPD Solarbuzz[9], datant de fin 2013 [16], indique que le silicium cristallin représente 89% du marché (Figure 1. 5 dégradé de bleu). Une question évidente se pose : pourquoi une telle domination se maintient-elle depuis plusieurs décennies ?

Les principales raisons de cette domination du silicium cristallin massif dans le domaine photovoltaïque sont de natures économique et technologique :

- Le silicium est apparu comme le matériau semi-conducteur de choix pour l'électronique dans les années 1950 et n'a pas été détrôné depuis. Il est en effet le semi-conducteur le mieux connu sous tous ses aspects, tant dans ses caractéristiques atomiques intimes que dans son usinage pour la production à grande échelle ;
- Les procédés de fabrication du silicium sont bien maitrisés et peuvent conduire à des niveaux de pureté allant de 100 ppmw d'impuretés à quelques ppbw avec un coût raisonnable ;
- Les cellules en silicium sont très stables et leurs rendements photovoltaïques satisfaisants (modules jusqu'à 25%). De plus, la durabilité de la structure cristalline est élevée (garanties généralisées à 20 ans) et le rapport coût/rendement est adéquat pour les segments de marché des sites isolés ;

Rappelons également que le silicium (sous forme de silice) est très abondant dans la croûte terrestre, qu'il est non toxique et ne soulève donc pas de questionnement éthique.

II.5. Propriétés physiques et thermiques du silicium

La recherche montre que le silicium a été d'abord utilisé dès 12000 avant J.-C. pour des outils de silex et de verre de silicate. Mais il faut attendre 1823 de notre ère pour que le silicium soit isolé pour la première fois par J.J. Berzelius[10].

Le silicium est, après l'oxygène, l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Il se présente généralement sous forme de silice dans le sable, ou sous forme de silicate dans de nombreuses roches, argiles et terres. Le silicium est un semi-conducteur du groupe IV (un élément tétravalent) qui cristallise dans une structure du type diamant.

[9] Solarbuzz est une entreprise d'analyse et de conseil qui produit des rapports sur l'énergie PV.

[10] Jöns Jacob Berzelius est un savant suédois considéré par l'Occident comme un des fondateurs de la chimie moderne.

Le silicium est de coloration brune sous forme amorphe et grise avec une apparence métallique sous forme cristalline. D'un point de vue mécanique, le silicium est dur et peu ductile et présente une très bonne résistance aux acides (sauf à l'acide fluorhydrique). Les principales propriétés physiques et thermiques du silicium sont regroupées dans le tableau 1.1 suivant :

Tableau 1. 1 : Propriétés physiques et thermiques du silicium [17]**,** [18]

Propriété physique	Numéro atomique	Poids atomique (u.a)	Rayon atomique (nm)	Emissivité à 300 K	Densité à 293K (kg.m^{-3})	Gap à 300K (eV)
	14	28,0855	0,117	0,58	2329	1,12
Propriétés thermique	Température °C		Chaleur spécifique (J kg^{-1} K^{-1})		Chaleur latente (kJ/kg)	
	Fusion	Ebullition	25°C	1414°C	Fusion	vaporisation
	1414	3265	700	1000	1800	13700

Le silicium existe sous deux formes allotropiques : soit sous la forme d'une poudre, soit sous la forme cristalline. Dans le cas du matériau cristallin, selon la taille des grains, on distingue plusieurs types de matériaux (Tableau 1. 2) :

Tableau 1. 2 : Classification du silicium cristallin selon la taille des grains

Types	Symboles	Taille des grains
Monocristallin	sc-Si	> 10cm
Multicristallin	mc-Si	1mm – 10 cm
Polycristallin	pc-Si	1µm – 1 mm
Microcristallin	µc-Si	< 1µm
Amorphe	a-Si	-

II.6. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est la transformation directe d'un rayonnement électromagnétique en énergie électrique utilisable. A chaque photon, on associe une énergie $E_{ph} = h\nu$ où ν est la fréquence associée à la longueur d'onde du photon ($\lambda = c / \nu$, avec c la célérité de la lumière dans le vide).

La cellule solaire n'est sensible que dans un domaine de longueurs d'ondes particulier et un matériau semi-conducteur donné dispose d'une structure de bande qui lui est propre pour la

génération de paires électron/trou utilisables à partir du rayonnement solaire (pour plus de détails sur le rayonnement solaire, voir Annexe 1.1).

Une cellule photovoltaïque est composée de deux électrodes, l'électrode avant, sous forme d'une grille, et l'électrode arrière, sous forme d'une couche. Entre ces deux électrodes, les couches de type-n et de type-p sont réalisées pour former une jonction pn. La couche de type-n comporte un excès d'électrons libres (e^-), conduisant à un signe négatif, et une couche de type-p qui comporte un défaut d'électrons libres : des trous (h^+) conduisant au caractère positif de la zone.

La lumière, le photon incident, arrive par la partie supérieure de la cellule photovoltaïque, comme on peut le voir sur la Figure 1. , et crée une paire électron-trou. Les trous vont se diriger vers l'extrémité de la couche de type-p et les électrons vers l'extrémité de la couche de type-n. Les migrations vont créer une différence de potentiel et donc une tension entre les deux extrémités. Il faut noter que les paires électrons-trous ont des comportements différents suivant la région de génération, comme dans la zone de charge d'espace sur la Figure 1..

Seules les paires créées dans la jonction p-n vont aller vers les extrémités. On aura un photo-courant de génération. Les autres paires générées dans les couches de type-n et de type-p ne seront pas envoyées aux électrodes. On aura alors un photo-courant de diffusion. Seul le photo-courant de génération est transformé en électricité et le photo-courant de diffusion est perdu par absorption [9] et se traduit par un échauffement.

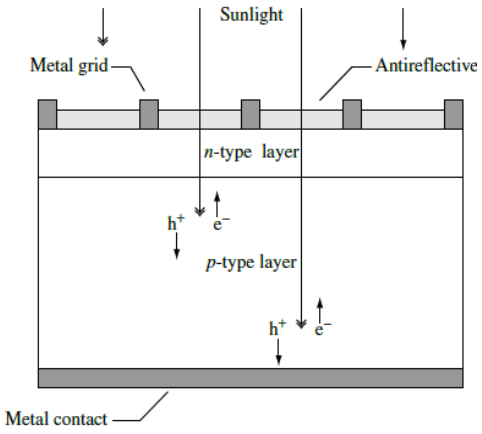


Figure 1.6 : Schéma d'une cellule photovoltaïque conventionnelle. Création des paires électrons-trous [20]

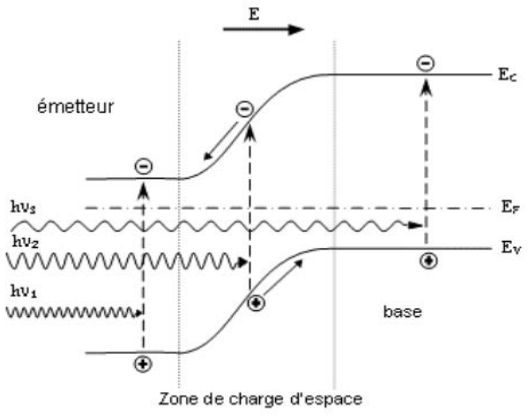


Figure 1. 7 : Diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque [19]

II.7. Le rendement d'une cellule photovoltaïque

En pratique, la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Différentes pertes conditionnent le rendement d'une cellule. Elles sont dans la plupart des cas dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée. Chaque matériau a un gap (bande interdite) spécifique à lui-même et selon les gaps, l'efficacité de la cellule varie. La Figure 1. 6 montre la variation de l'efficacité théorique de la conversion du rayonnement solaire selon les différents gaps.

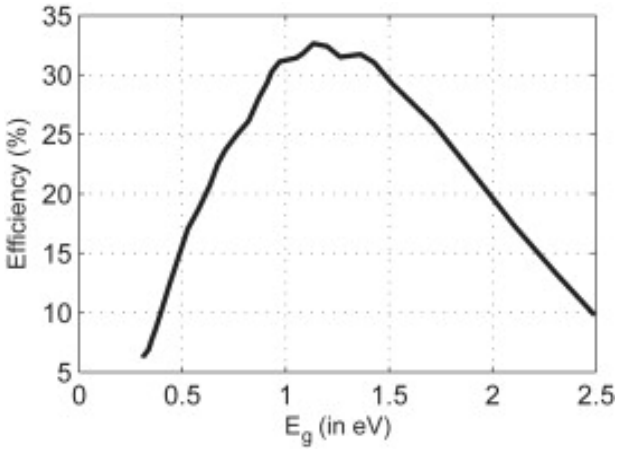


Figure 1. 6 : **La limite d'efficacité théorique de Shockley-Queisser pour une cellule solaire composée par une jonction p-n en fonction du gap pour AM1.5G [21]**

Les pertes d'énergie [22] peuvent être dues à de nombreux facteurs : la réflexion du rayonnement à la surface du matériau, les recombinaisons électron-trou, fuite de courant aux bord de la jonctions … (pour plus de détails voir annexe 1.2 Les pertes énergétiques d'une cellule PV).

Néanmoins, ces pertes d'énergies peuvent-être limitées lorsqu'il s'agit de la pureté ou de la cristallinité du matériau.

II.8. Facteurs limitant le rendement des cellules photovoltaïques à base de silicium

Les principaux facteurs limitatifs du rendement des cellules photovoltaïques sont liés à la qualité du silicium utilisé, et notamment à la présence d'impuretés et de défauts à la surface ou dans le volume du matériau.

II.8.1. Les impuretés

Les impuretés peuvent être classées selon deux catégories dans le silicium dédié à la conversion photovoltaïque : les dopants et les contaminants.

Les dopants sont des éléments introduits intentionnellement pour moduler la conductivité électrique du silicium. Cependant, la concentration en dopants est limitée à une valeur seuil de 10^{16} à 10^{17} atomes/cm^3, à partir de laquelle le temps de vie des porteurs minoritaires[11] diminue d'une façon très brusque [23].

C'est pour cette raison que leur concentration dans le silicium doit être parfaitement contrôlée pour ne pas dégrader le rendement de la cellule photovoltaïque.

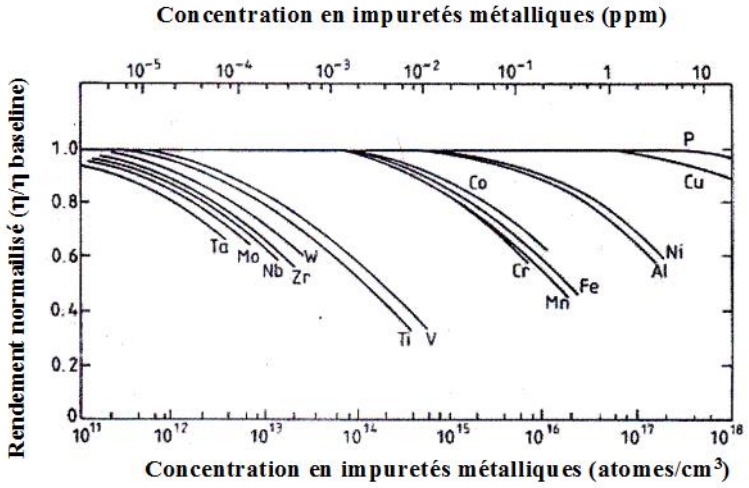


Figure 1. 7 : Effet de la concentration en impuretés sur le rendement photovoltaïque d'une cellule de silicium monocristallin [24]

La présence des contaminants (métalliques notamment) est également un facteur limitant le rendement photovoltaïque en diminuant les temps de vie des porteurs minoritaires (Figure 1. 7).

Nous remarquons que chaque impureté a un impact différent sur le rendement de la cellule. Ainsi, il suffit de 10^{-3} ppmw de titane ou vanadium contre 10^{-1} ppmw fer, manganèse ou chrome pour diminuer le rendement d'environ 40%. Ainsi, nous voyons l'intérêt d'élaborer un silicium à la pureté requise pour obtenir des rendements photovoltaïques compétitifs.

[11] Dans un dopage n les trous sont des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires et l'inverse dans le dopage p

II.8.2. Défauts cristallins

Les défauts cristallins se forment au cours de l'étape de cristallisation des lingots de silicium. Ils ont eux aussi une influence très néfaste quant à la conversion photovoltaïque. Les défauts engendrent notamment des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite, ce qui conduit à une augmentation de la recombinaison des porteurs minoritaires et donc une dégradation des propriétés photovoltaïques du silicium.

Le nombre de défauts a donc une incidence importante sur le rendement photovoltaïque. Ces défauts peuvent être classés en différentes catégories selon leur géométrie mais sont principalement sous forme de dislocations et de joints de grains. Les joints de grains définissent la limite entre deux grains monocristallins ayant une orientation cristallographique propre. Les joints de grains sont le lieu où est concentré le plus grand nombre de défauts cristallins et de ségrégation des impuretés.

On peut classer les défauts cristallins selon quatre grands groupes :

Défauts ponctuels : ils se présentent comme un écart localisé à la périodicité de la matrice cristalline. Les défauts ponctuels peuvent par exemple être des atomes d'impuretés, des lacunes ou des interstitiels. Ces défauts sont susceptibles de s'associer pour former des défauts ponctuels complexes, paires de lacunes par exemple. (a, c et h sur la Figure 1. 8).

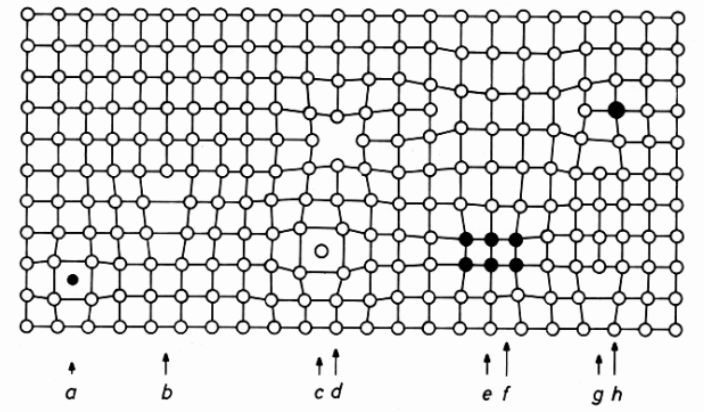


Figure 1. 8 : Les différents défauts cristallins présents dans une matrice cristalline [17]

Défauts linéaires ou dislocations (1 D) : ils apparaissent lors d'une croissance du matériau hors des conditions d'équilibre. Sous les conditions d'équilibre, seuls des défauts ponctuels sont en effet à même d'être créés. (b et f sur la Figure 1. 8).

Défauts plans (2 D) : ces défauts sont soit des fautes d'empilement, soit des joints de grains dans le cas d'un matériau multicristallin (g sur la Figure 1. 8).

Défauts volumiques (3 D) : les précipités d'impuretés et les vides constituent les principaux défauts volumiques (e et d sur la Figure 1. 8).

III. Procédés d'élaboration du silicium pour les applications photovoltaïques

Pendant longtemps, l'industrie photovoltaïque s'alimentait du silicium dégradé de l'industrie de la microélectronique. Aujourd'hui, cet approvisionnement est devenu insuffisant avec le développement de la production PV mondiale. Dans ce contexte, le développement de l'approvisionnement en silicium passe par la mise au point de procédés à haute productivité et à faible coût capables de s'adapter à la qualité photovoltaïque. Mais, outre la qualité et la rentabilité d'un procédé de production, c'est également son impact sur l'environnement qui doit être pris en compte.

Il est donc opportun de commencer avec quelques considérations générales sur l'état de l'art des procédés industriels de fabrication du silicium. La plupart d'entre eux, du moins aujourd'hui, possèdent une première étape commune qui est la production de silicium de qualité métallurgique (MG-Si). Celui-ci est fabriqué à hauteur de millions de tonne annuel grâce à la réduction de la silice par le charbon dans des fours à arc électrique [23]. On reviendra plus en détail sur ce procédé sur le paragraphe III.1.

Le silicium métallurgique est la matière première pour une large gamme de produits industriels, notamment des alliages d'aluminium, les polysiloxanes (silicones), la silice de combustion, les silanes fonctionnels et enfin et surtout le silicium de qualité électronique (EG-Si) et de qualité photovoltaïque (Si-PV) aussi appelé qualité solaire (SoG-Si) (Figure 1. 10).

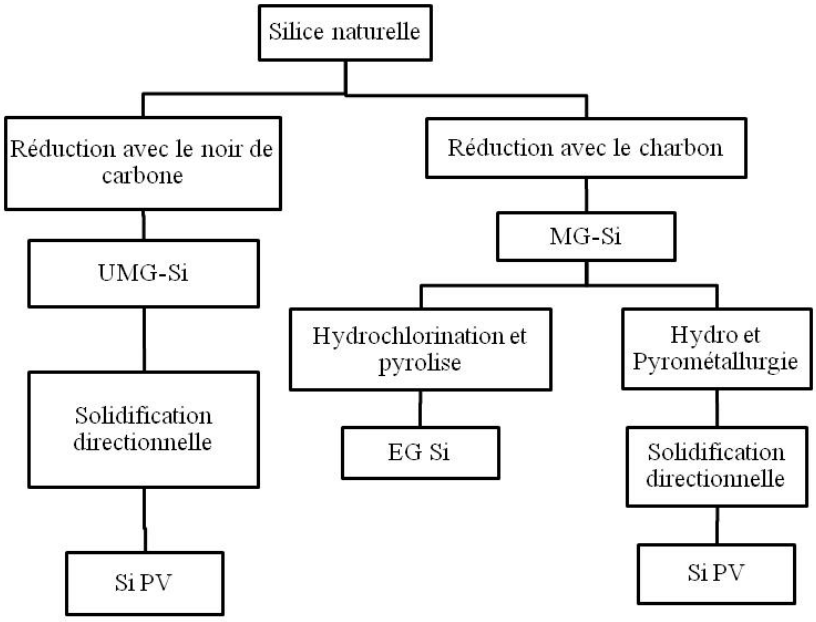


Figure 1. 9 Schéma illustrant les plus importants procédés de production de tout le silicium

Dans ce qui suit, sans être exhaustif, nous exposerons les procédés conventionnels de fabrication du silicium pour l'industrie photovoltaïque.

III.1. Fabrication du silicium de qualité métallurgique

La production de silicium métallurgique tel qu'on la connait aujourd'hui est relativement nouvelle. En effet, son développement a démarré après la deuxième Guerre Mondiale pour répondre à la demande des marchés émergents des alliages d'aluminium et des silicones.

Le silicium métallurgique et son raffinage appartiennent à ces catégories de procédés dont tous les processus concernent la réduction de son précurseur d'oxyde avec du charbon. Sa fusion avec les scories[12] et la séparation physico-chimique d'impuretés s'appuient sur des données thermodynamiques fiables et bien établies.

La réduction carbothermique de la silice s'appuie sur l'utilisation d'un réacteur simple en apparence, constitué d'un four cylindrique vertical avec un mélange hétérogène de silice et de coke de pétrole, de charbons bitumineux[13] et de copeaux de bois activés thermiquement (jusqu'à 2200°C) au moyen d'un arc submergé, entraîné dans la plupart des cas par trois électrodes de graphite (Figure 1. 10). Le carbone se combine avec l'oxygène de la silice pour former du silicium et du monoxyde de carbone selon la réaction simplifiée ci-dessous :

$SiO_2 + 2\,C \leftrightarrow Si + 2\,CO$

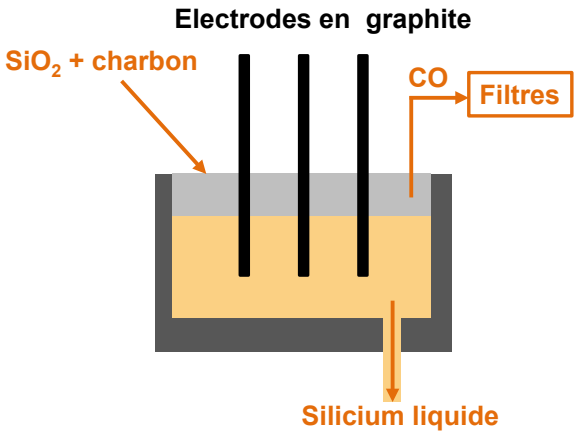


Figure 1. 10 : Procédé de fabrication du Si MG

[12] Les scories correspondent en métallurgie aux particules solides apparaissant à la surface de certains métaux en fusion. Elles ne sont en rien utiles, et sont considérées comme des déchets.

[13] Charbon bitumineux : un charbon léger, tendre et poreux, contenant une substance huileuse grasse improprement qualifiée de « bitume »

La charge fondue est ensuite versée dans des moules en fonte, et se solidifie en silicium multicristallin. Le silicium est ensuite broyé en morceaux d'une taille utilisable. La pureté obtenue par ce procédé est comprise entre 98-99% avec un maximum à 99,5% et dépend bien entendu de la pureté des matières premières et du procédé. Les impuretés principales sont Ti, Fe, Al, B, P et peuvent varier selon la qualité de la matière première (Tableau 1. 3).

Tableau 1. 3 : Concentration en impuretés de trois siliciums métallurgiques commerciaux en ppmw [23]

Eléments	Fournisseur 1	2	3
B	20	5,6	50
P	30	30	45
Al	225	105	525
Fe	725	635	1730
Ti	45	30	225

La consommation énergétique est aux alentours de 14 MWh par tonne de silicium métallurgique produit, avec une émission de 3 tonnes de CO_2 par tonne de MG-Si [25].

Le mécanisme de réduction de la silice donne lieu à la production d'espèces intermédiaires stables (CO, SiC et SiO), avec des réactions dépendantes et non consécutives. Le diagramme d'état du mélange P = *f* (T) de la Figure 1. 11 indique les conditions thermodynamiques donnant lieu aux réactions suivantes :

$SiO_2 + Si \leftrightarrow 2\ SiO$

$SiO_2 + 2C \leftrightarrow SiO + CO$

$SiO + C \leftrightarrow SiC + CO$

$2\ SiO_2 + SiC \leftrightarrow 3\ SiO + CO$

$SiO + SiC \leftrightarrow 2\ Si + CO$

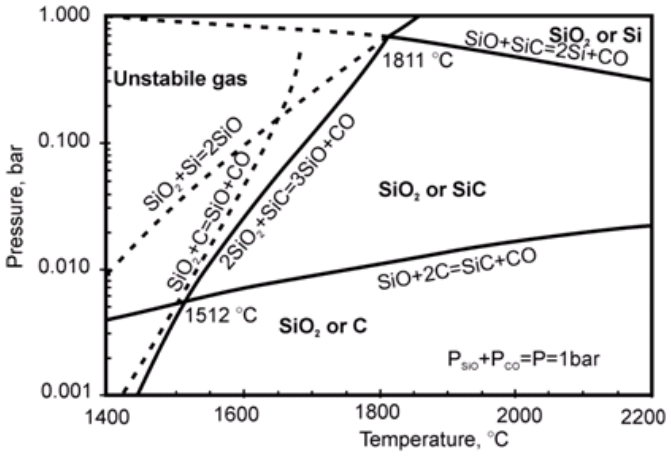


Figure 1. 11 : Diagramme de phase Si-C-O (la pression ici représente la pression partielle de SiO

On peut vérifier qu'à la pression atmosphérique qu'il est effectivement nécessaire d'élever la température au-delà des 2000°C.

Schei *et al.* [26] ont discuté d'une façon très détaillée ce procédé dans leur livre.

Le silicium obtenu par ce procédé n'est cependant pas suffisamment pur pour des applications photovoltaïques. Pour pouvoir approvisionner l'industrie PV, il faut donc passer par une ou plusieurs étapes de purification.

III.2. Purification du silicium

Différents procédés ont été développés depuis une trentaine d'années pour purifier le silicium métallurgique. Il y a une décennie, l'industrie a été dominée par un groupe d'environ 10 entreprises toutes situées dans l'UE, aux Etats-Unis et au Japon. Maintenant, l'industrie du silicium possède de nouveaux entrants tous localisés en Asie (Chine, Corée du sud et Taiwan) et au Moyen Orient (Arabie Saoudite et les émirats du golfe). Néanmoins, les procédés permettant d'accéder à la pureté exigée sont très différents.

III.2.1. Voie chimique : la voie dominante

Le procédé Siemens est le procédé traditionnel de purification du silicium métallurgique le plus employé conduisant à une pureté élevée. Environ 90% de la capacité installée globale en polysilicium est produite par cette technologie [27]. Cependant, elle est très coûteuse et polluante. Elle s'appuie sur trois opérations principales : la synthèse, la distillation et la pyrolyse.

Le principe consiste dans la première étape à faire une attaque par acide chlorhydrique (HCl) en lit fluidisé à environ 550K du silicium métallurgique suivant la réaction principale suivante :

$$Si\ MG_{(s)} + 3\ HCl_{(g)} \rightarrow SiHCl_{3(g)} + H_{2(g)}$$

La plupart des impuretés métalliques précipitent et sont éliminées. La réaction conduit également à une production d'autres chlorosilanes : SiH_2Cl_2 et $SiCl_4$.

En deuxième étape le mélange de chlorosilanes est condensé puis distillé pour séparer les constituants liquides afin de retenir les trichlorosilanes ($SiHCl_3$) ultra purs.

La dernière étape consiste à réduire par pyrolyse le $SiHCl_3$ par H_2 à 1000K dans un four selon la réaction suivante :

$$SiHCl_{3(g)} + H_{2(g)} \rightarrow Si_{(s)} + 3\ HCl$$

Les lingots obtenus font jusqu'à 20 cm de diamètre et ont une structure polycristalline. La pureté obtenue est de l'ordre du ppbw, avec comme contre-parties : une consommation énergétique élevée 200 kWh par kilogramme de silicium traité [28] et l'utilisation de produits toxiques et dangereux pour la santé (20 kg de chlore est nécessaire pour produire 1 kg de Si).

III.2.2. Voie métallurgique : la voie alternative

Ce qu'on appelle la voie métallurgique concerne les procédés développés qui permettent de s'affranchir du passage par des composés gazeux dans le but de réaliser des économies d'énergie et de diminuer l'impact environnemental ; avec bien évidement la garantie d'une qualité suffisante pour les applications solaires PV.

Les procédés métallurgiques consistent en une série de fusion et de solidification successives couplées à de l'hydro et pyrométallurgie pour l'élimination progressive des impuretés. La purification se produit par ségrégation des impuretés, plus solubles en phase liquide (L) que solide (S). A l'interface S-L, les impuretés migrent vers les zones se solidifiant en dernier. Dans le cas d'un refroidissement par le bas, elles vont se concentrer sur le haut du lingot (Figure 1. 12).

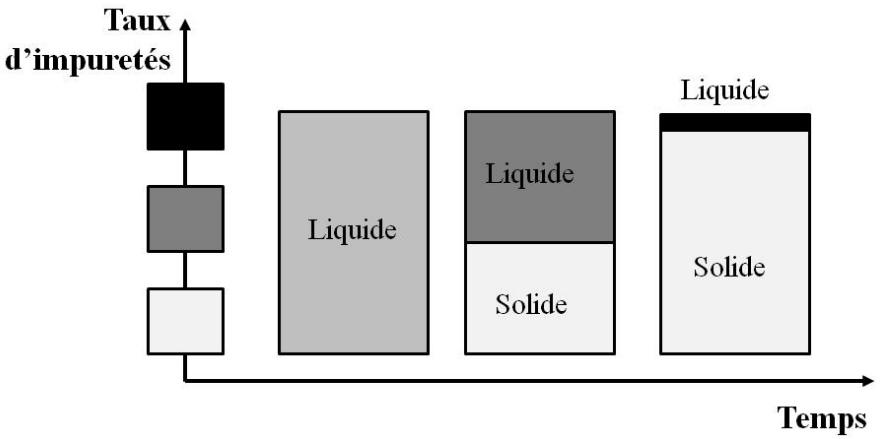


Figure 1. 12 : Mécanisme de ségrégation des impuretés lors de la cristallisation

Cependant, pour que la ségrégation se fasse dans les meilleures conditions, il faut que le front de solidification soit parfaitement plan (le gradient radial doit être nul). Les vitesses de solidification doivent être suffisamment faibles pour qu'un équilibre thermodynamique local soit établi à l'interface. La thermodynamique fixe le coefficient de partage k_0 qui correspond au rapport des concentrations du soluté dans le solide et le liquide à l'interface S/L pour un soluté donné. Les impuretés seront d'autant plus rejetées dans la phase liquide que leur coefficient de partage sera faible.

Ainsi, les métaux tels que le fer ($k_0 = 6{,}4 \times 10^{-6}$) et l'aluminium ($k_0 = 2 \times 10^{-3}$) sont des impuretés qui ségrégent bien. En revanche, le bore et le phosphore, dont les coefficients de partage sont respectivement 0,8 et 0,35, ont plus de mal à ségréger.

Dans le cas d'un régime où le bain fondu peut être considéré comme quasi homogène (par exemple quand la convection dans le liquide est suffisamment intense), les profils de concentration du soluté dans le solide sont donnés par la relation de Scheil-Gulliver :

$$C_s = k_0\, C_L = \; k_0 C_0 (1-f)^{k_0 - 1} \qquad \text{Equation 1. 1}$$

k_0 : le coefficient de partage du soluté considéré ;

C_0 : la concentration initiale du liquide ;

C_s et C_L les concentrations respectives du soluté dans le solide et le liquide et f la fraction solidifiée.

Dans la pratique, le transport solutal est effectué à la fois par diffusion et par convection. Dans ces conditions, on définit un coefficient de partage effectif k_{eff} comme étant le rapport de la concentration dans le solide à l'interface sur la concentration moyenne dans le liquide. Ce coefficient effectif peut être introduit dans la loi de Scheil :

$$C_s = \; k_{eff} C_0 (1-f)^{k_{eff} - 1} \qquad \text{Equation 1. 2}$$

Une bonne ségrégation des impuretés suit alors l'allure de la loi de Scheil.

Le tableau ci-après montre le coefficient de ségrégation effectif de plusieurs impuretés dans le silicium.

Tableau 1. 4 : Coefficient de ségrégation effectif des plus importantes impuretés dans le silicium [29]

Eléments	Dopant			Métallique				Autre
	Al	B	P	Cr	Cu	Fe	Ti	C
k_{eff}	$3{,}0 \times 10^{-2}$	0,8	0,35	$1{,}1 \times 10^{-5}$	$8{,}0 \times 10^{-4}$	$6{,}4 \times 10^{-6}$	$2{,}0 \times 10^{-6}$	0,05

Ces procédés sont économiques avec une consommation énergétique jusqu'à 5 fois inférieure à la voie chimique conventionnelle Siemens [28], et permettent d'éliminer les impuretés métalliques à plus de 92%. Mais les coefficients de ségrégation proches de l'unité rendent difficiles la ségrégation des dopants (P,B) [30]. Il semble donc incontournable de faire des combinaisons avec des traitements spécifiques pour éliminer le bore et le phosphore. Nous citons quelques exemples des traitements utilisés pour l'élimination de ces dopants.

III.2.3. Elimination des dopants : bore et phosphore

Cristallisation fractionnelle [31]

Il s'agit dans ce cas de réaliser un mélange de silicium et d'un solvant métallique comme de l'aluminium et/ou de l'étain complètement miscible dans le silicium en fusion mais avec une température de fusion beaucoup plus faible ($T_{fusion} \approx 600°C$). A la solidification la ségrégation des impuretés se fait vers le métal solvant. Très efficace pour les impuretés métalliques, cette technique permet aussi l'élimination du phosphore jusqu'à 99% et le bore à 97%.

Purification par laitier

Les laitiers utilisés pour l'affinage du silicium métallurgique, sont composés essentiellement de silice et d'oxyde de calcium [32]. Un traitement par laitier permet d'extraire le bore et le phosphore du silicium liquide, mais les vitesses de transfert des impuretés du silicium vers le laitier sont lentes d'autant plus que l'enrichissement du laitier augmente. Au niveau industriel, le coût élevé du laitier nécessite un retraitement et son recyclage. Avec ce type de traitement Elkem parvient à obtenir un silicium avec 0,3 ppmw de bore et 0,3 ppmw de phosphore.

Traitement à basses pressions

La pression de vapeur saturante élevée du phosphore permet d'envisager son élimination par volatilisation. Par exemple la firme japonaise JFE steel utilise un traitement à basse pression sur du silicium liquide balayé par un canon à électron pour volatiliser le phosphore [33]. Dow Corning a déposé un brevet [34] sur un traitement à basse pression (10^{-4} torr) en phase solide à 1350 °C qui lui permet, après un traitement de 36 heures, d'extraire jusqu'à 76 % du phosphore initialement présent dans la charge.

Traitement par plasma : élimination du bore

D. Morvan et J. Amouroux [35] du LGPPTS démontrent en 1981 la possibilité de volatiliser le bore du silicium par plasma thermique. La réactivité du plasma d'argon avec 0,1% d'oxygène conduit à l'oxydation sélective du bore sous forme de B_xO_y et son élimination dans le plasma gazeux.

III.3. Cristallisation du silicium

L'étape de purification du silicium doit être suivie d'une cristallisation afin de disposer d'un matériau présentant le minimum de défaut cristallin.

III.3.1.Silicium monocristallin

La croissance par le procédé Czochralski (Cz) [36] (Figure 1. 13) est la plus connue et la plus utilisée. Elle consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin. La fusion de zone (FZ) [37] (Figure 1. 14) consiste à chauffer jusqu'à la fusion d'une zone que l'on déplace le long d'un lingot afin de ségréger les impuretés. Ce procédé peut également conduire à un monocristal (Figure 1. 15) si la vitesse de translation de la zone liquide est suffisamment lente (qq mm/h). Ces procédés coûteux pour l'application photovoltaïque ont conduit la communauté scientifique à étudier d'autres procédés.

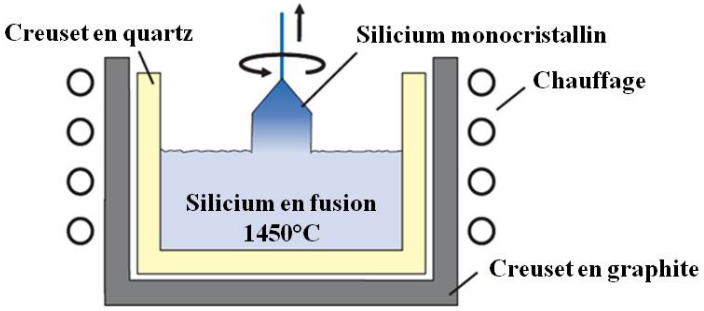


Figure 1. 13 : Procédé Cz

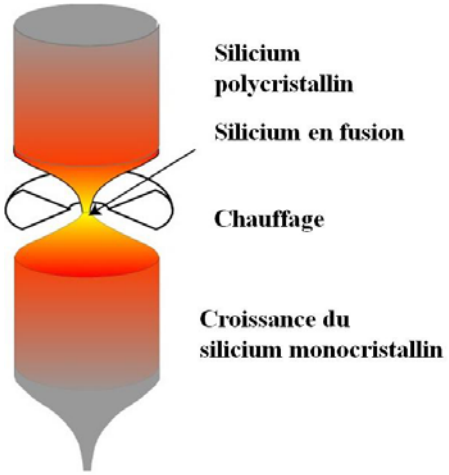


Figure 1. 14 : Procédé Fz



Figure 1. 15 : Lingot cylindrique de silicium monocristallin

III.3.2.Silicium multicristallin

La cristallisation s'effectue avec un refroidissement lent (2 à 3°C/min). Le contrôle du gradient thermique est essentiel pour obtenir une structure colonnaire multi–cristalline à gros grains (section d'environ 1cm²).

Compte tenu du temps de cycle nécessaire à la cristallisation, de l'ordre de 60 heures, les fabricants ont augmenté la section de base du creuset. A l'échelle industrielle, actuellement, les standards font environ 650 à 800 kg.

La production de silicium multicristallin est plus simple, et donc meilleur marché, que celle requise pour le matériau monocristallin. Cependant, la qualité du matériau multicristallin est inférieure à celle du matériau monocristallin en raison de la présence de joints de grains (Figure 1. 16).



Figure 1. 16 : Lingot rectangulaire de silicium multicristallin

III.4. Production des plaquettes de silicium « wafers »

Le silicium massif en lingot est tronçonné en plaquettes (Figure 1. 17) pour réaliser ensuite les cellules PV. Les lingots sont découpés dans un premier temps en petit lingots à l'aide d'une scie diamantée et dans un deuxième temps en plaquettes (wafer en anglais) à l'aide d'une scie à fil. La technologie utilisée pour le découpage en plaquettes et la nécessité d'une stabilité mécanique du dispositif déterminent l'épaisseur de la plaquette. Actuellement les standards sont de 180-200 µm, qui correspondent à la limite fixée pour augmenter le rendement mécanique.

Cette étape de sciage engendre une perte importante de silicium. On estime cette perte à 40% en moyenne de la matière initiale sous forme de poudre polluée par les liquides de refroidissement (eau) et des constituants abrasifs (carbone et carbures) [38].



Figure 1. 17 : Plaquette de silicium à gauche monocristallin et à droite multicristallin

IV. Conclusion et voies de développement

Aujourd'hui, le principal facteur limitant le marché du photovoltaïque est le prix élevé du kWh produit par les modules PV. Ce coût est essentiellement lié à leur rendement faible (14-20 %) et au prix élevé de fabrication qui nécessite comme nous l'avons vu un silicium de haute pureté et présentant une bonne cristallisation.

L'objectif est ainsi d'accroître la rentabilité de la technologie photovoltaïque. Lorsqu'on évoque cette problématique, on pense d'abord au rendement énergétique. Si, certes, des améliorations peuvent se faire quant au rendement, c'est au final la baisse du coût du kWh généré par les modules PV qui est la plus cruciale. En effet, développer la technologie PV pour améliorer le rendement ne peut conduire qu'à une forte augmentation des coûts. C'est pourquoi aujourd'hui le challenge est double, augmenter les rendements et réduire les coûts.

Comme nous l'avons vu dans ce premier chapitre, l'industrie photovoltaïque repose essentiellement sur la première génération qui utilise le silicium massif et plus particulièrement silicium multicristallin (mc-Si). Or, malgré son faible coût par rapport aux autres technologies de fabrication de silicium monocristallin (sc-Si), le prix du watt crête mc-Si demeure encore trop élevé pour concurrencer les énergies fissile et fossile. Il faut donc réduire les coûts de production. On saisit donc que l'enjeu de la recherche aujourd'hui sur le domaine des cellules solaires PV porte sur la réduction des coûts.

Compte-tenu de la répartition des coûts pour un module PV silicium commercial, baisser les coûts de la matière première et réduire le volume total du silicium utilisé (en diminuant les épaisseurs des wafers de silicium) représentent un levier clef vers la réduction des coûts. En effet, les frais relatifs à la fabrication des plaquettes de silicium (wafer) représentent 38% du coût du module final [39].

Le coût du Si-PV peut être réduit par des méthodes de purification plus efficaces. Cependant, les économies réalisées sont limitées car le coût du silicium est déjà proche de sa limite inférieure : 10 $ US / kg de qualité métallurgique et 20 $ US/ kg pour Silicium de haute qualité par la norme Siemens. La réduction des coûts est plus significative en réduisant le volume total de silicium utilisé par wafer. Actuellement, comme indiqué plus haut, les épaisseurs des plaques industrielles sont d'environ 180 µm avec des rendements d'usinage entre 44 % à 55% à cause des procédés de sciage.

Pour faire face à cette difficulté, les recherches actuelles dans le but d'une meilleure utilisation du silicium se concentrent autour de plusieurs solutions alternatives d'amélioration du sciage à fil et d'approches sans découpe appelées en anglais « kerfless ».

Amélioration du sciage : cette approche poursuit un double objectif, réduire la perte en poudre lors du sciage et diminuer l'épaisseur des wafers. La quantité de matière consommée pendant le sciage est fortement dépendante du diamètre du fil, du type et de la vitesse de coupe. D'un point de vue technique, une réduction de trait de scie est difficile à réaliser en raison d'un risque accru de rupture de fil avec la diminution de son épaisseur. De plus, il est laborieux d'obtenir des wafer minces de grande taille (156 x 156 mm) à cause des risques de casse lors de la réalisation de la cellule. Réduire l'épaisseur des wafers par le biais de procédés qui s'affranchissent de l'étape de sciage des blocs de silicium est plus réaliste et permet de réduire substantiellement le coût des matériaux.

Approche sans découpe « kerfless » : cette approche contourne la nécessité d'une production de lingots et la perte associée en matériau de silicium lors de l'étape de sciage comme notamment les procédés couches minces.

Silicium en couches minces : le concept repose sur le dépôt d'une couche mince (<50 μm) de silicium sur un substrat adéquat. Dans cette approche, la fabrication de lingots de silicium et le découpage en wafer sont évités. La perte de matière est essentiellement déterminée par le rendement chimique du processus de dépôt. Ces couches minces sont produites principalement par dépôt chimique en phase vapeur CVD[14], avec la réduction sous très haute température de chlorosilane. Dans la filière des couches minces de silicium, la classe des cellules à base de silicium amorphe (a-Si) représente la deuxième filière d'élaboration de silicium à finalité photovoltaïque.

L'avantage d'utiliser cette approche par rapport à la technologie conventionnelle est le potentiel d'atteindre des rendements élevés à basse consommation de matière.

Bien que la plupart de ces procédés alternatifs soient conçus pour relever les défis de la technologie kerfless, la recherche et le développement sont nécessaires pour améliorer les rendements matière, assurer une haute cadence industrielle, établir la robustesse des procédés, atteindre la pureté nécessaire pour les applications PV et détenir des outils de contrôles de l'évolution de la pureté en cours de fabrication et du produit fini. C'est dans ce cadre que

[14] CVD pour Chemical Vapor Deposition

s'inscrivent les travaux de recherches menés dans cette thèse, à travers l'élaboration de deux solutions innovantes.

La première consiste à développer un procédé de couches minces de silicium **cristallin par épitaxie en phase gazeuse**. Nous avons pour cela mis au point un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radio fréquence RF PECVD couplé à un chauffage annexe du substrat. Son principe est simple : il s'agit de dissocier un gaz précurseur silane (SiH_4) au moyen d'un plasma. Les espèces créées viennent s'adsorber sur un substrat préalablement chauffé à haute température, le but étant d'obtenir une couche de quelques µm par épitaxie, la meilleure cristallinité possible avec des tailles de grains > 100 µm. Cette partie sera traitée dans le chapitre 2.

La deuxième solution innovante concerne le développement d'un procédé de contrôle en ligne et en temps réel des procédés de purification et de cristallisation du silicium. Nous avons mis au point pour ce faire un montage de spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser LIBS et un dispositif de fusion du silicium permettant d'identifier et de quantifier les impuretés dans le silicium solide et en fusion (T_{fusion} = 1414°C). Cette partie sera traitée dans le chapitre 3.

CHAPITRE 2

Mise au point d'un nouveau procédé d'élaboration de silicium en couches minces

Caractérisation des dépôts obtenus

I. Introduction sur les couches minces

Le silicium en couche mince fait l'objet d'intenses recherches depuis plus de quarante ans, tant sur plan de la compréhension de la physique fondamentale de sa formation en état solide que sur l'application industrielle.

L'analyse stratégique de M. Green [40], présentée il y a plus de dix ans, a le mérite d'avoir posé le diagnostic afin d'orienter les discussions et la planification de la R&D. Parmi les conclusions, il apparait que les cellules solaires cristallines en couches minces doivent donner lieu à des améliorations. Il souligne que le silicium cristallin (c-Si), le substrat de cellules solaires de première génération, est cher mais bénéficie d'une grande efficacité tandis que les cellules solaires en couche mince sont potentiellement meilleur marché mais qu'elles présentent une moindre efficacité.

Aujourd'hui c'est le c-Si qui domine le marché du PV, comme on l'a vu au chapitre 1, avec 89 % des parts du marché. La technologie robuste et la disponibilité des équipements clés en main ont incité les investisseurs à choisir cette technologie. Cependant, la courbe en Figure 2. 1 [41] montre que la réduction des coûts du watt pour des cellules solaires à couche mince (TF[15]) et en c-Si présentent la même tendance au cours des 30 dernières années : ~ 22% par an. Compte tenu du moindre coût du watt de l'énergie, les technologies de couches minces présentent de nombreux avantages.

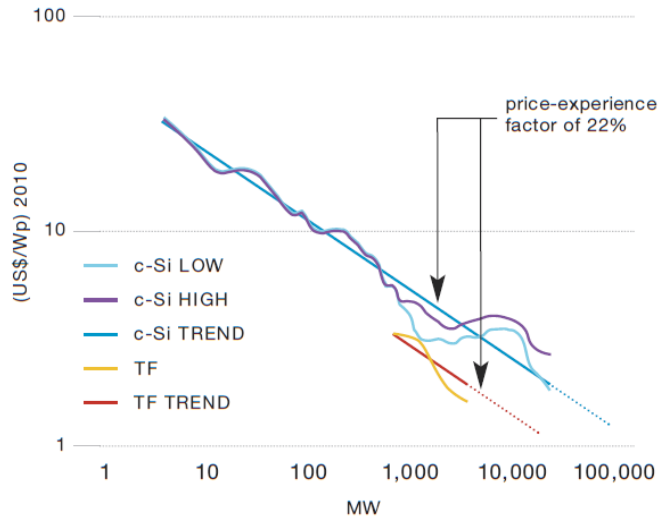


Figure 2. 1 : Diminution du Prix du Watt depuis 30 ans [41]

[15] TF : Thin Film

Il convient de souligner que le silicium n'est pas le seul matériau en couche mince. Parmi les matériaux concurrents on peut citer notamment le tellurure de cadmium (CdTe) et le cuivre-indium (gallium) de sulfure (séléniure) (CIGS). Le CdTe est le moins cher en termes d'énergie (0,76 $ / Wc) avec un délai d'amortissement énergétique inférieure à 1 an [42] tout en présentant le meilleur rendement entre tous les dispositifs à film mince (20,3%) [43].

First Solar a fait d'énormes progrès dans la technologie photovoltaïque à couche mince à base de CdTe et bénéficie à l'heure actuelle de l'aura du plus grand fabricant de PV, notamment en ce qu'il a été en mesure de mobiliser l'opinion mondiale en faveur des couches minces.

La technologie CIGS, malgré le fiasco de Solyndra[16], a pour objectif d'atteindre une position de premier plan ainsi, particulièrement après l'annonce de Frontier solaire (anciennement Showa Shell Solar) de fabrication d'une centrale de 1 GW avec des cellules CIGS PV au Japon avec 12,2% d'efficacité de module [44].

Deux récents développements majeurs dans le silicium amorphe en couche mince doivent être ici cités : le faible coût de production à 0,5 € / Wp annoncée par Oerlikon pour leur technologie ThinFab et la montée en puissance de la production de la compagnie Sharp, évaluée à 1 GW [45].

Ce chapitre débute par une bibliographie traitant de l'évolution de l'intérêt des couches minces de silicium, des procédés de dépôts avec un focus sur le dépôt chimique en phase gaz, et par un état de l'art sur les résultats obtenus récemment.

Dans une seconde partie, nous présenterons notre montage expérimental avec le protocole mis en place pour l'optimisation des paramètres.

Enfin, nous exposerons les premiers essais suivis de la caractérisation des dépôts des couches de silicium obtenues.

[16] Solyndra était un fabricant Américain de panneaux PV cylindriques à base de CIGS. En Septembre 2011, la société a fait faillite, et a dû licencier tous ses employés (≈1100).

II. Bibliographie sur les couches minces au silicium pour le photovoltaïque

II.1. Evolution de l'intérêt des couches minces à base de silicium

Le développement des couches minces pour la fabrication de cellules photovoltaïques a débuté avec le silicium amorphe hydrogéné (a-Si : H) et microcristallin (µc -Si). Les scientifiques et les industriels du monde entier ont déployé une intense activité dès la fin des années 1970. Cet engouement était principalement dû au fait que ces films ont un coefficient d'absorption de la lumière solaire de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celui du silicium massif cristallin et qu'ils sont souvent produits directement à partir de précurseurs en phase gazeuse. La première cellule en couche mince de silicium amorphe, d'une épaisseur d'1µm, a été présentée par Carlson et Wronski en 1976, pour 2,4% de rendement de conversion. Le rendement de conversion de ce type de matériau a rapidement évolué pour atteindre des performances photovoltaïques de 10%.

Ce matériau amorphe présente néanmoins l'inconvénient de se dégrader sous éclairement ce qui a orienté dans un second temps la recherche à se diriger vers l'utilisation de silicium polycristallin (poly-Si) à larges grains déposé sur des substrats résistants à haute température (graphite ou céramique). Ces substrats permettent en effet une plus haute température de dépôt et la formation d'un dépôt à gros grains. Les rendements de conversion sont alors de l'ordre de 15%. Astropower met au point en 1991 une cellule solaire en couche mince poly-Si avec un rendement maximal à 15,7% sans système de piégeage de lumière qui peut aller jusqu'à 17% avec un système de piégeage [46] .

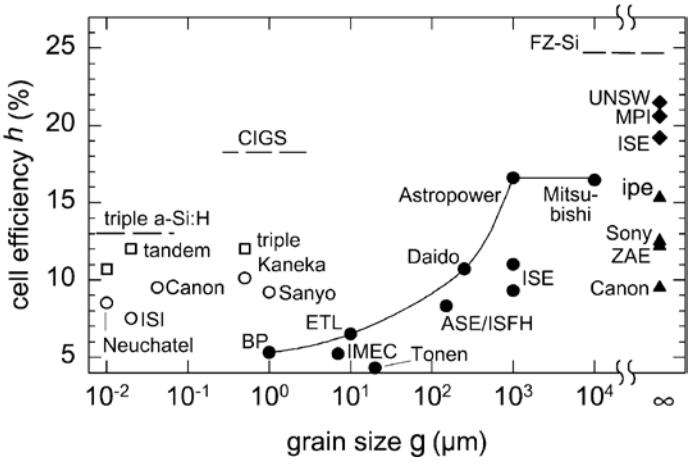


Figure 2. 2 : Influence de la taille des grains constituant le substrat sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques en silicium

Comme présenté sur la Figure 2. 2, le rendement des cellules dépend fortement de la taille de grain du matériau utilisé.
Aujourd'hui, une part importante des efforts de développement se focalise sur la réalisation de couches minces en silicium multi et monocristallin. En effet, seul le silicium cristallin à gros grain autorise l'obtention de rendements de conversion supérieurs à 20%.

