

THESE DE DOCTORAT
de l'Université Pierre et Marie CURIE
PARIS VI

Ecole Doctorale de
GENIE DES PROCÉDES ET HAUTE TECHNOLOGIE

Présentée par :
Monsieur Malek BENMANSOUR

Pour obtenir le grade de :
Docteur de l'Université Pierre et Marie CURIE

Sujet de thèse :

**DÉVELOPPEMENT, CONTRÔLE ET MODÉLISATION D'UN
PROCÉDÉ DE PROJECTION DE POUDRES DE SILICIUM PAR
PLASMA RF – APPLICATION AUX COUCHES MINCES
PHOTOVOLTAÏQUES**

Soutenue le 2 Juillet 2003 devant le jury :

M. J. AMOUROUX	Professeur ENSCP	Examineur
M. J. CHAPELLE	Professeur de l'Université d'Orléans	Examineur
M. A. CLAVERIE	Ingénieur - Docteur ADEME	Examineur
M. S. DRESVIN	Professeur de l'Université de S ^t Petersburg	Examineur
M. B. EQUER	Directeur de recherche au MRT	Président
M. D. MORVAN	Professeur ENSCP, Directeur de thèse	Examineur
M. C. TRASSY	Directeur de recherche EPM Grenoble	Rapporteur
M. M. VARDELLE	Professeur de l'Université de Limoges	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur le Professeur Jacques AMOUROUX de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour effectuer mon travail de thèse. Je le remercie de m'avoir permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions et de m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche scientifique et le milieu des plasmas. Je le remercie également de m'avoir soutenu tout au long de ce travail et consacrer le temps nécessaire aux discussions et à la construction du manuscrit final. Qu'il soit assuré de toute ma sympathie et de ma reconnaissance de tous les moments passés ensemble.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Professeur Daniel MORVAN qui a encadré mon travail tout au long de ces quatre années. Je lui suis reconnaissant pour la confiance qu'il m'a accordé, sa disponibilité permanente et pour l'attention qu'il m'a témoigné dans les moments difficiles de ce travail.

Je souhaite remercier Monsieur Michel VARDELLE ainsi que Monsieur Christian TRASSY d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'être les rapporteurs de mon travail. Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance et de ma sympathie pour avoir accepté de mettre leurs compétences et leur disponibilité pour l'évaluation de ce travail.

Je souhaiterais exprimer ma sincère reconnaissance au Professeur Joseph CHAPELLE pour son aide et ses précieuses explications concernant le diagnostic spectroscopique du plasma, ainsi que pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être l'un des examinateurs.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Professeur Serge DRESVIN d'avoir accepté d'être un des examinateurs de ce travail. Ses compétences en matière de modélisation numérique de la torche ont été mises à contribution pour une meilleure compréhension des phénomènes intervenant dans le plasma.

Je suis également très honoré de la présence dans ce jury de monsieur André CLAVERIE mon responsable ADEME et monsieur Bernard EQUER, qui m'ont fait le plaisir d'accepter d'être les examinateurs de ce travail.

Je souhaiterais remercier Monsieur Jean REBOUX pour sa disponibilité et la compétence dont il nous a fait bénéficier, notamment pour la mise au point du fonctionnement de la torche plasma. Sa passion et sa gentillesse ont largement contribué au bon déroulement de ces travaux.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Edmond FRANCKE pour son aide lors de la mise au point et la mesure par métrologie laser- Doppler. De par son enthousiasme et sa bonne humeur, travailler sous sa direction a été un véritable plaisir.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Mitry NIKRAVECH pour son aide, sa disponibilité et ses nombreux conseils lors de la mise en place de la nouvelle installation de projection par plasma thermique et son exploitation lors de l'étude spectroscopique. Travailler sous sa direction a été pour moi un véritable enrichissement.

J'adresse mes remerciements à Madame Dominique BALLUTAUD pour les analyses d'exodiffusion effectuées sur nos échantillons et pour son aide lors de l'interprétation des résultats obtenus. Aussi, mes remerciements s'adressent à Monsieur Jean Claude ROUCHAUD pour les analyses chimiques par ICP de nos dépôts de silicium.

Je remercie aussi monsieur Michel KERGOUSTIN pour tous les services qu'il m'a rendu et sa grande gentillesse et disponibilité qui m'ont permis de me sortir de nombreux pétrins lors de mes expériences.

Je voudrais également remercier toute l'équipe « Silicium », Fadi KRAYEM qui m'a transmis tout son savoir faire avant de nous quitter pour le Liban, les DEA qui