Comme le silicium a une largeur de bande indirecte, on considère que son épaisseur doit être supérieure à 100 µm pour absorber efficacement la lumière [47]. Cependant, des études de simulation ont montré qu'une épaisseur de ~40 µm est idéale pour obtenir une performance maximale [48]. En outre, les calculs de Green [49] ont montré qu'un dispositif efficace de 19,8% pourrait être obtenu avec seulement 1µm de silicium monocristallin. Si l'on pouvait produire de tels matériaux, il en résulterait une importante réduction du coût matière. Ainsi les couches minces à base de silicium pourraient fusionner les avantages de silicium cristallin avec ceux de cellules solaires couches minces.

II.2. Différents procédés de dépôt de couches minces de silicium cristallin

Les procédés utilisés pour la conception des couches minces de silicium peuvent être classifiés en fonction de la température de dépôt : haute ou basse température. La température de seuil est généralement déterminée par la stabilité du substrat retenu. En effet, la température à laquelle le dépôt est réalisé conditionne le choix du substrat mais surtout la structure cristalline obtenue.

Lorsque le dépôt est effectué à basse température (<300°C) des substrats bas coûts de type verre ou polymère peuvent être utilisés. Dans ce cas, les couches minces de silicium obtenues sont de nature amorphe, microcristalline[17] ou un mixe des deux. Ces procédés permettent l'utilisation de substrats bas coûts (acier, verre ou plastiques) et sont caractérisés par de faibles vitesses de dépôt et permettent la réalisation de dispositifs couche mince ayant des rendements de conversion de l'ordre de 10%.

A plus haute température (>700°C), il est possible d'obtenir des couches de silicium polycristallin à plus gros grains. A ces températures, les vitesses de dépôt sont plus importantes permettant un gain de productivité. Néanmoins, les procédés utilisés avec cette approche nécessi-

[17]Pour rappel : la notation des structures cristallines de silicium est classée selon la taille des grains (d) : nanocrystalline (nc-Si) 1nm < d < 100 nm, microcristalline (µc-Si) 100 nm < d < 1 µm, polycristallin (poly-Si) d >1 µm et le multicristallin (mc) d >1 mm.

tent des substrats adaptés. Ces derniers doivent avoir une bonne résistance aux chocs thermiques, un coefficient d'expansion thermique suffisamment proche de celui du silicium déposé pour éviter les contraintes thermomécaniques qui interviennent lors du refroidissement. Ces critères réduisent le choix du substrat à des matériaux de type céramique (silice, mullite[18], alumine…) dont le coût est généralement élevé. De plus, l'utilisation de ce type de substrat provoque une dégradation de la pureté des couches déposées par diffusion des constituants de la matrice et ses impuretés vers la couche déposée.

Il apparait donc que le substrat idéal pour la réalisation de couches de silicium à gros grains est le silicium lui-même car il possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques que les couches déposées.

L'épitaxie est la technique la plus adaptée pour avoir des couches minces de silicium à gros grain. Le principe est de faire croître progressivement des couches atomiques successivement sur des substrats de silicium cristallin. La couche obtenue présentera ainsi une structure avec des orientations imposées par celles des grains du substrat.

Les techniques de dépôt qui permettent une croissance épitaxiale sont nombreuses et peuvent être classées en fonction de la source de silicium utilisée :

- **L'épitaxie par jets moléculaires source solide (SSMBE[19])** [50] : cette technique consiste à envoyer dans un vide très poussé des flux contrôlés d'atomes ou de molécules arrachés d'un solide sur la surface d'un substrat chauffé.

L'épitaxie par jet moléculaire permet une croissance très bien contrôlée avec une bonne structure de cristal à des températures typiquement de 400 à 800°C. Cela dit, la technique exige un ultra vide (10^{-10} torr) avec des vitesses de croissance faibles de 0,6 à 6 nm / min [51]. Industriellement, cette technique est très coûteuse et n'est utilisée que pour des dispositifs à forte valeur ajoutée (les super réseaux, les diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron).

- **L'épitaxie en phase liquide (LPE[20])** [52] consiste à utiliser un mélange d'une masse fondue comprenant le silicium et un solvant métallique. Le refroidissement permet le dépôt de silicium par sursaturation du mélange sur le substrat.

Cette technique a l'avantage de la simplicité mais présente des vitesses de croissance limitées par la solubilité du soluté dans le solvant et la température du bain. En phase liquide, la vi-

[18] Mullite est un silicate d'aluminium dont la composition chimique est $3Al_2O_3$, $2SiO_2$
[19] SSMBE : Solid Source Molecular Beam Epitaxy
[20] LPE : Liquid Phase Epitaxy

tesse de croissance est aux alentours de 0,3 µm/min. De plus, cette technologie nécessite des solvants de haute pureté (6N), ce qui représente un facteur de coût important.

- **L'épitaxie en phase vapeur (VPE[21])**, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) désigne des processus de dépôt basés sur des réactions chimiques (décomposition) de réactifs gazeux contenant du silicium en surface d'un substrat chauffé.

La CVD regroupe une très large variété de techniques, qui se distinguent par le type de gaz précurseur et les paramètres du procédé comme la température du substrat et la pression du réacteur. En outre, plusieurs géométries de réacteur sont utilisées : des fours tubulaires, qui peuvent contenir beaucoup de substrats, ou des petits réacteurs sphériques à substrat unique.

Les procédés CVD peuvent être divisés en deux groupes selon la source d'énergie utilisée pour la décomposition chimique du gaz réactif. Le dépôt CVD peut en effet se faire par voie thermique pour décomposer le précurseur gazeux (chauffage résistif, induction radiofréquence, lampes à haute intensité, lasers…), par exemple la CVD à pression atmosphérique (APCVD[22]), la CVD à fil chaud (HW-CVD[23]) ou encore la CVD à ultra vide (UHV-CVD[24]). Si la décomposition est assistée par plasma (PECVD[25]), elle consiste généralement à utiliser une décharge luminescente pour décomposer et activer le précurseur gazeux. Ces techniques plasmas ont en commun la présence d'ions dont les énergies diffèrent selon le mode de génération de la décharge plasmagène : Courant continu Plasma CVD, Plasma Radio Fréquence Standard (St RF PECVD[26]), Plasma Très Haute Fréquence (VHF PECVD[27]), Plasma à énergie faible (LE PECVD[28]), Microonde (MO PECVD).

La CVD est une approche prometteuse pour le développement de film mince de silicium cristallin en vue de réduire les coûts de l'électricité produite par des systèmes photovoltaïques. En effet, diverses industries, institutions universitaires et de recherche sont impliquées dans la R&D de la CVD. Ces derniers obtiennent des résultats encourageants dont nous donnerons quelques exemples dans la suite du développement.

[21] VPE : Vapor Phase Epitaxy
[22] APCVD : Atmospheric Pressure CVD
[23] HW-CVD : Hot Wire CVD
[24] UHV-CVD : Ultra High Vacuum CVD
[25] PECVD : Plasma Enhanced CVD
[26] St RF PECVD : Standard Radio Frequency PECVD
[27] VHF PECVD : Very High Frequency PECVD
[28] LE PECVD : Low Energy PECVD

II.3. Etat de l'art sur le dépôt en couche mince de silicium par CVD

Le silicium amorphe et nanocristallin est le principal type de silicium en couche mince produit actuellement par les industriels. Mais comme nous l'avons dit plus haut, il a certes l'avantage d'être simple et rapide à élaborer, mais les rendements de conversion obtenus restent aux alentours de 10%. Au cours des dernières années, la recherche s'est tournée alors vers la réalisation de couches minces de silicium cristallin qui garantissent des rendements plus élevés.

Nous regroupons quelques résultats d'élaboration de couche mince de silicium cristallin par CVD dans

Tableau 2. 1.

Ce qui ressort de la littérature c'est la prédominance de la CVD comme technique de croissance épitaxiale de silicium cristallin. Dans ce cas, lorsque l'information est mentionnée, les rendements matières restent modestes et sont généralement aux alentours de 15 à 20%. Par ailleurs, la plupart des croissances sont réalisées sur des substrats coûteux de type silicium monocristallin. Lorsque des substrats type Si UMG, sont utilisés il apparait une contamination des couches par les impuretés du substrat. Il est nécessaire alors de réaliser le dépôt d'une couche barrière, en SiC par exemple, ce qui augmente la complexité et le coût du procédé [53].

Malgré des rendements de conversion élevés il reste des développements importants à faire en vue de la réduction des coûts d'élaboration de ce type de matériau. Les principaux leviers de réduction de coûts sont essentiellement :

- la production de couches minces de silicium cristallin ayant une épaisseur de quelques microns à plus basse température ;
- le dépôt de couches minces sur des substrats à faible coût : substrats issus du recyclage de silicium, substrats à base de silicium UMG …
- l'amélioration des rendements matière des dépôts ;
- les systèmes de piégeage de lumière tels que les structures plasmoniques et photoniques pour compenser les pertes de transmission dans les couches ultraminces ~1µm [54]

Tableau 2. 1 : Quelques exemples de travaux de dépôt de couches minces épitaxiées de silicium par CVD

Institution	Technique de dépôt	Type de substrat	Température du substrat °C	Pression de travail	Epaisseur du dépôt (µm)	Vitesse de dépôt (µm/min)	Rendement de conversion %
IMEC Belgique K. Van Nieuwenhuysen *et al.* [55] (2010)	HW-CVD	Silicium mono-cristallin CZ	1130	Non communi-quée	20	4	16.1
Fraunhofer ISE Allemagne - Philipp Rosenits *et al.* [56] (2011)	AP-CVD	Silicium mono-cristallin CZ	1100-1200	Atmosphérique	40	Non communi-quée	16.5
		FZ					18
NREL, USA Kirstin Alberi *et al*. [57] (2010)	HW-CVD	Silicium mono-cristallin	760	Non communi-quée	2	Non communi-quée	6.3
The University of Tokyo Japon Junichi Fukuda *et al.* [58] (2011)	PECVD	Silicium mono-cristallin	400	6 torr	6	1.8	Non communi-quée
Ecole Polytechnique France - Cariou *et al.* [59] (2012)	PECVD	Silicium mono-cristallin	>200°C	2 torr	3.4	Non communi-quée	8.8

Notre laboratoire a effectué d'importantes recherches sur la technique de purification du silicium métallurgique par plasma pour les applications photovoltaïques. Les compétences développées sur cette technologie plasma et sur ce matériau nous ont naturellement conduits à explorer les technologies utilisées pour élaborer le silicium en couches minces.

Au cours de cette thèse de doctorat, nous nous sommes donnés pour objectif de mettre au point un dispositif utilisant le plasma dans la perspective d'élaborer en phase gaz des couches minces épitaxiées de silicium sur des substrats de silicium bon marché. L'objectif est double : utiliser des substrats bas coût et baisser la température de dépôt.
Les substrats peuvent être issus par exemple de la filière métallurgique (Si UMG) qui sont par ailleurs multicristallins avec des impuretés métallique de l'ordre du ppmw. En outre, l'utilisation du plasma permet la décomposition du gaz précurseur avant l'arrivée sur le substrat. Ceci permettra d'une part de réduire le chauffage du substrat nécessaire pour l'épitaxie CVD sans plasma et d'autre part d'augmenter les vitesses de croissance tout en augmentant le rendement matière. Dans cette voie, un brevet[29] commun CEA-ENSCP traitant de ce procédé a été déposé en France.

Les publications scientifiques traitant de la PECVD comme technique de croissance épitaxiale sont relativement rares. Cependant la PECVD est bien connue et décrite dans la littérature. Nous donnerons dans ce qui suit un tour d'horizon scientifique sur cette technique.

II.4. Etude de la décomposition du silane par plasma RF

Le RF PECVD permet le dépôt d'une grande variété de matériaux ayant des propriétés différentes. Il est le procédé le plus largement utilisé pour les dépôts de couches minces de silicium microcristallin hydrogéné (μC-Si: H) ou amorphe (a-Si: H). Il s'appuie sur la dissociation d'un gaz source à base de silicium dans un plasma et le dépôt ultérieur sur un substrat chauffé. Avant d'analyser en détail les mécanismes de dissociation nous présentons quelques généralités sur le plasma.

II.4.1. Plasma – Définition

Le plasma est un gaz ionisé, globalement électriquement neutre, composé d'espèces neutres (atomes, molécules, radicaux) et chargées (ions, électrons). La présence, même faible, d'espèces chargées rend le plasma conducteur et influence le champ électromagnétique. Le terme plasma a été utilisé en physique pour la première fois par le physicien américain Irving

[29] Brevet Procédé de formation d'une couche de silicium épitaxiée ref : WO201404525A1

Langmuir en 1928. Le plasma possédant des propriétés distinctes du solide, du liquide et du gaz est appelé aussi « quatrième état de la matière ».

Le traitement par plasma est très utilisé aujourd'hui dans l'industrie, dans de nombreuses applications et en particulier dans la préparation des dispositifs électroniques. Il est également développé pour les dépôts de couche et les traitements de surface. Il existe trois grandes catégories de plasmas :

- **Plasmas chauds**

Le plasma chaud a une température très élevée ($T > 10^6$ K). Le gaz est presque totalement ionisé. C'est ce type de plasma qui est généré pour la fusion nucléaire contrôlée dans le projet du réacteur thermonucléaire expérimental international ITER[30] [60].

- **Plasmas thermiques**

Le plasma thermique a une température élevée, comprise entre 10^4 et 10^5 K. Il est généré à pression atmosphérique et est utilisé pour le traitement des déchets, la purification des métaux, etc. Il est en particulier caractérisé par un équilibre thermodynamique local qui permet de considérer que ($T_e = T_{ion} = T_{gas}$)

- **Plasmas froids**

Le plasma froid a une température de plusieurs centaines de degrés. Il se crée à basse pression ($P < 10^3$Pa) et le gaz est partiellement ionisé ($10^{-2} – 10^{-4}$). Il présente l'avantage d'activer la phase gaz sans élever de façon significative la température du substrat. C'est l'énergie des électrons qui assure la transformation chimique. C'est ce type de plasma qui est généré dans les procédés PECVD. Son caractère hors équilibre thermodynamique conduit à une température des électrons beaucoup plus élevée que les températures des ions et des neutres ($T_e >> T_{ion} = T_{gas}$).

II.4.2. Génération d'un plasma

Le plasma est généré par une décharge électrique dans un gaz. Lors d'une décharge électrique, les électrons et les autres espèces chargées sont accélérés et gagnent de l'énergie. Les collisions et les échanges d'énergie conduisent à la création d'ions et d'électrons, à l'augmentation du degré d'ionisation, à la fragmentation des molécules introduites dans le mélange gazeux. Le plasma est entretenu par l'apport d'énergie qui conduit à la production

[30] ITER pour International Thermonuclear Experimental Reactor est un projet de machine expérimentale de type « tokamak » visant à démontrer la faisabilité d'un réacteur nucléaire utilisant le principe de la fusion

des espèces réactives (ionisation) pour compenser la perte d'énergie (recombinaisons) des espèces chargées.

Les plasmas peuvent être obtenus à partir des générateurs à courants continus (DC), radio fréquence (RF) ou micro-ondes (MO). Il existe par ailleurs deux principes de couplages de l'énergie au plasma à basse pression. Le premier type consiste en des couplages dits inductifs. Dans ce cas (ICP[31]), le plasma est obtenu par application d'un champ magnétique sur un gaz issu de la circulation d'un courant électrique dans une bobine d'induction. Le second type que nous avons retenu comprend les systèmes couplés capacitivement (CCP[32]) dans lesquels la puissance est appliquée entre deux électrodes, une reliée au générateur et une à la masse. Ces plasmas ont le mérite d'être générés par des électrodes ou inducteurs à l'extérieur de l'enceinte contenant le gaz à décomposer. Cette absence de contact direct évite toute pollution du gaz pour le dispositif ; ce qui n'est pas le cas quand la décharge est produite entre deux électrodes. Elles sont parfaitement adaptées lorsqu'il y a une exigence de haute pureté.

II.4.3. Mécanismes réactionnels dans la phase gaz d'un mélange argon-silane-hydrogène Ar-SiH_4-H_2

Ces procédés CVD utilisent différents précurseurs de silicium, qui mettent en jeu des réactions chimiques qui nécessitent d'atteindre des niveaux de température situé entre ~ 750°C et ~1300°C.

Il y a tout d'abord les chlorosilanes :

$$SiCl_{4\,(gaz)} + 2H_{2\,(gaz)} \xrightarrow{T = 1250°C} Si_{(solide)} + 4\,HCl_{(gaz)}$$

$$SiHCl_{3\,(gaz)} + H_{2\,(gaz)} \xrightarrow{T= 1100°C} Si_{(solide)} + 3\,HCl_{(gaz)}$$

$$SiH_2Cl_{2\,(gaz)} \xrightarrow{1050°C < T < 1120°C} Si_{(solide)} + 2\,HCl_{(gaz)}$$

Ces précurseurs permettent d'obtenir des dépôts de bonne qualité cristalline avec des vitesses de croissance élevées. La gestion de l'élimination de HCl exige des réacteurs résistant à la corrosion.

L'autre précurseur utilisé est le silane :

$$SiH_{4\,(gaz)} \xrightarrow{T = 750°C} Si_{(solide)} + 2H_{2\,(gaz)}$$

[31] ICP : Inductively Coupled Plasma

[32] CCP : Capacitively Coupled Plasma

La réaction du silane s'effectue sans formation de composés chlorés qui peuvent contaminer le silicium au cours de la croissance, mais la vitesse de croissance est plus faible. Les conditions thermiques sont moins sévères, ce qui conduit à la gestion d'un procédé moins contraint et plus souple. C'est le choix que nous avons retenu pour réaliser nos dépôts. Pour analyser plus en détail les caractéristiques d'un plasma de silane, nous allons développer cet aspect afin d'introduire les spécificités de notre montage expérimental pour obtenir des dépôts de silicium epitaxié de qualité.

a. Les principales réactions

La fréquence radio (RF) d'excitation est de 13.56 MHz. Une décharge plasma est créée par l'alimentation en énergie des électrons libres dans un gaz neutre. Le champ électrique imposé à travers le volume de gaz va provoquer l'accélération des électrons. Si un électron est accéléré à une vitesse suffisamment élevée et entre en collision avec un atome de gaz neutre ou une molécule de gaz d'alimentation, il peut provoquer l'ionisation et la dissociation par impact électronique ; processus durant lequel il y a libération d'un nouvel électron. Ces électrons sont ensuite à nouveau accélérés en raison du champ électrique et augmentent le nombre d'ions et d'électrons. Cet effet conduit à un courant d'avalanche et en conséquence une décomposition du gaz. On présente dans ce qui suit les mécanismes dans le cas d'un mélange à base de silane et d'hydrogène.

L'énergie des électrons dans un plasma RF varie de zéro à quelques dizaines d'électron volt (eV[33]). La collision de l'Ar, SiH_4 et H_2 avec des électrons de hautes énergies ou des ions entraine leur dissociation et/ou ionisation. Les réactions qui peuvent prendre place dans la phase gaz activée par plasma pour le dépôt de couche mince peuvent être divisées en trois principales familles : dissociation par impact électronique, réactions ioniques et réactions des neutres. Nous présentons une liste (Tableau 2. 2) non exhaustive des réactions par impact électronique dans le cas d'un mélange de gaz argon-silane-hydrogène [61],[23]. Les réactions ioniques et des neutres ont été étudiés par J. Perrin *et al.* [62]. Nous avons uniquement donné les réactions par impact d'électrons sur le silane, mais il y a ensuite la dissociation et l'ionisation de SiH_3, SiH_2, SiH.

Parmi l'ensemble des réactions, la plus rapide est la dissociation du SiH_4 en SiH_3 et H. Après vient la décomposition de H_2 en deux hydrogènes atomiques. Les processus d'ionisation bien que plus lents sont cependant fondamentaux pour le maintien de la décharge plasma.

[33] eV : est une unité de mesure d'énergie. Sa valeur est définie comme étant l'énergie cinétique acquise par un électron accéléré depuis le repos par une différence de potentiel d'un volt. $1eV = 1{,}60217657 \times 10^{-19}$ joule

Tableau 2. 2 Réactions par impact électronique d'un mélange Ar-SiH_4-H_2

Dissociation du silane	Ionisation du silane
$SiH_4 + e \rightarrow SiH_3 + H + e$	$SiH_4 + e \rightarrow SiH_3^+ + H + e$
$SiH_4 + e \rightarrow SiH_2 + 2H + e$	$SiH_4 + e \rightarrow SiH_2^+ + H_2 + e$
$SiH_4 + e \rightarrow SiH + H_2 + H + e$	$SiH_4 + e \rightarrow SiH^+ + H_2 + H + e$
$SiH_4 + e \rightarrow Si + 2H_2 + e$	$SiH_4 + e \rightarrow Si^+ + 2H_2 + e$
Ionisation de l'Argon	
$Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e$	
Dissociation, Excitation ($\upsilon = 1$) et Ionisation d'hydrogène	
$H_2 + e \rightarrow 2H + e$	
$H_2 + e \rightarrow H_2^{\upsilon = 1} + e$	
$H_2 + e \rightarrow H_2^+ + 2e$	
$H_2^{\upsilon = 1} + e \rightarrow H_2^+ + 2e$	
$H_2^{\upsilon = 1} + e \rightarrow 2H^+ + 2e$	

Cependant, ces espèces n'étant pas stables dans le plasma, conduisent potentiellement à des réactions secondaires en réagissant avec les précurseurs SiH_4 et H_2 pour former un état plus stable. On peut donner quelques exemples ci-dessous :

$SiH_x^+ + SiH_4 \rightarrow SiH_x + SiH_4^+$

$SiH_2^+ + SiH_4 \rightarrow SiH_3^+ + SiH_3$

$SiH + SiH_4 \rightarrow Si_2H_5$

$Si + SiH_4 \rightarrow SiH_3 + SiH$

$SiH_2 + H_2 \rightarrow SiH_4$

$H + SiH_4 \rightarrow H_2 + SiH_3$

La haute réactivité des espèces SiH_2, SiH et Si avec les précurseurs SiH_4 et H_2 est due à leur durée de vie très courte dans le plasma. Le SiH_3 ayant une durée de vie plus longue ne réagit pas avec ces précurseurs.

b. Le régime poudreux

Lors du dépôt d'une couche mince par PECVD, il est nécessaire d'éviter le régime poudreux qui occasionne plusieurs difficultés : le plasma devient non uniforme en raison de la forma-

tion de nuages de poudre, le film réalisé n'est plus uniforme, et ces variations d'épaisseur et de cristallinité réduiraient considérablement la performance des cellules PV. Aussi, les radicaux de silicium participant à la formation des poudres sont perdus en aval du substrat et n'interviennent donc pas dans le dépôt conduisant à une diminution de la vitesse de dépôt et des rendements matière.

La Figure 2. 3 illustre un exemple typique de formation de poudres (points blancs) à la surface d'une couche mince de silicium déposée par PECVD.

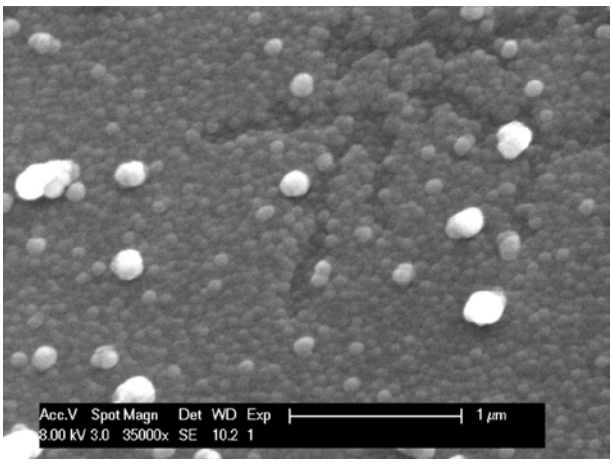


Figure 2. 3 : Formation de poudre au cours d'un dépôt de film de µc-Si [63]

Pour éviter ce phénomène, il est nécessaire d'identifier les mécanismes à l'origine de la formation de poudres. Comme le souligne Fridman [64], le sujet est un domaine de recherche en soi : « la physique et la chimie des plasma poudreux est une branche de la science et de la technologie ». La modélisation ainsi que des expériences sont assez compliquées à mener et les résultats sont généralement difficiles à interpréter en raison de la complexité et de la quantité des mécanismes impliqués lors des phases de nucléation des poudres et de leur élimination dans la décharge. On peut néanmoins essayer d'en donner une explication simplifiée.

Le processus débute généralement par la formation de l'ion négatif SiH_3^- ($SiH_3 + e \rightarrow SiH_3^-$). La taille des groupes d'ions négatifs augmente ensuite à cause des réactions ions-molécule de type : $SiH_3^- + SiH_4 \rightarrow Si_2H_5^- + H_2$, $Si_2H_5^- + SiH_4 \rightarrow Si_3H_7^- + H_2$. Cette chaine de réaction peut être accélérée par l'excitation vibrationnelle des molécules de silane dans le plasma. En raison du potentiel positif du plasma, les anions formés (SiH_2^-, SiH_3^-, $Si_2H_5^-$, $Si_3H_7^-$, etc …) se regroupent et sont piégés dans le volume du plasma, ce qui contribue à favoriser la formation de poudre.

En outre, lors de la dissociation de SiH_4, on assiste à une forte production de radicaux SiH_2 et SiH_3. Etant réactif, le radical SiH_2 réagit avec le silane (SiH_4) pour former des disilanes (Si_2H_6). Une succession de réactions par insertion peut également se produire pour donner les oligomères suivants : Si_3H_8, Si_4H_{10}, Si_4H_{12} et ainsi de suite. Etant neutres, ces oligomères n'interviennent pas dans le dépôt. Cependant, ils peuvent se dissocier par impact électronique pour former des radicaux et ainsi participer au dépôt. Dans ce cas ils participent à la formation du dépôt mais en créant une porosité et des microstructures dans le film.

On sait par ailleurs, que la vitesse de polymérisation est inversement proportionnelle à la température du gaz alors que la formation de poudres dans le plasma est ralentie à haute température [64]. La dilution du précurseur SiH_4 par l'hydrogène peut également diminuer la formation de poudre [65]. De plus, cette dilution par hydrogène contribue à la formation de la phase cristalline en améliorant la diffusion des précurseurs (SiH_3) à la surface du substrat et la gravure des liaisons de type Si-Si [66]. La dilution par l'hydrogène diminue de fait la vitesse de croissance du dépôt.

II.5. Influence des paramètres sur le dépôt par PECVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de couches minces de silicium est un procédé complexe qui implique l'activation des espèces chimiques présentes dans le gaz, suivi par leur adsorption ou décomposition à la surface. La vitesse de croissance et la qualité du dépôt est influencée par un certain nombre de paramètres comme la composition de la phase gaz, le débit d'injection des gaz précurseurs, la pression du réacteur, la température du substrat pendant le dépôt et la fraction du gaz de dilution.

La situation se complique davantage si le plasma est utilisé pour activer la phase gaz. Dans ce cas, les caractéristiques du dispositif de plasma adopté, qui sont essentiellement conditionnées par densité électronique (n_e) et la moyenne de leur énergie cinétique (température électronique, T_e). Ces caractéristiques sont déterminées par une méthode adéquate afin d'optimiser le processus de croissance de la couche mince.

La nature et la qualité des couches minces déposées par CVD utilisant le plasma peuvent varier significativement suivant les paramètres expérimentaux. Afin de nous guider dans les essais que nous devons effectuer, nous avons examiné le rôle de trois paramètres essentiels

pour cerner leurs influences sur la qualité du dépôt : la puissance du plasma[34], la pression dans l'enceinte et la température du substrat.

II.5.1. Puissance du plasma

L'augmentation de la puissance injectée dans le gaz augmente la densité électronique et le taux de dissociation du silane. Il est donc assez naturel de se donner les moyens de contrôler la densité de puissance du plasma.

Plusieurs études ont montré l'influence de la puissance en PECVD. Comme le montre la Figure 2. 4, Kambara *et al.* [67] ont montré que la puissance appliquée conduit à une augmentation de la vitesse de dépôt. A faibles puissances électriques, la vitesse de dépôt est de quelques nanomètres par seconde avec un substrat à 200°C. En revanche, lorsque la puissance augmente, la vitesse de dépôt augmente exponentiellement et atteint 60 nm/s à 25 kW, à une température du substrat d'environ 800°C. Il est donc nécessaire de vérifier si cette augmentation de la vitesse et la qualité des dépôts est favorisée majoritairement par la puissance ou par la température du substrat. Pour optimiser le fonctionnement, il est nécessaire d'utiliser un dispositif permettant de dissocier ces deux paramètres.

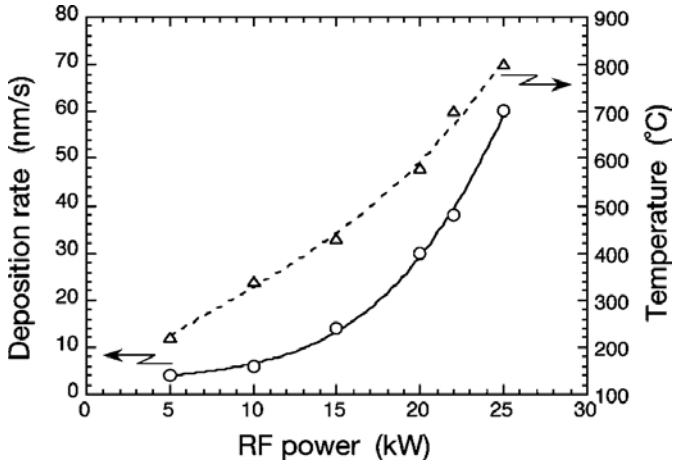


Figure 2. 4 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance électrique et la température du substrat [67]

La Figure 2. 5 montre qu'à une faible puissance RF (a = 10 kW et b 15 = kW), la surface du film est caractérisée par différentes tailles de grains agglomérés. En revanche, l'augmentation de la puissance entraine la disparition des agglomérats, donnant au final une surface lisse et dense (d = 22 kW).

[34] La puissance injectée dans le gaz est considérée ici comme la puissance du plasma.

L'agglomération des grains peut s'expliquer par la présence de plusieurs structures cristallines des atomes de Si déposés à la surface du film. L'augmentation de la puissance et de la température conduit à une structure cristalline homogène à la surface du film ce qui se traduit par cette surface parfaitement lisse.

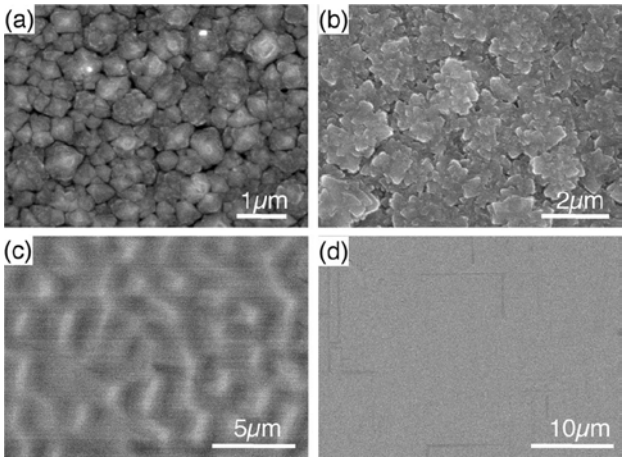


Figure 2. 5 : Morphologie de la surface observée avec MEB, a (10 kW), b(15 kW), c(20kW), d(22kW) [67]

II.5.2. Pression du réacteur

De la même façon que l'augmentation de la puissance, l'augmentation de pression conduit à l'augmentation du taux de dissociation du SiH_4. Parmi les produits de la décomposition du SiH_4, on enregistre l'augmentation de la densité des radicaux SiH_2. Il en résulte une augmentation de la vitesse de formation de poudre qui est fonction du produit $n_{SiH4} * n_{SiH2}$ [63] mais simultanément de la vitesse de dépôt, comme le montre la Figure 2. 6.

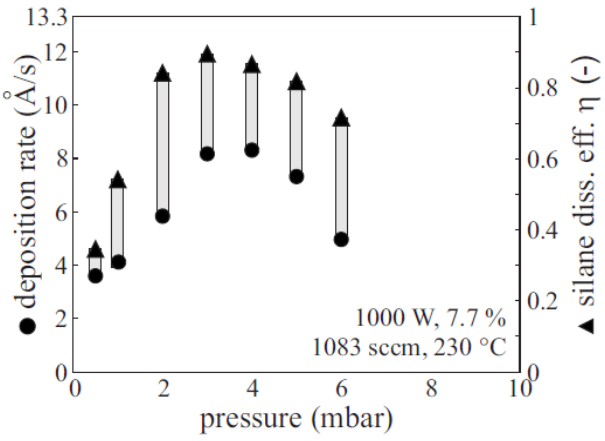


Figure 2. 6 : L'influence de la pression à l'utilisation du silane (les bars en gris représentent la fraction de silane transformé en poudre) F_{SiH4} = 83sccm, F_{H2} = 1000sccm [63]

Néanmoins, l'analyse montre clairement que l'augmentation du taux de dissociation ne conduit pas à une augmentation dans les mêmes proportions de la vitesse de dépôt. La différence

est probablement due à la formation de poudres qui sont préjudiciables à la qualité des dépôts obtenus. Il est donc indispensable de se préoccuper des conditions qui limitent d'éviter la production des espèces ioniques à l'origine du régime poudreux.

II.5.3. Température du substrat

La température du substrat a une influence très importante sur la morphologie et la cristallinité du dépôt et influence la vitesse de croissance des couches obtenues par épitaxie.

Dans les travaux de M. Kambara *et al.* [67] la température modifie la morphologie de la surface (Figure 2. 7). A une température de dépôt de 580°C (a), la surface du film présente un aspect poreux composé de cristallites agglomérées, alors qu'à une température plus élevée de l'ordre de 680 °C (b), la surface du film présente un aspect plus dense. Cela signifie que dans le cas du dépôt d'un silicium cristallin par CVD assisté par mesoplasma[35] RF, la température optimale se situe vers 700°C. A cette température, le substrat oriente une seule structure cristalline du Si à sa surface.

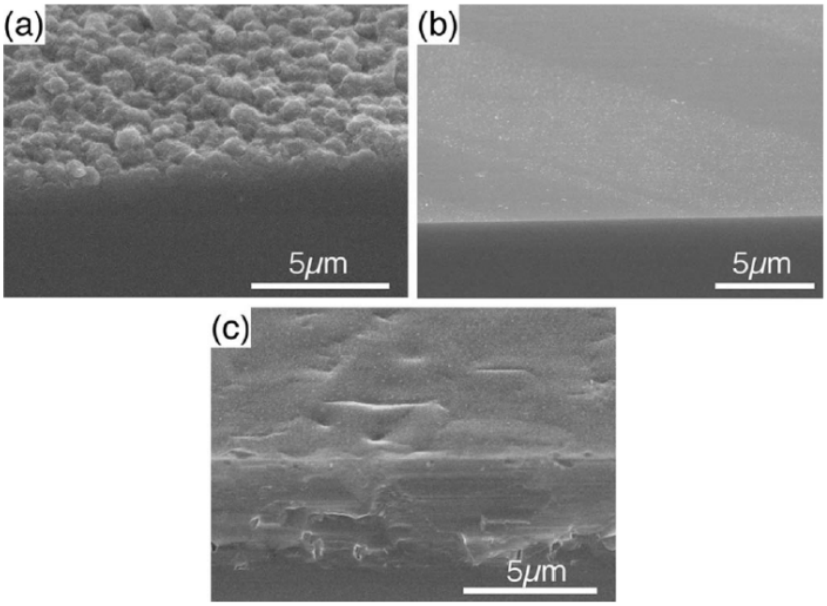


Figure 2. 7 : Variation de la morphologie de la surface des couches épitaxiées par procédé medium pressure plasma CVD de puissance RF de 28kW et p(H_2) de 0.342Torr. (a) 580, (b) 680 et (c) 800°C. p(SiH_4) = 1mTorr [67]

Dans les travaux de Qijin Cheng *et al.*[68], la vitesse de dépôt augmente avec la température du substrat. Cette augmentation est légère et progressive entre 100°C et 400°C et très significative entre 400 à 500°C (Figure 2. 8).

[35] Mesoplasma : signifie un plasma à pression comprise entre 13 et 1316 Pa

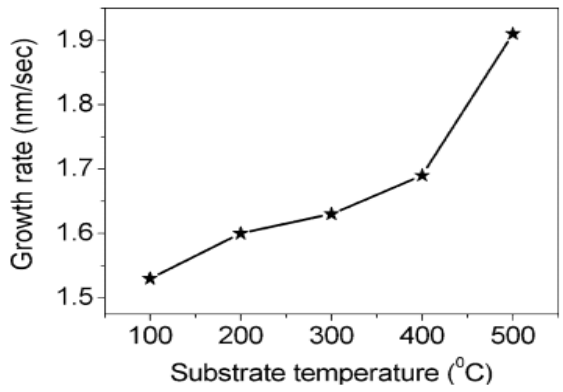


Figure 2. 8 : Variation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat par procédé RF PECVD de 1200W, F_{SiH4} de 30sccm et P_{tot} de 1.5Pa, sur un substrat (100) sc-Si [68]

Ils expliquent cette croissance par la recristallisation des liaisons Si non saturées provenant de la désorption importante de l'hydrogène. Cette désorption se fait par le procédé de fragmentation activé thermiquement de la surface de Si–H. liée à une température élevée du substrat à 500°C.

II.6. Conclusion

Fort de cette étude bibliographique, nous avons réalisé un montage dans le but de tester la faisabilité du dépôt de couches minces épitaxiées de silicium par PECVD. Les tendances ainsi observées semblent indiquer que l'augmentation de la température du substrat est incontournable. Cette dernière ne doit pas être obtenue par une augmentation simultanée de la densité de puissance du plasma ou de la pression. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé un montage qui nous permet de bien dissocier ces trois paramètres afin d'obtenir les conditions optimisées des paramètres puissance et pression du plasma et la température du substrat.

Nous allons dans ce qui suit faire la présentation du montage, les conditions retenues et les premiers essais.

III. Description du dispositif PECVD réalisé et optimisation des conditions de fonctionnement

L'analyse bibliographique réalisée précédemment a permis de définir les conditions expérimentales en vue de répondre aux exigences de qualité du dépôt. Nous avons en particulier conclu que les paramètres puissance, pression de travail et température du substrat doivent, autant que faire ce peut, être indépendants de manière à choisir l'optimum de fonctionnement. Le dispositif réalisé devra donc répondre à ces exigences. Dans ce qui suit, nous allons en décrire la composition, les conditions de fonctionnement retenues et enfin réaliser les dépôts et présenter leurs propriétés dans les différentes conditions de fonctionnement.

III.1. Réacteur PECVD mis en œuvre pour le dépôt

Le montage expérimental mis en œuvre se compose de quatre éléments (Figure 2. 9) : le réacteur, le chauffage du substrat, la génération du plasma et la gestion des gaz. Le montage dans sa version finale est le résultat d'une multitude d'améliorations qui ont été apportées aux cours des essais.

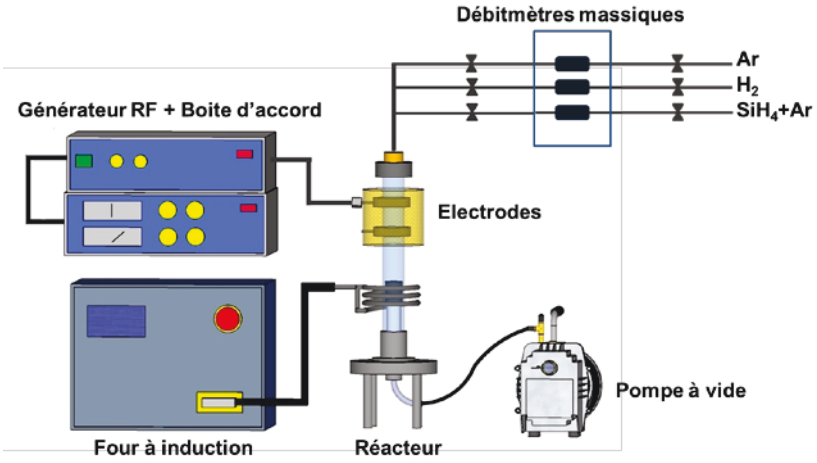


Figure 2. 9 : Schéma du montage expérimental

III.1.1. Le réacteur

Le réacteur (Figure 2. 10) est composé d'un tube en quartz, de 6 cm de diamètre intérieur et de 80 cm de hauteur. Deux électrodes reliées respectivement au générateur et à la masse permettent la création du plasma. Un porte-substrat en graphite dense (IG510[36]) est chauffé grâce à un four à induction. Pour éviter toute contamination potentielle provenant du graphite, un disque de quartz de 2 mm d'épaisseur est intercalé entre le substrat et le porte-substrat.

[36] IG510 : graphite de pureté élevée : taux d'impuretés ~ 0.1ppm massique

Un système de refroidissement composé d'un extracteur d'air permet de maintenir les parois du réacteur en quartz à des températures ne dépassant pas les 40°C. L'arrivée des gaz (SiH_4-Ar + H_2+ Ar) se fait par le haut du réacteur et l'évacuation des gaz se fait par la partie basse du réacteur à l'aide d'une pompe à vide.

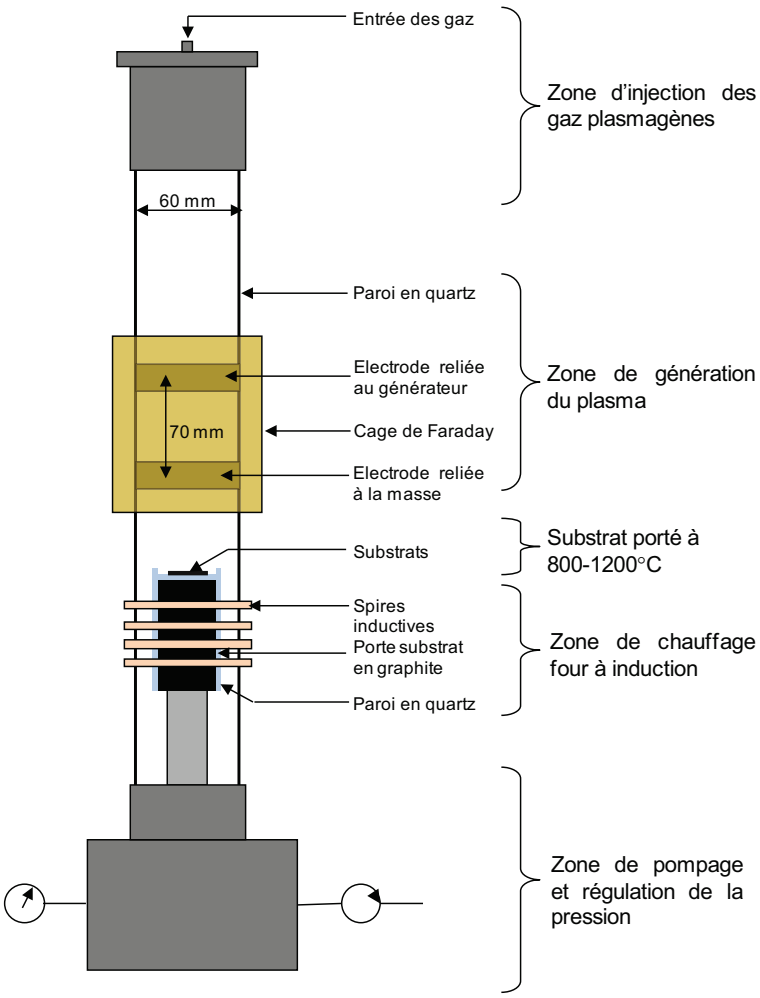


Figure 2. 10 : Schéma détaillé du réacteur

III.1.2. La génération du plasma

Deux électrodes parallèles en cuivre circulaires de diamètre 5,2 cm et espacées de 7 cm, sont enroulées autour du réacteur en quartz. L'électrode d'alimentation est connectée au générateur Radio Fréquence (RF 13,56 MHz), d'une puissance réglable de 0 à 3 kW ; l'autre est reliée à la masse. Ces deux électrodes sont enfermées dans une cage de Faraday pour ne pas perturber des dispositifs électroniques de contrôles qui se trouvent à proximité. La distance entre les électrodes et le substrat est réglable. L'allumage du plasma est possible grâce à une boîte d'accord composée de deux capacités. Celle-ci permet de régler l'impédance du générateur pour être égale à l'impédance du plasma.

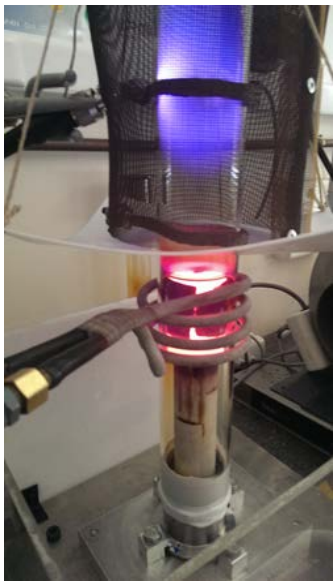


Figure 2. 11 : Génération du plasma entre les deux électrodes

III.1.3. Le four à induction

Le chauffage du substrat se fait de manière indépendante à l'aide d'un four à induction relié à quatre spires d'induction enroulées autour du tube de quartz. Le générateur permet de délivrer une puissance maximale d'environ 10 kW. Dans ces conditions, le porte-substrat en graphite peut atteindre des températures supérieures à 1200°C. En régime permanent, le substrat disposé sur le graphite chauffé par induction possède la même température que celui-ci.

Une mesure de la température du support graphite en fonction de la puissance du four a été réalisée à l'aide d'un pyromètre monochromatique (λ = 650 nm). Le graphite est un corps noir (coefficient d'émissivité de 0,98) et son rayonnement à 650 nm n'est pas absorbé par le tube de quartz, permettant ainsi de faire des enregistrements à travers le quartz.

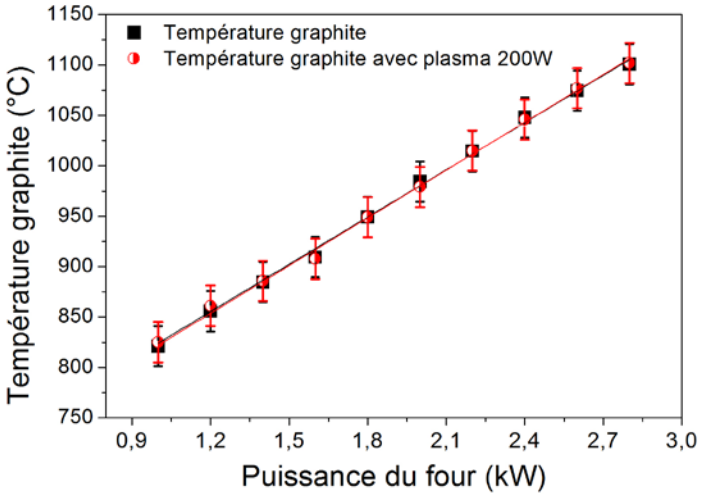


Figure 2. 12 : Evolution de la température du substrat en fonction de la puissance du four sans et avec un plasma d'argon de 200W

L'évolution de la température du substrat varie de façon linéaire en fonction de la puissance appliquée (Figure 2. 12), ce qui nous permet un contrôle précis des conditions thermiques de dépôt.

Dans la gamme de puissance étudiée, nous pouvons remarquer aussi que la présence d'un plasma d'argon continue de puissance 200W n'a aucune influence sur la température du porte-substrat et donc du substrat en silicium. Nous sommes donc bien en mesure de maintenir la température du substrat au-delà de 800°C sans pour autant imposer au gaz plasmagène une puissance élevée. Les travaux de Kambara *et al.* [67] analysés précédemment indiquaient que la puissance plasma RF était de 25kW pour atteindre 800°C, ce qui présenterait alors l'inconvénient de produire des ions et radicaux favorisant la formation des poudres.

III.1.4. La gestion du gaz

Le mélange gazeux est constitué d'argon pure, du silane dilué dans de l'argon (0,5%) et de l'hydrogène ultra pur (99,999%). La gestion des débits est assurée par un contrôleur relié aux 3 débitmètres massiques spécifiques à chaque gaz avec un débit maximal de 2l/min pour l'argon et l'argon-silane et de 0.5 l/min pour l'hydrogène.

Une pompe à vide à palettes avec un débit de pompage de 30 m^3/h permet de baisser la pression jusqu'à une valeur inférieure à 1mbar. La pression est enregistrée par un manomètre permettant la mesure entre 10^{-4} mbar et 1bar. Cette gamme de pression est bien en accord avec celles utilisées dans les travaux cités dans la bibliographie.

III.2. Mise en œuvre du protocole expérimental

Dans un premier temps, sans s'intéresser au dépôt, nous avons recherché les conditions expérimentales optimales afin d'éviter le régime poudreux. Comme nous l'avons vu dans la bibliographie, la formation des poudres a des conséquences préjudiciables sur la morphologie et la qualité du dépôt de couches minces par PECVD.

En adoptant le protocole ci-dessous et après une série de tests en suivant le diagramme d'optimisation (Figure 2.13), nous avons pu déterminer les limites techniques de notre procédé en termes de débits des gaz plasmagènes (F_x) et de puissance du générateur ($P_{générateur}$) en fixant la pression du réacteur à 2 ± 0,5 mbar.

Mise en route de la manipulation :

- Nettoyage du tube en quartz ;
- Pompage à vide (pression résiduelle de 3.10^{-2} mbar) ;
- Injection d'argon seul, purge d'environ 5min ;
- Création du plasma RF d'argon ;
- Introduction de H_2 puis du gaz précurseur Ar-SiH_4 ;
- Vérification visuelle de la présence ou non de poudre ;

Arrêt de la manipulation :

- Fermeture de la vanne d'alimentation en gaz de H_2 et Ar-SiH_4 ;
- Coupure de la puissance radiofréquence ;
- Coupure de la vanne d'alimentation en gaz Ar ;
- Pompage à vide.

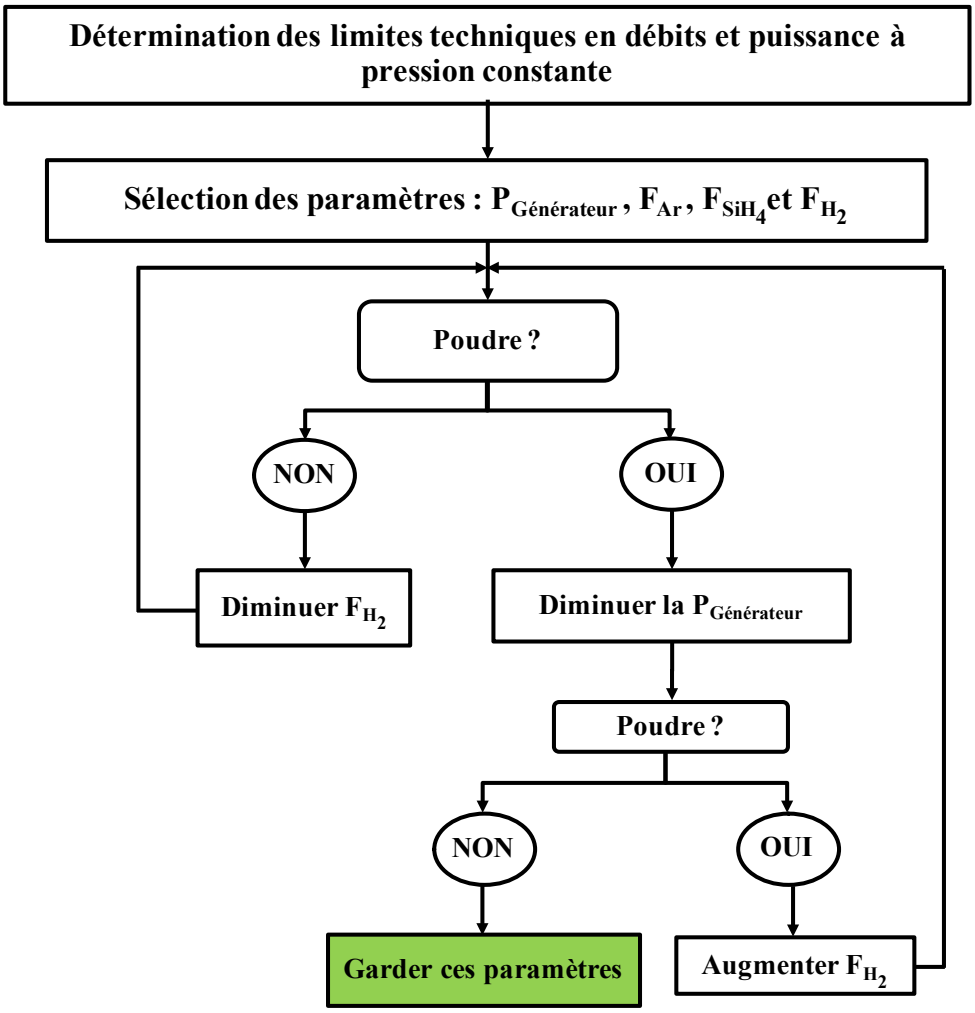


Figure 2. 13 : Diagramme d'optimisation du débit et de la puissance du générateur

En suivant le diagramme de la Figure 2. 13, nous avons fixé les débits des gaz réactifs (H_2 et Ar-SiH_4) ainsi que la puissance transmise au gaz plasmagène. Le rapport de débits F_{H2}/F_{SiH4} a été fixé à environ 40 et la puissance du générateur à 50 W.

Il est important d'indiquer que nous avons choisi de travailler avec du silane dilué dans de l'argon (Ar 99.5% +SiH_4 0.5%) pour des raisons de sécurité. En effet, cette dilution nous permettait d'éliminer tous les risques d'explosion sans avoir l'obligation d'une sécurisation du montage par des investissements coûteux. C'est pour les mêmes raisons que notre débit d'hydrogène reste limité à 0.25 ml/min.

III.3. Caractérisation des dépôts

Diverses techniques ont été utilisées pour caractériser les dépôts. Les orientations cristallographiques ont été déterminées par diffractométrie de rayons X (DRX). A Chimie ParisTech, nous disposions d'un diffractomètre RX avec une source de rayonnement Cu Kα1 (λ = 1.5418 Å) en configuration Bragg-Brentano (θ-2θ). Dans le cadre de notre collaboration avec l'INES – CEA, la composition des films a été déterminée par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) et la caractérisation microstructurale a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB).

IV. Dépôt de silicium en couche mince par PEVCD à partir de silane

L'objectif de cette première phase de travaux est de réaliser une preuve de faisabilité du procédé de dépôt d'une couche épitaxiée de silicium en phase vapeur assistée par plasma sur un substrat de silicium. Bien que l'objectif final soit la réalisation de dépôts sur substrat bas coût (UMG ou silicium recyclé), nous avons lors de cette première phase pris le parti de faire la démonstration sur des substrats modèles, à savoir des substrats monocristallins (CZ ou FZ). Ce travail permet ainsi d'identifier les fenêtres opératoires et ainsi envisager dans une seconde phase une utilisation du procédé sur substrats bas coût à plus grande échelle.

Pour cela nous avons toujours suivi le protocole expérimental ci-dessous, qui après plusieurs tests permet d'introduire les gaz plasmagènes sans formation de poudre, fixer la température du substrat et effectuer un dépôt de silicium. Ce protocole suit les étapes suivantes :

Mise en route de la manipulation (dépôt) :

1. Nettoyage du tube en quartz ;
2. Mise en place du substrat sur le porte-substrat ;
3. Pompage à vide (pression résiduelle 3.10^{-2} mbar) ;
4. Injection d'argon seul à 100 ml/min, purge d'environ 5 min ;
5. Chauffage du porte-substrat jusqu'à la température de consigne ;
6. Création du plasma RF d'argon ;
7. Introduction de H_2 puis du gaz précurseur Ar-SiH_4 (début du dépôt) ;
8. Fermeture de la vanne d'argon pur ;

Arrêt de la manipulation :

9. Fermeture de la vanne d'alimentation en gaz de H_2 et Ar-SiH_4 (fin du dépôt) ;
10. Coupure de la puissance radiofréquence ;
11. Arrêt du chauffage ;
12. Injection de l'argon pur environ 10 min en pompage ;
13. Coupure de la vanne d'alimentation en gaz Ar ;
14. Pompage à vide jusqu'au refroidissement du porte substrat ;
15. Remise à l'air après refroidissement complet et récupération du substrat + dépôt.

IV.1. Dépôt sur substrat de silicium monocristallin CZ

Nous avons fait le premier test de dépôt sur un substrat monocristallin CZ dopé p d'orientation <100>. Les objectifs premiers étaient de mettre en évidence la présence d'une couche épitaxiée et d'en mesurer l'épaisseur et l'homogénéité.

Nous avons suivi le protocole décrit au point IV avec les paramètres expérimentaux résumés sur le Tableau 2. 3

Tableau 2. 3 : Paramètres expérimentaux du dépôt CZ0

Paramètres de dépôt		**CZ0**
Débits de gaz (ml/min)	Hydrogène	138,2
	Argon total	788,2
	Silane	3,35
Pression de dépôt (mbar)		1,8
Puissance RF (W)		50
Temps de dépôt		4h00
Température du substrat (°C) ± 25		900

Au cours de l'expérience nous avons remarqué visuellement que le régime poudreux se mettait en place après une heure de dépôt. Dans ce cas les poudres se concentrent uniquement en aval de la zone de décharge plasma et se déposent sur les parois du tube en quartz au niveau du porte-substrat chauffé (Figure 2. 14).

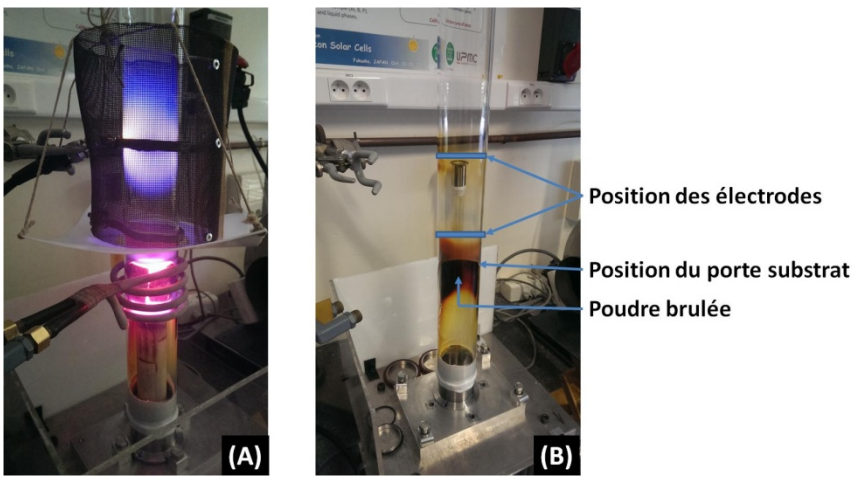


Figure 2. 14 : Photographies du réacteur pendant (A) et après le dépôt (B)

IV.1.1. Caractérisations microstructurales optique et MEB

Sur le substrat monocristallin, le dépôt a été réalisé sur une surface texturée par voie chimique, laissant ainsi apparaitre une topographie de pyramides inversées (Figure 2. 15). Toutes les conditions de germination/croissance étant réunies, la croissance par épitaxie a pu se réaliser suivant une orientation cristalline <100>. Comme on peut le voir sur l'image de droite, la couche déposée d'environ 2,4 µm est uniforme, dense et suit la forme du substrat.

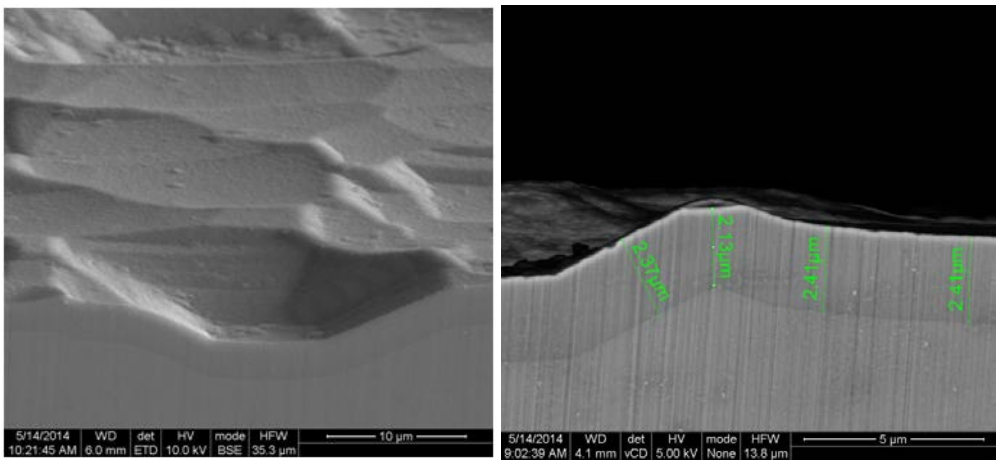


Figure 2. 15 : Micrographies MEB du CZ0 au niveau de la coupe transversale une vue en perspective

Afin de mettre en évidence l'épaisseur du dépôt et la présence de défauts cristallins à l'interface dépôt/substrat tels que les dislocations, nous avons effectué dans un premier temps une coupe par polissage mécanique jusqu'à 0,25 µm sur l'échantillon. Ensuite, nous avons effectué une attaque chimique préférentielle dite de Wright[37].

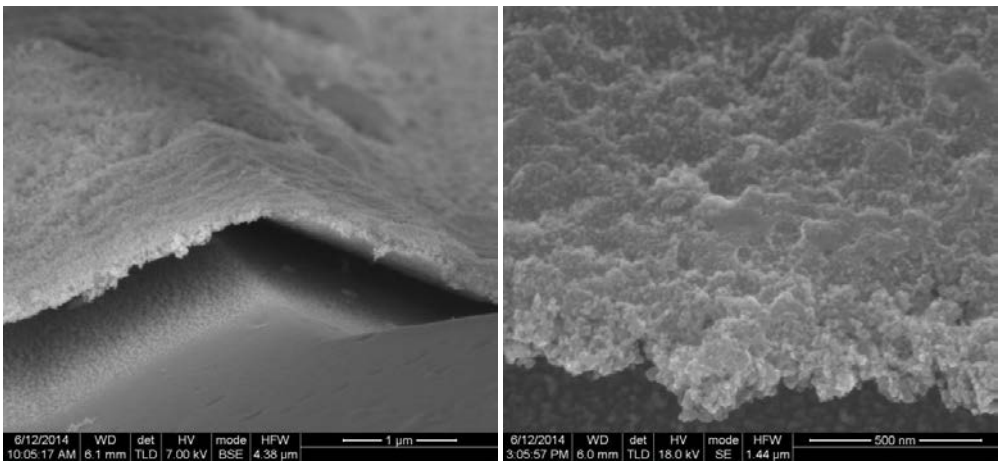


Figure 2. 16 : Micrographies MEB montrant au niveau de la coupe transversale une vue en perspective du dépôt CZ0 après attaque chimique préférentielle dite de Wright

[37] La solution Wright est obtenue par un mélange à base de $HNO_3/CrO_3/Cu(NO_3)_2$

Au vu de la Figure 2. 16 la solution chimique utilisée semble être trop concentrée. Celle-ci a par conséquent détruit la majeure partie de la couche épitaxiée et réduit le reste du dépôt à une épaisseur de quelques centaines de nanomètres sur le substrat monocristallin. Cette attaque met par ailleurs en évidence la potentielle décohésion de la couche épitaxiée avec le substrat. Ce manque de cohésion est probablement lié à la présence d'une concentration importante de dislocations à l'interface entre le dépôt et le substrat.

IV.1.2. Analyse DRX

Pour connaitre les orientations cristallographiques de notre dépôt dont l'existence a été confirmée par les différentes micrographies MEB, nous avons analysé l'échantillon constitué du substrat de silicium monocristallin CZ avant et après dépôt.

Les diffractogrammes en Figure 2. 17 confirment que le dépôt a bien été sur la même orientation du substrat. Cependant, on relève aussi d'autres pics d'orientations à savoir (<111> ; <200> ; <311>).

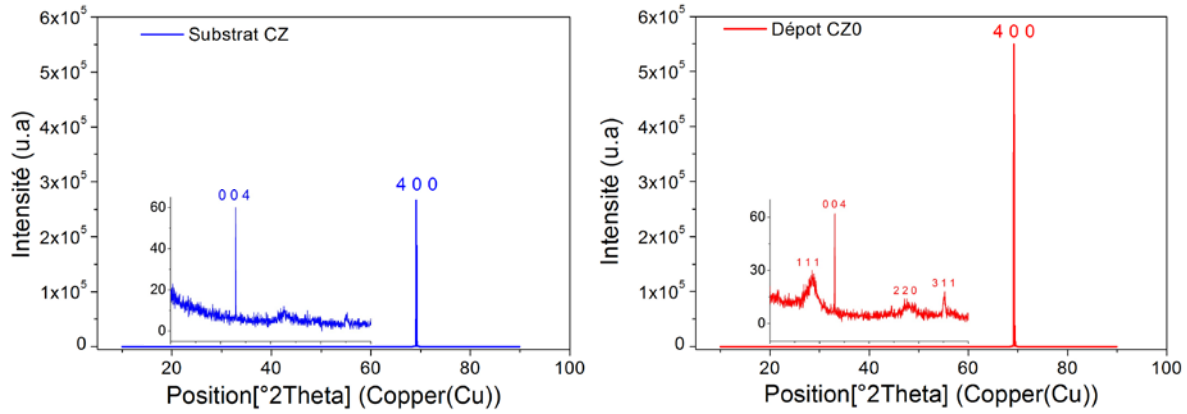


Figure 2. 17 : Diffractogrammes du substrat CZ et du dépôt CZ0

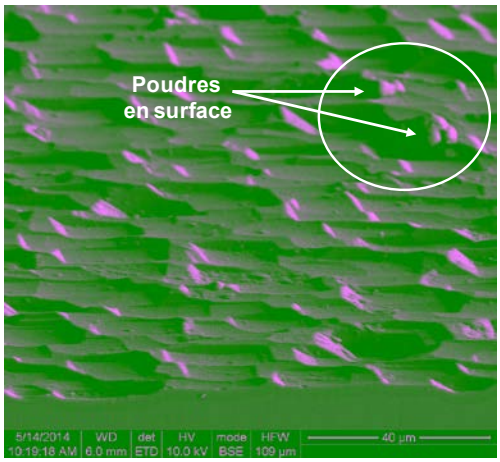


Figure 2. 18 : Présence de poudre sur la surface du dépôt CZ0

A première vue, nous pouvons considérer que nous avons affaire à un dépôt polycristallin avec des cristallites à petits grains. Toutefois, l'analyse DRX a été effectuée sans décapage préalable et comme le montre le cliché MEB en Figure 2. 18, le dépôt contient des poudres en surface. Ce qui explique l'apparition des pics d'autres orientations cristallographiques.

IV.2. Dépôt sur substrat de silicium monocristallin FZ

Nous avons par ailleurs réalisé des dépôts sur des substrats FZ selon les conditions regroupées dans le Tableau 2. 4. Il faut préciser que pendant les dépôts, la formation de poudre a été visible à partir de 20 minutes du début du dépôt. Nous avons également constaté pendant le dépôt une potentielle dérive des paramètres de débit des gaz précurseurs pour les valeurs encadrées en gras. En effet, la pression dans le réacteur ainsi que le débit de silane n'étaient pas stables pendant le dépôt. En dépit de ces dérives, les résultats obtenus sont pertinents.

Tableau 2. 4 : Paramètres expérimentaux des dépôts FZ0 et FZ1

Paramètres de dépôt		**Dépôt FZ0**	**Dépôt FZ1**
Débits de gaz (ml/min)	Hydrogène	128	128
	Argon total	636.25	636.25
	Silane	3.2	3.2
Pression de dépôt (mbar) ± 0,15		2	2
Puissance RF (W)		50	50
Temps de dépôt (h)		4	4
Température du substrat (°C) ± 25		960	960
Température recuit (°C) ± 25		-	800
Temps du recuit (min)		-	30

IV.2.1. Caractérisations microstructurales optique et MEB

- **Comparaisons entre les deux dépôts**

Les clichés de la Figure 2. 19 montrent la présence de poudre à la surface du dépôt FZ0. Après un recuit de 30 min à 800°C sous vide, il semble que cette poudre ait en grande partie disparu de la surface du dépôt.

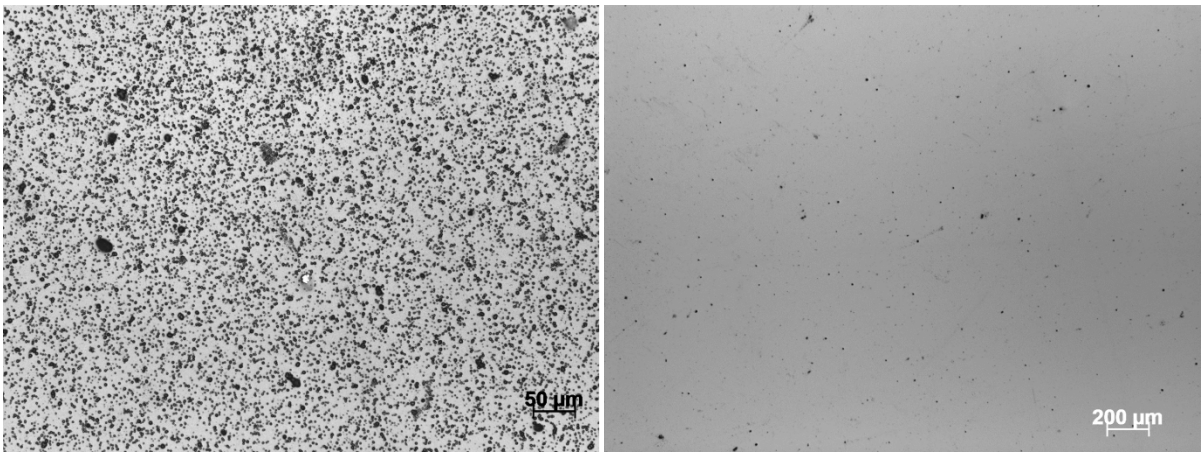


Figure 2. 19 : Micrographies optiques montrant la surface des dépôts FZ0 (à gauche) et FZ1 (à droite)

- **Dépôt FZ0**

La Figure 2. 20 met bien en évidence la présence d'un dépôt homogène avec apparence poreuse d'une épaisseur moyenne de 1,2 µm. Ce dépôt est décoré d'amas de silicium incrustés d'une taille moyenne de 2 µm de diamètre.

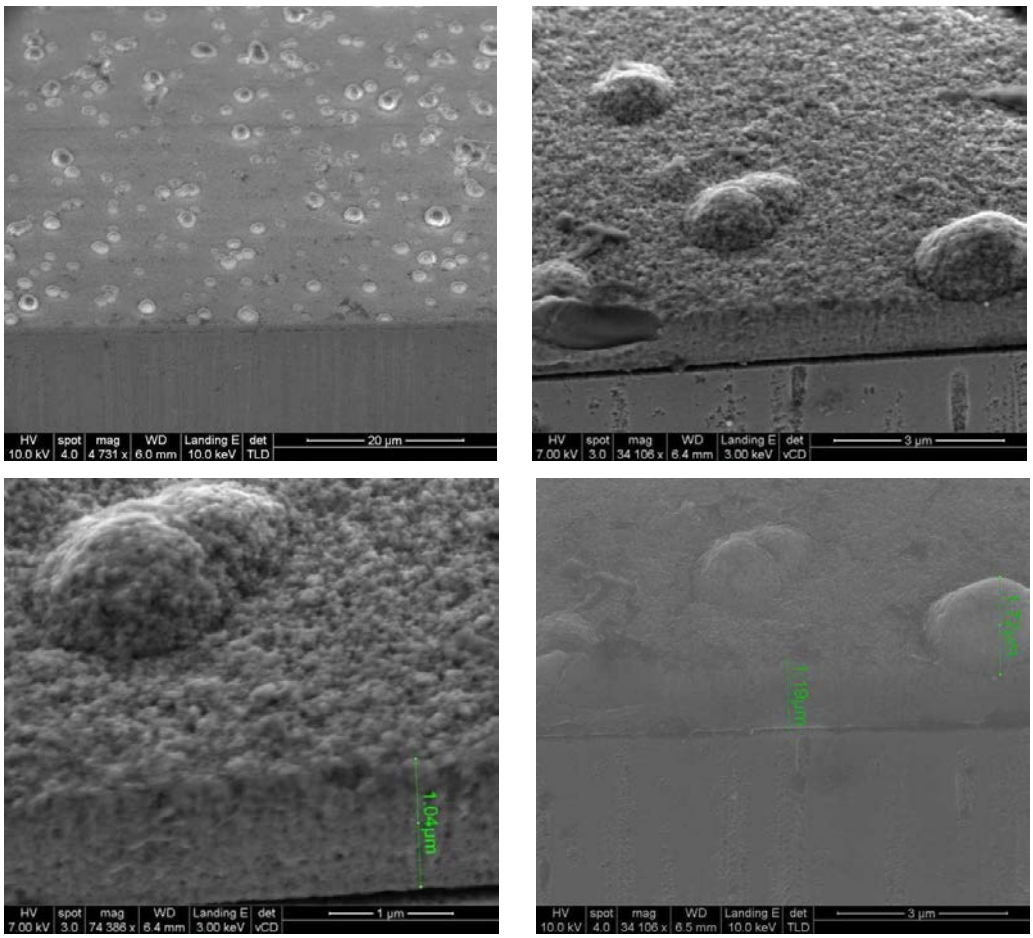


Figure 2. 20 : Micrographies MEB montrant le dépôt FZ0 sur substrat de silicium monocristallin FZ

Après avoir poli une coupe transversale de l'échantillon, nous avons effectué une attaque chimique préférentielle dite de Wright nous permettant de mettre en évidence l'interface entre la structure de l'amas et du dépôt (Figure 2. 21).

Ces amas incrustés dans la couche peuvent être le résultat de la cristallisation d'oligomères à la surface du substrat par effet thermique (960°C).

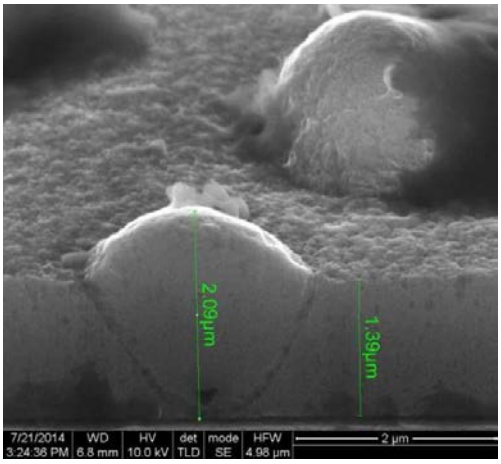


Figure 2. 21 : Micrographie MEB du dépôt FZ0 décoré d'une gouttelette de silicium

- **Dépôt FZ1**

La micrographie MEB en Figure 2. 22 montre une coupe transversale du dépôt FZ1 après polissage jusqu'à 0,25 µm. On peut ainsi remarquer que le dépôt se décompose en 2 couches : la première plus dense, d'une épaisseur de 561 nm semble être issue d'une reprise par épitaxie sur le substrat monocristallin FZ ; la seconde d'une épaisseur de 277 nm présente une porosité importante.

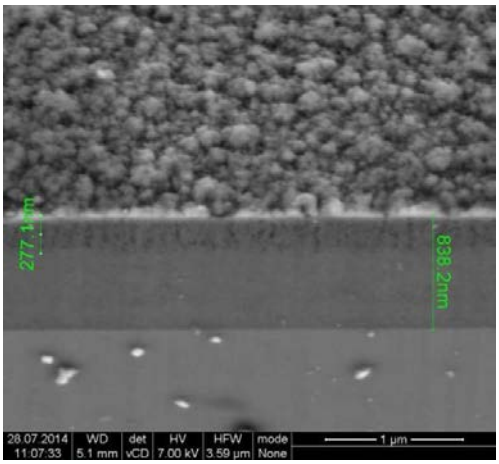


Figure 2. 22 : Micrographie MEB montrant le dépôt FZ1 sur substrat de silicium monocristallin FZ

Une analyse EDS effectuée au MEB (Figure 2. 23) sur l'ensemble du dépôt et du substrat met alors en évidence la présence d'oxygène dans le dépôt FZ1 et particulièrement dans la couche de surface (spectre 1 en rouge).

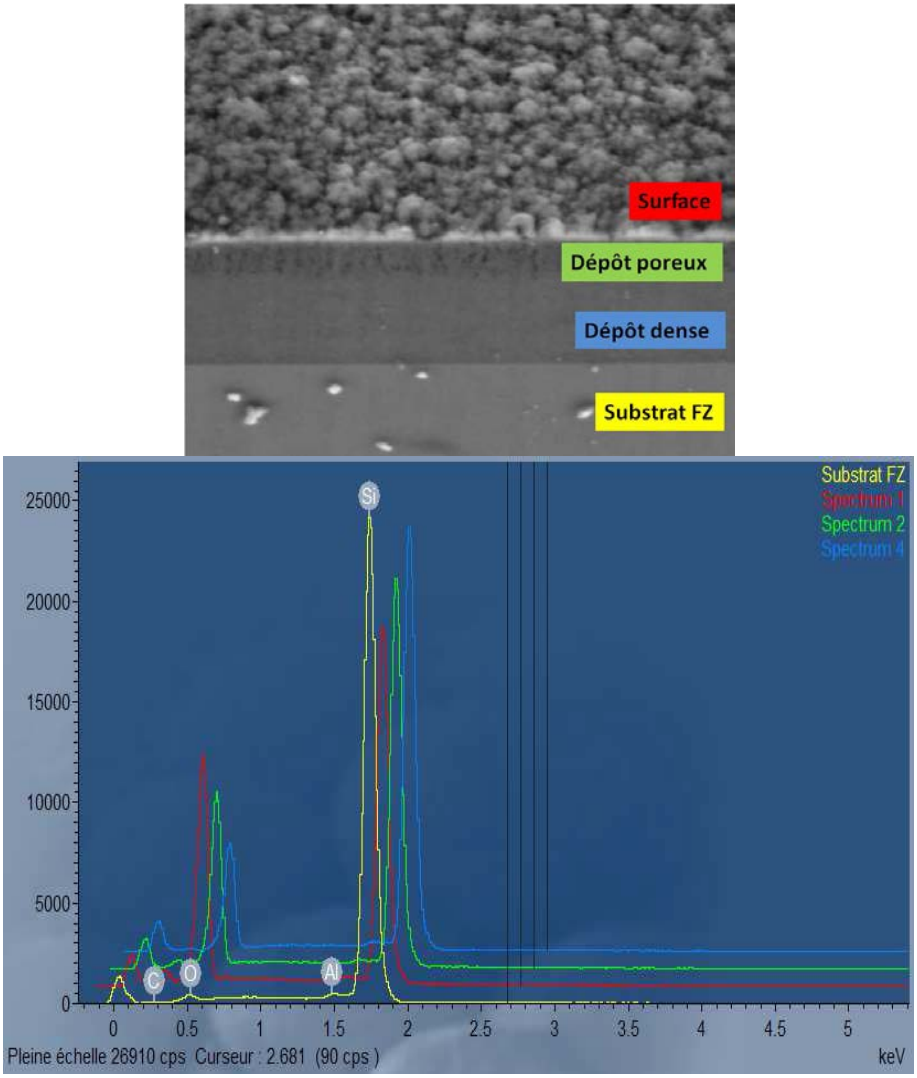


Figure 2. 23 : Analyse EDS par MEB : Micrographie MEB des zones analysées et leurs spectres respectifs

Après polissage, nous avons effectué une attaque chimique préférentielle de Wright sur une partie de l'échantillon. L'attaque chimique a complètement dissout la couche poreuse de surface (Figure 2. 24) et permis de vérifier la qualité du dépôt observé. La porosité de la couche de surface, a vraisemblablement été provoquée par l'oxydation du dépôt causé potentiellement par une fuite d'air dans l'enceinte ou par un dépôt non épitaxié.

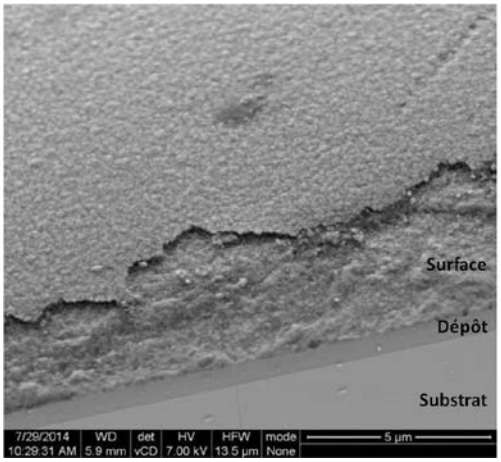


Figure 2. 24 : Micrographie MEB du dépôt FZ1 après attaque chimique « Wright »

IV.3. Proposition d'un mécanisme de dépôt

Le dépôt en couche mince en phase gaz est le fruit de réactions complexes et de recombinaisons en surface des espèces préalablement activées dans le plasma. Les étapes de nucléation et de croissance d'une couche mettent en jeu un amorçage par dissociation des espèces puis une adsorption sur le substrat et finalement leur combinaison en clusters qui constituera le film. On peut alors décomposer le mécanisme de dépôt en trois principales étapes [69] :

- **Transport des espèces vers la zone de réaction**

Cette étape correspond au transfert des espèces réactives vers la zone de dépôt, puis à la diffusion de ces espèces gazeuses vers la surface du substrat, enfin l'adsorption de ces espèces sur la surface.

- **Réactions à la surface**

Une fois à la surface du substrat, les espèces peuvent être rétrodiffusées ou être physisorbées. Les espèces physisorbées (adatomes X^*) sont capables de se déplacer sur la surface grâce à leur énergie cinétique. Selon les cas, il peut y avoir ou non diffusion des espèces à la surface pour « rejoindre » la zone de nucléation. Puis, la réaction entres les adatomes conduit à la formation du film de silicium ;

- **Désorption des réactifs « sous-produit** »

La dernière étape correspond au retrait des produits de réaction et des espèces qui n'ont pas réagi, ce qui conduit naturellement à leur désorption de la surface.

Les radicaux libres SiH_3 et SiH_2 sont les principales espèces activées qui participent à la croissance. La croissance du film se poursuit ainsi par réaction entre ces radicaux et la désorption de H_2 selon la cinétique résumée dans le Tableau 2. 5 [23].

L'analyse de cette cinétique montre que c'est sur les sites libres en surface (σ) que débute la nucléation et que la croissance se fera couche atomique par couche atomique à condition que l'apport d'atomes soit bien dosé et que ces derniers aient une énergie suffisante pour se mouvoir à la surface et atteindre les sites d'accrochage.

Tableau 2. 5 : Mécanisme décrivant le dépôt de silicium cristallin à partir de SiH_4 [23].

Réactions d'adsorption et de désorption de l'hydrogène	Réaction de SiH_3 avec la surface	Réaction de SiH_2 avec la surface
$H + \sigma \rightarrow H^*$	$SiH_3 + \sigma \rightarrow SiH_3^*$	$SiH_2 + \sigma \rightarrow SiH_2^*$
$H + H^* \rightarrow H_2 + \sigma$	$SiH_3^* \rightarrow SiH_3 + \sigma$	$SiH_2^* \rightarrow SiH_2 + \sigma$
$H + H^* \rightarrow H_2^*$	$SiH_3^* + \sigma \rightarrow SiH_2^* + H^*$	$SiH_2 + H^* \rightarrow SiH_3^*$
$H + H_2^* \rightarrow H_2 + H^*$	$SiH_3^* + SiH_3^* \rightarrow SiH_4 + SiH_2^*$	$SiH_2^* \rightarrow Si_s + H_2$
$2H_2^* \rightarrow 2H^* + H_2$	$SiH_3^* + H_2^* \rightarrow SiH_4 + H^*$	
$H \rightarrow ½\ H_2 + \sigma$		

Il y a deux modes de croissance qui peuvent expliquer nos dépôts. Ces modes ont été définis par Bauer [70] peuvent être distingués de la façon suivante (Figure 2. 25) :

- Le mode de croissance « deux dimensions (2D) » de Frank-van der Merwe :
  Il consiste en une production de couches atomiques successives. Ce mode est favorisé quand les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes que celles avec les autres adatomes. Ainsi, après la formation d'une couche monoatomique, commence alors la croissance de la deuxième couche. **Ce type de croissance peut être celui du dépôt sur substrat CZ.**

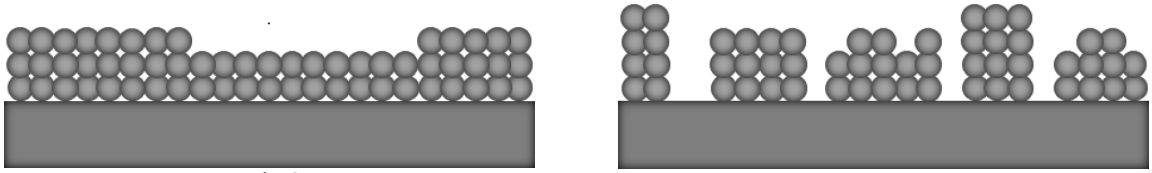


Figure 2. 25 : Représentation schématique des deux modes de croissance proposés

- Le mode de croissance « trois dimensions (3D)» de Volmer-Weber :
  Il consiste en une croissance d'îlots. Il se produit quand les adatomes sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat ce qui conduit à la création de plusieurs amas dispersés. Ces derniers s'agglomèrent petit à petit entre eux en recouvrant la surface du substrat mais laissant des vides (trous ou canaux), ce qui engendre un dépôt poreux. **Ce type de croissance peut être celui du dépôt FZ.**

  Dans le cas spécifique du FZ1, la couche dense est probablement issue des petits ilots de cristallite de silicium qui se sont réarrangés et se sont densifiés en surface selon l'orientation cristallographique du substrat par effet thermique grâce au recuit.

V. Conclusions et perspectives

La PECVD pour le dépôt de couches minces épitaxiées de silicium présente deux grands avantages. Il permet d'une part de réduire le chauffage du substrat nécessaire pour l'épitaxie CVD sans plasma et d'autre part d'augmenter les vitesses de croissance tout en augmentant le rendement matière.
Au moyen d'un procédé RF PECVD et dans les conditions optimales, nous avons réussi le dépôt en couche mince du silicium épitaxié à partir du SiH_4. Le dépôt obtenu présente un aspect dense et une orientation cristalline similaire au substrat modèle Si CZ monocristallin.

Les étapes de nucléation et de croissance de ce dépôt mettent en jeu un amorçage par dissociation du SiH_4 par plasma puis l'adsorption des espèces SiH_2 et SiH_3 sur le substrat et finalement leur combinaison en clusters après la désorption de l'hydrogène. Le mode de croissance « deux dimensions (2D) » peut être celui de notre cas du dépôt sur substrat CZ qui consiste en une production de couches atomiques successives.

Ce résultat a pu être obtenu grâce à un montage et une optimisation pour éviter les conditions du régime poudreux. Il apparait que les paramètres essentiels à maitriser dans le procédé sont : la température du substrat, la pression dans le réacteur et la puissance du plasma.
Tout l'intérêt de ce dispositif réside dans le fait que ses caractéristiques techniques permettent de travailler avec ces paramètres essentiels d'une façon indépendante dans les plages expérimentales retenues. Ces premiers résultats sont très encourageants. Ils devraient donner lieu à une investigation détaillée et statistique pour trouver les meilleures conditions expérimentales à retenir.

En effet, ces premiers essais ont été effectués sur des substrats modèles pour faire la preuve de faisabilité et constituaient la 1ère étape du projet. La poursuite consistera à effectuer des dépôts sur des substrats bas couts (Si UMG). Il faudra alors vérifier que la rétrodiffusion des impuretés du substrat dans le dépôt n'affecte pas les propriétés PV. Une fois ces résultats obtenus il s'agira alors d'analyser l'effet de la température du substrat et rechercher les conditions pour améliorer les vitesses de dépôts au moyen d'une simulation thermo-hydrodynamique du réacteur.

CHAPITRE 3

Contrôle des procédés d'élaboration du silicium photovoltaïque

Développement de la LIBS

I. Introduction et problématique

Ces dernières années, le prix du silicium cristallin de qualité photovoltaïque s'est stabilisé aux alentours de 20 $US / kg [71]. Rappelons que ce matériau est le constituant de base de 89% des dispositifs photovoltaïques produits [16]. La préparation du silicium de qualité photovoltaïque à partir du silicium métallurgique par réduction de la silice suivi par le procédé Siemens est déjà optimisée et ne peut atteindre que des réductions limitées de prix.

La voie métallurgique pour obtenir du silicium de qualité PV est étudiée depuis de nombreuses années et constitue une alternative intéressante et potentiellement rentable. Ces procédés métallurgiques sont capables de produire des charges de hautes puretés pour les applications solaires. Le matériau passe par plusieurs étapes de traitement au cours desquelles il est progressivement purifié à plus de 99,9999% (> 6N). A toutes ces étapes, le contrôle de la pureté de la matière est un levier important pour réduire les coûts de purification et garantir une qualité constante du produit final. Pour cela, il est essentiel d'avoir un outil pour le suivi de qualité. Il doit être robuste, fiable, rapide et de préférence ayant la capacité d'analyser la charge du silicium en ligne et en temps réel.

Il existe de nombreuses techniques d'analyse physico-chimiques utilisées pour le contrôle de la qualité du silicium, à savoir : la spectrométrie par torche à plasma spectrométrie de masse ou spectrométrie d'émission optique (ICP-MS / OES)[38], la spectrométrie à décharge luminescente (GDMS[39]) ou encore la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS[40]). Toutes ces techniques offrent de bonnes limites de détection, une analyse précise et multi-élémentaire. Cependant, elles souffrent d'un point faible : des préparations d'échantillon longues et parfois délicates, qui les rendent sujettes à la contamination et à des coûts souvent élevés.

La Spectroscopie d'émission sur Plasma Induit par Laser (LIBS), est considérée comme une innovation importante de la spectrométrie atomique analytique ces dernières années [72]. Sa mise en œuvre consiste à coupler un laser à un spectromètre. Cet ensemble permet d'obtenir rapidement le spectre d'émission atomique d'un échantillon à l'état solide, liquide ou même en phase gazeuse sans la contrainte d'une préparation d'échantillon. La LIBS permet de suivre la

[38] ICP Inductively Coupled Plasma ; MS Mass Spectrometry ; OES Optical Emission Spectrometry

[39] GDMS Glow Discharge Mass Spectroscopy

[40] SIMS Secondary Ion Mass Spectrometry

composition qualitative et quantitative d'un échantillon pour des concentrations d'impuretés variant du pourcentage au ppmw pour certaines d'entre elles.

L'objectif de ce travail est de valider un dispositif LIBS adapté à l'analyse multiélémentaire du silicium destiné à la conversion photovoltaïque. Nous nous sommes fixés pour objectif de mettre en place un protocole d'analyse en vue de déterminer avec précision la concentration d'impuretés telles que le bore et l'aluminium qui sont des éléments dopants de type « p » à faibles teneurs et qui interviennent de façon sensible sur le rendement des cellules PV.

Ce chapitre 3 est divisé en quatre parties :

Dans un premier temps, nous présenterons l'inventaire des techniques analytiques utilisées dans l'industrie du silicium solaire afin de souligner les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles.

Dans une seconde partie, nous mettrons l'accent sur les aspects théoriques, le fonctionnement et les spécificités de la technique LIBS et apporterons quelques exemples de l'application de la LIBS sur l'analyse du silicium.

La troisième partie visera à présenter la mise en œuvre du montage expérimental et la méthodologie développée au cours de la thèse pour contrôler la pureté du silicium.

La quatrième partie aura pour objectif de passer en revue les principaux résultats expérimentaux obtenus afin de souligner les performances de la LIBS dans le cas de l'analyse du silicium qu'il soit solide ou en fusion.

Nous finirons par une conclusion résumant les informations importantes et les perspectives à venir.

II. Caractérisation du silicium : différentes méthodes

La caractérisation structurelle, électrique, optique et chimique du silicium peut-être réalisée avec une grande variété de techniques. Dans cette partie du chapitre 3, nous allons nous concentrer sur les techniques d'analyse physico-chimiques pour évaluer la teneur en impuretés élémentaires dans le silicium photovoltaïque (Si PV). La détection et la quantification des impuretés présentes dans le silicium est une étape essentielle lors de la production du Si PV.

Avant d'effectuer l'inventaire des techniques d'analyse, il est important de rappeler qu'une technique d'analyse quantitative des impuretés d'un matériau n'est qu'une partie de l'évaluation de sa qualité. La représentativité de l'échantillonnage et la stabilité du processus analytique sont également des défis à relever.
La validation de la capabilité[41] des outils d'analyse, la maitrise de la statistique des procédés (SPC[42]), les effets de la variabilité et les biais sur les coûts sont également essentiels.
L'industrie photovoltaïque est une activité qui s'est développée récemment et pour laquelle de nombreux progrès sont encore possibles.
De plus, il faut ajouter ici qu'il n'y a pas de définition claire de ce qu'est un silicium PV !

Que doit-on évaluer sur les matières premières et le Si PV?

Les impuretés élémentaires spécifiques qui doivent être évaluées dans la charge ont des concentrations qui dépendent, dans une certaine mesure, du procédé de fabrication du silicium. La liste des impuretés inclut toujours les éléments suivants :

- Dopants (principalement B et P, mais aussi Al, Ga, As …) ;
- Atmosphérique[43] (principalement O, C, mais aussi N) ;
- Métaux de transition (principalement Fe).

Au-delà des impuretés habituelles, la liste peut être étendue à la quasi-totalité de la table périodique des éléments. Par exemple la conversion de silicium de qualité métallurgique à la

[41] La capabilité d'un processus est l'adéquation d'une machine ou d'un procédé à réaliser une performance demandée dans l'intervalle de tolérance (défini par ses bornes inférieures et supérieures) mentionné dans le cahier des charges.

[42] SPC : Statistical Process Control.

[43] Le terme atmosphérique dans le monde analytique se réfère à H, O, C et N et ne fait pas référence à la source de ces impuretés élémentaires. Dans un processus de solidification directionnelle du silicium par exemple, ils peuvent provenir des matériaux du creuset.

qualité métallurgique améliorée (UMG[44]) qui servira de matière première à la fabrication du Si PV peut entraîner de nombreuses impuretés différentes au-delà de la liste habituelle. Celles-ci peuvent provenir de contaminations liées au procédé utilisé ou de l'incapacité de supprimer complètement les contaminants du silicium métallurgique, eux-mêmes issus de la silice de départ et du réducteur carboné utilisé.

II.1. Caractérisation électrique

La caractérisation électrique du silicium cristallin a été développée initialement par l'industrie électronique nécessitant un silicium de très haute pureté 9N (99,9 999999%).
Cette caractérisation est non directe. Elle consiste à mesurer la résistivité d'un échantillon et par l'utilisation d'abaques (Figure 3. 1) à déterminer la concentration en dopant [73][74].

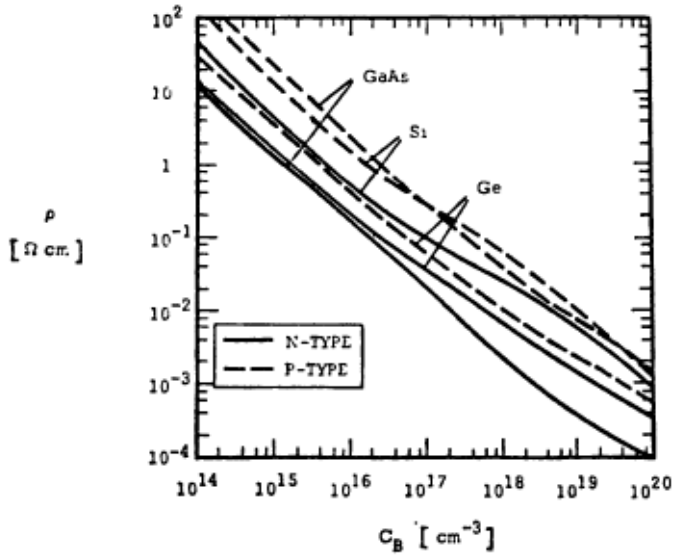


Figure 3. 1 : Variation de la résistivité avec la concentration en bore [75]

Cependant cette technique montre certaines limitations, la principale étant la non-spéciation des différentes impuretés présentes dans le matériau. En effet, il est nécessaire de connaître au préalable le dopage du matériau, de type p ou n, pour pouvoir déterminer une concentration, à partir de la résistivité.

II.2. Caractérisation physico-chimique

La caractérisation physico-chimique du silicium peut permettre une analyse fine de la composition du matériau. Ces techniques analytiques peuvent être classées en deux catégories : une

[44] UMG : Upgraded Metallurgical

catégorie « optique », basée sur l'enregistrement d'une émission radiative, et une catégorie « massique », qui s'appuie sur la séparation en masse des différents composés.

Sans prétendre à l'exhaustivité, nous allons dans ce qui suit présenter les techniques d'analyses que nous jugeons les plus importantes dans le domaine du silicium photovoltaïque.

I.2.1. Spectrométrie par torche plasma (ICP)[76]et [77]

L'ICP est une méthode physique d'analyse chimique. Elle se distingue par la possibilité d'une double exploitation « optique et massique ». En effet, l'ICP peut-être reliée à un spectromètre d'émission, on parlera alors d'ICP - AES ou d'ICP - OES pour Spectrométrie d'Emission Atomique ou Optique. Avec un spectromètre de masse, il s'agira alors d'ICP-MS pour Spectroscopie de Masse [78].

L'ICP est une technique qui a fait ses preuves dans le monde de l'analyse. La recherche et le développement ont commencé en 1975 et les premiers instruments commerciaux sont devenus disponibles en 1983, la méthode ayant trouvé une large gamme d'applications dans la recherche et l'industrie [79] et [80]. L'ICP est très répandue et elle propose une analyse de la quasi-totalité des éléments du tableau périodique avec des limites de détection très faible de l'ordre du ppbw.

Cependant, les spectres d'émission peuvent être complexes et il est possible qu'il y ait des interférences d'éléments si la longueur d'onde de l'élément d'intérêt est très proche de celle d'un autre élément. Dans les spectres de masse, les éléments de matrices courants et les autres espèces moléculaires peuvent interférer avec la mesure de certains éléments. De plus, l'obligation de dissoudre l'échantillon pour l'analyse présente un grand inconvénient. Dans le cas du silicium, la mise en solution nécessite l'usage d'une solution tri-acides (HF-HNO_3-HCl). En outre, son coût élevé que ce soit pour l'investissement ou pour le fonctionnement (de l'ordre de 10 $l.min^{-1}$ de gaz (Ar)) est nécessaire pour l'analyse. On peut ajouter à ceci la nécessité de travailler en salle blanche, pour la détection d'ultra-trace (niveau pptw).

P. Rostam-Khani *et al* [81], à titre d'exemple, ont exploité l'ICP-MS afin d'effectuer un suivi de l'extraction de différentes impuretés métalliques (Li, Na, Mg, Al, Ti, Fe, Cu, Zn, As, V, Co, Mo et W) présentes à la surface de wafers de silicium solaire.

I.2.2. Spectrométrie de masse d'ions secondaires SIMS

La SIMS est une méthode d'analyse de surface très sensible comme on peut le voir dans le Tableau 3. 1. Elle a l'avantage de détecter tous les éléments.

Tableau 3. 1 Limites de détection dans du silicium par analyse SIMS [82]

Eléments	Limite de détection utilisant les ions (O_2^+)		Limite de détection utilisant les ions (Cs^+)	
	at.cm^{-3}	ppbw	at.cm^{-3}	ppbw
Bore	1.10^{12}	0.008	-	-
Phosphore	-	-	1.10^{13}	0.2
Carbone	-	-	2.10^{15}	30
Aluminium	5.10^{12}	0.1	-	-
Oxygène	-	-	5.10^{15}	60
Cuivre	1.10^{14}	4	-	-
Chrome	3.10^{11}	0.01	-	-

L'analyse SIMS peut-être accomplie en quelques heures et elle est très sensible spécialement pour les dopants (B, P et Al). Elle présente de bonnes résolutions latérales et en profondeur avec une bonne précision (erreur <10%). Cependant, c'est une technique destructive qui nécessite une calibration et qui peut présenter des difficultés dans l'interprétation quantitative. De plus, de par son caractère spécifique à chaque élément, son coût peut-être très élevé quand il s'agit d'analyser plusieurs éléments.

De plus, l'échantillon doit être solide et ses propriétés thermo physiques compatibles avec les conditions d'analyse sous ultra vide.

F. Zanderigo *et al.* [83] ainsi que P. Rostam-Khani *et al.* [84] ont analysé par SIMS les contaminations d'impuretés métalliques dans des wafer de silicium et ont démontré que celle-ci pouvait être une technique d'analyse quantitative comparable à l'ICP pour certains éléments.

I.2.3. Spectrométrie de masse à décharge luminescente GDMS [85]

La GDMS est une technique de caractérisation physico-chimique. Elle constitue une des techniques de référence pour l'analyse des éléments à l'état de traces dans les échantillons solides. Elle a l'avantage d'être peu sensible à l'effet de matrice et peut détecter la majorité des élé-

ments du tableau périodique. Elle demande peu de préparation de l'échantillon et elle peut analyser toutes les formes du silicium photovoltaïque (morceaux, poudres, granules, flocons, wafers épais …).

Les limites de détection obtenues par Marisa Di Sabatino de l'Université Norvégienne de Science et de Technologie sont résumées dans Tableau 3. 2 ci-après :

Tableau 3. 2 : Limites de détection d'impuretés dans le silicium photovoltaïque [86]

Eléments	LOD (ppbw)
B	2,1
P	3,5
Al	4,5
Ca	21,4
Cu	1,6
Cr	0,7

Cependant, elle montre des limitations devant l'hétérogénéité des échantillons. En effet, le volume de la substance à analyser en GDMS est de l'ordre de 100 mg et si les concentrations d'impuretés dans la charge d'alimentation du silicium varient considérablement sur une échelle de masse beaucoup plus que 100 mg, la représentativité de l'échantillonnage est difficile à atteindre. La GDMS ne permet pas la détection des impuretés dites atmosphériques (O, N ou C). Les précisions varient de 10% à des niveaux élevés d'impuretés (ppmw) et jusqu'à 25% pour les niveaux faibles (ppbw). De plus, le vide poussé (10-10^3 Pascal) nécessaire pour l'analyse rend l'analyse très coûteuse.

C. Modanese *et al* [87] ont exploité la GDMS pour étudier la distribution des impuretés tel que le (Fe, Cu et B) dans le silicium multicristallin de qualité solaire. Leurs résultats montrent par exemple que les impuretés présentes à faible niveau de concentration (ppbw) telle que le Fe présentent une variation dans la concentration très importante : entre 64% et 163%. En revanche, dans le cas du bore avec une concentration aux alentours de 0.1ppmw, la variation est de 5 % à 15%.

I.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR [88][89]

Cette technique, non destructive permet de caractériser la nature chimique d'un matériau par la connaissance des liaisons chimiques présentes au sein de celui-ci.

Dans le domaine de la physique des semi-conducteurs, des impuretés dans un cristal peuvent être considérées comme des pseudos molécules qui présentent des pics d'absorption dans l'infrarouge. Ainsi dans un cristal de silicium, un atome d'oxygène en position interstitielle est caractérisé par un nombre d'onde de 1106 cm^{-1} [90]. Un atome de carbone en position de substitution est caractérisé par un nombre d'onde de 607 cm^{-1}. L'existence de pics d'absorption infrarouge à ces nombres d'onde indique la présence d'impureté oxygène ou carbone.

Cette technique est sensible (Tableau 3. 3) avec des bibliothèques très étendues de spectres pour l'identification des composés. Elle ne demande pas des conditions spécifiques d'analyse et se fait très bien dans les conditions ambiantes.

Tableau 3. 3 : Limite de détection dans du silicium par analyse FTIR [91]

Eléments	Concentration ($at.cm^{-3}$)
Phosphore, Bore	2.10^{11}
Carbone	5.10^{15}
Oxygène	2.10^{15}

Cependant, la FTIR est généralement non quantitative, avec une sensibilité limitée aux surfaces.

Binetti *et al.*[92] ont mesuré les concentrations de l'oxygène interstitiel et le carbone substitutionnel par FTIR. Ils ont aussi combiné entre autre l'analyse infrarouge et des mesures de photoluminescence (PL) pour caractériser des wafers de silicium polycristallin. La photoluminescence permet d'analyser des matériaux semi-conducteurs, organiques ou inorganiques. Cette technique permet des mesures de l'ordre de 10^8 à 10^{14} $at.cm^{-2}$ qui sont toutefois fortement dépendantes de la température d'analyse et de la taille de l'échantillon.

I.2.5. Spectrométrie Fluorescence X, XRF

La spectrométrie fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructrice qui permet de quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. Les rayons X sont utilisés pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui les rend émetteur des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées.

Comme on se sert de rayons X pour exciter l'échantillon, il est possible d'analyser des profondeurs d'une taille atteignant 10µm. La XRF peut quantifier la composition élémentaire d'échantillons solides et liquides. Cependant, elle ne peut détecter d'éléments plus légers que l'aluminium et les limites de détection sont de l'ordre du ppmw.

Günter Buzanich *et al*. [93] ont pu faire des analyses de trace de Fe et de Cu dans du silicium cristallin par XRF et réaliser des cartographies de contamination de ces éléments K, Cr, Co et Ni ainsi que du Cu et Fe.

I.2.6. Spectroscopie des photoélectrons XPS

Une autre technique d'analyse surfacique est la XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Elle a beaucoup d'avantages, puisqu'elle permet notamment de détecter et de quantifier tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium. Elle est sensible aux liaisons chimiques. Elle permet de faire un profilage en profondeur avec des concentrations du niveau de la matrice. Cependant, sa limite de détection élevée de 0,1% représente un grand inconvénient.

Il existe encore une longue liste de techniques analytiques. Et des variantes de la GDMS, la SIMS ou l'ICP comme le TOF-SIMS ou bien la LA-ICPMS qui sont des combinaisons de techniques.

Nous avons regroupé les avantages et les inconvénients des différentes techniques cités dans le Tableau 3. 4 ci-après.

Tableau 3. 4 : Récapitulatif des différentes techniques physico-chimiques d'analyse du silicium

Techniques analytique	Eléments analysés	Profondeur	Limite de détection	Avantages	Inconvénients
ICP-AES	Tous sauf H et C, O et N	Analyse volumique	ppbw	Justesse et précision de la mesure	Dissolution de l'échantillon
ICP-MS					
SIMS	Tous	10 µm	10^{10} – 10^{16} atm.cm^{-1}	- Excellente sensibilité - Excellente résolution en profondeur	- Effets destructeurs - Quantification difficile
GDMS	Tous sauf H	1 – 10 µm	ppbw	Indépendant de la matrice d'analyse	Travail sous vide
FTIR	Groupes moléculaires	0,1 – 2,5 µm	0,1 – 1 w %	- Généralement non destructeur - Bibliothèques étendues de spectres pour l'identification des composés	Généralement non quantitatif (a besoin de normes)
XRF	Z>6	~10 µm	10 ppmw	- Peu destructive - Analyse d'isolants	Peu sensible
XPS	Z>2	20 - 200 Å	0,01 – 1 w %	Information sur les liaisons chimiques	Peu sensible

Nous avons vu que l'ICP impose la mise en solution de l'échantillon, une préparation longue et potentiellement contaminante. De plus, pour du silicium cela nécessite l'emploi d'acide fluorhydrique fortement toxique donc dangereux pour la santé.

L'analyse par SIMS impose une préparation de la surface d'analyse extrêmement longue et précise pour finalement détruire l'échantillon analysé.

La GDMS quant à elle nécessite un vide poussé et l'analyse n'est pas très répétable à faible concentration. Enfin, la FTIR n'est généralement pas quantitative et l'XPS ainsi que l'XRF sont peu sensibles.

Au regard de ces différentes contraintes, l'investigation d'une nouvelle méthode d'analyse est justifiée, surtout dans une optique d'un contrôle des procédés en ligne en fournissant une réponse en temps réel. Cette thématique de recherche est donc approchée dans un cadre plus large qu'est le génie des procédés. Notre choix s'est porté sur la Spectroscopie sur Plasma Induit par Laser « LIBS » qui pour de très nombreuses raisons est une technique riche en potentiel. J. D. Winefordner *et al.* [72] a été jusqu'à la nommer « super future star ».

III. L'analyse LIBS : principes, aspects théoriques et expérimentaux [94]

La LIBS[45] (Spectroscopie de rupture ou claquage induit par laser), appelée aussi LIPS[46] (Spectroscopie sur Plasma Induit par Laser) ou bien LSS[47] (Spectroscopie d'Allumage Laser) est une technique d'analyse multiélémentaire quel que soit l'état de la matière (solide, liquide ou gazeux). C'est une technique d'analyse élémentaire attrayante par la simplicité du montage expérimental et la mise en œuvre du protocole opératoire.

Une simple impulsion laser focalisée sur la surface d'un matériau va créer un micro-plasma. Un spectromètre fait l'analyse spectrale de la lumière émise lors de la désexcitation des espèces dans les micro-secondes qui suivent l'excitation. Les spectres émis sont utilisés pour déterminer les constituants élémentaires de l'échantillon.

La LIBS a connu un développement rapide au cours des trois dernières décennies et suite à d'importants progrès, elle est devenue une technologie commerciale viable. Jusqu'en 2000, plusieurs pionniers ont publié sur ce sujet (Adrain et Watson, 1984 ; Cremers et Radziemski, 1987 ; Radziemski et Cremers, 1989; Radziemski, 1994 ; Lee et *al.* 1997).

Depuis lors, la diffusion de l'information sur la LIBS a considérablement augmenté et nous avons vu se mettre en place de nombreuses réunions internationales favorisant le développement de cette communauté scientifiquement.

Ces réunions internationales suivies par des actes publiés constituent un mécanisme très important qui s'est d'ailleurs pérennisé dès le départ. La première réunion internationale a eu lieu en 2000 à Pise, Italie. Elle a été suivie par des réunions internationales en 2002 à Orlando, Floride, Etats-Unis, en 2004 à Malaga, Espagne, en 2006 à Montréal, Canada, en 2008 à Berlin, en Allemagne, en 2010 à Memphis, Tennessee, Etats-Unis, en 2012 à Louxor, Egypte, en 2014 à Pékin en Chine. En 2016 c'est la France qui sera en charge de l'organisation de la réunion LIBS internationale.

Dans les années intermédiaires, des réunions locales ont eu lieu aux États-Unis (NASLIBS) et en Méditerranée orientale (EMSLIBS) et en France aussi par le club (LIBS France). Les dernières Journées LIBS France 2014 se sont déroulées à Chimie Paristech [95].

[45] LIBS : Laser Induced Breakdown Spectroscopy

[46] LIPS : Laser Induced Plasma Spectroscopy

[47] LSP : Laser Spark Spectroscopy

Les articles publiés avec toutes ces réunions ont donné d'excellents résumés de l'état actuel de la LIBS. Durant la dernière décennie, six livres entièrement dédiés à la LIBS ont été publiés: Cremers et Radziemski, 2006, Miziolek *et al*, 2006, Singh Thakur, 2007, Ahmed Awan *et al,* 2010, Noll ,2012 et Cremers et Radziemski 2ème édition, 2013. De plus, beaucoup d'articles faisant l'état de l'art ont également été publiés sur des sujets généraux et spécialisés relatifs à la LIBS. Enfin, le nombre de publications LIBS enregistre une augmentation spectaculaire au cours de la dernière décennie comme le montre la Figure 3. 2.

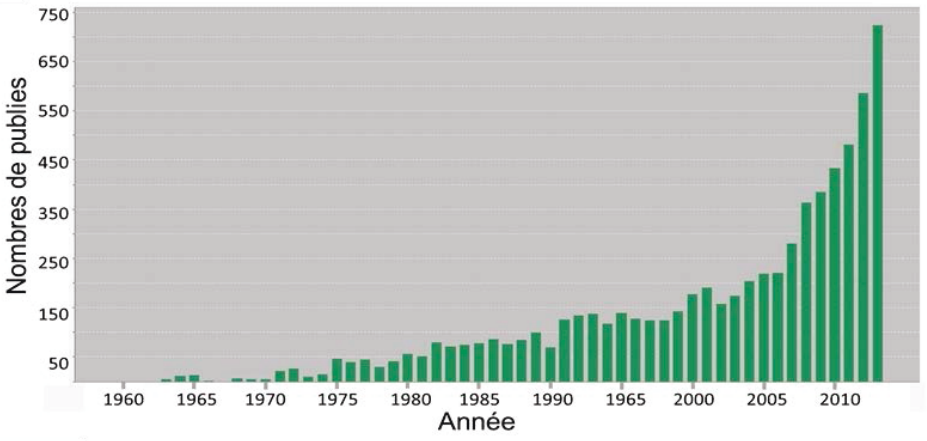


Figure 3. 2 : Articles publiés concernant la LIBS de 1960 à 2013
(Figure obtenue en créant un rapport de citations sur web of science avec LIBS en mot clef)

Tout cela montre un engouement certain de la LIBS par la communauté scientifique mondiale provoqué par la diversification des domaines d'application de cette technique. En effet, au vue de certaines de ses caractéristiques uniques, on peut citer :

- l'applicabilité de n'importe quel type d'échantillon ;
- pratiquement aucune préparation de l'échantillon ;
- la capacité de détection à distance et la vitesse élevée de l'analyse.

Elle est devenue une méthode d'analyse très courante et a fait l'objet de nombreux travaux de recherche.

Le Tableau 3. 5 compare certaines caractéristiques de la LIBS et des précédentes techniques d'analyses.

Tableau 3. 5 : Atouts de la LIBS

	ICP	GDMS	SIMS	LIBS
Pas de préparation d'échantillon	Non	Non	Non	Oui
Analyse multiélémentaire	Oui	Oui	Oui	Oui
Analyse sans contact et à distance	Non	Non	Non	Oui
Analyse rapide et en temps réel	Non	Non	Non	Oui
Quasi non destructive	Non	Non	Non	Oui

En analysant le spectre rayonné par le plasma, il est possible de déterminer la composition chimique de la surface ablatée, chaque élément chimique possédant une « signature » spectrale bien connue. La seule condition à la faisabilité est que l'énergie apportée par le laser soit supérieure au seuil d'ablation du matériau, ce qui sera pratiquement toujours le cas même pour les matériaux réfractaires.

En revanche, d'un point de vue analytique, l'aspect quantitatif de la LIBS peut-être considéré comme son talon d'Achille. D'une part en raison de la nature complexe du processus d'interaction laser - matière qui dépend à la fois des caractéristiques du laser et des propriétés du matériau analysé. Et d'autre part, à cause des processus d'interaction plasma - atmosphère ambiante qui donne lieu à une cinétique chimique complexe. En plus de cela, le caractère transitoire du plasma créé et sa très courte durée de vie impliquant l'utilisation de détecteurs à résolution temporelle. On détaillera tout cela dans ce qui suit.

III.1. Principe de base de la LIBS

La spectroscopie sur plasma induit par laser est une technique d'analyse qui couple la spectroscopie d'émission atomique et l'utilisation d'un laser.

La Figure 3. 3 représente schématiquement les éléments d'un dispositif LIBS. Un laser pulsé de faible énergie (typiquement de quelques mJ à quelques centaines de mJ par impulsion) mais avec une forte irradiance[48] ($GW.cm^{-2}$) focalisée sur la surface à analyser pour générer le plasma en vaporisant une petite quantité de l'échantillon.

[48] Irradiance : puissance lumineuse délivrée par unité de surface.

Le pulse laser génère le plasma qui est constitué d'atomes excités, des ions et des électrons de la matière ablatée. Cependant, après l'impulsion, il n'y a plus d'apport d'énergie, le plasma se relaxe et réémet l'énergie absorbée sous forme de photons.

Une partie de la lumière du plasma est collectée et transportée dans la fente d'entrée du spectromètre en utilisant une lentille ou une fibre optique. Le spectromètre disperse la lumière émise par les atomes excités, des ions et les molécules présentes dans le plasma. Un détecteur enregistre les signaux d'émission, et l'électronique prend le relais pour numériser et afficher les résultats.

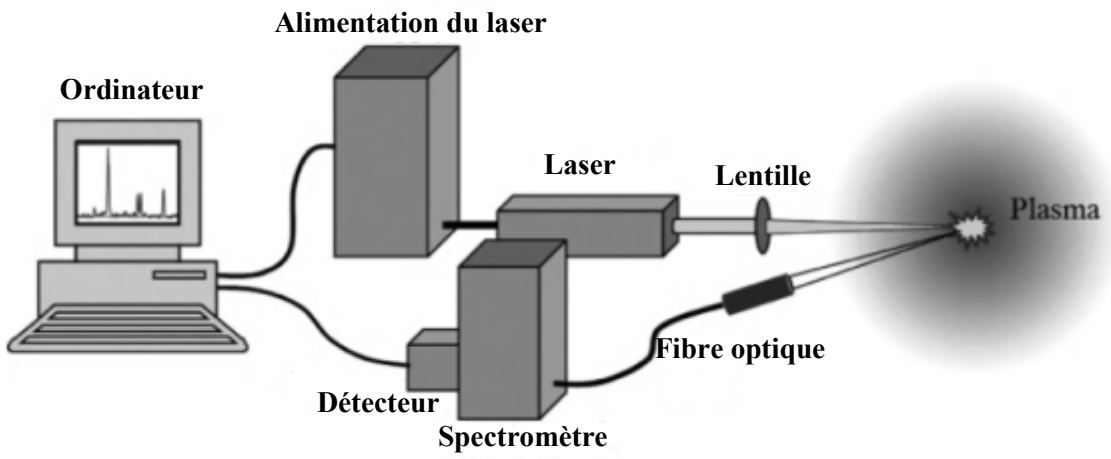


Figure 3. 3 : Schéma de principe de l'analyse LIBS [94]

Les résultats sous forme de spectre d'émission donnent une information complète de la composition de l'échantillon. La longueur d'onde des raies permet d'identifier les éléments présents (analyse qualitative) et l'intensité des raies permet de déterminer les concentrations élémentaires (analyse quantitative) après étalonnage de l'instrument à l'aide d'échantillons de référence.

Lorsqu'il s'agit d'un solide, l'ablation laser provoque la formation d'un cratère, dont la taille et le volume dépendent des conditions laser mises en œuvre (longueur d'onde, durée d'impulsion, énergie du laser), de la nature et de la pression de l'atmosphère environnante, ainsi que des propriétés électroniques et thermo-physiques du matériau.

L'analyse LIBS se décompose donc en deux grandes étapes : la formation du plasma et la collecte du signal émis par celui-ci. Le plasma généré dont le taux d'ionisation va déterminer sa capacité d'absorption et influencer grandement la façon dont le laser interagit avec la cible

et sa vapeur à la périphérie. L'efficacité d'ablation est déterminée d'une part par l'interaction entre le faisceau laser et la cible et d'autre part par l'interaction entre le faisceau et le plasma.

III.2. Phénomènes physiques mis en jeu lors de l'analyse LIBS

Comme le dit très souvent P. Mauchien[49] dans ses nombreuses présentations orales traitant de la LIBS, « La LIBS : un principe expérimental simple… …basée sur une physique complexe ». En effet, les nombreux phénomènes physiques et la dynamique d'expansion du plasma rendent ce procédé très complexe.

Comprendre cette physique est essentiel pour la maitrise des nombreux paramètres qui régissent une analyse LIBS. Un grand nombre de facteurs environnementaux affectent la durée de vie et les caractéristiques du plasma, la modification du spectre d'émission et le rendement à l'échelle atomique de cette technique d'analyse chimique.

Les mécanismes physiques intervenant lors des différentes interactions laser matière, laser plasma représentent un champ de recherche en soi. Nous les présentons dans ce qui suit de manière très simplifiée. Deux phases principales sont identifiées : la formation du plasma et l'émission de celui-ci.

III.2.1. Phénomènes physiques lors de la formation du plasma

On peut recenser deux phénomènes concernant la formation du plasma et pour simplifier la compréhension de ces phénomènes physiques, nous allons les diviser en deux étapes indépendantes, même si en pratique il existe un certain chevauchement entre elles :

- Une phase d'interaction laser-matière au cours de laquelle la matière de l'échantillon est vaporisée sous l'effet du transfert de l'énergie du laser - matière ;
- Une phase de formation et de propagation du plasma par interaction entre le laser et la vapeur atomique en formation.

La décomposition des étapes est représentée sur la Figure 3. 4 :

[49] P. Mauchien, Expert International du CEA - Direction de l'Energie Nucléaire

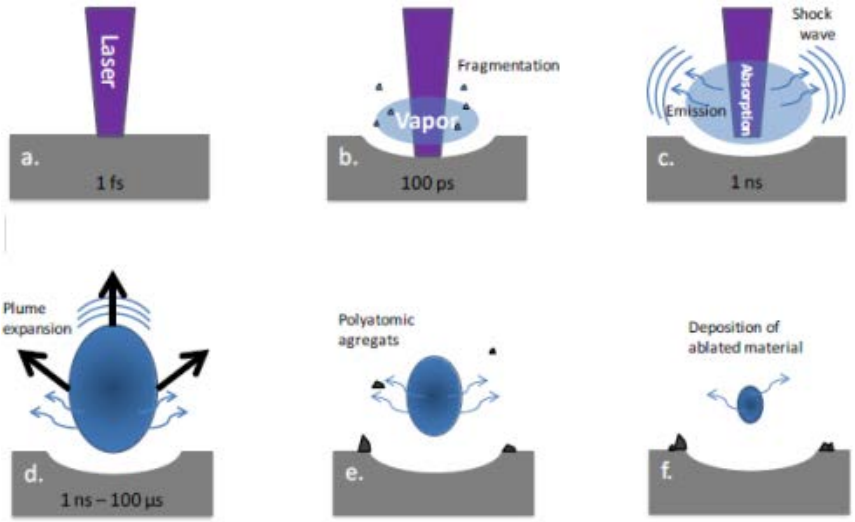


Figure 3. 4 : Différentes étapes de la vie d'un plasma induit par laser [96]

a. Ablation laser : formation d'une vapeur faiblement ionisée (Étapes a-c Figure 3. 4)

Les processus mis en jeu lors de l'ablation laser sont de nature photo-physique et sont régis par les lois de la mécanique quantique décrivant la façon et la zone dans lesquelles les atomes absorbent ou émettent des photons.

Lorsque le faisceau laser atteint la cible, les photons du rayonnement laser sont absorbés par le matériau, plus précisément par les électrons libres du matériau.

Ces électrons réémettent une partie de l'énergie cinétique sous forme de rayonnement par réflexion et une partie de l'énergie est cédée par collision électron-électron et électron-phonon dans le matériau, ce qui conduit à l'augmentation de la température du réseau. Une fraction de l'énergie incidente est donc réfléchie par le matériau et l'autre est absorbée. La fraction absorbée dépend de l'émissivité du matériau à la longueur d'onde du laser.

L'énergie absorbée va changer l'état du matériau, principalement par effet thermique et éventuellement par effet photochimique. Le comportement du matériau est déterminé par le niveau de l'irradiance [97]. A partir d'un certain seuil (de l'ordre du GW/cm^2), variable selon le matériau et les conditions laser, il se produit alors l'ablation de matière chauffée sous forme de vapeur.

La longueur d'onde du laser et l'irradiance sont les paramètres expérimentaux qui influent sur les processus fondamentaux de l'ablation. L'irradiance est fixée pour une certaine durée d'impulsion imposée par le laser utilisé, pour une énergie et une taille focale donnée avec la relation suivante Equation 3. 1:

$$\text{Irradiance} = \frac{E_{laser}}{A.\tau} \qquad \text{Equation 3. 1}$$

E_{laser} : énergie du laser [J] ;

A : surface d'interaction laser – matière [m^2] ;

τ : durée de l'impulsion laser [s] ;

Irradiance : densité de puissance [W/m^2].

En régime nanoseconde (τ = qlq ns[50]), l'ablation est régie par la thermique. En effet, l'impulsion laser est assez longue pour que l'échantillon soit chauffé par conduction thermique. Mais cette chaleur ne peut pas être dissipée dans son intégralité par conduction dans le matériau solide ce qui provoque une fusion puis une évaporation.

Lors de l'ablation, des particules liquides et solides peuvent être éjectées suivant différents mécanismes. Si la vapeur est faiblement ionisée avec l'apparition d'électrons thermiques, on parlera alors de vaporisation normale. Cela dit, si l'absorption reste concentrée et intense, la surface de la cible est alors surchauffée et des fragments de la cible peuvent être éjectés sous la forme d'un mélange gaz-liquide. Le mécanisme d'ablation correspond alors plutôt à l'explosion de phase [98].

b. Formation et propagation du plasma : absorption de l'énergie laser par la vapeur (étapes c-d Figure 3. 4)

Dans cette étape la vapeur atomique en formation continue alors à s'échauffer puis à s'ioniser avec absorption de l'énergie laser ce qui engendre le plasma.

Les premiers électrons libres présents contribuent à l'apparition de nouveaux électrons libres qui eux-mêmes amplifient le processus…. La concentration en électrons libres augmente alors très rapidement induisant la formation d'un plasma, électriquement neutre composé d'atomes, d'ions et d'électrons libres.

Il existe plusieurs mécanismes expliquant cette génération d'électrons induisant l'ionisation des espèces dans le plasma, dont on cite ici les deux principaux [99] :

- **L'ionisation par impact électronique** : un phénomène en cascade nommé « bremsstrahlung inverse[51] ». Les électrons absorbent les photons incidents et sont ainsi

[50] 1 nanoseconde = 10^{-9} seconde

[51] C'est le processus réciproque du « Bremsstrahlung » correspondant à l'émission d'un rayonnement lorsqu'une particule est ralentie.

accélérés pour entrer en collision avec les atomes neutres. Si l'énergie absorbée par les électrons est suffisante, ceux-ci peuvent ioniser une espèce neutre et libérer ainsi un électron.

- **L'ionisation multiphotonique** : il s'agit de l'absorption simultanée de plusieurs photons pour provoquer l'ionisation d'une espèce. Les électrons éjectés ne se trouvent plus dans un état lié et sont alors libres.

III.2.2. Emission du plasma (étapes c-e Figure 3. 4)

A la fin du pulse laser, le plasma contient des molécules, des atomes ainsi que des ions à l'état excité provenants de l'échantillon. Débute alors la phase de relaxation du plasma : celui-ci chasse alors le gaz ambiant et est ralenti par celui-ci au cours de sa détente pendant laquelle la température, la densité électronique et la densité du plasma diminuent.

En même temps, le plasma émet des radiations de type continu par recombinaison radiative correspondant au processus inverse de la photo-ionisation (free-bound transition) et par radiation bremsstrahlung (free-free transition). Des radiations discrètes sont également émises avec la désexcitation des atomes et des ions (bound-bound transition). Ainsi, les atomes et les ions présents dans le plasma dans un état excité ou ionisé perdent leur excédent d'énergie par émission de photons (émission spontanée ou engendrée par collision avec un électron libre) dont les énergies sont caractéristiques des transitions électroniques atomiques et moléculaires spécifiques. Elles sont identifiables par l'intermédiaire de bases de données internationales de spectroscopie comme celles du National Institute of Standards and Technology NIST [100]. Ce qui nous permet par ailleurs de faire une analyse qualitative.

Lorsque le plasma est suffisamment refroidi, on arrive à la fin de vie « radiative » de celui-ci. La re-condensation (étape f Figure 3. 4) de la matière se poursuit, des agrégats et des nanoparticules apparaissent quand la température baisse davantage jusqu'à la disparition complète du plasma.

III.3. Résolution temporelle de l'émissivité du plasma

Le plasma induit par laser impulsionnel est transitoire avec une durée de vie qui dépend des conditions initiales (longueur d'onde d'excitation, durée d'impulsion, nature de l'échantillon).

Entre sa formation et sa disparition, le plasma passe par différentes étapes qui caractérisent la composition du milieu ionisé.

La Figure 3. 5 montre l'évolution de l'intensité d'émission optique en fonction du temps dès que l'impulsion laser touche l'échantillon. Cette évolution peut être divisée en deux parties. Durant les premiers instants de la relaxation du plasma, son intensité lumineuse est dominée par un rayonnement continu dû majoritairement au bremsstrahlung et les recombinaisons radiatives citées dans le paragraphe précédent III.2.2. Ce rayonnement continu est dominant dans les premiers instants qui suivent la formation du plasma lorsque la densité d'électrons libres est importante. Puis il décroît au fur et à mesure que la densité et la température au sein du plasma diminuent. Parallèlement, un spectre de raies discrètes est émis par le plasma correspondant aux atomes neutres ou ionisés. C'est cette dernière émission que l'on exploite pour faire une analyse LIBS.

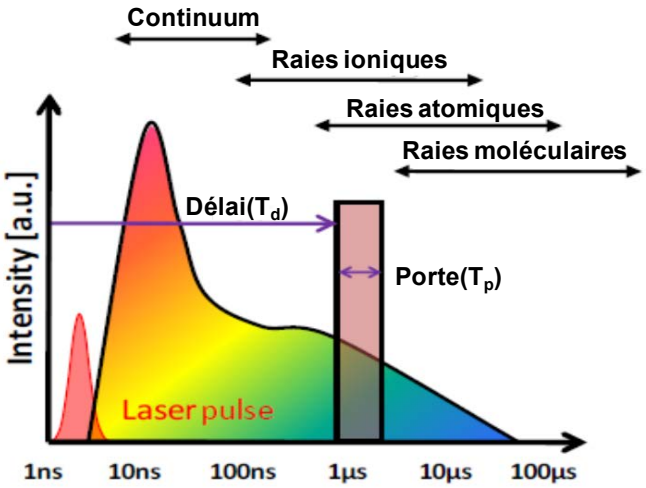


Figure 3. 5 : Chronogramme de l'évolution du plasma

La détection de l'émission doit être résolue dans le temps. Il ressort alors deux temps caractéristiques lors d'une analyse LIBS :

- un décalage temporel entre l'impulsion laser et le début de l'enregistrement du signal appelé délai (t_d). Celui-ci correspondant au temps nécessaire à respecter pour que les raies d'émission atomique émergent du continuum ;
- un temps d'intégration durant lequel on enregistre le signal, appelé porte (t_p). Il correspondant à la durée pendant laquelle on enregistre le flux rayonné par les différentes raies spectrales.

Nous verrons par la suite comment le délai et la porte ont été déterminés lors de nos différentes analyses afin d'ajuster le couple (t_d,t_p) de façon à optimiser le signal LIBS de l'élément d'intérêt.

Il faut suffisamment décaler la détection par rapport à l'impulsion laser sur l'échantillon de façon à ce que le Bremsstrahlung ait suffisamment décru ; et en même temps il ne faut pas intégrer trop longtemps, car le plasma ayant une durée de vie courte, passée une certaine valeur de porte on dégrade la qualité de notre résultat.

III.4. Analyse des émissions des raies

Pour connaitre la composition élémentaire d'un échantillon, les raies d'émission doivent être attribuées aux éléments. Pour cela, il suffit de comparer la longueur d'onde correspondant au maximum de la raie d'émission dans le spectre aux longueurs d'onde listées dans des bases de données telles que le NIST et identifier ainsi l'élément. Cela peut paraître simple mais c'est une étape primordiale qui peut s'avérer complexe dans certains cas.

Concernant l'analyse quantitative, il existe deux méthodes pour remonter à la concentration d'un ou plusieurs éléments dans un échantillon donné. La première consiste à déterminer la concentration en établissant une corrélation entre l'aire ou l'intensité d'une raie d'émission et les paramètres physiques du plasma tels que la température et ne nécessite pas d'étalonnage. La seconde qui va nous intéresser davantage pour ce travail de recherche, plus classique, s'appuie sur la construction d'une droite d'étalonnage : signal LIBS en fonction de la concentration de l'élément dans l'échantillon étalon.
Que ce soit dans l'une ou l'autre des méthodes, pour décrire l'émission, on utilise les distributions de Boltzmann, Saha et Maxwell [101] qui supposent l'équilibre thermodynamique local du plasma (ETL). Mais comment définit-on l'ETL ?

III.4.1. L'équilibre thermodynamique local (ETL)

La description de l'état du plasma et l'évaluation de ses paramètres physiques essentiels sont étroitement liées à la notion de l'équilibre thermodynamique. Ceci est décrit et discuté, à des degrés divers de complexité et de détail théorique par les scientifiques.

Pour dire d'un plasma qu'il est à l'équilibre thermodynamique global ou complet, il faut que tous les processus soient équilibrés et caractérisés par une température unique. Par conséquent, le processus d'excitation des atomes par des collisions avec des électrons doit être égal à la désactivation inverse (de collisions de seconde espèce). Il faut que l'ionisation par collision soit égale à la recombinaison par collision, et que le rayonnement émis soit égal à la radiation absorbée [102].

Sauf que dans le cas de plasmas induits par laser, l'équilibre complet n'est jamais réalisé à cause de l'existence de gradients de température et de densités d'espèces mais aussi parce qu'une grande partie du rayonnement émis est réabsorbé par le plasma. Cependant, lorsque la densité électronique du plasma est suffisamment élevée ($n_e > 10^{22}/m^3$), les phénomènes collisionnels deviennent prépondérants devant les processus radiatifs et il est possible de supposer que l'équilibre thermodynamique est établi localement en chaque point du plasma. On parle alors d'équilibre thermodynamique local (ETL) [99], [103] et les lois de Maxwell, de Boltzmann, de Saha peuvent s'appliquer.

Pour résumer, L'ETL décrit l'ionisation du milieu pour les plasmas de forte densité dans lesquels les phénomènes collisionnels l'emportent sur le processus radiatifs. La population des niveaux excités de chaque espèce est donnée par la loi de distribution de Boltzmann (a) et les populations de chaque niveau d'ionisation par l'équation de Saha (b) [101]. On considère dans cet équilibre que les collisions ne modifient pas la fonction de distribution d'énergie électronique, alors la distribution des vitesses est donc maxwellienne en tous points du plasma.

Tableau 3. 6 : Distribution de Boltzmann et l'équation de Saha

(a) Distribution de Boltzmann	(b) Equation de Saha
$n_i^S = \frac{g_i}{U^S(T)} n^S e^{-E_i/kT}$ Avec $U^S(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$	$n_e \frac{n^{II}}{n^I} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \frac{2U^{II}(T)}{U^I(T)} e^{-E_{ion}/kT}$
g_i : le poids statistique du niveau ; E_i : son énergie d'excitation ; n^S : la densité totale de l'espèce S ; k : la constante de Boltzmann ; U^S : fonction de partition de l'espèce à la température T	n_e : la densité électronique du plasma ; n^I et n^{II} : respectivement les densités des espèces atomiques et une fois ionisées ; E_{ion} : le potentiel d'ionisation de l'espèce considérée ; m_e : la masse de l'électron ; h : la constante de Planck

III.4.2. Intensité d'une raie d'émission

Dans les conditions d'ETL, la population des atomes et des ions sur les différents états excités suit la statistique de Boltzmann. Lors de la transition d'un état électronique d'un niveau haut i vers un niveau inférieur j, l'intensité mesurée de la raie d'une espèce « s » atomique dans un certain état d'ionisation est donnée par l'Equation 3. 2 suivante [101].

Dans les mesures réelles, l'efficacité du système de collecte agit comme un facteur d'échelle qui affecte l'intensité mesurée de la ligne ; de sorte que nous pouvons écrire :

$$\mathbf{I_{ij}} = \mathbf{F C^S A_{ij}} \frac{\mathbf{g_i e^{-E_i/kT}}}{\mathbf{U^S(T)}} \qquad \text{Equation 3. 2}$$

F : facteur expérimental prenant en compte l'efficacité spatiale et spectrale du système de collecte et de détection à la longueur d'onde λij de la raie ;
C^S : concentration d'émetteur de l'espèce S ;
Aij : la probabilité de transition de la raie considérée, appelée aussi coefficient d'Einstein ;
U^S (T), gi, Ei Voir Tableau 3. 6.
Ainsi, pour un plasma considéré à l'ETL, l'intensité des raies (I_{ij}), dépend du nombre d'émetteurs en phase plasma. La quantité de ces émetteurs dépend d'une part de l'efficacité du processus d'ablation (interactions laser-matière) et d'autre part de la température du plasma. Enfin la durée de vie des espèces excitées joue un rôle important et dépend du processus de relaxation du plasma induit intervenant à la fin de l'impulsion laser.

L'ensemble de ces paramètres, quantité ablatée, durée de vie du plasma et son énergie, dépend des différents composants de la chaîne d'analyse, comme l'énergie de l'impulsion laser, la longueur d'onde du laser ou encore la nature du gaz ambiant et la pression de travail. Dans ce qui suit, nous allons présenter l'influence des paramètres expérimentaux dans l'analyse LIBS.

III.5. Paramètres de l'analyse spectroscopique du plasma

Les paramètres influant à la fois sur le signal LIBS et sur sa variabilité peuvent être divisés en trois parties : les éléments composant la chaine de mesure, l'environnement de l'analyse et les choix de l'opérateur. Ce dernier influe sur le signal de par sa capacité à effectuer l'expérience LIBS et à interpréter les résultats de façon correcte.

Sans prétendre à l'exhaustivité, nous présentons ces paramètres dans le Tableau 3. 7. Parmi eux, certains sont fixes pour un système donné et ne peuvent être modifiés qu'en changeant une partie de l'instrumentation. D'autres peuvent être variables et contrôlables pour un sys-

tème LIBS donné. Dans notre cas d'étude, beaucoup de paramètres étaient fixes (en rouge) et ne pouvaient pas être modifiés de part la spécificité de notre montage (détaillé au paragraphe IV.1. Mise au point du montage). Par ailleurs quelques autres paramètres étaient contrôlables (en vert).

Tableau 3. 7 : Les différents paramètres pouvant influencer le signal LIBS [105]

Catégories des paramètres		Paramètres
Chaine de mesure	Le laser	- Type de laser utilisé - Longueur d'onde - Durée d'impulsion
		- Energie par impulsion - Fréquence du tir laser
	La focalisation	- Matériel de focalisation - Angle d'incidence - Ouverture numérique - Taille du faisceau sur la cible
	Le dispositif de collecte	- Matériel et géométrie de collecte - Configuration choisie
	Le spectromètre	- Type, résolution
		- Réseaux, ouverture de la fente
	Le détecteur	- Paramètres temporels (délai et porte)
L'environnement de l'échantillon		- Pression - Nature du gaz
Le traitement de données	L'opérateur	- Choix de la raie d'intérêt - Choix de la normalisation (le fond, raie de la matrice…) - Choix des logiciels utilisés pour l'exploitation des résultats

Dans ce qui va suivre, nous allons donner un bref examen de l'influence des paramètres expérimentaux sur les performances analytiques LIBS et nous intéresser plus particulièrement à ceux que nous pourrons modifier et contrôler dans notre montage. Concernant le traitement de données et les choix de l'opérateur, nous y reviendrons au paragraphe IV.2.

L'influence de ces paramètres d'une façon générale a été étudiée par plusieurs équipes de recherche. Par exemple, lors de l'examen de l'état de l'art par Tognoni *et al* [106] et dans l'article de Sirven *et al* [107], l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été étudiée afin d'optimiser les performances analytiques de la LIBS.

III.5.1. Le laser

En LIBS, le laser joue un rôle principal car il est à l'origine de la formation du plasma. Il apparaît donc évident que tous les paramètres liés au laser vont avoir un impact sur le signal LIBS. Le laser se caractérise par sa longueur d'onde, son énergie, sa durée d'impulsion et sa fréquence de tirs.

En LIBS le laser à solide Nd : YAG[52] Grenat d'Yttrium-Aluminium dopé au Néodyme est le plus utilisé en mode déclenché pompé par lampes flash ou par diodes. La longueur d'onde de travail est de 1064 nm, ce qu'on appelle la longueur d'onde fondamentale, et il est aussi possible d'utiliser également ses harmoniques 532, 355 et 266 nm. Ces lasers permettent d'avoir des énergies de quelques mJ à des centaines de mJ avec des durées d'impulsions entre 4 et 15 ns avec des fréquences aux alentours de la dizaine de Hz.

a. Influence de la longueur d'onde (λ)

Plusieurs études, [108], [109] et [110] pour ne citer qu'elles, discutent des différents types de lasers utilisés dans la LIBS et en particulier les critères de sélection de la longueur d'onde et la durée d'impulsion.

Comme le souligne Fantoni *et al.* [109] le choix de la longueur d'onde sera dicté par le matériau et par l'application. Par exemple, le laser émettant dans l'UV s'avère être le meilleur choix pour l'analyse des céramiques, des pierres et des métaux. Parfois, il est nécessaire de faire des compromis, comme par exemple dans le cas de l'analyse de l'eau, où une forte absorption dans le domaine UV et IR favoriserait le choix d'une longueur d'onde visible.

En règle générale, la longueur d'onde détermine, selon le matériau, la profondeur de pénétration optique du laser qu'il faut comparer avec la profondeur de diffusion thermique.
Prenant le cas du silicium, la profondeur de diffusion thermique est de l'ordre de 1 μm pour une impulsion de quelques nanosecondes, alors que la profondeur de pénétration optique vaut 10 nm à λ = 266 nm, quelques 100 nm à λ = 532 nm et 200 μm à λ = 1064 nm [111]. Ce qui fait que dans un premier temps, dans l'UV– visible l'énergie du laser sera dissipée dans le

[52] Nd: YAG Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet ($Nd:Y_3Al_5O_{12}$)

silicium par conduction thermique à partir de la surface. Alors que dans l'infrarouge au contraire, le silicium sera initialement chauffé en volume. Dans un second temps, les photons IR par rapport aux photons UV du laser seront plus fortement absorbés par bremsstrahlung inverse dans le plasma.

Par conséquent, seule une faible fraction de l'énergie du laser peut atteindre la cible et ainsi contribuer à l'ablation du matériau. Ainsi avec un laser UV (impulsion nanoseconde), il y a une meilleure pénétration dans la cible qu'avec l'infrarouge et la pénétration sera dans un volume moins grand. Ainsi à fluence[53] équivalente, la densité d'énergie dans le matériau est beaucoup plus élevée avec un laser UV. Ceci conduit le plus souvent à la formation de cratères reproductibles et permet un contrôle plus facile du processus d'ablation en UV qu'en IR.

De plus, à la longueur d'onde UV, le laser génère un plasma homogène et confiné, contrairement au laser IR, qui lui, entraine une génération de ventres et de nœuds lors de l'expansion du plasma comme on peut le voir sur la Figure 3. 6. Ce qui peut rendre la collecte du signal plus complexe avec un laser IR.

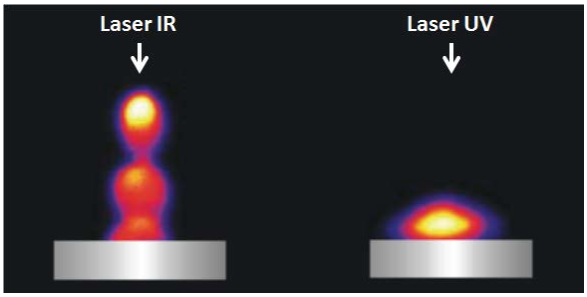


Figure 3. 6 : Morphologie du plasma pour les longueurs d'onde IR et UV [91]

b. Durée de l'impulsion (τ) du laser

La durée d'impulsion influe sur l'interaction laser-matière et laser-plasma. Celle-ci peut être courte de quelques dizaines de femtosecondes jusqu'à atteindre quelques dizaines voire centaines de nanosecondes [112]. Ce paramètre est important, car les processus d'ablation mis en jeu seront de natures complètement différentes selon le régime, qu'il soit femtoseconde ou nanoseconde. Des comparaisons entre des lasers en régimes nano, pico, et femtoseconde ont fait l'objet de nombreuses études, tant du point de vue de l'efficacité d'ablation [113] que du point de vue des performances de la technique en termes de stoechiométrie du plasma [114] ou de la dynamique radiative de celui-ci [115].

[53] Fluence : densité surfacique d'énergie ($J.cm^{-2}$)

En LIBS, quand une impulsion laser d'une durée de l'ordre du femtosecondes (fs) est appliquée à l'échantillon, les mécanismes conduisant à la formation du plasma sont dominés par ionisation multi photonique, le transfert d'énergie du laser se faisant par les électrons dans le volume d'interaction et non par décomposition thermique (par les phonons) comme dans le cas d'un laser nanoseconde [116]. Avec un laser fs l'ablation sera beaucoup plus efficace grâce à une ablation de matière explosive précise sans dommage thermique ou mécanique [117]. Ce qui conduit à une ablation facilement contrôlable et à une répétabilité élevée sur les ablations successives. De plus, lors de l'ablation par laser fs, l'évaporation préférentielle de certaines espèces - qu'on appelle le fractionnement - est diminué par rapport au régime ns. La composition du plasma est considérée comme plus représentative de la composition de l'échantillon [111].

Les températures de plasma plus faibles en régime fs conduisent à une diminution des émissions de corps noir et du bruit de fond [118], ce qui permet de commencer la détection plus tôt après l'impulsion laser (parfois sans aucun délai). Dans un régime ns, le chauffage par Bremsstrahlung inverse implique une température et une densité d'électrons plus élevées et l'émission des raies atomiques est plus tardive qu'en régime ultracourt, car le plasma est plus chaud, plus dense, et se refroidit plus lentement.

Bien que les lasers fs aient surmonté certaines des limitations inhérentes à la technique LIBS, leurs coûts élevés, la complexité, les exigences de puissance et des compétences requises limitent encore une utilisation plus large dans la communauté LIBS [110].

A l'heure actuelle, au regard de la finalité spectroscopique de la LIBS et pour des questions de coûts de fonctionnement, les dispositifs de la majorité des laboratoires de recherche sont équipés de système LIBS possédant des sources nanosecondes.

c. Influence de l'énergie du pulse laser (E)

Dans la littérature LIBS, on utilise indifféremment les termes d'énergie d'impulsion, fluence ou irradiance. Cela dit, parler de l'énergie totale du laser seulement n'est pas vraiment pertinent dans la mesure où l'impulsion est focalisée. Il faut prendre en compte la surface de focalisation. Il est donc plus judicieux de parler de densité d'énergie surfacique « fluence $J.cm^{-2}$» ou de densité de puissance en prenant la durée du pulse en compte « irradiance $W.cm^{-2}$ ».

L'irradiance est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le domaine de l'ablation laser car c'est ce paramètre qui conditionne l'ionisation du matériau et la génération du plasma. Il est possible de générer un plasma émettant un spectre analytiquement exploitable en

utilisant une quantité infime d'énergie à condition que le faisceau laser soit suffisamment focalisé pour dépasser localement le seuil en fluence caractéristique du matériau qui est de l'ordre de 0.1 à 1 J cm^{-2} pour les métaux et 0.4 J.cm^{-2} pour le silicium.

L'augmentation de la fluence entraine une augmentation de la température, de la densité, de la luminosité et de la durée de vie du plasma, ce qui entraine une augmentation du signal LIBS.

Ainsi Sirven *et al*. [107] montrent une augmentation linéaire de l'intensité de la raie du manganèse (403.08nm) en fonction de la fluence. L.M Cabalín et J.J Laserna [119] quant à eux mettent en évidence un comportement linéaire puis une saturation du signal pour les hautes énergies. Wisbrun *et al.*[120] notent eux aussi une augmentation monotone de l'intensité des raies avec la fluence, mais montrent que le rapport signal sur bruit sature rapidement.

Aux fluences très élevées par rapport au seuil d'ablation, les processus de génération du plasma sont accompagnés par d'important effets thermiques ce qui pénalise la reproductibilité de l'ablation et donc le signal LIBS et par conséquent l'application quantitative. Ainsi Castle *et al.* [121] illustrent cela en montrant que l'écart-type de l'intensité des raies d'émission, calculé à partir de 100 tirs laser sur une cible en translation, augmente avec la fluence.

Augmenter la fluence parait intéressant pour augmenter la masse ablatée et le signal LIBS. Cela dit, à haute fluence, il apparait des phénomènes incontrôlables comme l'explosion de phase ou la fragmentation qui peut dégrader l'analyse.

Il n'existe à l'heure actuelle pas de règle générale en LIBS concernant la fluence nominale à utiliser pour l'analyse d'un échantillon : il faut trouver un compromis entre l'intensité d'émission du plasma et la qualité de la mesure spectrométrique.

III.5.2. L'environnement de l'échantillon

Les processus d'ablation de la matière et de la formation du plasma par impact laser se déroulent dans un environnement avec lequel ils interagissent. Ces processus sont donc nécessairement influencés par les conditions de pression ainsi que par la nature du gaz ambiant.

Plusieurs équipes de chercheurs se sont penchées sur le sujet [122]–[126]. Effenberg et Scott [127] ont examiné ce domaine et ont fait l'état de l'art plus récemment (2010). En général, les effets constatés en travaillant à des pressions différentes et avec des gaz différents peuvent être résumés comme suit [128] :

i. Avec des impulsions ns et dans une gamme de pressions réduites données, la distribution spatiale des espèces d'émission augmente en taille, et l'intensité des raies neutres augmente

puis diminue, en réduisant la pression de fonctionnement (voir par exemple les travaux de Iida [122], Sdorra et Niemax [124]) ;

ii. Des résultats similaires ont été observés pour l'ablation femtoseconde sur des échantillons d'aluminium, de silicium et de cuivre ; bien que dans des intervalles de pression différents par rapport à l'impulsion ns. En effet, Yalçin *et al.* [129] montrent que sous basse pression, il y a un allongement de la durée de vie du plasma. Cependant, ils notent une baisse de l'intensité lumineuse du plasma lorsque la pression est inférieure au mTorr[54] ;

iii. L'utilisation des gaz rare argon (Ar), hélium (He) a une influence significative et positive sur le signal LIBS de part leur caractère inerte. En effet, les gaz rares ne forment pas de composés stables avec les constituants de l'échantillon. Par exemple la formation des oxydes dans l'air entraîne une sous-estimation de la concentration de ces éléments lors de l'analyse spectroscopique ;

iv. Les changements observés dans l'intensité d'émission avec les changements de l'environnement (gaz et pression) sont clairement liés à la variation de la masse ablatée et à la modification des paramètres du plasma, comme la densité, la température et le nombre d'électrons. Par exemple, une atmosphère raréfiée permet au plasma une plus grande expansion et une ablation plus intense. C'est ce que montre N. ELIEZER [91] quand il mesure la masse ablatée sous atmosphère d'hélium ;

v. De plus, le potentiel d'ionisation de certains gaz rares étant bien plus élevé (par exemple l'He) que le diazote et le dioxygène de l'air, ils sont plus difficilement ionisés. À ce propos, il est intéressant de noter que deux causes différentes produisent le même effet : une diminution de la densité d'électrons [111]. Nous pouvons donc faire les mêmes remarques sur l'ablation sous gaz rare comparée à l'ablation sous air sous basse pression jusqu'à une limite de pression [130] :

- Le plasma en expansion absorbe moins l'énergie du laser par Bremsstrahlung inverse. L'impulsion pénètre donc mieux jusqu'à la cible et l'ablation est plus efficace, et donc le signal LIBS plus élevé ;
- Le Bremsstrahlung est beaucoup moins intense que dans l'air, ce qui améliore notablement le rapport signal sur fond des raies utiles. La température, en revanche, ne varie pratiquement pas.

[54] 1 Torr = 1 mmHg = ρgh = 133,322 Pa

Il est difficile de comparer les résultats présentés sur une base commune et faire des conclusions sur l'influence de l'environnement, puisque les équipes de recherche ont des montages différents. Outre des différents types de lasers, les énergies, les régimes de temps et les gammes de pression peuvent être également différents.

III.6. La LIBS pour analyser le silicium

La technique LIBS a été utilisée dans de nombreux domaines : de l'analyse d'œuvre d'art à des métaux en fusion et de l'analyse des sols pollués terrestre à des roches martiennes, ou encore de l'analyse des produits pharmaceutiques à l'analyse des produits très dangereux d'origine chimique, biologique, radiologique, nucléaire ou explosif (CBRNE[55]). Nous citerons dans l'annexe 3.1 quelques exemples d'applications qui ont retenu notre attention.

Mais qu'en est-il de l'analyse du silicium ? L'analyse du silicium par LIBS a fait l'objet de nombreux travaux.

III.6.1. L'analyse du silicium solide par LIBS

La dynamique d'expansion d'un plasma de silicium a été étudiée par Mao *et al.* [131]. Ils ont utilisé un système à double impulsion laser et se sont concentrés sur les propriétés physiques (température, densité électronique, pression) du plasma d'une part et sur le cratère d'ablation d'autre part.

La physique du mécanisme d'ablation du silicium a été quant à elle étudiée par Ziyi Fu *et al.* [132] pour des systèmes de double impulsion et leurs collègues Yun Zhou *et al.* [133] avec un laser longue durée d'impulsion. A l'aide d'une caméra ICCD[56], ils ont suivi l'évaporation et calculé les vitesses de propagation et d'éjection de la matière.

V. Craciun *et al.* [134] ont étudié l'interaction laser-silicium lors d'une analyse LIBS, notamment l'influence de la longueur d'onde du laser (266 nm ou 1064 nm) sur le cratère d'ablation. Ils ont montré que la morphologie du cratère est plus régulière avec un laser UV d'une longueur d'onde de 266 nm qu'avec un laser IR à 1064 nm. Ces différents travaux ont été menés sur un silicium ne devant pas répondre à la pureté d'un Si PV mais destiné à être utilisé uniquement comme un substrat avec une exigence de pureté bien inférieure.

[55]CBRNE : Chemical, Biological, Radiological and Nuclear defense and Explosives

[56]ICCD : Intensified Charge Coupled Device

D. Romero et J.J. Laserna [135] ont investigué la capacité de la LIBS pour l'analyse de surface et en profondeur des wafers de silicium de qualité photovoltaïque. Ils ont réalisé des cartographies 2D (3×2.1 mm^2) et 3D (profondeur de 1,6 μm) de la distribution du carbone dans du silicium. La même année D. Romero *et al.* [136] ont utilisé la LIBS comme méthode d'analyse multiélémentaire du silicium. Ils ont effectué la détection de plusieurs impuretés métalliques (cuivre, aluminium, calcium,). Des cartographies de ces différents éléments ont été obtenues, après avoir optimisé les paramètres de détection de la LIBS. Ils ont démontré par ailleurs que l'influence de l'énergie du laser sur la détection des impuretés était limitée au-delà de 5 mJ dans les conditions d'analyse retenues par ailleurs.

Milan *et al*. [137] ont suivi l'évolution de la diffusion du phosphore lors de la conception de jonction PN. La détection du phosphore dans une matrice de silicium a été une tâche difficile puisque P est caractérisé par un faible nombre de raies d'émission dans l'ultraviolet-visible (UV-vis) et parmi celles qui présentes dans cette région spectrale, nombreuses sont de faible intensité. De plus, ces raies de phosphore excité apparaissent dans la même fenêtre spectrale que les raies de silicium les plus intenses.

III.6.2. L'analyse du silicium en phase liquide par LIBS

Il est vrai que la LIBS a généralement été appliquée à l'analyse d'échantillons solides. Moins d'attention a été accordée à l'analyse LIBS de liquides. Récemment, il y a une demande marquée pour l'analyse de la composition des matériaux en fusion, notamment pour les métaux. Cela est motivé par les économies qui peuvent être obtenues en temps, en énergie, en matériaux. De plus, cela représente un intérêt pour la contribution de la LIBS à l'assurance qualité, à l'aide de dispositif « in-situ » pour la réalisation de mesures en temps réel, qui permet d'éviter des pertes considérables de productivité.

Cependant, l'analyse LIBS à haute température des métaux liquides dans des creusets présente de nombreuses difficultés et un défi analytique.

Il est fréquent que de la matière éjectée s'accumule dans les composants optiques (lentille de focalisation, fenêtre..) obligeant un nettoyage et constituant un frein de l'analyse en ligne. En outre, sous certaines conditions, les ondes de choc associées à la vaporisation d'échantillons liquides créent des aérosols au-dessus de la surface liquide. Cela perturbe d'une part, le faisceau laser incident et d'autre part la réémission du plasma vers le spectromètre. Les ondes de choc ont aussi tendance à provoquer des vagues sur la surface liquide, ce qui accroit la variation du signal, donc une diminution de la précision des mesures.

De plus, il apparait que des impulsions laser peuvent induire des bulles à l'intérieur des liquides qui sont transparents à la longueur d'onde laser. Ces bulles peuvent atteindre la surface en cours d'analyse et modifier les caractéristiques du plasma, affectant ainsi la reproductibilité des mesures.

Pour une analyse LIBS fiable et précise, les conditions suivantes doivent être remplies [138] :

- Le volume vaporisé doit être représentatif de la masse liquide. Cela donc interdit d'analyser la même surface pendant une longue période de temps. Une surface métallique liquide chaude peut rapidement interagir avec des éléments ayant une grande affinité pour l'oxygène ou l'azote, ou bien devenir pauvre en éléments très volatils ;
- Les aérosols et particules éjectées devraient être éliminés tant que le plasma n'est pas représentatif de la masse ablatée car ils provoquent des variations de la puissance du laser atteignant la surface du liquide et disponible pour l'ablation ;
- Le capteur doit être suffisamment robuste pour ce type d'utilisation.

Actuellement, à notre connaissance, aucune analyse LIBS du silicium en fusion n'est disponible. En revanche, des analyses LIBS en phase liquide ont fait l'objet de nombreuses études en laboratoire et en industrie pour divers matériaux (les métaux, les alliages, le verre…). On citera dans ce qui suit trois études qui ont retenu notre attention.

Sabsabi *et al.* [138], en utilisant une approche brevetée [139], ont testé avec succès l'analyse LIBS de plusieurs éléments chimiques dans de nombreuses installations industrielles pour la production et la transformation des matières en fusion (zinc, alliages de zinc, cuivre, magnésium…). Cette approche repose sur l'utilisation d'une lance sans composants optiques, dans laquelle un gaz sous pression est introduit pour la création de bulles dans le métal fondu pour avoir une nouvelle surface réellement représentative en continue.

Pour le bain de zinc par exemple, l'analyse a permis l'identification et le traitement rapides des données provenant de multiples espèces (Fe, Bi, Ag). Le dispositif a été soumis aux dures conditions de l'industrie de fusion du cuivre 1200°C. La robustesse et la fiabilité de ce dernier ont fait leurs preuves en donnant des mesures stables et reproductibles de l'ordre de 1%.

J. Gruber *et al.* [140] ont réalisé le suivi in-situ en temps réel de plusieurs éléments contenus dans l'acier liquide par LIBS. L'installation ainsi conçue était destinée pour le contrôle des procédés dans la métallurgie secondaire. L'utilisation d'un laser IR à une fréquence de 20Hz, délivrant une puissance jusqu'à 360 mJ et en travaillant sous atmosphère d'Argon avec des

détecteurs multiples ou un spectromètre type Echelle, leur a permis d'une part d'analyser en temps réel le Cr, Cu, Mn, Ni dans le l'acier liquide et d'autre part de réduire considérablement le temps d'analyse d'un cycle jusqu'à une seconde.

Rappelons qu'un cycle d'analyse d'un élément comprend l'acquisition du spectre, la soustraction du bruit de fond et le calcul de la concentration élémentaire au moyen de courbes d'étalonnage.

K. Rai *et al.* [141] ont réussi à utiliser la LIBS pour l'analyse de la composition élémentaire de l'alliage d'aluminium en fusion, en utilisant le laser Nd: YAG opérant à 10Hz avec la seconde harmonique (λ=532nm), le maximum de l'énergie du pulse 180 mJ.

L'alliage d'aluminium est introduit dans un creuset qui lui est mis dans un autre pour éviter des fissures causées par les chocs thermique. Pour la fusion, ils ont utilisé un four qui monte par pas de 60°C chaque demi-heure, jusqu'à 800°C.

Une sonde a été créée pour la collecte du signal. Celle-ci est immergée dans l'alliage en fusion à plus de 2,5 cm de la surface. Afin d'éviter d'endommager les optiques, notamment la lentille de focalisation, une conception spéciale de la sonde a été mise en place. Cependant, les auteurs ne donnent pas plus de détails sur celle-ci.

Notre laboratoire (LGPPTS, devenu depuis janvier 2014 équipe 2PM-IRCP) s'intéresse aux procédés mettant en œuvre un plasma pour élaborer des matériaux et plus généralement traiter la matière solide, liquide ou gazeuse. Depuis plus de 30 ans les recherches ont notamment porté sur la purification du silicium métallurgique par une torche à plasma thermique. Les caractérisations chimiques du matériau ont été réalisées par analyse neutronique puis par ICP dans un premier temps. Les premiers travaux en LIBS pour analyser le silicium datent de 2007. Les premiers résultats ont donné lieu à une thèse soutenue par N. ELIEZER [91] en 2011, qui a porté sur l'analyse multiélémentaire des impuretés du silicium et traite du cas particulier de la détection et de la quantification du bore sur une matrice de silicium solide de qualité métallurgique et photovoltaïque.

Nous avons souhaité poursuivre ces travaux en nous intéressant à l'analyse du silicium liquide dans le but d'envisager un transfert de technologie dans un procédé de production. C'est ce que nous allons présenter dans les parties qui vont suivre.

IV. Mise en œuvre expérimentale et méthodologie d'analyse LIBS

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps présenter en détail le principe de la technique LIBS tout en exposant les interactions laser-matière et faire le recensement des paramètres et leurs influences sur la mesure. Dans un second temps, nous présenterons notre choix de montage LIBS mis en œuvre dans notre laboratoire pour l'analyse des impuretés du silicium de qualité photovoltaïque. Enfin, nous présenterons la méthodologie retenue dans notre cas et le traitement des données pour l'analyse quantitative.

IV.1. Mise au point du montage

Le montage expérimental utilisé (Figure 3. 7) est composé d'une source laser, d'un système optique de focalisation et de collecte, d'un spectromètre monochromateur couplé à un détecteur et d'un ordinateur muni d'un logiciel d'analyse de spectre. Nous allons dans ce qui suit, détailler le montage présent au laboratoire, élément par élément.

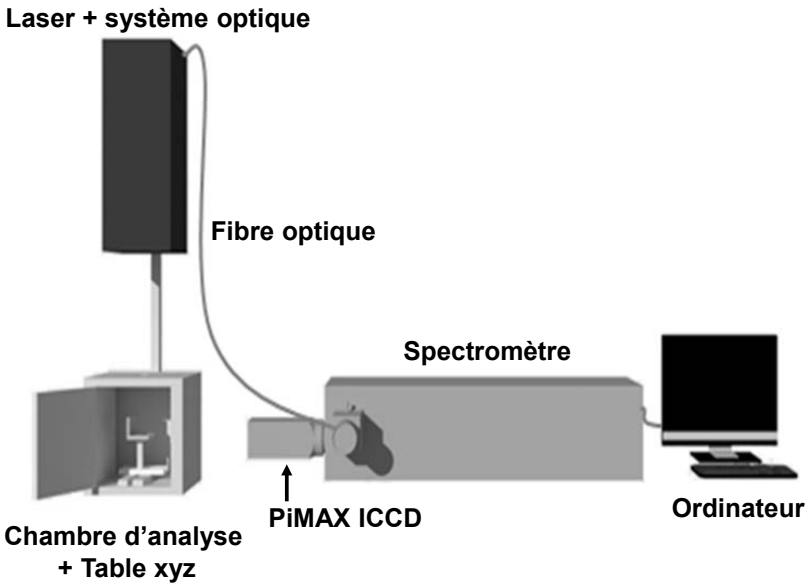


Figure 3. 7 : Vue d'ensemble du montage expérimental de l'ENSCP- Chimie-ParisTech

IV.1.1. Le laser

Un laser Nd:YAG standard, Brio de Quantel, a été utilisé pour la génération du plasma. Sa fréquence peut être doublée ou quadruplée, ce qui donne 3 longueurs d'onde disponibles 1064, 532 et 266 nm. Nous avons choisi un laser opérant à la quatrième harmonique 266 nm avec une durée d'impulsion laser de 4 ns et une énergie maximale de 12 mJ/tir (don-

nées constructeur septembre 2011). S'agissant d'un laser pompé optiquement[57] par lampes flash, la synchronisation interne du laser nous permet d'avoir une fréquence maximale de répétition des tirs laser de 20 Hz.

Comme on peut le voir sur la Figure 3. 8, le laser est focalisé sur la surface de l'échantillon par une lentille de 50 cm de focale. Le réglage de l'énergie s'effectue avec un atténuateur placé sur le trajet optique de faisceau laser et piloté par ordinateur, ce qui permet le contrôle de l'énergie délivrée par le laser en temps réel. La focalisation du faisceau laser se fait à l'aide d'un système de deux pointeurs laser et d'une caméra de visualisation placée à la verticale de la surface à analyser. La zone d'interaction, a une surface définie par le faisceau laser au point focal fourni par le constructeur en septembre 2011 : 50µm.

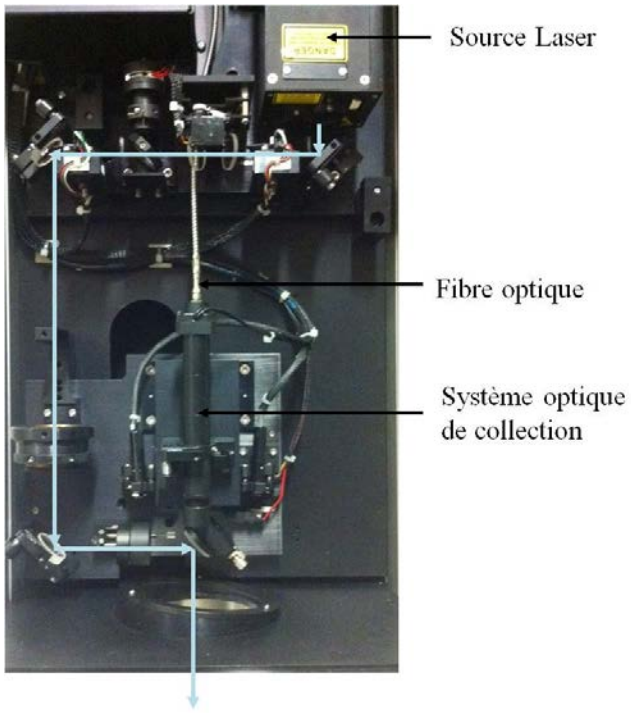


Figure 3. 8 : Laser et son chemin optique + système optique de collecte

Les paramètres du laser et de focalisation de notre montage sont résumés ci-dessous dans le Tableau 3. 8.

[57]Pompage optique : technique qui permet de modifier les états des atomes à l'aide d'une irradiation lumineuse

Tableau 3. 8 : Paramètres du laser et de la focalisation de notre montage

LASER + FOCALISATION		Remarques
Type	Laser à solide Nd : YAG	Pompé par lampe flash
Longueur d'onde	266 nm	1064nm quadruplé
Durée d'impulsion	4ns	Donnée constructeur (D.C.)
Energie par impulsion	12 mJ	Energie max D.C. possibilité de la faire varier
Fréquence	20 Hz	Possibilité de la faire varier
Distance focale	50 cm	Fixe
Diamètre du faisceau laser au point focal	50µm	D.C.

IV.1.2. Chambres d'analyse

Notre montage est muni d'une chambre d'analyse simple en bois complètement opaque. A l'intérieur de cette boite, l'échantillon est positionné sur une table avec un déplacement automatisé dans les trois dimensions (Figure 3. 9). Cette dernière est motorisée et pilotée par ordinateur via le logiciel Analibs d'IVEA.

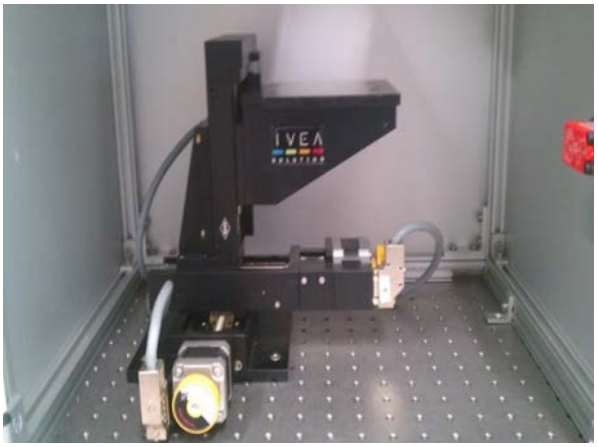


Figure 3. 9 : Intérieur de la chambre d'analyse des solides + Table XYZ

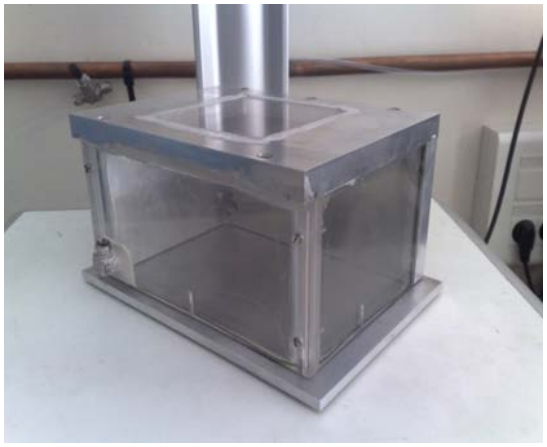


Figure 3. 10 : Chambre de contrôle d'atmosphère et de pression

De plus, une chambre de confinement en aluminium a été conçue pour le travail en basse pression jusqu'à 1 mbar avec une atmosphère contrôlée (Figure 3. 10).

Cette chambre de contrôle est équipée d'un hublot recouvrant la partie supérieure en quartz, Spectrosil® 2000 de 3 mm d'épaisseur, permettant le passage du faisceau laser et la collecte

du signal d'émission du plasma. Le Spectrosil[58] ® 2000 a été choisi pour sa transmittance qui, dans notre gamme de longueur d'onde est supérieure à 90 % (fFigure 3. 11).

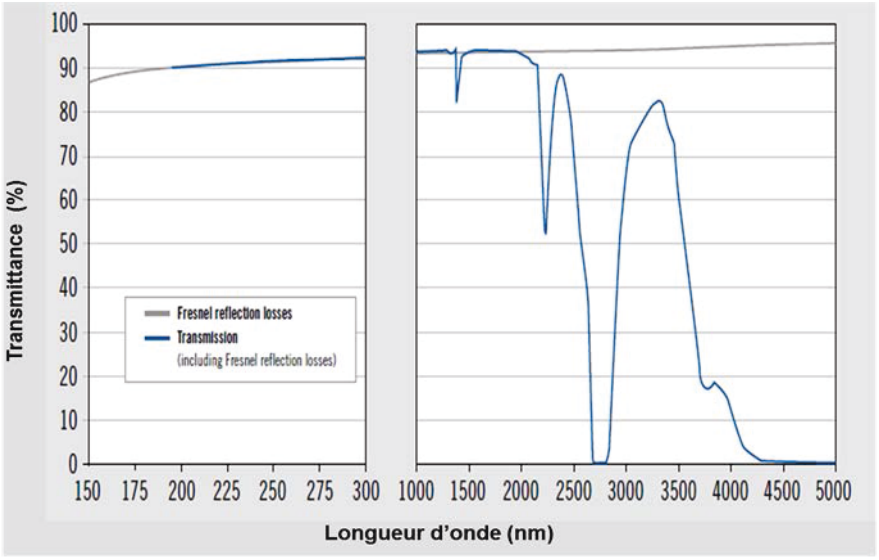


Figure 3. 11 : Spectre de transmittance du Spectrosil ® 2000

Enfin, la chambre de confinement est reliée d'une part à un débitmètre (Bronkhorst Hightech), permettant le contrôle de l'atmosphère d'analyse, et d'autre part à une pompe à vide à palettes (Edwards E2M1.5) qui maintient la pression de travail au sein de l'enceinte entre 1 bar et 1 mbar.

IV.1.3. Dispositif de collecte / détection /analyse du signal

Le plasma créé par ablation laser se présente comme une petite sphère lumineuse, fortement hétérogène et avec une durée de vie de quelques µs. Collecter ce rayonnement émis par le plasma n'est donc pas vraiment évident. Il s'agit ensuite d'analyser cette lumière à l'aide d'un spectromètre et d'un détecteur adaptés dans l'objectif d'avoir accès aux raies d'émission et que celles-ci soient suffisamment bien définies.

a. Collecte et transport du signal LIBS

L'émission du plasma est collectée dans notre montage de façon colinéaire au faisceau laser incident (Figure 3. 12).

[58]Le spectrosil est un verre de silice fondu synthétique hautement homogène. Il est exempt de bulles et d'inclusions et en raison de sa très haute pureté, il a une transmission optique exceptionnelle de 180 nm à 2000 nm.

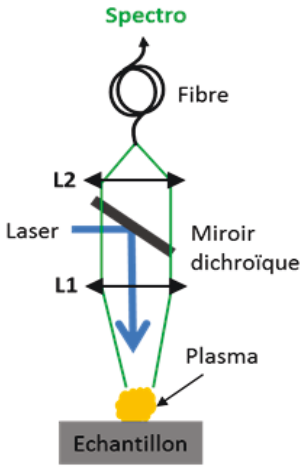


Figure 3. 12 : Schéma du système de collection de l'émission du plasma [142]

Un système optique L1+L2 de collection renvoie l'image du plasma sur l'entrée d'un bundle de 3 mètres de long. Celui-ci est composé de 19 fibres optiques ayant un diamètre de cœur égal à 200 µm et une ouverture numérique de 0,22. Elles sont disposées, dans une gaine de 4,6 mm de diamètre, de façon concentrique côté collecte du signal et de façon colonnaire le long de la fente d'entrée du spectromètre (Figure 3. 13). L'autre extrémité de la fibre est connectée à l'entrée d'un spectromètre munie d'une fente de 14 mm de hauteur et dont la largeur est ajustable par vis micrométrique de 0 à 3 mm.

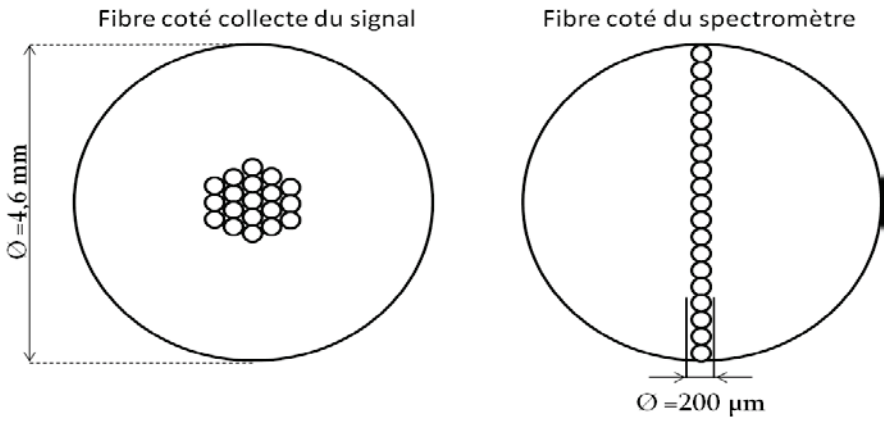


Figure 3. 13 : Coupe des extrémités du bundle de fibres optiques

b. Spectromètre et détecteur

Il faut faire attention à ne pas confondre spectromètre et détecteur. Le spectromètre désigne simplement un appareil qui permet la séparation des différentes contributions spectrales du rayonnement. Le spectromètre est toujours muni d'un détecteur qui lui va convertir le rayonnement (UV, visible et IR) en signal électrique analogique. Par la suite ce signal est amplifié, numérisé et enfin traité pour obtenir une image numérique.

Le choix donc du couple spectromètre - détecteur est très important dans l'analyse LIBS. Pour notre cas, nous avons retenu un spectromètre monochromateur de type Czerny Turner couplé à un détecteur de type «dispositif à transfert de charge intensifié», plus connu sous le nom d'ICCD[59]. Pour plus de détails sur le fonctionnement du couple spectromètre monochromateur-ICCD, voir l'annexe 3.2.

Nous avons retenu pour notre étude le spectromètre monochromateur Acton SP2756i de Princeton Instruments. Sa distance focale est de 750 mm. Il est muni de trois réseaux de diffraction dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 3. 9, lui conférant ainsi une excellente résolution spectrale de 0,03 nm (données constructeur).

Tableau 3. 9: Caractéristiques des réseaux du spectromètre

Réseaux	Fenêtre spectrale
1200 traits/mm	14 nm
2400 traits/mm	7 nm
3600 traits/mm	4 nm

Le détecteur que nous avons couplé à notre monochromateur est une caméra ICCD PI-MAX 2 de Princeton Instruments. Elle est équipée d'un générateur de synchronisation programmable (PTG[60]) qui nous permet un contrôle de l'acquisition dans la gamme de temporalité requise pour l'analyse LIBS (échelle nanoseconde). Les caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3. 10: Caractéristiques de la PI-MAX 2

<table>
<tr><td colspan="2">CCD</td><td colspan="2">Amplificateur</td></tr>
<tr><td>Format CCD</td><td>1024x1024 pixels</td><td colspan="2">Couplé à la CCD par fibre optique</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Température de fonctionnement</td><td rowspan="2">- 20°C</td><td>Porte minimale</td><td>10 ns</td></tr>
<tr><td>Gain maximal</td><td>250</td></tr>
</table>

Avant d'aborder la présentation détaillée des résultats obtenus, nous allons tout d'abord montrer comment nous avons choisi les conditions et le protocole d'analyse.

[59] ICCD : Intensified Charge Coupled Device

[60] PTG : Programmable Timing Generator

IV.2. Méthodologie et traitement des données retenus pour l'analyse du silicium par LIBS

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser présente une grande diversité d'utilisation et un fort potentiel d'analyse qualitative et quantitative sur différents matériaux. L'intérêt de la LIBS ne cesse d'augmenter sur des applications très diversifiées dans le domaine de la recherche et du développement mais aussi sur des procédés en production industrielle.

Dans ce paragraphe nous exposerons les notions les plus importantes dans l'analyse LIBS. Nous décrirons ensuite nos choix dans le traitement des données, depuis la saisie du spectre brut jusqu'à la construction des courbes d'étalonnage en passant par le protocole suivi pour la détermination des paramètres temporels.

IV.2.1. Analyse qualitative

Pour connaitre la composition élémentaire d'un échantillon, chaque raie d'émission doit être attribuée à l'élément correspondant. Pour cela, il suffit de rechercher la longueur d'onde correspondant au maximum de la raie d'émission dans le spectre de la base de données NIST des longueurs d'onde. La plupart du temps, on trouve des raies des éléments neutres et des espèces ionisées une, deux voire trois fois. Cela peut paraître très simple mais c'est une étape capitale qui peut s'avérer très complexe dans certains cas. En effet, la présence d'interférence entre deux raies d'émission ou le fait que chaque longueur d'onde puisse correspondre à plusieurs éléments peuvent compliquer l'identification d'une raie voire induire des erreurs sur la présence ou non de l'élément dans l'échantillon (Figure 3. 14).

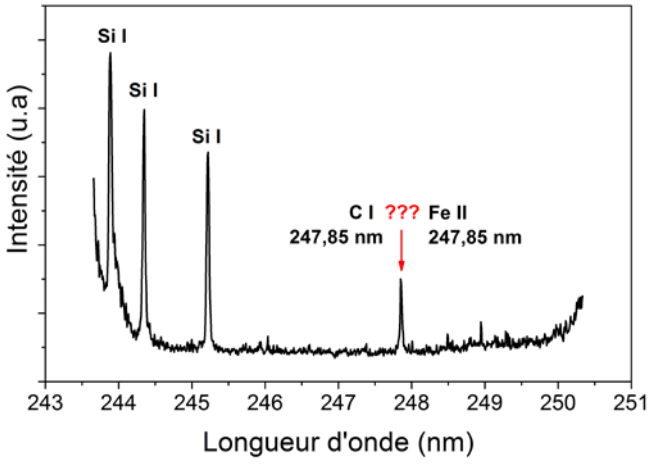


Figure 3. 14 : Spectre d'émission avec conflit d'attribution à la raie 247.85nm

Une fois l'analyse qualitative terminée, le but de la spectroscopie LIBS est de pouvoir remonter à la composition de l'échantillon de façon quantitative. Avant de passer à l'analyse quantitative qui consiste à établir des courbes d'étalonnage en reliant le signal LIBS avec la concentration de l'analyte, il faut bien sélectionner la raie d'émission de l'élément à analyser et fixer les paramètres temporels (délai et porte).

IV.2.2. Choix de la raie

Le spectromètre que nous avons utilisé dans cette étude est un monochromateur avec une fenêtre spectrale relativement étroite (entre 4 et 14 nm selon le réseau de diffraction). Dans ce cas il n'est donc pas possible d'observer dans un même spectre simultanément toutes les raies des éléments contenus dans l'échantillon à analyser.

Il faut donc identifier la raie d'émission atomique de l'élément d'intérêt qui permet d'avoir le meilleur signal LIBS et faire en sorte qu'il y ait une raie d'émission de la matrice dans le même spectre pour la normalisation.

Les auteurs ne justifient pas toujours le choix de la raie d'émission lors de l'étape d'optimisation, comme c'est le cas de Romero *et al.* [143] lorsqu'ils travaillent sur la distribution des impuretés (Cu, Ca et Al) dans le silicium. Ils sélectionnent à chaque fois un doublet[61] d'émission par élément d'intérêt mais ne donnent aucune indication sur la démarche qui leur a permis de choisir tel ou tel doublet d'émission. Cela dit, il est courant de choisir les raies les plus intenses et prendre en compte l'effet de l'auto-absorption[62]. Les raies autoabsorbées ou susceptibles de l'être sont d'emblée écartées.

Si le bore qui est un élément peu émissif, n'a que 33 raies d'émission atomique observées, à titre d'exemple le cuivre en a plus de 710 et le fer a plus de 6050 raies [100].

Nous avons choisi la raie du bore à 249,77nm (Tableau 3. 11) car elle présente la plus forte probabilité de transition « gA » (g étant le degré de dégénérescence du niveau supérieur de la transition, et A le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition correspondante).

[61]Doublet : Deux raies d'émission d'un même élément proche dans le spectre, par exemple : cuivre (324.7 et 327.4 nm), calcium (315.9 et 318.2 nm) et aluminium (308.2 et 309.3 nm).

[62]Auto-absorption veut dire que les photons émis ont une longueur d'onde qui correspond exactement à la raie d'absorption des autres atomes du même élément présents dans le plasma ; l'analyseur ne les perçoit donc pas.

Tableau 3. 11 : Raies d'émission atomique du bore les plus intenses recensées sur NIST [100]

Longueur d'onde (nm)	Intensité relative	g_kA_{ki} ($*10^8$ s^{-1})	E_i (eV)	E_k (eV)
208,88	90	1,44	0	5,93
208,95	150	2,60	0,001895	5,93
249,67	110	1,68	0	4,96
249,77	210	3,36	0,001895	4,96

IV.2.3. Protocole de détermination de la porte et du délai

Nous cherchons à suivre la variation de l'intensité du signal des raies d'émission atomiques lors de leurs désexcitations. N. ELIEZER [91] a démontré que le délai est imposé par la matrice du matériau. Nous allons donc optimiser ce délai sur l'émission du silicium.

Notre choix s'est porté sur la raie à 390,55 nm, pour deux raisons. Cette raie ne peut être confondue avec un autre élément potentiellement présent dans du silicium. Nous savons par ailleurs que cette transition spectrale n'est pas auto-absorbée, puisqu'elle ne correspond pas à une relaxation vers l'état fondamental de l'atome de silicium (E_k : 5,08 eV → E_i : 1,91 eV).

La détermination expérimentale du délai est effectuée en fixant arbitrairement la porte à 0,1 µs et la fente d'entrée du spectromètre à 10 µm. Le réseau 1200 traits/mm du spectromètre est centré à la longueur d'onde de 388 nm. Pour chaque délai nous avons accumulé 10 mesures répétées 5 fois. Afin de tenir compte des variations du fond continu on calcule le rapport de l'intensité de la raie de Si I à 390,55 nm sur le fond continu (RSB). L'évolution de ce rapport en fonction du délai (Figure 3. 15) nous permet de déterminer un maximum correspondant au délai optimum pour l'analyse.

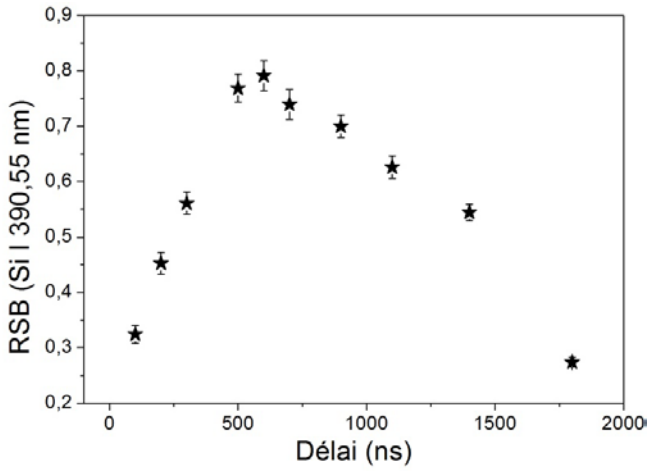


Figure 3. 15: Variation du RSB Si en fonction du délai (porte fixée de 0,1 µs)

Une fois le délai optimal fixé, la détermination de la porte est recherchée sur la détection de l'élément d'intérêt, qui dans notre cas est le bore à 249,77 nm.

Nous avons pris un échantillon de silicium dopé à 100 ppmw de bore certifié par la société Siltronix®. Le spectromètre est cette fois centré à 247 nm avec un réseau de 2400 traits/mm, et de même que précédemment nous effectuons une série de 10 mesures pour chaque valeur de porte. L'évolution du rapport intensité de la raie du bore B(I) à 249,7 nm, sur le fond continu en fonction de la porte, est représentée sur la Figure 3. 16.

Nous observons que l'intensité du signal croît avec l'augmentation de la durée de la porte jusqu'à atteindre un plateau. Ce plateau nous indique que l'accumulation du signal n'est plus nécessaire au-delà de 10 µs puisque le maximum a été atteint.

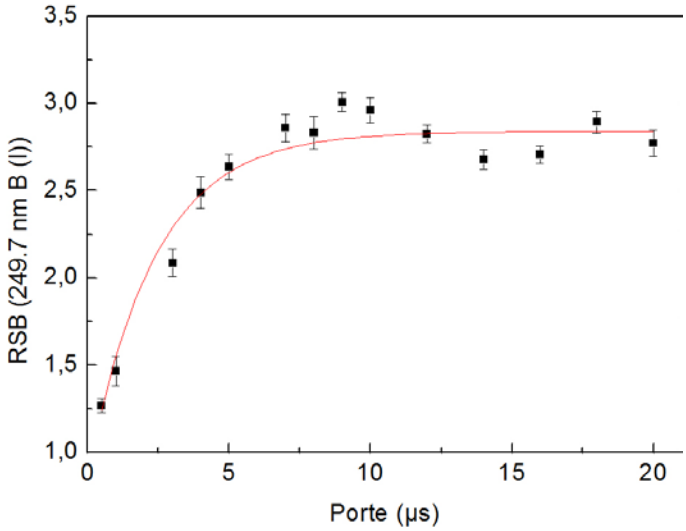


Figure 3. 16 : Exemple de détermination de la porte d'analyse dans le cas du bore

Cette méthodologie nous a ainsi permis de déterminer les paramètres temporels optimaux d'acquisition du signal de désexcitation du plasma avec notre dispositif expérimental. Ce protocole est celui que nous avons suivi à chaque fois que nous avons changé l'élément d'intérêt ou bien les conditions expérimentales (atmosphère, pression et énergie du laser).

IV.2.1. L'analyse quantitative en LIBS

a. Signal LIBS

Comme dans la plupart des techniques de chimie analytique, la mesure quantitative d'un élément dans un échantillon par LIBS repose classiquement dans la construction d'une courbe d'étalonnage. Celle-ci consiste à tracer le signal LIBS enregistré de l'élément d'intérêt en fonction de sa concentration en utilisant des échantillons étalons, idéalement certifiés. Les

questions qui se posent sont : qu'est-ce que le signal LIBS et que doit-on retenir comme information pour que ce signal soit représentatif de la concentration réelle ?

D'une manière générale en spectroscopie atomique, le signal d'intérêt est soit l'intensité ou bien l'aire de la raie d'émission de l'élément recherché. Dans le cas de l'intensité, il y a deux possibilités. La première est de considérer la raie sur un seul pixel représentant le maximum de la raie. La deuxième est le calcul d'intensité sur 3 pixels (3P) correspondant au maximum d'intensité de la raie ainsi que les 2 pixels de part et d'autre du maximum. L'intensité calculée est alors la somme des intensités pour ces 3 pixels.

Pour améliorer l'étalonnage, la courbe doit être la résultante d'une moyenne de mesures répétées. Le nombre de répétitions de la mesure est à définir par l'utilisateur. Ainsi chaque point de la courbe est accompagné d'une barre d'erreur dont la largeur doit également être précisée par l'opérateur. Le plus souvent cette barre représente deux fois l'écart type calculé sur n mesures.

b. Normalisation

Le signal LIBS, comme nous venons de le dire, est habituellement représenté par l'intensité du pic de l'analyte ou bien par l'aire de la raie de celui-ci. Cependant, le signal LIBS souffre de nombreuses sources de fluctuations non corrélées aux variations de concentration de l'analyte. Celles-ci peuvent être dues à divers phénomènes, comme la variation de l'énergie et de mode spatial du laser, ou bien, à des différences de l'état de surface de l'échantillon (rugosité, humidité..). Tout cela impacte la précision et la fiabilité du résultat et peut donc entrainer des résultats biaisés voire complètement faussés.

Pour y remédier plusieurs normalisations existent et ont pour but de s'affranchir et de corriger ces variations. Dans la liste ci-dessous qui en présente quelques-unes, nous conclurons dans chacune les raisons pour lesquelles nous avons retenu deux d'entre elles pour la suite de notre étude et écarté les autres.

- Normalisation par la masse ablatée [144] : nécessite de peser avec une haute précision l'échantillon avant et après analyse ce qui est trop fastidieux et rallongerait le temps d'analyse de façon conséquente. **Normalisation écartée** ;
- Normalisation par la densité électronique et/ou la température du plasma [145] : cette approche est à notre avis la plus rigoureuse car elle tient compte des paramètres physiques réels du plasma. Cependant, calculer la température et/ou la densité électronique du plasma à chaque analyse est trop contraignant voire impossible dans certains cas. De plus, la préci-

sion sur ces deux paramètres peut être faible et en fin de compte ne rien apporter pour l'amélioration de la mesure quantitative. **Normalisation écartée** ;

- Normalisation par l'aire totale du spectre [145], [146] : elle sert à compenser les fluctuations émanant de l'ensemble du plasma. Elle suppose donc que la variation d'une raie d'émission est corrélée à l'ensemble de l'intensité du spectre de façon homothétique. Elle est considérée comme une normalisation incomplète. **Normalisation écartée** ;

- Normalisation par rapport à l'intensité une raie d'un élément de la matrice. C'est la méthode la plus couramment employée [147], [140]. Elle suppose que les variations d'intensité de l'élément S « I_S » et de l'élément de normalisation la matrice M « I_M », soient linéaires lorsque les conditions de plasma changent. La concentration de la matrice étant constante, le ratio (I_S/I_M) ne dépend donc que de la concentration de l'analyte S. **Normalisation retenue**. Dans ce cas, la raie de la matrice doit être bien choisie. Il faut une raie d'émission non auto-absorbée, non saturée, exemptée de toutes interférences spectrale et idéalement comportant des niveaux d'énergie proches de la raie d'émission de l'analyte ;

- Normalisation par rapport au fond continu : Lazic *et al.* [148] ont démontré que l'intensité du fond continu est corrélée à la masse ablatée et donc au signal LIBS émis. Cette normalisation consiste à trouver dans le spectre une zone près de la raie d'émission d'intérêt présentant le signal du fond continu sans présence d'autres raies d'émission. Cette technique vise à compenser les fluctuations liées aux instabilités du plasma. Elle a l'inconvénient d'être basée sur un signal qui peut être faible et bruité mais l'avantage d'être indépendante d'un élément particulier. **Normalisation retenue**.

Dans la suite de ce manuscrit, la concentration sera exprimée en partie par million massique (ppmw). Le signal LIBS quant à lui sera défini par le rapport de l'intensité de la raie d'intérêt sur l'intensité de la raie de la matrice ou sur l'intensité du fond continu (RSB).

c. Construction de courbe d'étalonnage

Dans le but de faire de l'analyse quantitative, nous avons établi des courbes d'étalonnage afin de pouvoir prédire la concentration d'un ou de plusieurs éléments d'intérêts dans un échantillon de silicium inconnu.

L'analyse quantitative est réalisée en deux étapes. La première est la construction de la courbe d'étalonnage, qu'on appelle aussi l'étalonnage direct. La deuxième étape consiste en la pré-

diction de la concentration à partir du modèle mathématique établi, qu'on appelle l'étalonnage inverse.

Régression Linéaire

Après avoir effectué une campagne d'analyse sur n échantillons étalons et acquis les données, chaque point de la courbe au niveau de concentration i représente la moyenne de p mesures (p répétitions par échantillon étalon). On considère que l'incertitude est négligeable sur les valeurs de concentration des étalons.

Dans le cas d'une régression linaire, le signal LIBS est corrélé à la concentration de l'élément d'intérêt par la relation :

$$y = b + a * x + e \qquad \text{Equation 3. 3}$$

y : correspond au signal LIBS,

b : ordonnée à l'origine ou le blanc qui correspond à la réponse sans analyte ;

a : la pente du modèle d'étalonnage ou la sensibilité ;

x : la concentration de l'élément d'intérêt ;

e : correspond à l'erreur expérimentale.

Les deux coefficients « a et b » ne sont pas des constantes mais des variables aléatoires. A chaque fois que l'étalonnage est réalisé, ces coefficients sont différents.

La courbe d'étalonnage d'une manière générale passe par zéro (b = 0), ce qui veut dire que le signal est bien nul en l'absence de l'élément d'intérêt, mais en réalité elle ne passe jamais exactement par l'origine.

Au cours de notre étude, nous avons obtenu les courbes d'étalonnages soit avec tableur simple sur Excel ou Origine, soit à l'aide d'un tableur développé par M. M. Mermet nommé REPLI V8 [63]. Ce tableur est un outil complet qui permet, comme son nom l'indique, de calculer un certain nombre de choses en relation avec l'étalonnage. Il permet par exemple le calcul des incertitudes sur le signal LIBS, tracer les courbes d'étalonnage pondérées et non pondérées, calculer le coefficient de détermination et les limites de détection et de quantification.

Une fois le modèle établi, la concentration d'un élément S dans échantillon inconnu analysé dans les mêmes conditions expérimentales et avec le même protocole d'analyse peut être déterminée à l'aide de l'Equation 3. 4 :

[63] REPLI V8 : régressions, étalonnage, pondération, linéarité, incertitude, version 8

$$x_s = \frac{y_S - b}{a}$$ Equation 3. 4

x_s : la concentration de l'élément d'intérêt S à l'aide du modèle ;

y_s : le signal LIBS mesuré de l'élément d'intérêt S dans l'échantillon inconnu.

Le calcul des écarts types du signal LIBS, permet ensuite d'exprimer les intervalles de confiance. Ces derniers représentent l'intervalle dans lequel on peut affirmer avec une certitude connue « α » que la valeur de la réponse prédite se situe dans ce domaine. D'un point de vue graphique, l'intervalle de confiance est représenté par deux arcs hyperboliques encadrant la droite d'étalonnage. Pour un signal S donné, la probabilité que la concentration en analyte dans l'échantillon soit dans les hyperboles de confiance est dans notre étude fixée à 95%. Nous reviendrons sur cela lorsque nous commenterons la Figure 3. 18.

Limite de détection et de quantification de l'analyse LIBS

L'objectif de cette étude est également de caractériser la sensibilité de la technique LIBS dans l'analyse des impuretés du silicium. Pour cela, nous avons évalué les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ).

La définition littérale des LOD et LOQ est assez simple et est représentée dans la Figure 3. 17.

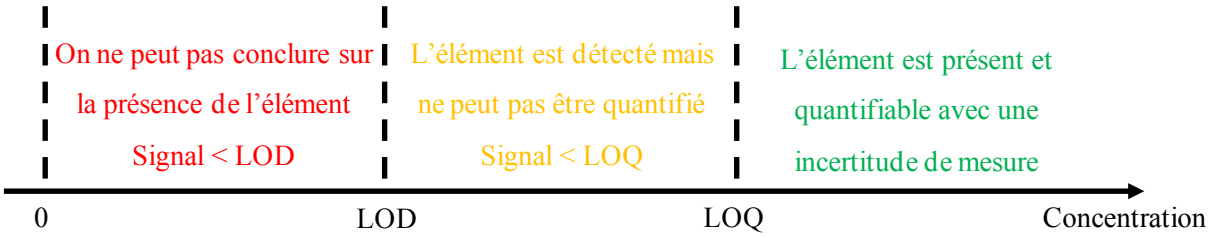


Figure 3. 17 : Schéma représentatif des deux notions LOD et LOQ

En revanche, comme le décrit M. M. Mermet dans une de ses publications [149], le concept de limite de détection et de quantification est ambigu. En effet, il n y a pas de règle absolue concernant le calcul de ces limites et il existe plusieurs méthodes pour les estimer. Nous allons présenter dans ce qui suit les deux méthodes utilisées dans cette étude. La première repose sur le calcul du bruit de fond sous la raie, alors que la seconde nécessite le tracé d'une droite d'étalonnage avec les hyperboles de confiance.

i. A partir du bruit de fond

C'est la méthode de calcul de limites de détection et de quantification la plus utilisée [149]. Elle est basée sur la valeur de pente de la courbe d'étalonnage « a » et sur la valeur du bruit de fond « B », à l'aide des Equation 3. 5 et Equation 3. 6 on détermine :

$$\mathrm{LOD} = \frac{3 * \mathrm{B}}{\mathrm{a}} \qquad \text{Equation 3. 5}$$

$$\mathrm{LOQ} = \frac{10 * \mathrm{B}}{\mathrm{a}} \qquad \text{Equation 3. 6}$$

Cette méthode suppose une linéarité parfaite et que la mesure soit bien représentative au voisinage de la limite de détection.

ii. A partir des hyperboles de confiance

Il est possible aussi de déterminer les LOD et LOQ à partir des intervalles de confiance de la courbe d'étalonnage [150]. Cette méthode a l'intérêt de prendre en compte l'incertitude de la régression. La Figure 3. 18 représente schématiquement une droite d'étalonnage avec ses hyperboles de confiance.

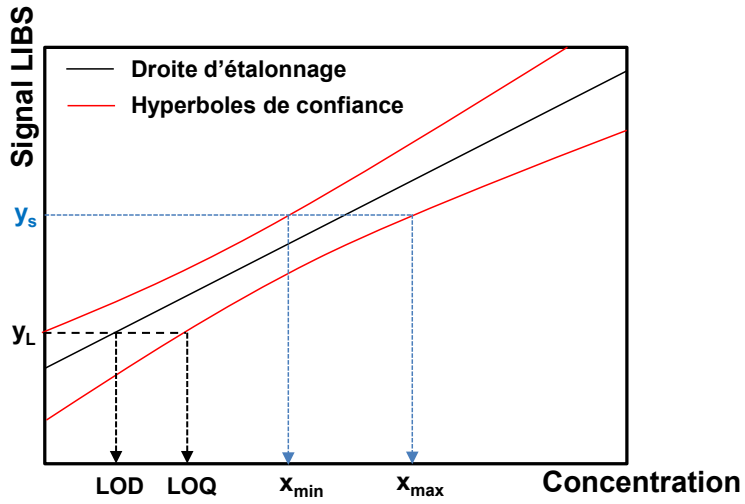


Figure 3. 18 : Schéma d'une droite d'étalonnage avec ses hyperboles de confiance (intervalle de confiance qui doit être spécifié)

La valeur y_L représente l'intensité minimale du signal qui peut être distinguée du blanc dans un intervalle de confiance avec une certitude α. On définit la LOD comme la concentration correspondant à ce signal dans notre modèle linéaire. La LOQ est la concentration correspondant au point d'intersection de la droite horizontale passant par y_L avec l'hyperbole de confiance la plus basse [149].

V. Résultats expérimentaux et discussions

Nous présentons dans cette partie les différents résultats obtenus au cours de l'analyse qualitative et quantitative des impuretés du silicium de qualité photovoltaïque. Nous nous sommes focalisés sur le cas particulier des dopants de type « p » dans une matrice de silicium solide et liquide : le bore et l'aluminium.

V.1. Analyse du bore dans le silicium solide

Le bore est un élément important dans le silicium. Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 1, sa concentration doit être parfaitement maitrisée puisqu'il est utilisé comme élément de type « p » pour la formation de la jonction p-n. Les techniques de purification du silicium métallurgique cherchent à éliminer complètement cet élément, comme le permet d'ailleurs le procédé Siemens en passant par la distillation des chloro-silanes et de le rajouter à la concentration souhaitée dans un deuxième temps. Par les voies métallurgiques, s'il n'est pas possible d'éliminer totalement les dopants, il est indispensable de contrôler le niveau de concentration, pour s'assurer que celle-ci est bien inférieure à celle imposée par les propriétés électriques du matériau mesurées par la résistivité électrique. La concentration en bore doit être proche du ppmw.

Le but de cette étude est d'optimiser les conditions opératoires d'analyse pour améliorer la sensibilité de la mesure LIBS.

L'intensité (I) des raies d'émission, selon l'Equation 3. 2, dépend du nombre d'émetteurs en phase plasma. Lui-même est dépendant du volume de matière ablatée et de la température du plasma. La durée de vie de ces émetteurs en état excité joue un rôle important et dépend de la relaxation du plasma à la fin de l'impulsion laser.

Comme nous l'avons souligné précédemment, l'ensemble de ces paramètres (matière ablatée, durée de vie du plasma et son degré d'excitation) dépend des différents composants de la chaîne d'analyse dont il convient d'optimiser le fonctionnement.

A cet effet, nous avons fait varier la composition de l'atmosphère, l'énergie du pulse laser et la pression de travail. Afin de déterminer les conditions optimales d'analyse et d'accroitre au maximum le ratio signal sur bruit de fond RSB de la raie de bore à 249,7 nm.

Nous présenterons dans ce qui suit les différents résultats obtenus en mettant en évidence l'influence de chaque paramètre et déterminer les meilleures conditions de détection du bore dans une matrice de silicium solide.

V.1.1. Influence de l'atmosphère d'analyse et de l'énergie du pulse laser

Le rôle de l'atmosphère d'analyse est prépondérant lors d'une analyse par LIBS. En effet, le gaz ambiant influence les émissions radiatives du plasma ainsi que le couplage laser-matière.

Nous avons cherché à déterminer la meilleure atmosphère d'analyse et l'optimum de l'énergie du pulse laser pour la détection du bore dans le silicium solide.

Pour cela, nous avons effectué des mesures sous trois atmosphères distinctes (air, argon, hélium) avec différentes énergies du pulse laser afin de maximiser l'intensité des raies et minimiser le fond.

La méthodologie décrite précédemment nous a permis de déterminer les paramètres temporels optimums (délai, porte) pour chaque énergie sous les trois atmosphères. Les résultats obtenus sont résumés sur le Tableau 3. 12

Tableau 3. 12 Délais et portes optimaux d'acquisition sous différentes conditions à pression ambiante pour l'analyse du bore

Atmosphère / Energie (mJ)	Air		Argon		Hélium	
	Délai (ns)	Porte (ns)	Délai (ns)	Porte (ns)	Délai (ns)	Porte (ns)
10	700	1200	500	3400	400	1800
8	600	1200	400	3000	300	1600
6	400	1000	400	2000	250	1200
4	100	600	250	1400	100	800

Après avoir déterminé les optimums des paramètres temporels, nous faisons une étude de sensibilité de l'analyse proprement dite, afin d'avoir les meilleures conditions de travail. Nous comparons l'intensité de la raie du bore en fonction de l'atmosphère et de l'énergie du pulse laser. Nous effectuons une réplique de 200 accumulations pour chaque paramètre modifié sur un échantillon de silicium dopé au bore à 20 ppmw. La Figure 3. 19 présente les résultats obtenus.

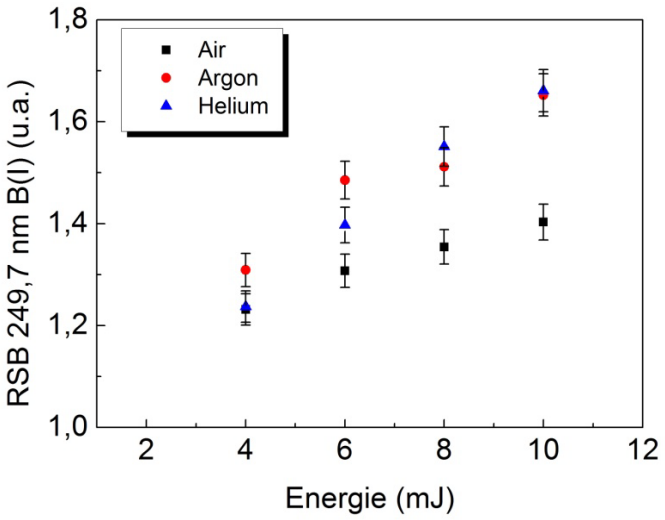


Figure 3. 19 : Evolution du rapport signal/fond (RSB) de la raie du bore à 249,7nm en fonction de l'énergie sous plusieurs atmosphères

Nous observons que le ratio RSB s'intensifie avec l'augmentation de l'énergie du pulse laser quelle que soit l'atmosphère de l'analyse.

Cependant, il ressort que le signal obtenu sous atmosphère de gaz rare est meilleur que celui de l'air. Le signal est plus élevé dans l'argon entre 4 et 6 mJ et équivalent sous Ar et sous He entre 8 et 10 mJ.

Deux notions sont nécessaires pour expliquer ce résultat : la masse ablatée et la durée de vie du plasma.

Nous avons vu précédemment que l'intensité du signal LIBS dépendait de la quantité d'atomes émetteurs. L'équipe de Russo [151], [152] montre une plus forte ablation sous hélium que sous argon, et confirme le fait que le nombre d'émetteur est plus important sous atmosphère d'hélium. On s'attend alors à une intensité sous hélium plus élevée que celle sous argon. Cependant, il n'y a pas que le nombre d'émetteurs qui compte. Nous rappelons également que l'interaction entre le laser et la surface est dépendante de la conductivité thermique du gaz ambiant et que l'évolution de la densité électronique est l'un des principaux facteurs à l'origine de l'intensité du signal.

Dans le cas de l'argon, et contrairement à l'atmosphère d'hélium, l'énergie apportée par le laser sert en partie au chauffage du plasma et à l'ionisation des atomes d'argon.

Comme l'observe Iida [122], l'interaction laser-plasma sous argon est plus forte que sous hélium. Il apparaît qu'initialement la densité électronique est plus élevée sous atmosphère d'argon, signifiant que l'interaction laser plasma est plus importante sous cette atmosphère. Cela est potentiellement dû à la différence de potentiel d'ionisation entre ces deux gaz. En

effet, le fort potentiel d'ionisation de l'hélium, 24,58 eV limite son ionisation. En revanche les atomes d'argon, sont plus facilement ionisés avec un potentiel d'ionisation de 15,75 eV.
N. ELIEZER [91] démontre par le calcul une plus lente décroissance de la densité électronique sous atmosphère d'argon que sous atmosphère d'hélium qui indique que la durée de vie du plasma sous argon est supérieure.

Nous avons déterminé par ailleurs que la porte d'analyse sous argon est près de deux fois plus longue que sous hélium (Tableau 3. 12). Ce phénomène peut être expliqué par la différence de conductivité thermique des deux gaz [153] 17,72 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ pour l'argon et 152 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ pour l'hélium. Cette différence confirme le fait que les électrons sont refroidis plus rapidement sous hélium, par effet thermique et non par collision, contribuant au fait que le plasma émette moins longtemps que sous argon.

Pour la suite de nos mesures, nous avons retenu les meilleures conditions : une atmosphère d'argon et l'énergie maximale délivrée par notre laser.

V.1.2. Influence de la pression de travail

Dans cette partie, nous avons exploré l'influence de la pression de travail sur la sensibilité de la mesure par LIBS et tenté d'accroître la sensibilité de notre mesure pour la détection du bore.

Nous avons déterminé les paramètres temporels (Tableau 3. 13) de mesures pour l'analyse à différentes pressions de travail selon le protocole décrit auparavant sous atmosphère d'argon et une énergie comprise entre 8 et 9 mJ.

Tableau 3. 13 : Paramètres temporels d'acquisition sous argon, énergie du pulse laser 8-9mJ en fonction de la pression

Pression (mbar)	Délai (ns)	Porte (ns)
500	500	3400
100	400	2400
10	400	1200
1	200	1600

Nous avons travaillé à une énergie entre 8 et 9 mJ et non à 10 mJ car au moment de cette campagne expérimentale le laser n'était plus en mesure de délivrer sa pleine puissance.

Sur la Figure 3. 20 est reportée l'évolution du RSB de la raie de bore dans les différentes pressions de travail.

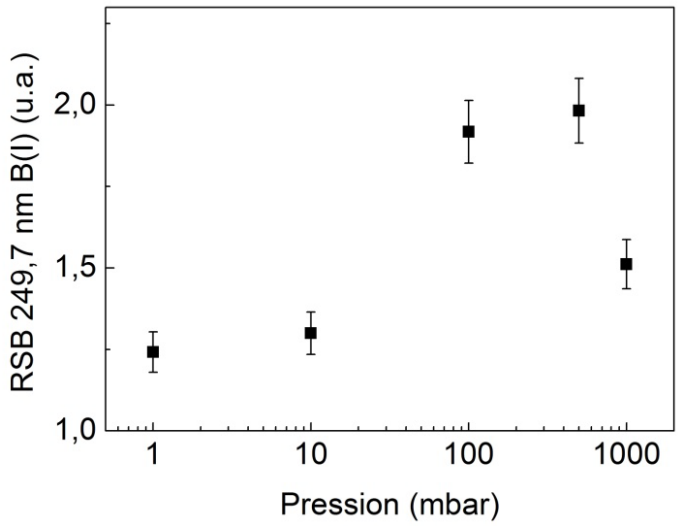


Figure 3. 20 : RSB de la raie de bore en fonction de la pression de travail sous Argon avec énergie pulse laser à 8-9 mJ

Il apparait que le rapport signal sur bruit s'intensifie avec la diminution de la pression et atteint un maximum vers la pression d'une demie atmosphère et diminue après pour atteindre un minimum vers 1mbar.

Cette amélioration peut s'expliquer par le fait qu'à pression réduite, une augmentation du libre parcours moyen des espèces du plasma dans l'atmosphère d'argon diminue les collisions qui limite alors les recombinaisons des espèces excitées.
Ceci a pour conséquence l'allongement de la durée de vie de l'émission des espèces excitées.

A plus basse pression, le plasma passe en régime hors équilibre ou en plasma froid pour lequel l'excitation des espèces lourdes (atomes, molécules) est plus faible, ce qui se traduit par une baisse des intensités d'émission.
Il y a par ailleurs une explication d'ordre optique : le plasma formé à basse pression (moins de 100 mbar) occupe un volume plus élevé du fait de la possibilité d'expansion, ce qui conduit à la diminution de la concentration volumique des espèces excitées. On peut comprendre qu'avec le même système optique la collecte du signal n'est que partielle avec corrélativement la diminution du signal.

V.1.3. Construction de la droite d'étalonnage

Nous avons effectué des mesures sur des échantillons de silicium électronique monocristallin dopés au bore avec des concentrations connues (étalons) de 20 à 100 ppmw. Celles-ci ont été déterminées par des mesures de résistivité et certifiées par la société Siltronix®.

Pour chaque mesure, 50 tirs ont été réalisés 4 fois en utilisant le réseau 2400 trait/mm centré à 247 nm, permettant d'avoir une fenêtre spectrale de 7 nm, capable de détecter notamment trois raies de silicium atomique (243.87 ; 244.33 ; 245.21 nm) et le bore à 249.77 nm (Figure 3. 21).

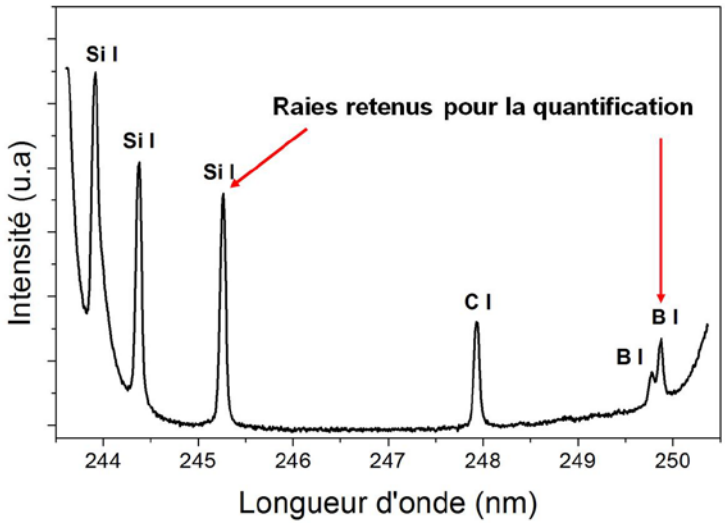


Figure 3. 21 : Fenêtre spectrale de détection du bore et silicium

Les paramètres temporels (délai et porte) sont fixés aux valeurs optimales d'acquisition. Les conditions de travail ont été fixées aux optimums obtenus précédemment : une atmosphère d'argon, 8-9 mJ pour l'énergie du pulse laser et une pression de 500 mbar.

Les spectres obtenus (Figure 3.22) sont de bonne qualité, nous pouvons bien distinguer les raies de silicium non saturées et les raies de bore. Nous pouvons remarquer que dans l'étalon de 100 pmmw d'autres raies qui font surface sont dues certainement à l'impureté métallique : fer (λ = 248.32 ; 248.418 ; 248.6 ; 248.8 ; 248.97 ; 249.06 ; 249.11 nm…). Nous remarquons aussi que la différence entre l'intensité de la raie du bore de 72 et 38 ppmw est minime. Par ailleurs, la raie de silicium de l'étalon 72 ppmw est moins intense que celle de 38 ppmw, ce qui nous laisse penser *a priori* que la normalisation par l'intensité de le raie de silicium a tout son intérêt.

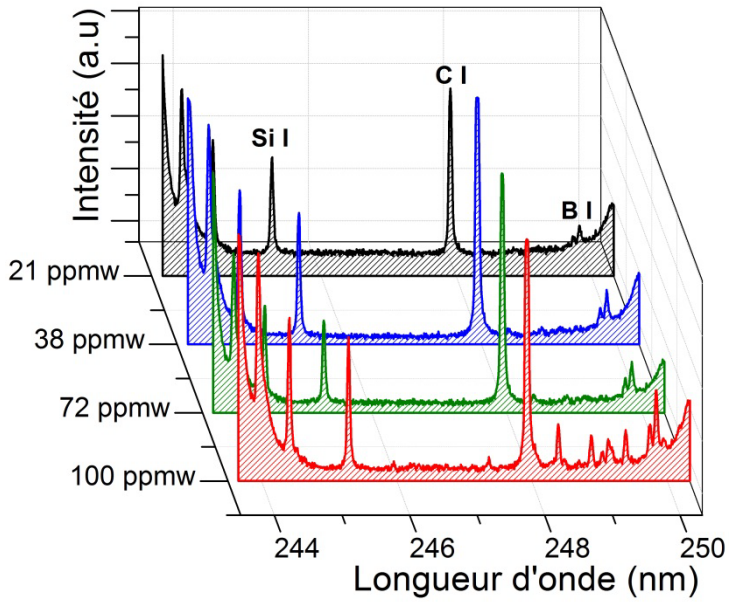


Figure 3. 22 : Exemples de spectres obtenus lors de l'analyse du bore dans le silicium solide

La courbe de calibration (Figure 3. 23) est entourée des hyperboles de confiance tracées pour un intervalle de confiance de 95 %. La régression linéaire et les hyperboles de confiance ont été tracées pour des données pondérées par la variance.

Il ressort que le point représentant l'étalon à 38 ppmw semble aberrant avec par ailleurs une grande variation du signal soit ± 23% du signal moyen. Cela est peut-être dû à une hétérogénéité du bore dans l'étalon ou à une concentration du bore plus élevée que celle prétendue par le fournisseur. Dans tous les cas, la qualité de l'étalonnage est dégradée.

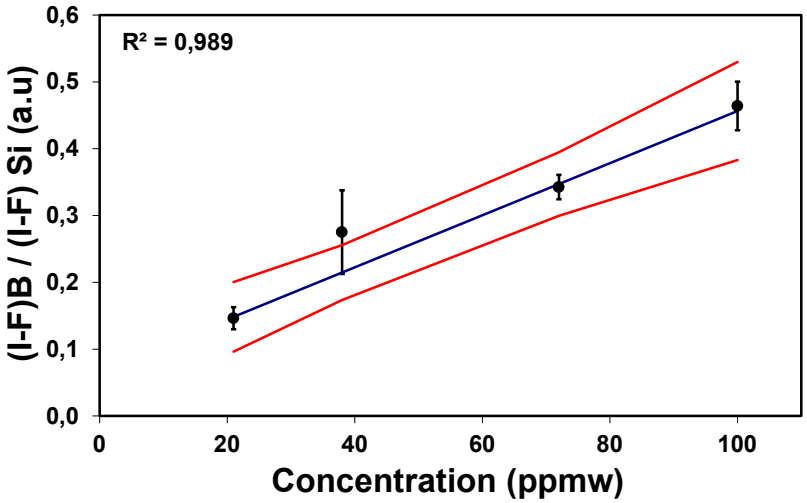


Figure 3. 23 : Courbe d'étalonnage du bore dans le silicium solide

Néanmoins, la limite de détection calculée par la méthode 3 sigma sans prendre en compte la courbe d'étalonnage est de l'ordre de 3 ppmw, en revanche, elle est de 36.9 ppmw lorsqu'elle

est calculée par la méthode des hyperboles de confiance qui prend en compte l'étalonnage ; ce qui montre le lien très étroit entre les étalons et la qualité des courbes d'étalonnages et la nécessité d'avoir des étalons sûrs et certifiés.

Toutefois, ce résultat est encourageant, la raie du bore 249.77nm choisie semble être adéquate pour l'étalonnage et son signal a une réponse linéaire avec la concentration. Néanmoins il met en évidence la difficulté de faire un bon étalonnage avec peu d'étalons et dont la pureté bien que certifiée nous interroge.

V.2. Analyse de l'aluminium dans le silicium solide

Dans le cadre d'une collaboration entre la société Silicor Materials à Berlin (ex Calisolar) et notre laboratoire, nous nous sommes intéressés à l'aluminium comme élément à détecter et à quantifier. En effet, la compagnie Silicor Materials a développé un procédé de purification du silicium métallurgique d'une grande efficacité qui utilise l'aluminium pour purifier le silicium. Il est nécessaire de vérifier la qualité du silicium solaire, en particulier sa concentration en aluminium résiduel. D'où tout l'intérêt que suscite la technique LIBS pour équiper le procédé afin de contrôler la purification en ligne.

L'étude que nous avons menée vise à mesurer les profils de concentration en aluminium le long des lingots de silicium. Pour rappel, pendant l'étape de solidification directionnelle la ségrégation de l'aluminium fait que sa concentration augmente le long du lingot et se concentre dans la dernière zone solidifiée.

Si l'analyse LIBS sous atmosphère contrôlée a l'avantage d'améliorer le signal, d'un point de vue pratique elle nécessite une chambre d'échantillon encombrante qui complexifie la manipulation. Afin de se placer dans les conditions d'analyse LIBS les plus classiques et être le plus proche des besoins des industriels, nous avons choisi dans ce cas de travailler sous air à pression atmosphérique.

V.2.1. Préparation du lingot pour l'analyse

La compagnie Silicor Materials a préparé et mis à notre disposition des lingots de silicium de concentration en aluminium connue et contrôlée. Les lingots ont été produits dans un four à échelle laboratoire pour la solidification directionnelle (Cyberstar Si PV Furnace) [154]. L'aluminium a été ajouté à un silicium ultra-pur pour simuler la contamination de SOG-Si à diverses étapes de traitement. Profitant de la ségrégation de l'aluminium entre les phases solide et liquide du silicium, une série d'échantillons à différentes concentrations ont été élabo-

rés. La concentration a été mesurée par SIMS et ICP-MS sur un maximum de 10 points le long de la hauteur du lingot dans son centre et on peut remarquer qu'elle suit bien l'allure de la loi de Scheil (Figure 3. 24).

Ces lingots au nombre de 4 ont été classés et nommés du plus concentré au moins concentré **Al I** 1000pmmw, **Al II** 375ppmw, **Al III** 75ppmw et **Al IV** 20ppmw.

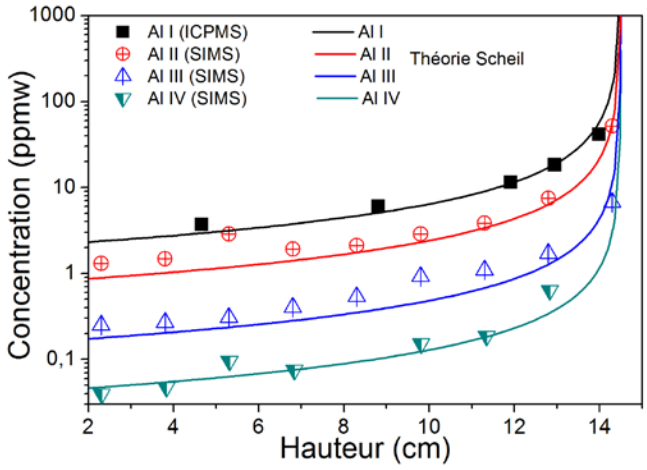


Figure 3. 24 : Profils de concentration théoriques par simulation numérique de l'aluminium dans les différents lingots comparés aux analyses par ICP-MS et SIMS

Avant de procéder aux analyses LIBS des lingots, nous les avons découpés à l'aide d'une scie diamantée afin d'éliminer les bords (Figure 3. 25) dans le but de s'affranchir des zones contaminées au cours de la solidification.



Figure 3. 25 : Partie du lingot retenue pour l'analyse (entourée en rouge)

V.2.2. Méthodologie d'analyse

a. Choix de la raie d'émission

Outre la nécessité de sélectionner parmi les raies disponibles les plus intenses pas auto-absorbées, il faut trouver les raies de l'aluminium et du silicium qui soient proches pour faire

la normalisation par la raie de silicium. Nous avons recensé les raies les plus intenses dans le Tableau 3. 14.

Tableau 3. 14 : Les raies d'émission d'aluminium les plus intenses

Raie d'émission	Longueur d'onde (nm)	Intensité relative	g_kA_{ki} ($*10^8$ s^{-1})	E_i (eV)	E_k (eV)
Al I	308,215	24	2,35	0,00	4,02
Al I	309,270	26	4,37	0,014	4,02
Al I	394,400	24	0,998	0,00	3,14
Al I	396,152	26	1,97	0,014	3,14
Si I	390,552	-	3,97	1,90	5,08

Le plus souvent, les raies qui émettent sur le niveau fondamental souffrent facilement d'auto-absorption [155], [156]. C'est pourquoi les raies d'aluminium 308,215 et 394,400 nm sont écartées.

N'ayant pas de raie de silicium exploitable proche de 309,270nm, nous avons opté pour la raie d'aluminium 396,152 nm qui remplit tous les critères de sélection.

Pour la raie de normalisation, notre choix s'est porté sur la raie atomique de 390,552 nm, il faudra en outre faire en sorte que cette raie de silicium ne soit pas saturée au cours de l'analyse.

b. Nombre de tirs et accumulation du signal

Le signal LIBS provenant d'un seul tir n'étant pas suffisant pour être correctement exploité, une accumulation de plusieurs tirs laser est préférable pour générer chaque spectre. Cela donne un bon niveau de signal et est représentatif de la zone analysée.
Nous avons effectué une série de mesure sur un échantillon homogène de silicium dopé à l'aluminium de 20 ppmw. Dans le but de trouver le nombre d'accumulations optimales, nous avons effectué cinq répliques de 1 à 400 accumulations numériques. Par la suite, nous avons calculé l'écart type du signal de l'aluminium issu des différentes répliques avec la même accumulation (Figure 3. 26).

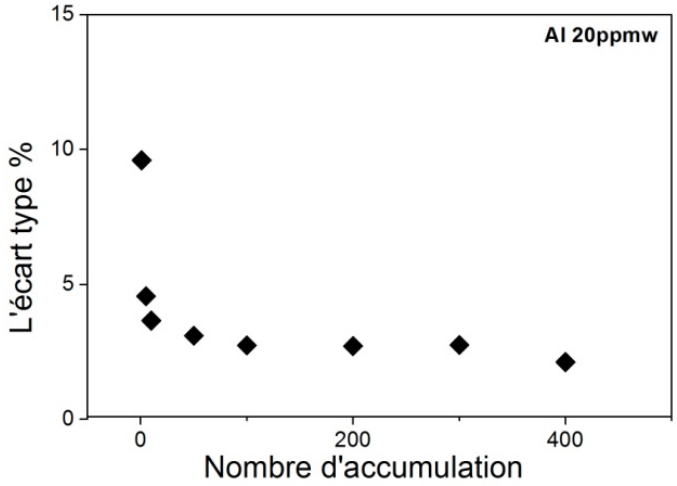


Figure 3. 26 : Evolution de l'écart type du signal de la raie de l'aluminium à 396,15 nm en fonction de l'accumulation du signal

Nous pouvons observer que la fluctuation du signal diminue considérablement entre une seule accumulation et dix accumulations, et qu'elle se stabilise au-delà de cinquante accumulations. De ce fait pour l'ensemble des acquisitions, des accumulations de cinquante tirs seront retenues.

c. Zone d'analyse

Nous savons que le front de solidification n'est jamais véritablement plan puisque les bords du lingot se solidifient avant le centre. Pour éviter que l'hétérogénéité ne fausse les résultats d'analyse, nous avons centré les mesures sur l'axe vertical perpendiculaire au front de solidification dans une largeur de 5 cm (Figure 3. 27).

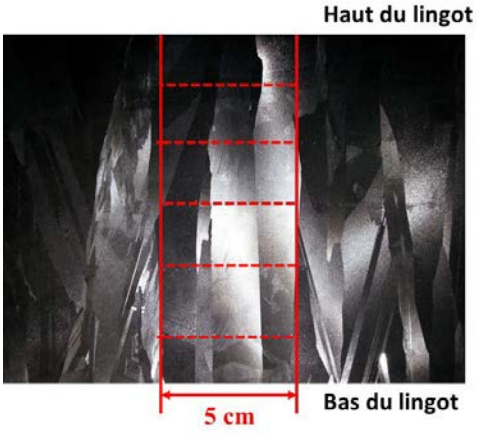


Figure 3. 27 : Zone retenue pour l'analyse

Nous avons effectué les mesures avec un pas de 1cm en hauteur pour avoir l'évolution de la concentration de l'aluminium le long de l'axe du lingot. Pour chaque hauteur donnée, nous avons donc espacé les tirs laser de 1 mm pour être représentatif de toute la largeur à analyser.

Nous nous sommes permis ce petit espacement qui est justifié par une mesure préalable du diamètre de cratère résultat d'un tir laser. Comme il est montré sur la Figure 3. 28, celui-ci ne dépasse pas les 50µm, valeur 20 fois plus petite que 1 mm.

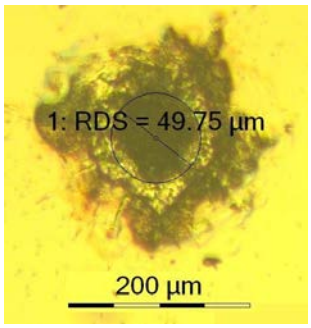


Figure 3. 28 : Mesure du diamètre du cratère dans nos conditions expérimentales

V.2.3. Etude du profil de concentration de l'aluminium sur la hauteur du lingot

Dans nos conditions de mesure, la variation des paramètres température, pression et humidité est donc négligée au cours de cette étude. La température de l'air est celle de la salle de travail. La pression peut varier dans la gamme standard des pressions atmosphériques et l'air ambiant peut être plus ou moins humide.

Comme on peut le voir sur la Figure 3. 29, la LIBS nous donne des spectres de très bonnes qualités. Nous pouvons bien distinguer la différence même visuellement entre les différentes basses concentrations. Ces premières mesures montrent également la possibilité pour notre dispositif d'atteindre des niveaux de détection proche de 0,1 ppmw d'aluminium dans une matrice de silicium solide. Cela permettrait d'avoir des cartographies de distribution de dopants dans les wafers et de prédire les résistivités correspondantes.

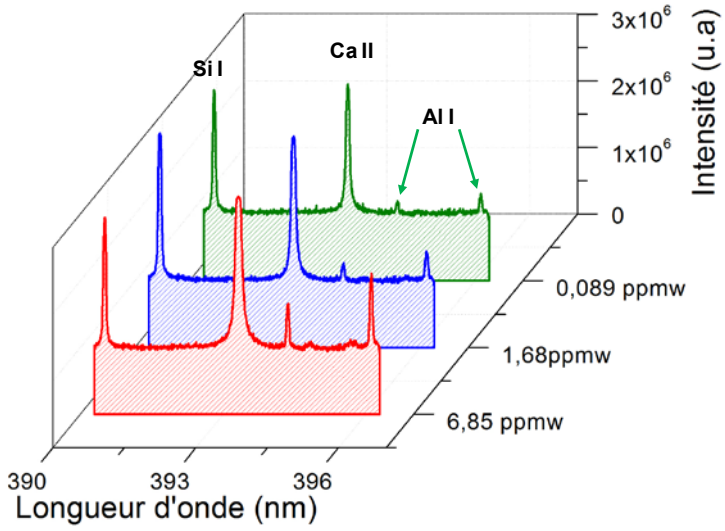


Figure 3. 29 : Intensités d'émission du silicium et de l'aluminium en fonction de sa concentration

Après l'exploitation des spectres d'émission obtenus, le rapport des intensités d'aluminium et du silicium en fonction des hauteurs des lingots est représenté en Figure 3. 30 (a) et comparé aux mesures obtenues par ICP-MS et SIMS en Figure 3. 30 (b) dans une gamme de 0 à 50 ppmw. La compagnie Silicor Materials a fait appel à deux techniques d'analyse longues et coûteuses pour vérifier l'allure de l'évolution de l'aluminium dans leurs lingots pendant la cristallisation.

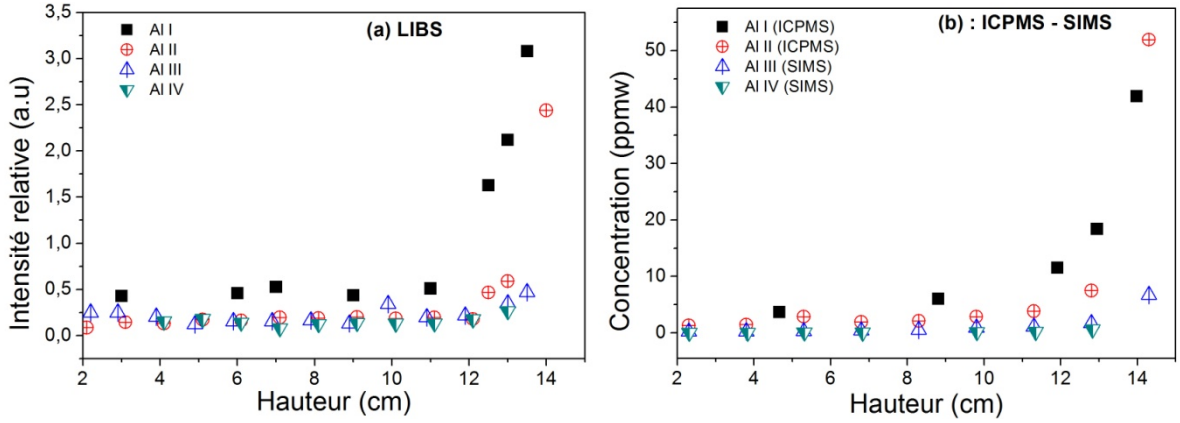


Figure 3. 30 : Profil de concentration de l'aluminium le long des lingots (a) LIBS intensité de la raie de l'aluminium, (b) ICPMS et SIMS concentration de l'aluminium

L'évolution des intensités relatives obtenues par l'analyse LIBS suivent la même tendance que la variation des concentrations mesurées par l'ICPMS-SIMS. On observe à partir de 12 cm de hauteur solidifiée une augmentation de la concentration en aluminium ; ce qui permet ainsi de définir la fraction utile du lingot et de conclure sur le rendement matière de la ségrégation. Comparé aux techniques conventionnelles (ici de l'CP MS et du SIMS) et bien que semi-quantitatives, les mesures par LIBS permettent d'accéder rapidement et sans préparation particulière d'échantillons à la fraction solidifiée exploitable et de conclure rapidement sur le rendement matière de l'étape de ségrégation. Ces mesures renseignent également sur la nature du mélange à l'interface solide liquide et permettent à postériori des modifications process (thermique du four, vitesse de ségrégation …) en vue d'une optimisation des conditions de ségrégation. Du point de vue de l'application industrielle, ce résultat permet un gain de temps significatif et assure une augmentation de la productivité de la chaine de purification. Ces avantages de l'analyse LIBS seront à présent validés dans le cadre d'une analyse du silicium en phase liquide.

V.3. Analyses des impuretés du silicium en fusion

Dans la perspective de faire de la mesure en ligne en temps réel pour le contrôle qualité de la production du silicium destiné à l'industrie photovoltaïque, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'analyse de cet élément dans sa forme liquide. Dans ce qui suit, nous présenterons l'équipement conçu à cet effet et les résultats d'analyses dans le cas spécifique du bore.

V.3.1. Mise en œuvre de la LIBS sur le dispositif de fusion du silicium

Le dispositif doit permettre de fondre le silicium à 1415°C tout en étant stable, constant dans le temps, répétable, contrôlable, visible et accessible pour l'analyse LIBS. Toutes ces contraintes ont pu être satisfaites pour étudier la problématique de l'analyse par LIBS des métaux fondus.

a. Le réacteur et ses composants

Le dispositif expérimental spécifique (Figure 3. 31) permet la fusion du silicium en toute sécurité sous atmosphère contrôlée. Le silicium est fondu dans un creuset en carbone graphite au moyen d'un four à induction. L'échauffement du graphite est assuré par l'induction électromagnétique. Le graphite chaud transfère ensuite son flux de chaleur au silicium par conduction.

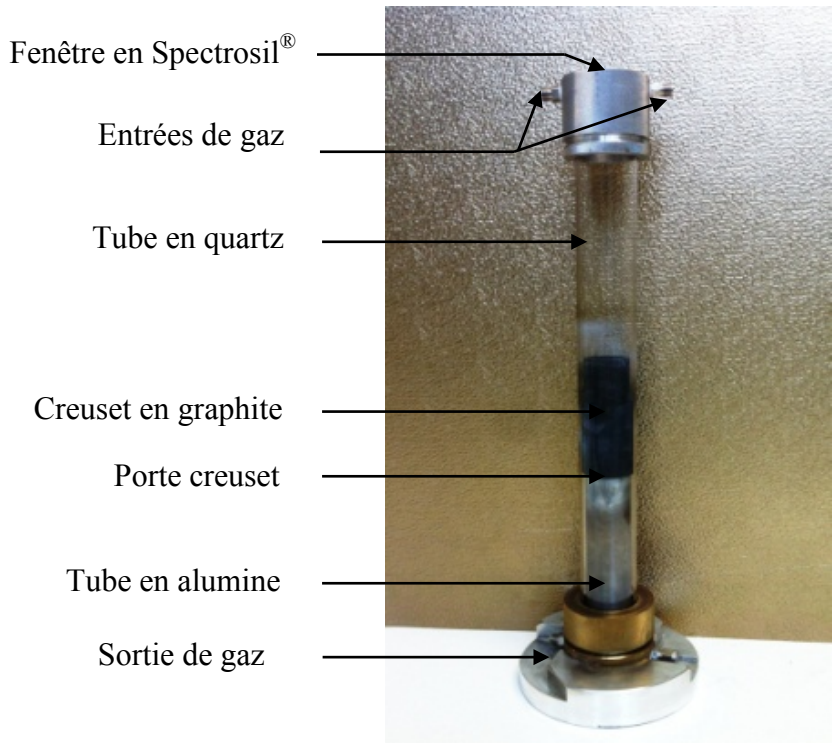


Figure 3. 31 : Réacteur de fusion du silicium pour l'analyse LIBS

Le réacteur (Figure 3. 31) est composé d'un tube de quartz, celui-ci entoure le creuset, le porte creuset et son support constitué d'un tube d'alumine. Le quartz a été choisi pour sa transparence et sa capacité à résister aux hautes températures (T_{fusion} 1650°C).

Sur la partie supérieure, une pièce en aluminium assure l'étanchéité avec l'extérieur et est équipé d'une fenêtre en Spectrosil® dédiée aux mesures spectroscopiques. Deux entrées tangentielles de gaz sur la partie supérieure permettent d'évacuer les vapeurs de silicium issues du bain et élimine toute éventuelle pollution de la fenêtre de Spectrosil®. L'introduction d'un gaz inerte permet aussi d'éviter l'oxydation du silicium en fusion. A chaque extrémité du réacteur des joints toriques permettent d'isoler l'atmosphère inerte intérieure de l'air extérieur.

Un socle en aluminium et en laiton en bas du dispositif permet de le maintenir bien vertical et d'évacuer le gaz par un orifice spécifique.

b. La fusion du silicium

Le four à induction utilisé de marque Flexitune® dispose d'une puissance allant jusqu'à 10 kW, rendant possible la fusion du silicium. Un tableau de commande permet le paramétrage simple pour tout changement de puissance et du temps d'action, et cela pour établir un programme de chauffe et de refroidissement.

C'est le creuset en carbone graphite qui transfère sa chaleur par conduction pour fondre le silicium. La mesure de la température est donc importante pour maitriser l'étape de chauffage. Cette mesure a été réalisée à l'aide d'un pyromètre monochromatique de longueur d'onde 0,65 µm avec une taille de spot de 2mm et permettant l'analyse d'une gamme de température comprise entre 850-3000°C. La température a été mesurée sur la surface du creuset en graphite en fonction de la puissance du four. Les mesures sont effectuées à travers la fenêtre en spectrosil qui n'absorbe pas dans la gamme de longueur d'onde utilisée par le pyromètre.

Le creuset a été recouvert de fibre de carbone afin de diminuer les pertes d'énergie par rayonnement et de stabiliser le silicium en fusion. En effet, pour liquéfier le silicium dans le creuset sans la fibre de carbone, la puissance du four doit monter aux alentours de 8 kW. Cette puissance élevée conduisait à forte convection du bain liquide et la focalisation devenait aléatoire et donc à une ablation aléatoire.

Le profil linéaire entre 1000°C et 1500°C (Figure 3. 32) permet un contrôle précis de la température du silicium supposée être la même que la température du creuset. On peut en effet considérer que la température du creuset est également celle du silicium car grâce aux mou-

vements de convection, le chauffage électromagnétique conduit à une homogénéisation du liquide.

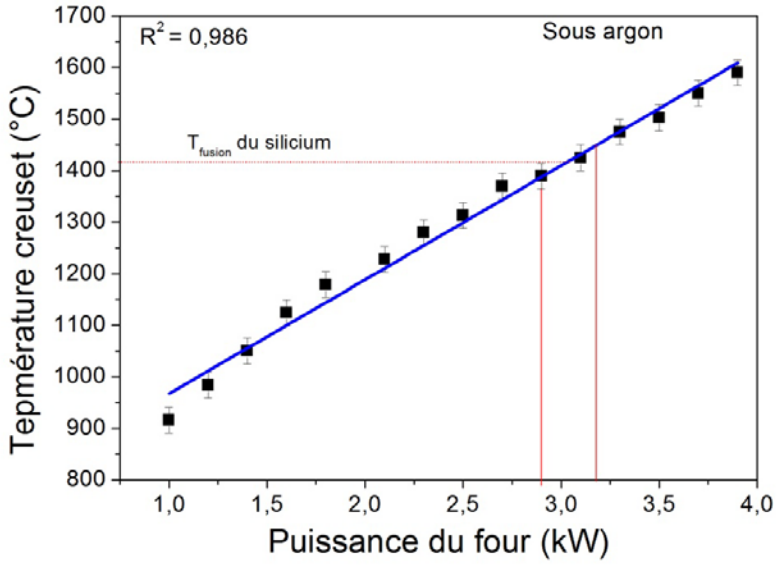


Figure 3. 32 : Evolution de la température du creuset en fonction de la puissance du four

La montée en puissance se fait par palier pour éviter l'augmentation brusque de température qui, par choc thermique, peut fissurer le creuset. Le silicium liquide s'infiltre dans les fissures, se solidifie avec une densité inférieure, ce qui provoque la casse du creuset. Pour arriver au point de fusion, nous avons augmenté la puissance du four par palier de 0,2 kW toutes les 3-4 minutes jusqu'à atteindre la zone de fusion vers 3 kW. Ce palier a été fixé à 3-4 min temps nécessaire pour que la température du creuset se stabilise avant d'augmenter la puissance de 0,2 kW.

c. Focalisation du laser

Comme nous l'avons vu dans la partie III de ce chapitre, la focalisation du laser est un critère très important dans l'interaction laser matière. Pour contrôler la position du point focal, nous n'avons pas pu utiliser le même système de convergence des pointeurs que dans le solide. En effet, le dispositif de fusion du silicium obstrue les pointeurs et ne permet pas une focalisation contrôlée par logiciel.

Pour pallier à ce problème technique et connaissant la distance focale du laser (50 cm), nous avons calculé avant chaque analyse LIBS la hauteur de la masse du silicium liquide dans le creuset. Connaissant aussi, la masse introduite, le diamètre intérieur du creuset, et tout en tenant en compte de la différence de densité du silicium solide et liquide, nous avons pu calculer la hauteur h (Figure 3. 33).

Le dispositif de fusion est installé sur un support élévateur. Celui-ci permet de régler la distance entre le laser et l'échantillon afin de contrôler la distance du point focal.

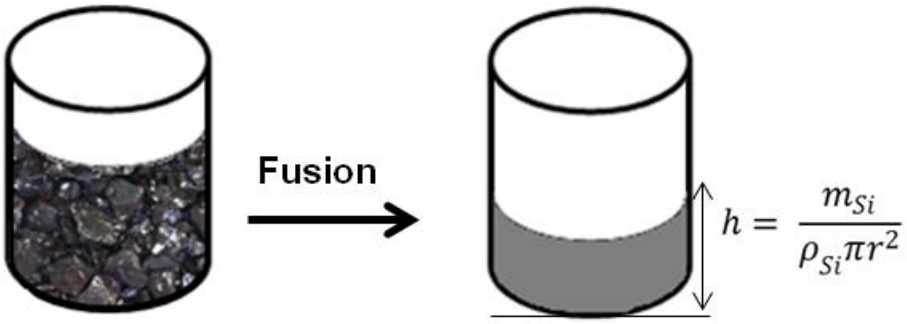


Figure 3. 33 : Calcul de la hauteur du bain de silicium

d. Etude de la contamination potentielle par le creuset

Pour que nos échantillons de silicium ne soient pas contaminés par le creuset. Nous avons d'une part opté pour un carbone graphite IG510 de la compagnie Toyo Tanso avec une haute pureté [B] < 0,1ppmw. D'autre part, nous avons mené une étude pour confirmer la non contamination par le creuset pendant l'analyse.

Nous avons donc suivi l'évolution du signal d'un échantillon de bore de 10 ppmw pendant 4h. Le signal ici (Figure 3. 34) représente l'intensité absolue de la raie de bore 249,7nm normalisée par l'intensité absolue de la raie de silicium 245,21 nm.

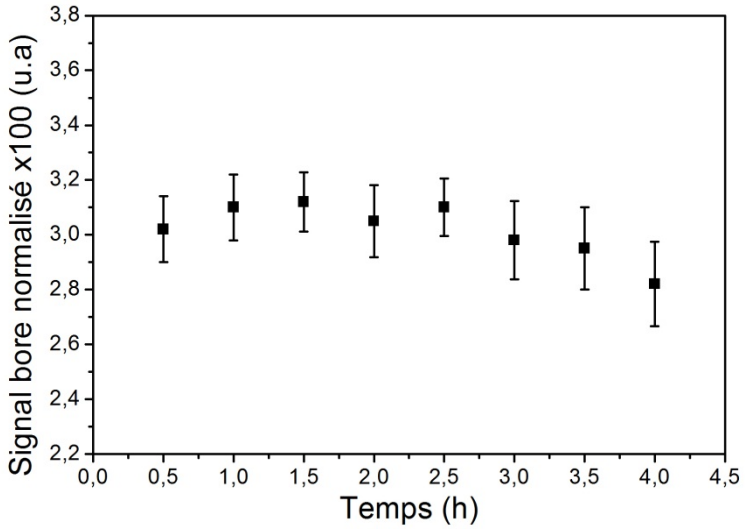


Figure 3. 34 : Evolution du signal LIBS de la raie de bore 249,7 nm normalisée par l'intensité de la raie de silicium 245,21 nm en fonction du temps

Nous pouvons observer une stabilité du signal tout au long de l'analyse du silicium en fusion. Cependant une légère chute a été enregistrée à partir de 3h30', qui peut être due à la présence

d'une couche d'oxyde à la surface qui limite l'émission du bore ou bien une évaporation partielle du bore par réaction avec l'oxygène résiduel du silicium ou les micros fuites présentes dans le réacteur sous forme de B_xO_z.

Nous pouvons donc écarter toute contamination en bore par le creuset au cours de l'analyse du bore dans le silicium en fusion.

V.3.2. Analyse du bore

a. Préparation des étalons

Pour les besoins de l'étude sur l'analyse du bore dans le silicium en fusion, nous avons préparé six étalons dont les concentrations varient de 1 à 50 ppmw. Pour cela, nous avons utilisé une plaquette de silicium dopée au bore à 119 ± 6 ppmw et nous avons procédé à une simple dilution avec un silicium ultra pur par pesée. Dans cette procédure, une balance (Mettler Toledo AG135) 0,01 mg de précision a été utilisée.

Le travail effectué dans ce qui suit repose sur deux hypothèses principales. D'une part, les ajouts dosés doivent être totalement dissous dans le bain de silicium avant le début de chaque analyse et d'autre part, les échantillons sont complètement homogènes au moment des analyses.

b. Optimisation des paramètres

Dans le but d'augmenter la sensibilité de l'analyse LIBS du bore dans le silicium, une étude paramétrique a été réalisée en suivant le protocole retenu dans le cas du solide.

Délai et porte

En suivant le même protocole pour la définition des paramètres temporels, nous avons effectué une campagne de mesures sur un échantillon de silicium dopé au bore à 50 ppmw.

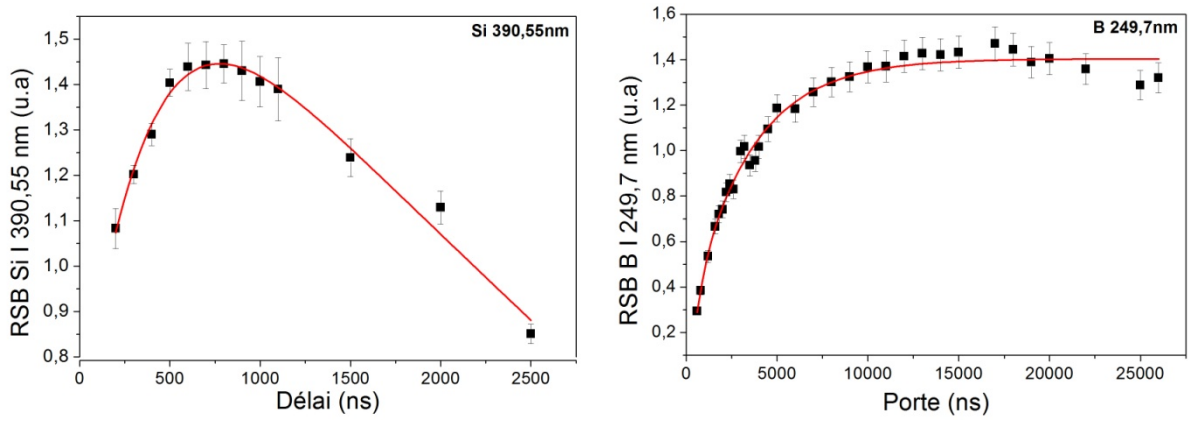


Figure 3. 35 : Optimisation des paramètres temporels délai et porte

On remarque la même tendance que dans le solide (Figure 3. 35), à savoir un optimum pour le délai correspondant au maximum du signal LIBS du silicium de 800 ns et un optimum de 12 µs pour la porte d'analyse.

Nombre de tirs laser et accumulation du signal

Avec la même méthodologie que dans le cas de l'aluminium dans le solide, nous avons suivi l'évolution de l'écart type du signal de bore en fonction du nombre d'accumulations. Nous avons retenu 50 accumulations qui étaient un bon compromis entre le niveau de signal accumulé et la stabilité intra mesure.

Fréquence du laser

Contrairement à l'analyse du solide, celle du silicium en fusion ne permet pas de déplacer l'échantillon dans un plan horizontal. Les tirs du laser sont toujours au point de focalisation choisi. Cette contrainte n'en est pas une car, s'il y a formation d'un cratère, le brassage électromagnétique du four à induction permet de le combler et en même temps d'homogénéiser le bain fondu en permanence. Ceci permet de faire des analyses au même endroit et d'augmenter la fréquence de tirs laser avec une accumulation électronique.

Dans ces conditions, au lieu de faire 50 tirs laser avec une répétition de tir de 1Hz, avoir 50 spectres et faire au final une accumulation numérique, on peut se permettre d'envisager de faire 50 tirs laser à 20 Hz et faire une accumulation électronique pour avoir un seul spectre final.

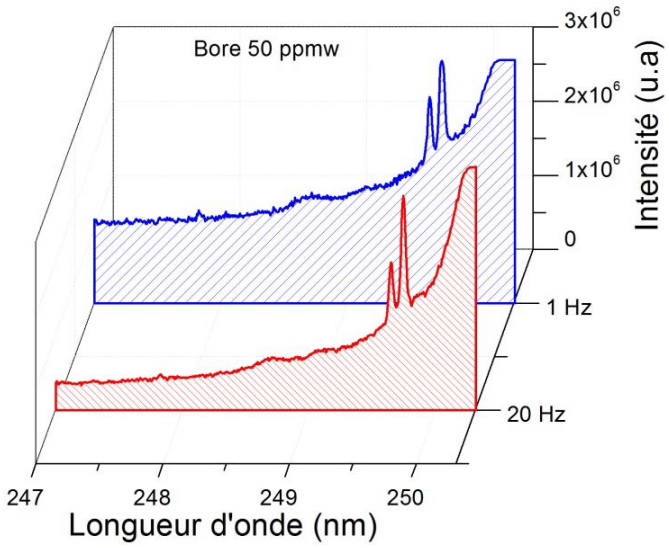


Figure 3. 36 : Spectres d'émissions à différentes fréquences laser d'un échantillon de silicium dopé au bore à 50ppmw

Comme on peut le voir sur la Figure 3. 36, le spectre obtenu avec une répétition laser de 20 Hz a une intensité absolue du bore plus élevée, un fond continu beaucoup plus bas et un bruit atténué.

A notre connaissance, peu d'équipes se sont intéressées à l'influence de la fréquence des tirs laser sur la qualité de mesure LIBS. Ce résultat nous permet de tirer quelques conclusions et explications.

Cette amélioration peut s'expliquer par plusieurs hypothèses :

- Une surchauffe locale au point d'impact laser provoqué par l'apport d'énergie à plus haute fréquence qui ne laisse pas suffisamment de temps au flux de chaleur de se dissiper au sein du liquide. L'ablation de matière augmente alors et conduit à un nombre d'émetteurs plus grands et se traduit par une émission plus intense.
- Les vapeurs issues des premiers impacts laser n'ont pas le temps de se condenser à l'état liquide. Cela permet aux tirs suivants de réexciter les vapeurs avec la même irradiance de départ. L'énergie du laser est consommée pour l'excitation des vapeurs avant d'être dans une moindre mesure transférée au liquide. Tout ceci se traduit par une augmentation de l'intensité du signal.

L'atmosphère de l'analyse

Nous avons analysé l'échantillon de 50 ppmw de bore sous atmosphère d'hélium pour comparer avec les spectres obtenus sous argon avec la même méthodologie. Nous avons noté une petite modification de la puissance du four pour atteindre la fusion (3,7 kW comparé à 3 kW sous argon).

Comme on peut le voir sur la Figure 3.37, les spectres d'émission sous hélium ont une intensité absolue beaucoup moins grande que sous argon mais avec un fond continu beaucoup moins élevé aussi. Ce qui permet de dire *a priori* que le ratio intensité sur fond peut être comparable entre les deux atmosphères. Cela dit, la limite de détection sous hélium est plus élevée. En effet, on ne distingue pas du tout la raie du bore à 5 ppmw et on la distingue moyennement bien à 10 pmmw de bore.

Comme dans le cas du silicium solide (paragraphe V.1.1), cela peut être expliqué notamment par le fait que les électrons sont refroidis plus rapidement sous hélium, et que la densité d'électron est moins élevée sous hélium, contribuant ainsi à l'obtention d'un plasma qui émet

moins longtemps que sous argon et donc un signal moins intense avec un fond continu plus bas.

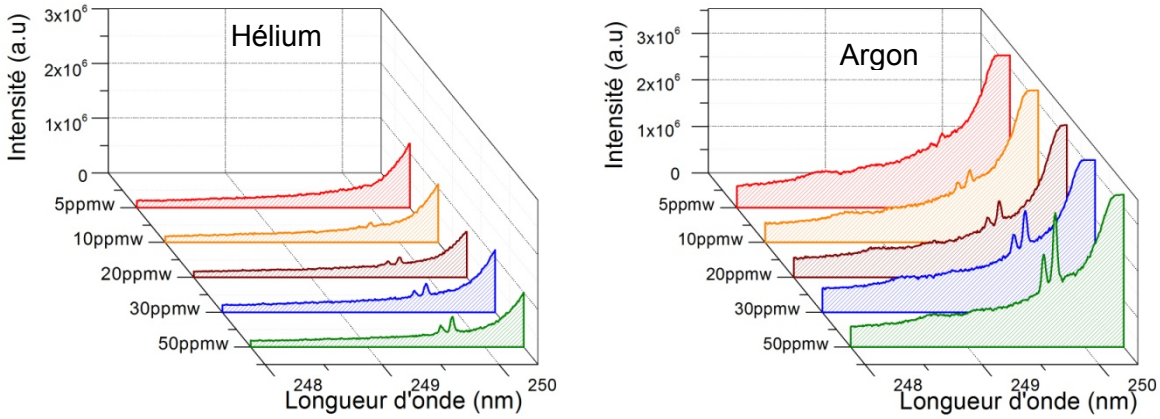


Figure 3. 37 : Spectres d'émissions à différentes atmosphères d'analyse d'un échantillon de silicium dopé au bore à 50ppmw

Température du bain de silicium

Pour vérifier la première hypothèse et connaitre l'influence de la température lors de l'analyse du bain de silicium, nous avons envisagé d'augmenter la température du silicium liquide en augmentant la puissance du four.

Nous avons donc analysé l'étalon de silicium dopé à 50 ppmw de bore et suivi l'intensité de sa raie en fonction de la température.

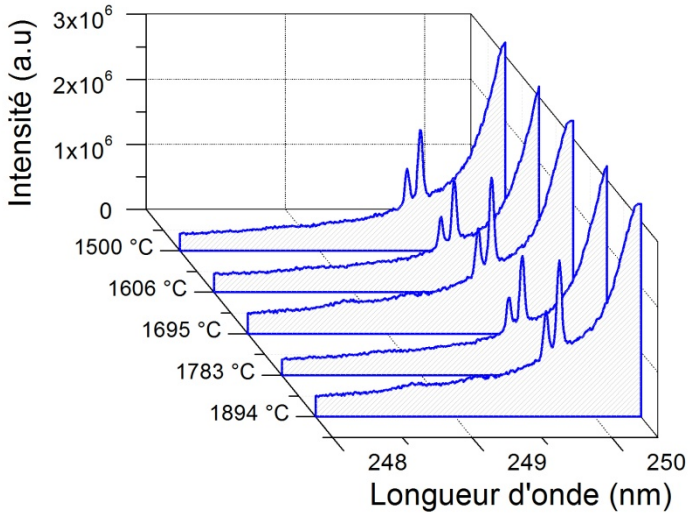


Figure 3. 38 : Spectres d'émissions à différentes températures du bain de silicium dopé au bore à 50ppmw

Jusqu'aux alentours de 1900°C (en surchauffe par rapport aux températures moyennes dans les procédés de purification) l'intensité du bore était stable. Cela dit, à partir de 2000°C nous avons enregistré une grande perturbation du signal due aux vapeurs de silicium qui obs-

truaient la collecte du signal et une mauvaise focalisation du laser à cause des mouvements verticaux du bain liquide. Cette expérience nous a montré que la surchauffe du bain jusqu'à ~ 1900°C n'avait pas d'incidence sur le signal LIBS.

Gain

Au cours de notre étude du silicium liquide, notre laser a subi une perte d'énergie due selon le constructeur Quantel à une forte présence de poussière qui au passage du faisceau a endommagé les optiques d'alignement du laser. Dans le but de garder un signal du bore exploitable dans les basses concentrations, nous avons été obligé d'augmenter le gain au maximum, ce qui a impliqué la saturation systématique des raies de silicium (Figure 3. 39).

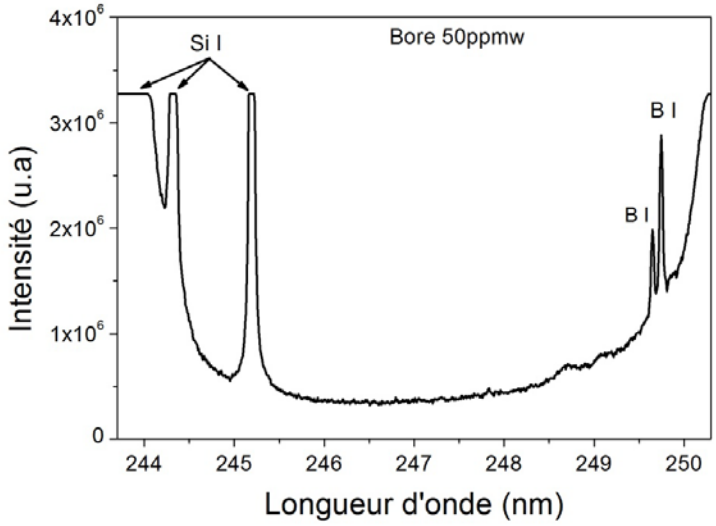


Figure 3. 39 : Saturation des raies d'émission du silicium provoquée par un gain élevé

Ceci nous a contraint à modifier notre normalisation. Pour la construction de courbes d'étalonnages dans le cas du bore dans le silicium en fusion nous avons normalisé l'intensité absolue du bore par le fond continu.

V.3.3. Paramètres et protocole retenus pour l'analyse du bore dans le silicium liquide

Nous avons suivi à chaque analyse le protocole suivant :

1- Avant chaque analyse, un nettoyage de la fenêtre en spectrosil et du tube en quartz avec de l'éthanol est réalisé afin d'éliminer toutes poussières et encrassements sur ces surfaces ;
2- Nous plaçons l'échantillon dans le creuset et nous calculons la hauteur qu'aura le bain liquide du silicium pour régler la focalisation du laser ;

3- Nous lançons l'inertage du réacteur avec l'argon tout en vérifiant que les sorties de gaz ne sont pas obstruées et qu'il n'y pas de fuites au niveau des joints de serrage.

4- Démarrage du chauffage à induction par palier jusqu'à la fusion à ~1414°C ;

5- Nous effectuons l'analyse LIBS avec les paramètres optimisés résumés dans le Tableau 3. 15. Pour chaque échantillon, nous répliquons la mesure cinq fois avec un espacement d'une minute entre chaque mesure.

6- Arrêt de l'analyse LIBS.

7- Diminution progressive de la puissance du four, par palier de 0.4 kW toutes les deux minutes jusqu'à la solidification complète du silicium. Après solidification arrêt complet du four.

8- Arrêt des gaz d'inertage après refroidissement complet du creuset.

Tableau 3. 15 : Résumé des paramètres fixés pour l'analyse du bore dans le silicium en fusion

Equipement	Paramètres	
Laser	Longueur d'onde	266 nm
	Durée d'impulsion	4 ns
	Energie par impulsion	5 mJ
	Fluctuations tir à tir	0,5 mJ
	Fréquence du laser	20 Hz
Spectromètre	Fente d'entrée	5µm
	Réseau	2400traits/mm
Détecteur	Type de détecteur	iCCD PI-MAX 2
	Délai de détection	800ns
	Porte d'acquisition	12000 ns
	Fenêtre d'acquisition	7 nm
	Gain	250
Focalisation	Distance focale	50 cm
	Point de focalisation / surface	0
	Nombre de tirs par site d'ablation	50
	Nombre de sites par réplique	1
	Nb de répliques par échantillon	5
	Atmosphère d'analyse	Argon
	Pression	1 bar
	Type d'accumulation	électronique
	Lissage des spectres	aucun
	Méthode de mesure d'intensité	3 pixels
	Type de normalisation	Par rapport au fond

V.3.5. Construction des courbes d'étalonnage et leurs validations

Pour la construction des courbes d'étalonnage du bore dans le silicium en fusion, plusieurs campagnes de mesures ont été menées aux cours de la thèse.

Notre montage expérimental a été modifié à plusieurs reprises pour améliorer sa robustesse et la stabilité de l'analyse. En effet, le dispositif de fusion a été modifié et notre laser ainsi que notre capteur ICCD a été réparé à plusieurs reprises.

Les limites de détection obtenues se sont améliorées d'une campagne de mesure à l'autre. Cette diminution de la LOD a été le fruit des améliorations constantes sur le dispositif de fusion et une maitrise des fortes contraintes expérimentales qui nous ont permis d'améliorer la qualité des courbes d'étalonnage.

Nous allons donc présenter l'étalonnage du bore le plus récent et la validation de cet étalonnage par deux faux inconnus B1 et B2 de concentration dans la gamme de 5 - 40 ppmw.

Nous avons analysé les étalons en suivant toujours le même protocole d'analyse mis en place avec les paramètres résumés sur le Tableau 3. 15.

Observation des spectres

La Figure 3. 40 ci-dessous présente un exemple de spectres où on peut distinguer avec aisance la raie du bore de 249,77 nm. Cependant, pour le silicium dopé à 1 ppmw de bore, la raie est invisible et inexploitable. Cette limite est liée aux caractéristiques de notre montage expérimental.

La courbe d'étalonnage obtenue sous argon est représentée sur la Figure 3. 41. Pour chaque concentration, la mesure est répliquée 5 fois, les barres d'erreur représentées correspondent ainsi à 2 fois l'écart-type calculé sur ces 5 mesures.

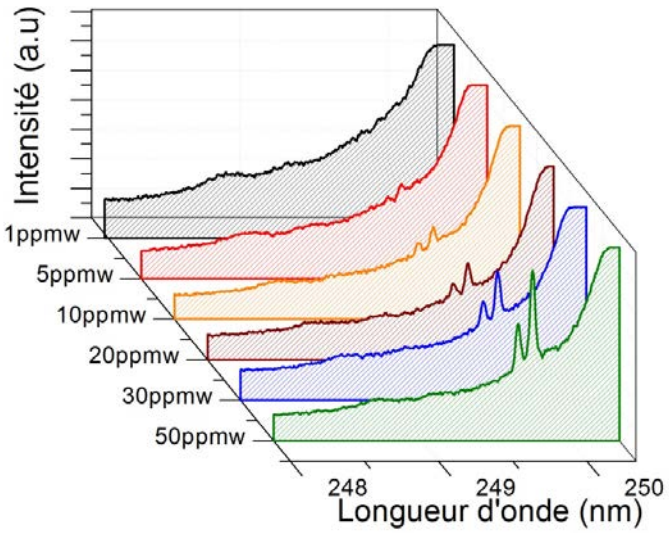


Figure 3. 40 : Exemples de spectres d'émissions du bore dans le silicium en fusion à différentes concentrations sous argon

Les hyperboles de confiance ont été tracées pour un intervalle de confiance de 95 %. La régression linéaire ainsi que les hyperboles de confiances ont été tracées pour des données pondérées par la variance.

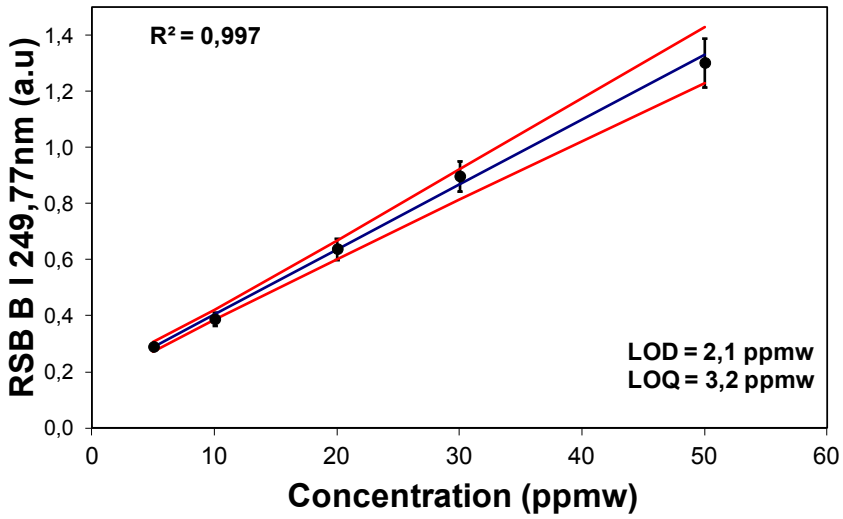


Figure 3. 41 : Courbe d'étalonnage du bore dans le silicium en fusion, les limites de détection et de quantification calculées par la méthode des hyperboles de confiance

La courbe d'étalonnage est bien linéaire et la dispersion des points est faible, les limites de détection et de quantification ont été calculées par la méthode des hyperboles de confiance.

Un mois après son établissement, nous avons testé cette courbe d'étalonnage et son pouvoir de prédiction sur deux «faux inconnus» de silicium dopé au bore B1 (8 ± 0.5ppmw) et B2 (35 ± 2ppmw). Les résultats sont résumés dans Tableau 3. 16.

Tableau 3. 16 : Récapitulatif des concentrations de faux inconnus prédits par la courbe d'étalonnage sous argon

Concentration des faux inconnus (ppmw)		Intensité normalisée (u.a)	Incertitude %	Intervalle de concentration (ppmw)
B1	8 ± 0.5	0.337	12	7.1 ± 1
B2	35 ± 2	1.032	10.9	37.2 ± 4

Ce résultat montre que la courbe de calibration permet ainsi de prédire la concentration du bore dans le silicium fondu avec une bonne précision. Ce résultat valide donc le principe d'une analyse quantitative en ligne par LIBS de la composition en bore d'un bain de silicium en fusion. Il est donc possible de déterminer à titre d'exemple les cinétiques de purification d'un bain de silicium métallurgique au cours de son traitement par plasma thermique ou par extraction par laitiers.

VI. Conclusion

Nous nous sommes fixés pour objectif le développement de la technique LIBS pour l'analyse multiélémentaire du silicium destiné à la conversion photovoltaïque.

Nous avons mis au point des protocoles d'analyse semi-quantitatifs et quantitatifs dans le silicium solide et liquide. Nos travaux ont porté uniquement sur les impuretés aluminium et bore des dopants de type p.

Dans le cas de l'analyse quantitative, nous avons au préalable effectué une optimisation des conditions d'analyses en fonction de différents paramètres. Il ressort après l'étude faite sur le silicium solide et liquide que les paramètres clés sont l'énergie du laser et l'environnement d'analyse.

- Cas de l'aluminium dans le silicium solide

L'étude a porté sur l'analyse semi quantitative de l'aluminium dans le but d'étudier l'évolution de la concentration de l'aluminium pendant la phase de ségrégation des impuretés dans le cas d'un procédé de solidification dirigée. L'étude a été effectuée dans les conditions les moins contraignantes possibles pour l'industriel, à savoir sous air à pression atmosphérique.

Les résultats montrent que l'étude de l'évolution du signal LIBS d'émission de l'impureté aluminium dans le silicium peut conduire à une nouvelle technique de diagnostic pour la caractérisation d'un matériau photovoltaïque. En effet, dans le cas du procédé de solidification dirigée, l'analyse LIBS permet rapidement de prévoir les fractions solides utiles et donc le rendement matière en mesurant l'évolution de la concertation de l'impureté aluminium le long du lingot. De plus, la limite de détection est très basse : de l'ordre de 0.1ppmw.

Ces résultats LIBS sont comparables aux analyses par ICP-MS et SIMS et ont été validés par la théorie de Scheil.

Ces analyses semi quantitatives obtenues pour l'aluminium ont nécessité la mise au point d'un protocole qui pourrait être utilisé pour d'autres impuretés notamment les impuretés métalliques à faibles concentrations.

- Cas du bore dans le silicium solide

L'analyse à pression atmosphérique sous air a montré des limites pour la détection du bore. En revanche, l'emploi d'un gaz inerte comme l'argon et travaillant à pression modérée, permet d'avoir de meilleurs résultats LOD d'environ 3 ppmw avec la méthode 3σ. Un optimum rapport signal sur bruit de la raie du bore a été obtenu en travaillant à 500 mbar sous une atmosphère d'argon avec l'énergie maximale de notre laser (~ 10mJ).

Le tracé de la courbe d'étalonnage est très encourageant, car nous avons validé le choix de la raie de bore 249.77nm puisque son signal a une réponse linéaire avec la concentration. Cependant, nous avons rencontré des difficultés pour disposer d'étalons à faible concentration et homogène en teneur en bore pour l'un d'entre eux. C'est donc avec un nombre d'étalons limités que nous avons construit cette courbe d'étalonnage.

- Cas du bore dans le silicium en fusion

Dans le cas du silicium liquide, après une étude paramétrique, nous avons mis au point un modèle d'analyse quantitatif pour le dosage du bore. Ceci s'est traduit par une droite d'étalonnage qui révèle des LOD de l'ordre de 2 ppmw dans le cas du bore. Un travail similaire pourrait être réalisé pour l'ensemble des impuretés métalliques. Par ce biais il est possible d'utiliser la LIBS comme outil de suivi en ligne pour le contrôle qualité des procédés de purification par voie métallurgique comme le traitement par torche plasma, l'extraction par laitiers…

Rappelons que dans le cas du silicium en fusion, nous avons fait l'analyse de la surface sans contact. Nous avons pour cela fait l'hypothèse que la surface du silicium liquide était représentative du volume. En effet, le brassage électromagnétique dû aux phénomènes d'induction permet d'homogénéiser le bain liquide. De plus, dans nos conditions opératoires, la masse fondue de silicium est sous gaz inerte, ce qui permet d'éviter d'avoir une couche d'oxyde à la surface. Cependant à échelle industrielle cette hypothèse est écartée car il y a une formation d'une couche d'oxydes et la formation d'un laitier de surface qui rend la mesure à distance incorrect. Dans ce cas, il devient indispensable d'effectuer une mesure intrusive pour réaliser une analyse du métal en volume et non plus en surface.

Il existe pour cela des solutions, comme celle proposée par Sabsabi [139], qui consiste en l'utilisation d'une lance sans composants optiques, dans laquelle un gaz sous pression est introduit pour la création de bulles dans le métal fondu, pour avoir une nouvelle surface réelle-

ment représentative en continue. L'inconvénient de ce type de solution est que la bulle produite n'est pas contrôlée et qu'elle engendre ainsi des analyses non reproductibles.

Nous avons alors proposé une solution permettant l'amélioration de la procédure de mesure qui consiste à utiliser un équipement en immersion permettant d'avoir une surface renouvelée en permanence avec une masse de silicium fondu à niveau stable qui permet une focalisation reproductible. Cette solution fait l'objet d'une demande de brevet à l'INPI[64] sous la référence FR1454694.

[64] INPI : Institut National de la Propriété Industrielle

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail effectué pendant cette thèse est motivé par la volonté de proposer des solutions pour diminuer les coûts liés à la matière première de la filière silicium cristallin permettant d'alimenter l'industrie du PV. Nous proposons une voie particulièrement économique et propre basée sur les avantages d'un procédé plasma.

Nous nous sommes fixés comme objectifs d'une part, d'étudier la faisabilité d'un procédé de dépôt de couche mince de silicium épitaxiée par RF PECVD couplé à un chauffage annexe d'un substrat de silicium et d'autre part de développer une technique d'analyse et de contrôle en ligne en temps réel des procédés de purification et de cristallisation du silicium.

Au moyen d'un procédé RF PECVD et dans les conditions optimales, nous avons réussi le dépôt en couche mince du silicium épitaxié à partir du SiH_4. Le dépôt obtenu présente un aspect dense et une orientation cristalline similaire au substrat modèle Si CZ monocristallin.

Ce résultat a pu être obtenu grâce à un montage et une optimisation des conditions expérimentales pour éviter les conditions du régime poudreux. Il apparait que les paramètres essentiels à maitriser dans le procédé sont : la température du substrat, la pression dans le réacteur et la puissance du plasma.
Ces premiers résultats sont très encourageants. Ils devraient donner lieu à une investigation détaillée et statistique pour trouver les meilleures conditions expérimentales à retenir.

Les étapes de nucléation et de croissance de ce dépôt mettent en jeu un amorçage par dissociation du SiH_4 par plasma puis l'adsorption des espèces SiH_2 et SiH_3 sur le substrat et finalement leur combinaison en clusters après la désorption de l'hydrogène. Le mode de croissance « deux dimensions (2D) » peut être celui de notre cas du dépôt sur substrat CZ qui consiste en une production de couches atomiques successives.

Ces premiers essais ont été effectués sur des substrats modèles pour faire la preuve de faisabilité et constituaient la 1ère étape du projet. La poursuite consistera à effectuer des dépôts sur des substrats bas couts (Si UMG). Il faudra alors vérifier que la rétrodiffusion des impuretés du substrat dans le dépôt n'affecte pas les propriétés PV. Une fois ces résultats obtenus il s'agira alors d'analyser l'effet de la température du substrat et rechercher les conditions pour

améliorer les vitesses de dépôts au moyen d'une simulation thermo-hydrodynamique du réacteur.

Nous avons mis également au point un montage de spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser LIBS et un dispositif de fusion du silicium permettant d'identifier et de quantifier les impuretés dans le silicium solide et en fusion (T_{fusion} = 1414°C). Jusqu'à présent les différentes méthodes de caractérisation du silicium étaient caractérisées par de fortes contraintes : notamment la préparation de l'échantillon à analyser et une longue durée d'analyse. A contrario la LIBS est une technique ne nécessitant aucune préparation de l'échantillon, permettant des analyses rapides, instantanées et multiélémentaires ayant fait leurs preuves dans divers domaines. L'enjeu dans notre cas consistait à effectuer ces analyses sur des impuretés présentes dans le silicium à de très faibles concentrations (~ppmw).

Une étude paramétrique a permis de proposer un protocole pour optimiser l'enregistrement du signal émis par le micro-plasma généré lors de l'analyse. Le signal LIBS ainsi que les paramètres temporels (délai et porte) se sont avérés dépendants notamment de l'énergie du laser et de la composition du gaz ambiant. L'emploi d'un gaz inerte, comme l'argon ou l'hélium avec l'énergie maximale du laser, nous a permis d'avoir de meilleurs résultats.

Nous nous sommes intéressés également au dosage de l'impureté aluminium qui (comme le bore) est un élément de dopage p dans le silicium. Leurs concentrations doivent être parfaitement contrôlées.

Dans le cadre d'une collaboration avec la compagnie Silicor Materials, nous avons proposé cette fois-ci une analyse semi-quantitative par absence d'étalons certifiés. Les résultats obtenus par la technique LIBS montrent que l'évolution du signal d'émission de l'impureté aluminium dans le silicium peuvent nous renseigner d'une façon très rapide sur la qualité des lingots et potentiellement valider la pureté du matériau.

Une importante partie de ce travail concerne la détection et la quantification du bore dans le silicium en fusion. Cette recherche est innovante car à ce jour elle n'a pas donné lieu à des travaux équivalents.

Nous avons mis en place un dispositif de fusion du silicium qui permettait de faire une analyse LIBS stable et sur une durée élevée (4h) sans aucune contamination de l'échantillon analysé. Le protocole établi permet de bien contrôler la fusion et la focalisation du laser pour que l'analyse LIBS soit répétable.

Nous avons tracé des droites d'étalonnages en agissant sur des paramètres dont on avait le contrôle tels que les paramètres temporels (délai et porte), le gaz ambiant, le nombre de tirs accumulés et la fréquence du laser. Les droites d'étalonnage obtenues ont été sans cesse améliorées pour augmenter leurs linéarités et dans l'abaissement des limites de détection du bore jusqu'à atteindre 2.1ppmw. Cette LOD a été le fruit de nombreuses améliorations sur le dispositif de fusion et d'une meilleure maitrise des fortes contraintes expérimentales.

Les résultats obtenus soulèvent en outre, quelques questionnements sur la pertinence de l'analyse LIBS du silicium liquide en surface à échelle industrielle d'une part et d'autre part l'influence de la fréquence du laser sur l'analyse LIBS.

Nous avons alors proposé une solution permettant l'amélioration de la procédure de mesure qui consiste à utiliser un équipement en immersion qui permet d'avoir une surface renouvelée en permanence avec une masse de silicium fondu à niveau stable qui permet une focalisation reproductible. Cette solution fait l'objet d'une demande de brevet à l'IPI sous la référence FR1454694.

Par ailleurs, nous avons observé que l'augmentation de la fréquence des tirs laser serait à l'origine de l'amélioration du signal LIBS. Pour aller plus loin dans la compréhension des processus mis en jeu dans l'interaction laser-matière, nous avons débuté une simulation à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics®. Les premiers résultats ont montré la nécessité de développer des modèles complémentaires complexes pour véritablement conclure sur l'influence positive de l'augmentation de la fréquence laser sur le signal LIBS.

Les résultats obtenus pour les impuretés bore et aluminium dans le silicium sous sa forme solide et liquide ont nécessité la mise au point d'un protocole qui pourrait être transposé pour d'autres impuretés, comme les impuretés métalliques à faibles concentrations et en particulier pour le phosphore, un dopant de type n du silicium utilisé dans l'industrie du silicium PV. Cependant, l'observation de cet élément nécessitera une investigation complémentaire du fait de sa faible émissivité et de la proximité de ses raies d'émission les plus intenses avec les raies les plus intenses du silicium. Il serait intéressant d'employer une double impulsion laser afin d'augmenter l'énergie apportée au système, ou encore d'introduire un second laser dont la longueur d'onde est accordée à celle de l'excitation du phosphore.

Pour conclure et revenir au photovoltaïque, la caricature de Mile Peters[65] ci-dessous permet de souligner que les filières énergétiques actuelles s'appuient sur des compétences et des activités industrielles et qu'il est toujours difficile de faire sa place dans ce contexte. La filière photovoltaïque a toute sa légitimité mais elle doit la démontrer par des résultats concrets et des innovations. Notre travail a souhaité mettre une pierre dans le champ des connaissances pour l'énergie photovoltaïque.

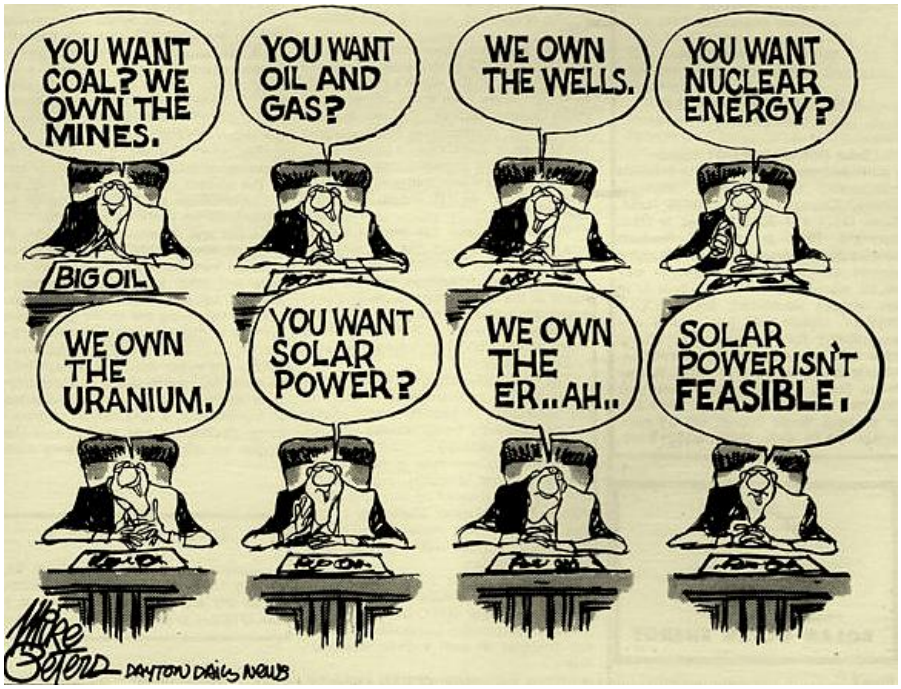


Figure CG 1 : Caricature de Mike Peters ; bande dessinée du livre-couverture de SolarGas par David Hoye, publié en 1979

[65] Mike Peters est un auteur américain de bande dessinée, prix Pulitzer du dessin de presse. Il est très connu pour ses caricatures politiques publiées par de nombreux journaux.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Observ'ER, EDF et Fondation Energie Pour le Monde, "La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde," 2013.

[2] Dennis McGinn, E. M. Galán, D. Green, and others, "Renewables 2013 global status report."

[3] "COP 21," 30-Jan-2015. [Online]. Available: http://www.cop21.gouv.fr/fr. [Accessed: 30-Jan-2015].

[4] Commissariat Général au Développement Durable, "Pollution de l'air et santé : le coût pour la société," Ministère de l'Ecologie et du Developpement durable et de l'Energie, N°175, Oct. 2013.

[5] "Over 3 Times More Green Jobs Per $1 Invested Than Fossil Fuel Or Nuclear Jobs | CleanTechnica," 23-Feb-2015. [Online]. Available: http://cleantechnica.com/2013/03/20/over-3-times-more-green-jobs-per-million-than-fossil-fuel-or-nuclear-jobs/. [Accessed: 23-Feb-2015].

[6] R. Pollin, "Economic Prospects: Getting Real on Jobs and the Environment: Pipelines, Fracking, or Clean Energy?," *New Labor Forum*, vol. 21, no. 3, pp. 84–87, Oct. 2012.

[7] "Publication:- Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy - 2014 edition," 23-Feb-2015. [Online]. Available: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/technology-roadmap-solar-photovoltaic-energy---2014-edition.html. [Accessed: 23-Feb-2015].

[8] O. Morton, "Solar energy: Silicon Valley sunrise," *Nature*, vol. 443, no. 7107, pp. 19–22, Sep. 2006.

[9] A. Luque and S. Hegedus, Eds., *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering: Luque/Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

[10] European Photovoltaic Industry Association, "Global Market Outlook for Photovoltaics 2013-2017."

[11] "Photovoltaic (PV) research at the National Renewable Energy Laboratory (NREL)," 12-Nov-2014. [Online]. Available: http://www.nrel.gov/ncpv/. [Accessed: 12-Nov-2014].

[12] "Record mondial : une cellule solaire atteint 44,7% d'efficacité," 07-Mar-2014. [Online]. Available: http://www.soitec.com/fr/news/communiques-de-presse/record-mondial-cellule-solaire-1373/. [Accessed: 07-Mar-2014].

[13] J. J. Loferski, "Thin films and solar energy applications," *Surf. Sci.*, vol. 86, pp. 424–443, Jul. 1979.

[14] Lux-Steiner, "Non-conventional semiconductor materials for solar cells," *Polycryst. Semicond. II Proc. Second Int. Conf.*, pp. 420–431, 1991.

[15] C. Wadia, A. P. Alivisatos, and D. M. Kammen, "Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 6, pp. 2072–2077, 2009.

[16] Finlay Colville, "NPD Solarbuzz® Solar PV Market Outlook," 28th EUPVSEC, Paris, France, Oct. 2013.

[17] "Defects in Crystals," 30-Nov-2013. [Online]. Available: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/overview_main.html. [Accessed: 30-Nov-2013].

[18] K. C. Mills and L. Courtney, "Thermophysical Properties of Silicon," *ISIJ Int.*, vol. 40, no. Suppl, pp. S130–S138, 2000.

[19] R. Sekuler and R. Blake, "Perception. Alfred A," *Kopf N. Y.*, 1985.

[20] S. AMTABLIAN, "Du transfert de films minces de silicium monocristallin vers un procédé cellule à faible budget thermique," Institut national des sciences appliquées, Lyon ; INL - Institut des Nanotechnologies de Lyon, 2008.

[21] F. Alharbi, J. D. Bass, A. Salhi, A. Alyamani, H.-C. Kim, and R. D. Miller, "Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: Alternative to conventional materials," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 10, pp. 2753–2758, Oct. 2011.

[22] S. ASTIER, "Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule," *Tech. Ing. Compos. Optoélectroniques*, vol. base documentaire : TIB451DUO., no. ref. article : d3935, 2014.

[23] S. Pizzini, *Advanced silicon materials for photovoltaic applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2012.

[24] J. R. Davis, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick, and H. C. Mollenkopf, "Impurities in silicon solar cells," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 27, no. 4, pp. 677–687, Apr. 1980.

[25] M. Cecile, "Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental," Hespul, Villeurbane, Juillet 2009.

[26] A. Schei, J. K. Tuset, and H. Tveit, *Production of high silicon alloys*. Trondheim, Norway: Tapir, 1998.

[27] G. Bye and B. Ceccaroli, "Solar grade silicon: Technology status and industrial trends," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, pp. 634–646, Nov. 2014.

[28] A. F. B. Braga, S. P. Moreira, P. R. Zampieri, J. M. G. Bacchin, and P. R. Mei, "New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 4, pp. 418–424, Apr. 2008.

[29] J. R. Davis, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick, and H. C. Mollenkopf, "Impurities in silicon solar cells," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 27, no. 4, pp. 677–687, Apr. 1980.

[30] W. Lee, W. Yoon, and C. Park, "Purification of metallurgical-grade silicon in fractional melting process," *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 1, pp. 146–148, Dec. 2009.

[31] L. Hu, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, and H. Zhang, "Impurities Removal from Metallurgical-Grade Silicon by Combined Sn-Si and Al-Si Refining Processes," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 44, no. 4, pp. 828–836, Aug. 2013.

[32] E. Enebakk, G. M. Tranell, and R. Tronstad, *A calcium-silicate based slag for treatment of molten silicon*. Google Patents, 2003.

[33] K. Hanazawa, N. Yuge, and Y. Kato, "Evaporation of phosphorus in molten silicon by an electron beam irradiation method," *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 3, pp. 844–849, 2004.

[34] G. Burns, J. Rabe, and S. Yilmaz, *Method of removing impurities from metallurgical grade silicon to produce solar grade silicon*. Google Patents, 2006.

[35] D. Morvan and J. Amouroux, “Preparation of photovoltaic silicon by purification of metallurgical grade silicon with a reactive plasma process,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 1, no. 4, pp. 397–418, Dec. 1981.

[36] J. Czochralski, “Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle [A new method for the measurement of the crystallization rate of metals],” *Z. Für Phys. Chem.*, vol. 92, pp. 219–221, 1918.

[37] W. G. Pfann, “Zone-refining,” *Trans AIME*, vol. 194, 1952.

[38] A. Dong, L. Zhang, and L. N. W. Damoah, “Beneficial and technological analysis for the recycling of solar grade silicon wastes,” *JOM*, vol. 63, no. 1, pp. 23–27, Jan. 2011.

[39] D. M. Powell, M. T. Winkler, H. J. Choi, C. B. Simmons, D. B. Needleman, and T. Buonassisi, “Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 3, p. 5874, 2012.

[40] M. A. Green, “Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 9, no. 2, pp. 123–135, Mar. 2001.

[41] EPIA report, “Solar Generation 6, Solar photovoltaic electricity empowering the world,” 2011.

[42] R. Gillete, “Market and project update, First Solar Q2 2010 Earning Call,” Jul. 2010.

[43] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, “New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se2 thin-film solar cells beyond 20%,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, no. 7, pp. 894–897, Nov. 2011.

[44] “Solar Frontier Opens Largest Thin-film Plant in the World,” 10-Feb-2015. [Online]. Available: http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2011/04/solar-frontier-opens-largest-thin-film-plant-in-the-world. [Accessed: 10-Feb-2015].

[45] “Sharp starts production at 1GW capacity thin-film plant | PV-Tech,” 10-Feb-2015. [Online]. Available: http://www.pv-tech.org/news/sharp_starts_production_at_1gw_capacity_thin_film_plant. [Accessed: 10-Feb-2015].

[46] A. M. Barnett, R. B. Hall, J. A. Rand, C. L. Kendall, and D. H. Ford, “Thin film polycrystalline silicon solar cells,” *Sol. Energy Mater.*, vol. 23, no. 2–4, pp. 164–174, Dec. 1991.

[47] G. Smestad, “Conversion of heat and light simultaneously using a vacuum photodiode and the thermionic and photoelectric effects,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 82, no. 1–2, pp. 227–240, May 2004.

[48] C. A. Wolden, J. Kurtin, J. B. Baxter, I. Repins, S. E. Shaheen, J. T. Torvik, A. A. Rockett, V. M. Fthenakis, and E. S. Aydil, “Photovoltaic manufacturing: Present status, future prospects, and research needs,” *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 29, no. 3, p. 030801, 2011.

[49] M. A. Green, “Limiting efficiency of bulk and thin-film silicon solar cells in the presence of surface recombination,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 7, no. 4, pp. 327–330, Jul. 1999.

[50] Romain DUJARDIN, “Epitaxie par jets mol´eculaires de nanostructures isol´ees de germanium sur silicium,” Universit´e Joseph Fourier de Grenoble, 2006.

[51] Y. Shiraki, “Chapter 5 Epitaxial growth techniques: Molecular beam epitaxy,” in *Semiconductors and Semimetals*, vol. 72, Elsevier, 2001, pp. 151–183.

[52] Fatima ABDO, “Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovotaiques,” Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.

[53] S. Reber, A. Hurrle, A. Eyer, and G. Willeke, “Crystalline silicon thin-film solar cells—recent results at Fraunhofer ISE,” *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 865–875, Dec. 2004.

[54] C. Trompoukis, O. El Daif, V. Depauw, I. Gordon, and J. Poortmans, “Photonic assisted light trapping integrated in ultrathin crystalline silicon solar cells by nanoimprint lithography,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 10, p. 103901, 2012.

[55] K. Van Nieuwenhuysen, M. R. Payo, I. Kuzma-Filipek, J. Van Hoeymissen, G. Beaucarne, and J. Poortmans, “Epitaxially grown emitters for thin film silicon solar cells result in 16% efficiency,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 6, pp. S80–S82, Jan. 2010.

[56] P. Rosenits, F. Kopp, and S. Reber, “Epitaxially grown crystalline silicon thin-film solar cells reaching 16.5% efficiency with basic cell process,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 10, pp. 3288–3290, Mar. 2011.

[57] K. Alberi, I. T. Martin, M. Shub, C. W. Teplin, M. J. Romero, R. C. Reedy, E. Iwaniczko, A. Duda, P. Stradins, H. M. Branz, and D. L. Young, “Material quality requirements for efficient epitaxial film silicon solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 7, p. 073502, 2010.

[58] J. Fukuda, M. Kambara, and T. Yoshida, “Low temperature silicon epitaxy from trichlorosilane via mesoplasma chemical vapor deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 20, pp. 6759–6762, Aug. 2011.

[59] R. Cariou, R. Ruggeri, P. Chatterjee, J.-L. Gentner, and P. Roca i Cabarrocas, “Silicon epitaxy below 200°C: towards thin crystalline solar cells,” 2012, p. 84700B.

[60] “ITER - une énergie pour notre avenir,” 09-Feb-2015. [Online]. Available: https://www.iter.org/fr/sci/plasmaheating. [Accessed: 09-Apr-2013].

[61] R. K. Janev and D. Reiter, “Collision processes of Hydride species in Hydrogen plasmas: III. The Silane family,” *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 43, no. 7, pp. 401–417, Dec. 2003.

[62] J. Perrin, O. Leroy, and M. C. Bordage, “Cross-Sections, Rate Constants and Transport Coefficients in Silane Plasma Chemistry,” *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 36, no. 1, pp. 3–49, 1996.

[63] B. Strahm and C. Hollenstein, “Powder formation in SiH[sub 4]–H[sub 2] discharge in large area capacitively coupled reactors: A study of the combined effect of interelectrode distance and pressure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 2, p. 023302, 2010.

[64] A. A. Fridman, L. Boufendi, T. Hbid, B. V. Potapkin, and A. Bouchoule, “Dusty plasma formation: Physics and critical phenomena. Theoretical approach,” *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 3, p. 1303, 1996.

[65] M. M. de Jong, J. de Koning, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, “An optical analysis tool for avoiding dust formation in very-high frequency hydrogen diluted silane plasmas at low substrate temperatures,” *Phys. Plasmas*, vol. 19, no. 2, p. 020703, 2012.

[66] A. M. Ali and S. Hasegawa, "Effect of hydrogen dilution on the growth of nanocrystalline silicon films at high temperature by using plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 437, no. 1, pp. 68–73, 2003.

[67] M. Kambara, H. Yagi, M. Sawayanagi, and T. Yoshida, "High rate epitaxy of silicon thick films by medium pressure plasma chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 7, p. 074901, 2006.

[68] Q. Cheng, S. Xu, and K. (Ken) Ostrikov, "Temperature-Dependent Properties of *nc* -Si Thin Films Synthesized in Low-Pressure, Thermally Nonequilibrium, High-Density Inductively Coupled Plasmas," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 33, pp. 14759–14764, Aug. 2009.

[69] M. L. Hammond, "Silicon Epitaxy by Chemical Vapor Deposition," *Handb. Thin Film Depos. Process. Tech.*, p. 45, 2001.

[70] E. Bauer, "Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I," *Z. Für Krist.*, vol. 110, no. 1–6, pp. 372–394, Jan. 1958.

[71] "PVinsights: Solar Photovoltaic (Polysilicon wafer cell and panel) Prices and Research Reports," 12-Feb-2015. [Online]. Available: http://pvinsights.com/index.php. [Accessed: 12-Feb-2015].

[72] J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B. W. Smith, and N. Omenetto, "Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, no. 9, p. 1061, 2004.

[73] W. R. Thurber, "Resistivity-Dopant Density Relationship for Boron-Doped Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 10, p. 2291, 1980.

[74] C. Modanese, M. Di Sabatino, A.-K. Søiland, and L. Arnberg, "Relationship between net doping density and resistivity of compensated mc-Si ingots," *Phys. Status Solidi C*, vol. 8, no. 3, pp. 713–716, Mar. 2011.

[75] D. Morvan, J. Amouroux, M. C. Charpin, and H. Lauvray, "Elimination du bore dans le silicium par fusion de zone sous plasma inductif haute fréquence : rôle des plasmas réactifs et du laitier. Caractérisation du silicium photovoltaïque," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 18, no. 4, pp. 239–251, 1983.

[76] A. Montaser, Ed., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. New York: J. Wiley, 1998.

[77] I. B. Brenner and A. T. Zander, "Axially and radially viewed inductively coupled plasmas—a critical review," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 55, no. 8, pp. 1195–1240, 2000.

[78] M. Batsala, B. Chandu, B. Sakala, S. Nama, and S. Domatoti, "Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)," *Int J Res Pharm Chem*, vol. 2, no. 3, pp. 671–680, 2012.

[79] M. B. Shabani, Y. Shiina, F. G. Kirscht, and Y. Shimanuki, "Recent advanced applications of AAS and ICP-MS in the semiconductor industry," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 102, no. 1–3, pp. 238–246, Sep. 2003.

[80] J. S. Becker, "Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 12, pp. 1805–1820, 2002.

[81] P. Rostam-Khani, M. J. P. Hopstaken, P. Vullings, G. Noij, O. O'Halloran, and W. Claassen, "Quantification issues of trace metal contaminants on silicon wafers by means of TOF-SIMS, ICP-MS, and TXRF," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 231–232, pp. 720–724, Jun. 2004.

[82] S. Pizzini, *Advanced silicon materials for photovoltaic applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2012.

[83] F. Zanderigo, S. Ferrari, G. Queirolo, C. Pello, and M. Borgini, "Quantitative TOF-SIMS analysis of metal contamination on silicon wafers," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 73, no. 1, pp. 173–177, 2000.

[84] P. Rostam-Khani, J. Philipsen, E. Jansen, H. Eberhard, and P. Vullings, "Quantitative analysis of surface contaminants on silicon wafers by means of TOF-SIMS," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 19, pp. 7255–7257, Jul. 2006.

[85] S. W. Schmitt, C. Venzago, B. Hoffmann, V. Sivakov, T. Hofmann, J. Michler, S. Christiansen, and G. Gamez, "Glow discharge techniques in the chemical analysis of photovoltaic materials: Glow discharge techniques in photovoltaic materials analysis," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 22, no. 3, pp. 371–382, Mar. 2014.

[86] M. Di Sabatino, "Detection limits for glow discharge mass spectrometry (GDMS) analyses of impurities in solar cell silicon," *Measurement*, vol. 50, pp. 135–140, Apr. 2014.

[87] C. Modanese, L. Arnberg, and M. Di Sabatino, "Analysis of impurities with inhomogeneous distribution in multicrystalline solar cell silicon by glow discharge mass spectrometry," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 180, pp. 27–32, Feb. 2014.

[88] F. Rouessac, A. Rouessac, and D. Cruché, *Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes : cours et exercices corrigés*. Paris: Dunod, 2004.

[89] P. R. Griffiths, *Fourier transform infrared spectrometry*, 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007.

[90] K. Krishnan, P. J. Stout, and M. Watanabe, "Characterization of Semiconductor Silicon Using Fourier Transform Infrared Spectrometry," in *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Elsevier, 1990, pp. 285–349.

[91] N. ELIEZER, "Analyse multielementaire des impuretés du silicium par LIBS," UPMC, 2011.

[92] S. Binetti, J. Libal, M. Acciarri, M. Di Sabatino, H. Nordmark, E. J. Øvrelid, J. C. Walmsley, and R. Holmestad, "Study of defects and impurities in multicrystalline silicon grown from metallurgical silicon feedstock," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 159–160, pp. 274–277, Mar. 2009.

[93] G. Buzanich, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, A. F. Thünemann, and C. Streli, "Impurities in multicrystalline silicon wafers for solar cells detected by synchrotron micro-beam X-ray fluorescence analysis," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 27, no. 11, p. 1875, 2012.

[94] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Chichester, West Sussex, U.K.: John Wiley & Sons, Ltd., 2013.

[95] "Journées LIBS France 2014." [Online]. Available: http://www.libs-france.com/index.php/journees-libs-france-2014. [Accessed: 07-Jul-2014].

[96] M. BOUERI, "Laser-induced plasma on polymeric materials and applications for the discrimination and identification of plastics," Université Claude Bernard-Lyon I, 2010.

[97] D. Bauerle, *Laser processing and chemistry*, 4th ed. New York: Springer, 2011.

[98] L. V. Zhigilei, "Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation," *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 3, pp. 339–350, Mar. 2003.

[99] H. R. Griem and Cambridge University Press, *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

[100] "NIST: Atomic Spectra Database Lines Form," 12-Aug-2014. [Online]. Available: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html. [Accessed: 12-Mar-2011].

[101] A. W. Miziolek, Palleschi, and I. Schechter, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) fundamentals and applications*. Cambridge, UK; New York: Cambridge University Press, 2006.

[102] D. W. Hahn and N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community," *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, no. 12, p. 335A–366A, 2010.

[103] L. J. Radziemski and D. A. Cremers, Eds., *Laser-induced plasmas and applications*. New York: M. Dekker, 1989.

[104] H. R. Griem and Cambridge University Press, *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

[105] A. Ismaël, "Une évaluation des performances analytiques de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)," Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2011.

[106] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, and G. Cristoforetti, "Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 7, pp. 1115–1130, 2002.

[107] J.-B. Sirven, P. Mauchien, and B. Sallé, "Analytical optimization of some parameters of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiment," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 10, pp. 1077–1084, Oct. 2008.

[108] K. Müller and H. Stege, "EVALUATION OF THE ANALYTICAL POTENTIAL OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROMETRY (LIBS) FOR THE ANALYSIS OF HISTORICAL GLASSES*," *Archaeometry*, vol. 45, no. 3, pp. 421–433, 2003.

[109] R. Fantoni, L. Caneve, F. Colao, L. Fornarini, V. Lazic, and V. Spizzichino, "Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)," in *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, B. Di Bartolo and O. Forte, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006, pp. 229–254.

[110] C. Pasquini, J. Cortez, L. Silva, and F. B. Gonzaga, "Laser induced breakdown spectroscopy," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 18, no. 3, pp. 463–512, 2007.

[111] J.-B. Sirven, "Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2006.

[112] K. Y. Yamamoto, D. A. Cremers, L. E. Foster, M. P. Davies, and R. D. Harris, "Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of solids using a long-pulse (150 ns) Q-switched Nd: YAG laser," *Appl. Spectrosc.*, vol. 59, no. 9, pp. 1082–1097, 2005.

[113] A. Semerok, C. Chaléard, V. Detalle, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Meynadier, C. Nouvellon, B. Sallé, P. Palianov, M. Perdrix, and others, "Experimental investigations

of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 138, pp. 311–314, 1999.

[114] R. E. Russo, X. Mao, J. J. Gonzalez, and S. S. Mao, "Femtosecond laser ablation ICP-MSPresented at the 2002 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Scottsdale, AZ, USA, January 6???12, 2002.," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 17, no. 9, pp. 1072–1075, Sep. 2002.

[115] J.-B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni, and L. Sarger, "Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, no. 7, pp. 1033–1039, Jul. 2004.

[116] D. Von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski, "Laser–solid interaction in the femtosecond time regime," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 109, pp. 1–10, 1997.

[117] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Alvensleben, and A. Tünnermann, "Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids," *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 63, no. 2, pp. 109–115, Aug. 1996.

[118] B. Le Drogoff, M. Chaker, J. Margot, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T. W. Johnston, S. Laville, and F. Vidal, "Influence of the Laser Pulse Duration on Spectrochemical Analysis of Solids by Laser-Induced Plasma Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 58, no. 1, pp. 122–129, Jan. 2004.

[119] L. M. Cabalin and J. J. Laserna, "Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 5, pp. 723–730, 1998.

[120] R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner, H. Schroeder, and K. L. Kompa, "Detector for Trace Elemental Analysis of Solid Environmental Samples by Laser Plasma Spectroscopy," *Anal. Chem.*, vol. 66, no. 18, pp. 2964–2975, Sep. 1994.

[121] B. C. Castle, K. Talabardon, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, "Variables influencing the precision of laser-induced breakdown spectroscopy measurements," *Appl. Spectrosc.*, vol. 52, no. 5, pp. 649–657, 1998.

[122] Y. Iida, "Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 45, no. 12, pp. 1353–1367, Jan. 1990.

[123] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, "Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, no. 12, pp. 1907–1917, Dec. 2004.

[124] W. Sdorra and K. Niemax, "Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes," *Microchim. Acta*, vol. 107, no. 3–6, pp. 319–327, 1992.

[125] J. Koch, M. Wälle, S. Schlamp, T. Rösgen, and D. Günther, "Expansion phenomena of aerosols generated by laser ablation under helium and argon atmosphere," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 1, pp. 37–41, Jan. 2008.

[126] A. J. Effenberger and J. R. Scott, "Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra," *Sensors*, vol. 10, no. 5, pp. 4907–4925, May 2010.

[127] A. J. Effenberger and J. R. Scott, "Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra," *Sensors*, vol. 10, no. 5, pp. 4907–4925, May 2010.

[128] D. W. Hahn and N. Omenetto, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields," *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, no. 4, pp. 347–419, Apr. 2012.

[129] Serife Yalcin, Y. Y. Tsui, and R. Fedosejevs, "Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, no. 10, p. 1295, 2004.

[130] V. Detalle, M. Sabsabi, L. St-Onge, A. Hamel, and R. Héon, "Influence of Er: YAG and Nd: YAG wavelengths on laser-induced breakdown spectroscopy measurements under air or helium atmosphere," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 30, pp. 5971–5977, 2003.

[131] X. Mao, X. Zeng, S.-B. Wen, and R. E. Russo, "Time-resolved plasma properties for double pulsed laser-induced breakdown spectroscopy of silicon," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 960–967, Aug. 2005.

[132] Z. Fu, B. Wu, Y. Gao, Y. Zhou, and C. Yu, "Experimental study of infrared nanosecond laser ablation of silicon: The multi-pulse enhancement effect," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 7, pp. 2092–2096, Jan. 2010.

[133] Y. Zhou, B. Wu, S. Tao, A. Forsman, and Y. Gao, "Physical mechanism of silicon ablation with long nanosecond laser pulses at 1064nm through time-resolved observation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2886–2890, Jan. 2011.

[134] V. Craciun, N. Bassim, R. K. Singh, D. Craciun, J. Hermann, and C. Boulmer-Leborgne, "Laser-induced explosive boiling during nanosecond laser ablation of silicon," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 186, no. 1–4, pp. 288–292, Jan. 2002.

[135] D. Romero and J. J. Laserna, "Surface and tomographic distribution of carbon impurities in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 13, no. 6, pp. 557–560, 1998.

[136] D. Romero, J. M. F. Romero, and J. J. Romero, "Distribution of metal impurities in silicon wafers using imaging-mode multi-elemental laser-induced breakdown spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, no. 2, pp. 199–204, 1998.

[137] M. Milan, P. Lucena, L. M. Cabalin, and J. J. Laserna, "Depth profiling of phosphorus in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry," *Appl. Spectrosc.*, vol. 52, no. 3, pp. 444–448, 1998.

[138] M. Sabsabi, L. St-Onge, V. Detalle, J.M. Lucas, "Laser-induced breakdown spectroscopy: a new tool for process control," presented at the 16th WCNDT 2004, Montreal, Canada, 2004, vol. paper code : 679.

[139] M. Sabsabi, R. Héon, and J. M. Lucas, *Method and apparatus for in-process liquid analysis by laser induced plasma spectroscopy*. Google Patents, 2004.

[140] J. Gruber, J. Heitz, H. Strasser, D. Bäuerle, and N. Ramaseder, "Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 685–693, 2001.

[141] A. Rai, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Solid and Molten Material," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Elsevier, 2007, pp. 255–285.

[142] J.B Sirven, “Types de montage de collection - Journées LIBS France 2014 - Circuit de comparaison inter-laboratoires.” Feb-2014.

[143] D. Romero, J. M. F. Romero, and J. J. Romero, “Distribution of metal impurities in silicon wafers using imaging-mode multi-elemental laser-induced breakdown spectrometry,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, no. 2, pp. 199–204, 1999.

[144] S. I. Gornushkin, I. B. Gornushkin, J. M. Anzano, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, “Effective Normalization Technique for Correction of Matrix Effects in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection of Magnesium in Powdered Samples,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 56, no. 4, pp. 433–436, Apr. 2002.

[145] J. Feng, Z. Wang, Z. Li, and W. Ni, “Study to reduce laser-induced breakdown spectroscopy measurement uncertainty using plasma characteristic parameters,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 7, pp. 549–556, Jul. 2010.

[146] P. A. Mosier-Boss and S. H. Lieberman, “Detection of lead derived from automotive scrap residue using a direct push fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy metal sensor,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 59, no. 12, pp. 1445–1456, 2005.

[147] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, and R. Niessner, “Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 14, pp. 1957–1968, 1998.

[148] V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone, and V. Spizzichino, “Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, no. 4, p. 429, 2004.

[149] J.-M. Mermet, “Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept?,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 2, pp. 166–182, Feb. 2008.

[150] A. Hubaux and G. Vos, “Decision and detection limits for calibration curves,” *Anal. Chem.*, vol. 42, no. 8, pp. 849–855, Jul. 1970.

[151] X. L. Mao, O. V. Borisov, and R. E. Russo, “Enhancements in laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on laser properties and ambient environment,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 5, pp. 731–739, May 1998.

[152] W. T. Chan, A. P. K. Leung, X. L. Mao, and R. E. Russo, “Effects of gas environment on picosecond laser ablation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 127–129, pp. 269–273, May 1998.

[153] “WebElements Periodic Table»Thermal conductivity»periodicity,” 15-Feb-2012. [Online]. Available: http://www.webelements.com/periodicity/thermal_conductivity/. [Accessed: 15-Feb-2012].

[154] T. Bartel, K. Lauer, M. Heuer, M. Kaes, M. Walerysiak, F. Gibaja, J. Lich, J. Bauer, and F. Kirscht, “The Effect of Al and Fe Doping on Solar Cells Made from Compensated Silicon,” *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 45–52, 2012.

[155] R. A. Multari, L. E. Foster, D. A. Cremers, and M. J. Ferris, “Effect of Sampling Geometry on Elemental Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 50, no. 12, pp. 1483–1499, Dec. 1996.

[156] B. Lal, H. Zheng, F.-Y. Yueh, and J. P. Singh, "Parametric Study of Pellets for Elemental Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Appl. Opt.*, vol. 43, no. 13, p. 2792, 2004.

[157] "Solar Radiation Outside the Earth's Atmosphere | PVEducation," 21-Jul-2014. [Online]. Available: http://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/solar-radiation-outside-earths-atmosphere. [Accessed: 21-Jul-2014].

[158] M. A. Green, *Silicon solar cells: advanced principles & practice*. Sydney, Australia: Centre for Photovoltaic Devices and Systems, 1995.

[159] A. Ricaud, *Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés*. Lausanne, Suisse: Presses polytechniques et universitaires romandes., 1997.

[160] M. A. Green, J. Zhao, A. Wang, and S. R. Wenham, "Very high efficiency silicon solar cells-science and technology," *Electron Devices IEEE Trans. On*, vol. 46, no. 10, pp. 1940–1947, 1999.

[161] H. LANCELIN, "Développement d'une méthode instrumentale d'analyse de composés chlorofluorocarbonés sous forme vapeur dans l'air par spectroscopie resolue dans le temps de plasma induit par laser," UPMC, 1995.

[162] L. DUDRAGNE, "Procédé d'identification et d'analyse de polluants en milieu gazeux et sur cible, par spectroscopie de plasma induit par laser.," UPMC, 1998.

[163] N. LEONE, "Développement d'une technique d'analyse hautement sensible et polyvalente par spectroscopie de plasma induit par laser : Applications aux aérosols et aux matériaux biologiques," UMPC, 2007.

[164] F. R. Doucet, G. Lithgow, R. Kosierb, P. Bouchard, and M. Sabsabi, "Determination of isotope ratios using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in ambient air at atmospheric pressure for nuclear forensics," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, no. 3, p. 536, 2011.

[165] C. MAURY, "Spectroscopies analytiques innovantes pour l'amélioration de la sureté des réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium," UMPC, 2012.

[166] C. Maury, J.-B. Sirven, M. Tabarant, D. L'Hermite, J.-L. Courouau, C. Gallou, N. Caron, G. Moutiers, and V. Cabuil, "Analysis of liquid sodium purity by laser-induced breakdown spectroscopy. Modeling and correction of signal fluctuation prior to quantitation of trace elements," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 82, pp. 28–35, Apr. 2013.

[167] R. Z. Sagdeev, G. G. Managadze, I. Y. Shutyaev, K. Szegö, and P. P. Timofeev, "Methods of remote surface chemical analysis for asteroid missions," *Adv. Space Res.*, vol. 5, no. 2, pp. 111–120, Jan. 1985.

[168] S. Maurice, R. C. Wiens, M. Saccoccio, B. Barraclough, O. Gasnault, O. Forni, N. Mangold, D. Baratoux, S. Bender, G. Berger, J. Bernardin, M. Berthé, N. Bridges, D. Blaney, M. Bouyé, P. Caïs, B. Clark, S. Clegg, A. Cousin, D. Cremers, A. Cros, L. DeFlores, C. Derycke, B. Dingler, G. Dromart, B. Dubois, M. Dupieux, E. Durand, L. d' Uston, C. Fabre, B. Faure, A. Gaboriaud, T. Gharsa, K. Herkenhoff, E. Kan, L. Kirkland, D. Kouach, J.-L. Lacour, Y. Langevin, J. Lasue, S. Le Mouélic, M. Lescure, E. Lewin, D. Limonadi, G. Manhès, P. Mauchien, C. McKay, P.-Y. Meslin, Y. Michel, E. Miller, H. E. Newsom, G. Orttner, A. Paillet, L. Parès, Y. Parot, R. Pérez, P. Pinet, F. Poitrasson, B. Quertier, B. Sallé, C. Sotin, V. Sautter, H. Séran, J. J. Simmonds, J.-B.

Sirven, R. Stiglich, N. Striebig, J.-J. Thocaven, M. J. Toplis, and D. Vaniman, "The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description," *Space Sci. Rev.*, vol. 170, no. 1–4, pp. 95–166, Sep. 2012.

[169] R. C. Wiens, S. Maurice, B. Barraclough, M. Saccoccio, W. C. Barkley, J. F. Bell, S. Bender, J. Bernardin, D. Blaney, J. Blank, M. Bouyé, N. Bridges, N. Bultman, P. Caïs, R. C. Clanton, B. Clark, S. Clegg, A. Cousin, D. Cremers, A. Cros, L. DeFlores, D. Delapp, R. Dingler, C. D'Uston, M. Darby Dyar, T. Elliott, D. Enemark, C. Fabre, M. Flores, O. Forni, O. Gasnault, T. Hale, C. Hays, K. Herkenhoff, E. Kan, L. Kirkland, D. Kouach, D. Landis, Y. Langevin, N. Lanza, F. LaRocca, J. Lasue, J. Latino, D. Limonadi, C. Lindensmith, C. Little, N. Mangold, G. Manhes, P. Mauchien, C. McKay, E. Miller, J. Mooney, R. V. Morris, L. Morrison, T. Nelson, H. Newsom, A. Ollila, M. Ott, L. Pares, R. Perez, F. Poitrasson, C. Provost, J. W. Reiter, T. Roberts, F. Romero, V. Sautter, S. Salazar, J. J. Simmonds, R. Stiglich, S. Storms, N. Striebig, J.-J. Thocaven, T. Trujillo, M. Ulibarri, D. Vaniman, N. Warner, R. Waterbury, R. Whitaker, J. Witt, and B. Wong-Swanson, "The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests," *Space Sci. Rev.*, vol. 170, no. 1–4, pp. 167–227, Sep. 2012.

[170] M. Sabsabi and P. Cielo, "Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization," *Appl. Spectrosc.*, vol. 49, no. 4, pp. 499–507, 1995.

[171] M. O. Vieitez, J. Hedberg, O. Launila, and L.-E. Berg, "Elemental analysis of steel scrap metals and minerals by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 920–925, Aug. 2005.

[172] I. Bassiotis, A. Diamantopoulou, A. Giannoudakos, F. Roubani-Kalantzopoulou, and M. Kompitsas, "Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 671–683, 2001.

[173] S. L. Lui and N. H. Cheung, "Minimally Destructive Analysis of Aluminum Alloys by Resonance-Enhanced Laser-Induced Plasma Spectroscopy," *Anal. Chem.*, vol. 77, no. 8, pp. 2617–2623, Apr. 2005.

[174] X. Y. Pu, W. Y. Ma, and N. H. Cheung, "Sensitive elemental analysis of aqueous colloids by laser-induced plasma spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 16, p. 3416, 2003.

[175] L. St-Onge, M. Sabsabi, and P. Cielo, "Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 3, pp. 407–415, 1998.

[176] V. I. Babushok, F. C. DeLucia, J. L. Gottfried, C. A. Munson, and A. W. Miziolek, "Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 9, pp. 999–1014, Sep. 2006.

[177] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, and J. Dubessy, "Main parameters influencing the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the collinear beam geometry," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 6, pp. 792–804, Jul. 2005.

[178] P. A. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, and E. Tognoni, "Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 11, pp. 1392–1401, Nov. 2005.

[179] S. J. Rehse, H. Salimnia, and A. W. Miziolek, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): an overview of recent progress and future potential for biomedical applications," *J. Med. Eng. Technol.*, vol. 36, no. 2, pp. 77–89, Feb. 2012.

[180] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, and E. B. Vadas, "Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 7, pp. 1131–1140, 2002.

[181] R. Bruder, V. Detalle, and C. Coupry, "An example of the complementarity of laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for wall painting pigments analysis," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, no. 7, pp. 909–915, Jul. 2007.

[182] Y. Yoon, T. Kim, M. Yang, K. Lee, and G. Lee, "Quantitative analysis of pottery glaze by laser induced breakdown spectroscopy," *Microchem. J.*, vol. 68, no. 2, pp. 251–256, 2001.

[183] S. Grégoire, M. Boudinet, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, and Y. Holl, "Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 400, no. 10, pp. 3331–3340, Jul. 2011.

[184] R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, and F. Capitelli, "Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils:," *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 69, no. S1, pp. S175–S178, Dec. 1999.

[185] A. Ismaël, B. Bousquet, K. Michel-Le Pierrès, G. Travaillé, L. Canioni, and S. Roy, "In Situ Semi-Quantitative Analysis of Polluted Soils by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)," *Appl. Spectrosc.*, vol. 65, no. 5, pp. 467–473, May 2011.

ANNEXES

Annexes 1

1.1. Rayonnement solaire

La surface du soleil, appelée la photosphère, se comporte comme un corps noir avec une température d'environ 6000 K. Le rayonnement solaire a une large bande de longueur d'onde qui va des ondes radio au rayonnement gamma. Les longueurs d'onde inférieure à ultraviolets sont principalement absorbées au-dessus de 100 km en altitude, tandis que les rayonnements visible et infrarouge sont en partie réfléchis par l'atmosphère et les nuages. Celui-ci n'a pas une composition identique sur la surface de la terre aux différentes époques de l'année. Les valeurs communément données les suivantes [105] : Ultraviolets < 0,4µm 1%, rayons visibles 0,4 à 0,7µm 48% et infrarouges 0,7 à 2,5µm 51%.

Le rayonnement solaire hors de l'atmosphère de la Terre est calculé selon la densité de puissance rayonnée à la surface du soleil (59,61 MW/m^2) [157], le rayon du soleil, et la distance entre la terre et le soleil. L'irradiance solaire calculée à l'atmosphère de la Terre est d'environ 1,36 kW/m^2 (Figure 1. 18).

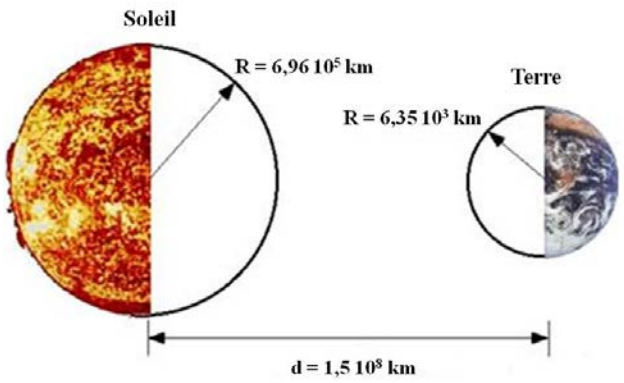


Figure 1. 18 : Constantes géométriques pour trouver l'irradiance solaire de la Terre (figure pas à l'échelle).

Présents entre le soleil et la terre les gaz, la poussière et les aérosols absorbent les photons incidents. Les gaz spécifiques, notamment l'ozone (O_3), le dioxyde de carbone (CO_2) et la vapeur d'eau (H_2O), ont une très forte absorption de photons qui ont des énergies proches des énergies de liaison de ces gaz dans l'atmosphère. Cette absorption donne des creux profonds dans la courbe spectrale de rayonnement comme on peut le voir sur la Figure 1. 19. A titre d'exemple, une grande partie de la lumière infrarouge lointain, au-dessus de 2 µm est absorbée par la vapeur d'eau et dioxyde de carbone. De même, la plupart du rayonnement ultravio-

let, au-dessous de 0,3 µm, est absorbé par l'ozone (mais pas suffisant pour empêcher totalement le coup de soleil!).

Bien que l'absorption par des gaz spécifiques dans l'atmosphère modifie le contenu spectral du rayonnement solaire terrestre, ils ont un effet relativement faible sur la puissance globale. 1,36 kW/m^2 hors atmosphère à 1 kW/m^2 au niveau de la mer.

Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborées dans les différents laboratoires mondiaux, la notion d'Air Mass (AM) a été mis en place. Elle quantifie la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au zénith :

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \qquad \text{Equation 1. 3}$$

AM0 correspond à l'irradiance hors atmosphère, elle est utilisée pour prédire le comportement des cellules pour les applications spatiales. AM1 représente l'extinction du rayonnement extraterrestre ayant traversé verticalement une atmosphère jusqu'à un point situé au niveau de la mer.

Le spectre standard le plus étudié est le AM1.5G, G qui signifie global, il tient compte des radiations directes et diffuses. Les spectres AM0, AM1.5 G sont représentés respectivement en rouge et bleue sur la Figure 1. 19. AM1.5G donne une irradiance de 970W/m^2, mais a été arrondi à 1kW/m^2.

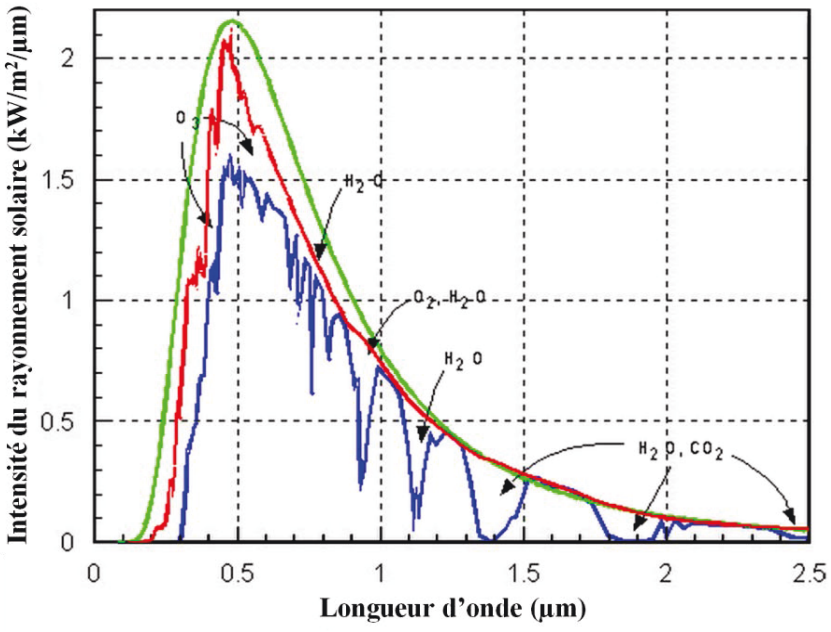


Figure 1. 19: Spectre du rayonnement solaire [19] – Corps noir à 6000K – AM0 – AM1.5G

Il faut noter que les irradiances définies par la notion AM ne prennent pas en considération la variété des conditions climatiques. La terre présente de grandes disparités dans la répartition de la puissance solaire. A titre d'exemple l'ensoleillement moyen dans l'année peut atteindre selon les chiffres de Photowatt[66] : 6kWh/m^2/jour dans le sud de l'Algérie et être à moins de 1kWh/m^2/jour pour le sud de la Suède. La France est soumise à une moyenne annuelle comprise entre 1kWh/m^2/jour et 3kWh/m^2/jour selon les régions.

1.2. Les pertes énergétiques d'une cellule PV

La première limitation correspond aux photons utiles dans la conversion. Le photon dont l'énergie est inférieure au gap du matériau, ne peut générer de paire électron/trou, et n'est donc pas absorbé par la cellule photovoltaïque : dans le cas du silicium tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à 1250 nm sont perdus. Un modèle plus détaillé du phénomène permet toutefois de considérer les mécanismes d'absorption assistée par phonons. Ceci repousse la limite de l'énergie du gap (E_g) du silicium de 1,124 eV à 1,052 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon [158].

Les photons dont l'énergie est supérieure à E_g sont absorbés par le matériau, mais l'excès d'énergie ($h\upsilon$-E_g) est dissipé sous forme de chaleur par les phonons du réseau : ce phénomène s'appelle la thermalisation. Sous un éclairement de AM1.5, cette perte est évaluée à 33 % dans le cas du silicium [159]. Enfin, les photons les plus énergétiques sont absorbés dans les premiers micromètres sous la surface éclairée de la cellule, c'est-à-dire dans la « zone morte » que constitue l'émetteur, à l'intérieur de laquelle les porteurs photogénérés sont perdus par recombinaison avec les dopants.

Compte tenu de ces pertes énergétiques, en considérant que les pertes optiques sont nulles et que chaque photon d'énergie supérieure à E_g génère une paire électron-trou, le rendement maximal d'une cellule photovoltaïque en silicium est de l'ordre de 40%.

1.2.1. Les pertes optiques

Le rendement d'une cellule dépend aussi du nombre de photons y pénétrant.
Le silicium est un matériau d'aspect métallique, très réfléchissant. L'indice de réfraction du silicium étant environ 3,5, le coefficient de réflexion d'une interface air-silicium est de l'ordre de 30%, ce qui représente les pertes directes des photons par réflexion. D'autre part, il y a une partie des photons qui, bien qu'ayant l'énergie nécessaire, traversent l'épaisseur de la cellule

[66] Photowatt : une société française spécialisée dans la fabrication de cellules photovoltaïques

sans être absorbés. Ce terme d'énergie transmise devient important quand la cellule est fine (<100 μm). Celle-ci peut être minimisée en utilisant une couche réfléchissante sur la face arrière de la cellule (réflecteur arrière).

1.2.2. Recombinaisons des porteurs photogénérés

On distingue deux types de recombinaisons, qui ne dépendent que de la qualité du matériau :

Les recombinaisons de surface : elles sont dues aux défauts cristallographiques présents à la surface, aux liaisons pendantes,…

Les recombinaisons en volume (Auger et Shokley-Reed-Hall): elles sont dues aux défauts présents dans le volume du matériau (impuretés, dislocations, joints de grains…)

1.2.3. Les pertes liées à la cellule et au procédé de fabrication

En effet, même dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme FF ne peut dépasser 0,89 [160], puisque les équations courant/tension sont régies par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle : exp(qV/kT). Il ne pourra donc pas exister de courbe courant/tension rectangulaire. Ce paramètre dépend de la conception de la cellule, de la qualité de la jonction p-n et du matériau, de la résistivité des contacts métalliques, etc. A cette première limitation, peuvent s'ajouter également l'influence de la résistance série et de la résistance parallèle qui vont consommer une partie du courant photogénéré et donc affecter le facteur de forme. La résistance série est due à la résistivité du matériau, à la résistance de contact entre le silicium et les connexions métalliques et à la résistance des lignes de connexions. La résistance parallèle quant à elle représente les courants de fuite dans la cellule, les fuites par les bords de la cellule photovoltaïque, les fuites locales au niveau de la jonction (présence de fissures et dislocations).

De plus, dans le cas d'une cellule classique, on observe un autre type de perte lié à la surface occupée par les contacts sur la face avant éclairée, on parle alors de taux d'ombrage.

Cependant, il existe certaines structures de cellules où le taux d'ombrage est égal à zéro (par exemple pour les cellules photovoltaïques à contacts arrières).

Annexes 3

3.1. La LIBS et ses applications diverses

Nous citerons dans ce qui va suivre quelques exemples d'applications qui ont retenu notre attention.

Au cours des dernières décennies, la LIBS a suscité un grand intérêt comme méthode d'analyse des menaces CBRNE et même pour la détection de ce qu'on appelle les armes de destruction massive (ADM). Cet intérêt est compréhensible étant donné la capacité de la LIBS d'identifier :

- Les espèces élémentaires (nucléaires, les menaces radiologiques) ;
- Des matériaux complexes (chimiques, menaces explosives et biologiques) ;
- L'aptitude de la LIBS pour le déploiement sur le terrain et l'analyse à distance.

En effet, la LIBS peut être configurés pour être transportable facilement comme des périphériques portables de la taille d'un pistolet ou de grands instruments destinés à la détection à longue distance qui sont transportés sur le terrain dans un véhicule.

De nombreuses thèses ont été soutenues [161][162] sous la direction de Professeur J.Amouroux du LGPPTS avec la collaboration de la DRET[67], la DGA[68] ou bien la DCE[69] traitant du développement de la LIBS pour des applications militaires de suretés. La dernière en date [163] a traité le développement de la LIBS pour l'analyse en vol de bactéries aérosolisées passant par un dosage multiélémentaire à des seuils de l'ordre du ppmw voire du ppbw des matériaux biologique (Ca, Mg, Na, K, P et C).

Quelques études ont été rapportées dans la littérature décrivant l'utilisation de LIBS pour détecter les matières nucléaires. Doucet *et al* [164] ont rapporté la détection des isotopes d'uranium et d'hydrogène par LIBS à l'aide d'un laser de laboratoire et spectromètre Czerny-Turner de résolution relativement faible, 0,55 m de focale couplé à un ICCD. Les mesures de l'uranium ont été effectuées dans l'air à pression atmosphérique en utilisant des solutions d'uranium enrichi déposées sur un support en céramique. En faisant une calibration, les enrichissements de quatre échantillons (0,7 ; 3 ; 20 et 93%) ont été étroitement prédit.

[67] DRET : Direction des Recherches, Etudes er Technique (Ministère de la Défense)

[68] DGA : Délégation Générale pour l'armement

[69] DCE : Direction des Centres d'Etudes et d'Expertises (Ministère de la Défense)

Pendant sa thèse [165] traitant de la sureté des réacteurs nucléaires à neutrons rapides au sodium, Cécile MAURY a montré la faisabilité de la LIBS dans la détection et le suivi des concentrations des produits de corrosions des aciers (Pb, Th et In) dans le sodium liquide. Les limites de détection obtenues étaient de 5 et 6 ppmw pour le l'In et le Pb respectivement [166].

Une des applications de la LIBS la plus exotique et passionnante de ces dernières années est l'instrumentation sur les missions spatiales à la surface des planètes. Bien que l'intérêt répandu dans l'utilisation de LIBS pour l'exploration de l'espace soit récent, l'utilisation d'un laser pour les missions spatiales remonte aux années 80.

En effet, deux engins soviétique, Phobos 1 et 2, lancé en 1989 ont réalisé des analyses chimique avec des instruments à base de laser. Les instruments, nommés LIMA-D, ont été conçus pour tirer des impulsions laser sur la lune martienne « Phobos » à une distance de 30 m lors d'un survol [167]. Le laser a évaporé une surface 1 à 2 mm de diamètre avec une profondeur de 0,002 mm. La composition chimique du nuage de gaz résultant a été analysée par un spectromètre de masse embarqué sur l'engin. Des éléments entre l'hydrogène et le plomb ont été détectés. Mais malheureusement, une combinaison de défaillance de l'équipement et des problèmes de contrôle au sol a empêché l'utilisation efficace des instruments LIMA-D sur les deux vaisseaux.

La LIBS promet d'augmenter considérablement le rendement scientifique de nouvelles missions en fournissant de nombreuses données relatives à la géologie planétaire, un objectif principal de l'exploration spatiale. En outre, une analyse géologique peut nous dire quelque chose sur l'histoire des planètes, comme si les conditions antérieures étaient favorables à la vie sur Mars.

La dernière mission en date, le 5 Août 2012, un système LIBS conçu pour l'analyse à des distances à 7 m a atterri avec succès sur la surface de Mars à bord du MSL[70] rover « Curiosity ». L'instrument LIBS, appelé CHEMCAM[71], fait partie d'une série d'instruments sur le rover pour fournir une analyse la plus complète d'échantillons géologiques à ce jour. La construction et l'exploitation de l'instrument sont décrits en détail dans deux articles récents [168] [169].

[70] MSL : Mars Science Laboratory

[71] CHEMCAM : CHEMistry CAMera

La LIBS a été utilisée aussi pour l'analyse des métaux. Mohamad Sabsabi *et al.* [170] ont étudié l'analyse élémentaire des alliages d'aluminium. Ils ont caractérisé : les spectres d'émissions, la température d'excitation intégrée dans l'espace et la densité électronique du plasma. Les limites de détection étaient de l'ordre de la dizaine de ppmw pour (Mg, Mn, Cu et Si) dans une matrice d'alliage d'aluminium.

M.O. Vieitez *et al.* [171] ont analysé des échantillons d'acier et ont réalisé des étalonnages pour le Cu, Ni et Cr. Ainsi ils ont pu déterminer des concentrations de cuivre inférieures à 200 ppmw.

I. Bassiotis *et al.* [172] ont étudié des alliages d'acier commerciaux. Un certain nombre de paramètres expérimentaux ont été optimisés afin de construire les courbes d'étalonnages avec une bonne linéarité sur une large plage de concentrations. Ils ont obtenus des courbes d'étalonnage pour les éléments Cr, Ni et Mn dans l'optique du contrôle en ligne du processus de production.

La LIBS a l'avantage de pouvoir donner très rapidement la proportion relative d'un élément dans un échantillon. Cela dit, la construction des courbes de calibration comme dans toutes les techniques est une opération fastidieuse qui nécessite beaucoup de rigueur.
De plus, la détermination de concentrations relatives par cette méthode nécessite de faire des hypothèses concernant l'état d'équilibre thermodynamique local LTE[72] du plasma qui, ne sont pas toujours vérifiées. En outre, cette détermination de concentration n'est possible que pour un seul élément chimique dans une matrice donnée. Pour faire une détermination de concentrations relatives de plusieurs éléments chimiques simultanément, il faut fixer les concentrations de tous les éléments chimiques sauf un, puis recommencer en faisant varier la concentration d'un autre élément…

Des variantes de la LIBS ont aussi été développées dans le but de baisser les limites de détections des impuretés dans un échantillon donné. Nous pouvons citer la RE[73]- LIBS qui consiste en une LIBS avec un double pulse laser, le premier pour l'ablation et le second pulse est accordé en longueur d'onde sur une transition résonante en phase gaz d'un des éléments majoritaires de l'échantillon. S. L. Lui et N. H. Cheung [173] ont mis en œuvre une expérience RE-LIBS pour doser des traces d'impuretés dans des alliages d'aluminium. Ils ont utilisé un premier laser d'ablation à 532 nm et un second laser à 396,15 nm longueur d'onde de résonance

[72] LTE : Local Thermodynamic Equilibrium

[73] RE : Resonance Enhanced

des atomes d'Al pour raviver le panache du plasma. Les émissions provenant de Mg, Cu, Si, Na et ont été observées. Ils ont démontré clairement l'amélioration de la grandeur du signal si le plasma a été ravivé par résonance. Dans le cas du Na par exemple la RELIBS était 5 fois plus sensible que la LIBS avec 1mJ par pulse.

Toujours avec N. H. Cheung, X. Y. Pu *et al.* [174] ont analysé le plomb dans des solutions aqueuses et ont réussi à passer d'une limite de détection de 13ppmw par LIBS à 14ppbw par RE-LIBS.

Beaucoup de travaux se sont orientés vers cette technique de double voire multiple impulsion laser [175]–[178]. Cette méthode augmente la température du plasma, ce qui permet l'augmentation de l'intensité du signal. Ces études se préoccupent aussi de l'optimisation du retard entre les deux impulsions laser, leurs longueurs d'onde, leurs énergies… Le but étant d'atteindre des limites de détection les plus basses possibles.

Pour terminer cette description des applications, il faut noter que la LIBS connaît d'autres domaines d'application dont nous n'avons pas cité d'exemples : le biomédical [179], le pharmaceutique [180], l'analyse d'œuvre d'art [181]–[183] ou encore l'environnement [184][185].

3.2. Fonctionnement et description du couple monochromateur - détecteur ICCD

Les spectromètres type Czerny-Turner (Figure 3. 42), sont composés d'une fente d'entrée, d'un premier miroir qui collimate le faisceau en direction du réseau de diffraction.

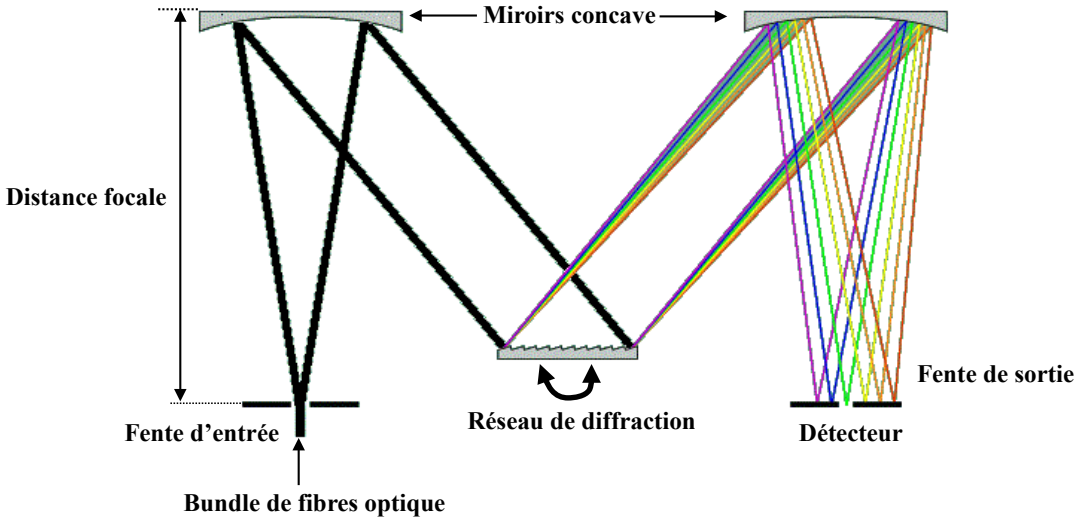


Figure 3. 42 : Schéma du spectromètre monochromateur type Czerny Turner

Ces faisceaux parallèles polychromatiques sont diffractés par le réseau, après cela, un second miroir focalise la lumière dans le plan de sortie. Pour une orientation du réseau de diffraction donnée, la lumière d'une bande de longueur d'onde étroite peut passer la fente de sortie.

Le détecteur CCD, assure la conversion d'un signal lumineux en un signal électrique. Cette technologie fournie des détecteurs pour les domaines visible, infrarouge et proche UV.
Le fonctionnement d'un détecteur CCD peut être ainsi résumé :

Chaque pixel de la matrice CCD correspond à un élément semi-conducteur en sandwich dans un condensateur électrique. Chaque photon incident crée un photo-électron, lorsqu'il apporte à un électron au matériau semi-conducteur avec l'énergie nécessaire pour franchir le seuil énergétique (gap). Les photo-électrons sont stockés par la suite dans le puits de potentiel qu'est le pixel convenablement polarisé.

En fin d'acquisition du signal, les électrodes situées au-dessus de cet ensemble imposent un potentiel de grille progressivement, de façon à « vider » les électrons contenus dans chaque pixel dans le pixel voisin, et ainsi faire la lecture du capteur pixel par pixel.

L'intensificateur est formé d'une photocathode suivie d'une galette à micro canaux aux bornes de laquelle est appliquée une haute tension, et qui permet de multiplier les électrons arrachés à la photocathode. En sortie les électrons impactent une couche de phosphore qui émet à son tour de la lumière, collectée ensuite par un pavé de fibres optiques qui les guident jusqu'à la matrice CCD.

Mr. Rafik BENRABBAH

18 rue Lesage - 75020 Paris
benrabbah@gmail.com
+33(0)611862978

ATER - Doctorant

Génie des Procédés

FORMATION

2011 - présent **Doctorat Génie des Procédés et Hautes Technologies**
UPMC, ENSCP-IRCP, Paris, France.

2010-2011 **Master II de Chimie Paris Centre, spécialité Ingénierie Chimique**
UPMC – ENSCP – ESPCI – CNAM – ENS, Paris, France.

2009-2010 **Master I Physique Chimie pour l'Ingénierie spécialité Génie des Procédés**
Université de Paris Nord (P13), Villetaneuse, France.

2006-2009 **Licence Génie des Procédés option Génie Pharmaceutique**
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Alger, Algérie.

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

ENSEIGNEMENT

2014 - 2015 **ATTACHE D'ENSEIGNEMENT CM-TD-TP Master - Licence**

Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris, France.

- Thermodynamique (126h)
- Optimisation des machines de conversion (32h)
- Combustion et transferts de chaleur (12h)
- Introduction aux énergies renouvelables (24h)

2011 - 2014 **CHARGE DE MISSION D'ENSEIGNEMENT TD-TP Master - Licence**

- Génie Chimique niveau Master (156h)
- Chimie inorganique niveau Licence (36h)

RECHERCHE

2011 - présent **DOCTORANT**
Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris, France.
ED390 puis ED391 depuis 01-01-2014
Equipe Procédés Plasma et Microsystèmes – IRCP

Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium pour le photovoltaïque

- Mise au point d'un nouveau procédé plasma pour le dépôt de silicium cristallin en couches minces ;
- Mise au point d'un dispositif de liquéfaction du silicium ;
- Développement de la technique LIBS pour la quantification des impuretés dans le silicium solide et fondu ;
- Modélisation des interactions Laser-Matière.

COMPETENCES

Technique
Nd:YAG Pulsed Lasers, Fiber-Optic spectroscopy (UV-IR), Plasma diagnostics, Optical emission spectroscopy (OES), Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS).
Plasma Enhanced – Chemical Vapor Deposition, Cristallyne silicon, Molten silicon.

Encadrement
Encadrement de 6 stagiaires niveau Master – Licence.

Linguistique
Arabe, Français (bilingue) ;
Anglais (Capacité professionnelle complète) rédactions de rapports en anglais et participation à des conférences internationales ;
Russe et Kabyle (Notions).

Informatique
Microsoft Office, Aspen Hysys, Origin, Comsol, Matlab, Fortran77, C++.

PARTICIPATION A L'ANIMATION ET AUX RESPONSABILITES COLLECTIVES

GESTION / MANAGEMENT

- Travaux et coordination de deux projets de recherche ;
- Mise en place de deux collaborations : SilicorMaterials et Université de Lisbonne ;
- Animation de réunions de suivi-projet avec les collaborateurs ;
- Gestion de budget : 30k€/an ;
- Membre du comité d'organisation du congrès « Journées LIBS France 2014 » ;
- Trésorier de l'association de l'école doctorale UPMC ED390 (2ans).

ENGAGEMENT

- Membre élu du conseil d'unité de l'IRCP UMR8247 depuis 03-2014 ;
- Membre du conseil scientifique du club "LIBS France" depuis 06-2013 ;
- Membre élu au Conseil d'Administration collège des doctorants ENSCP de 12-2012 à 01-2014.

CENTRES D'INTERET

- Membre de l'association sportive de **Parachutisme Universitaire** (ASPU) ;
- Manager organisateur de sorties centre d'enfants mal voyants, association *Le souk* (3 ans) ;
- Pratique de la musique Chaabi : Percussionniste (Cajon, Derbouka).

REFERENCES

1. **Pr. Daniel MORVAN**
   Equipe Plasma – Procédés
   11 rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris FRANCE
   Tel : +33 1 44 27 68 17. daniel.morvan@chimie-paristech.fr

2. **Dr. Malek BENMANSOUR**
   Département des Technologies Solaires
   Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
   50 avenue du lac Leman 73375 le Bourget du lac France
   Tel : +33 4 79 79 20 41. Malek.BENMANSOUR@cea.fr

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

PRIX

Young Scientist Award

7th International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells (CSSC7) Fukuoka, Japon Oct 2013.

BREVET

M. Benmansour, J.P. Garandet, **R. Benrabbah**, D. Morvan : Dispositif d'analyse d'un métal en fusion oxydable par technique LIBS ; N°EN : FR1454694.

PUBLICATIONS

Benrabbah, Rafik ; Morvan, Daniel ; Benmansour, Malek ; Bartel, Til – *LIBS Analysis of aluminum profile in crystalline silicon ingot,* soumis en cours de correction.

Darwiche, Sarah ; **Benrabbah, Rafik** ; Benmansour, Malek ; Morvan, Daniel – *Impurity detection in solid and molten silicon by laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, Volume: 74-75 Pages: 115-118 publié en 2012.

COMMUNICATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALLES

M. BENMANSOUR, L.PATATUT, **R.BENRABBAH**, M.SERASSET, D.PELLETIER, D.MORVAN, Contrôle en ligne des procédés métallurgiques de production de silicium solaire par LIBS. Journées LIBS France, ENSCP, Paris, France 2014.

Rafik BENRABBAH, Daniel MORVAN, Malek BENMANSOUR, Til BARTEL, Innovative technique to control the processes used for purification and crystallization silicon. 7th International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, Fukuoka, Japon 2013.

Rafik BENRABBAH, Daniel MORVAN, Malek BENMANSOUR, Til BARTEL, *LIBS Analysis of aluminum profile in crystalline silicon ingot.* Journées LIBS France, Lyon, France 2013.

Rafik BENRABBAH, Malek BENMANSOUR, Jean Paul GARANDET, Daniel MORVAN, *Développement de procédés plasma dédiés à l'élaboration et la caractérisation du silicium pour le photovoltaïque.* Journées Nationales du Photovoltaïque, Chantilly, France 2012.

Rafik BENRABBAH, Malek BENMANSOUR, Daniel MORVAN, *LIBS for the analysis of solar grade silicon solid (T=20°C) and molten (T= 1410°C).* 6th International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, Aix-les-Bains, France 2012.

Rafik BENRABBAH, Sarah DARWICHE, Malek BENMANSOUR, Daniel MORVAN, *LIBS for the analysis of solar grade silicon*, European Plasma Conference. 12th High-Tech Plasma Processes international conference, Bologna, Italy 2012.

Rafik BENRABBAH, Sarah DARWICHE, Malek BENMANSOUR, Daniel MORVAN, *Analyse chimique par LIBS du silicium à l'état solide et à l'état liquide.* Journées LIBS France, Institut National d'Histoire de l'Art, Paris, France 2012.

Rafik BENRABBAH, Daniel MORVAN, Malek BENMANSOUR, Jean Paul GARANDET, Bernard PATEYRON, *Purification par torche plasma et analyse par LIBS du silicium pour les applications photovoltaïques***.** Fête de la de Science, Limoges, France 2012.

Rafik BENRABBAH, Sarah DARWICHE, Malek BENMANSOUR, Daniel MORVAN, *Boron detection in solid silicon by laser induced breakdown spectroscop*. 26th EU PV Solar Energy Conference, Hamburg, Germany 2011.

Résumé : Aujourd'hui, le principal facteur limitant le photovoltaïque est le prix élevé du kWh produit par les modules PV. Pour faire face à cette difficulté, les recherches actuelles se concentrent autour de plusieurs leviers et solutions alternatives : la réduction du coût énergétique avec notamment la réduction du coût de la matière première, qui consiste en la diminution de l'épaisseur des wafers de silicium, ou encore l'élaboration de cellules en couches minces de silicium. Ce dernier procédé a pour but de s'affranchir de l'étape de sciage des blocs de silicium, nécessaire pour la réalisation de plaquette photovoltaïque de faible épaisseur. C'est cette dernière approche qui nous a conduits à proposer un procédé d'élaboration de couches minces à l'aide d'un plasma et du chauffage du substrat. Par ailleurs, quel que soit le procédé choisi pour atteindre la cristallinité et la pureté exigées pour le grade solaire, il est nécessaire de disposer de technique analytique multiélémentaire pour contrôler l'évolution de la pureté en fonction des paramètres. La LIBS que nous avons développée au laboratoire offre l'opportunité de répondre à ces attentes : très basses limites de détection tout en permettant un suivi en ligne du silicium à l'état solide ou en fusion.

Mots clés : Energie renouvelable ; Couches-minces ; Silicium cristallin ; PECVD ; LIBS.

Summary: Today, the main limiting factor of PV is the high price of electricity production by the PV modules. To cope with this difficulty, current researches focus on several ways and alternatives solutions: reducing energy costs including reducing the cost of the raw material, which consists in reducing the thickness of silicon wafers or in the development of cells in thin silicon layers. The latter process is intended to overcome the sawing step of silicon ingots which is necessary for the realization of photovoltaic wafer. It is this very approach that led us to develop a method to prepare thin films by using plasma and heating the substrate. Moreover, whatever the method chosen to achieve the required crystallinity and purity for solar grade, it is necessary to have a multi-elements analytical technique to control the evolution of purity. In our laboratoy, we have developed LIBS which can meet these expectations, i-e very low detection limits while allowing online tracking of silicon in solid or liquid state.

Keywords: Renewable energy; Thin layer; Crystalline silicon; PECVD; LIBS.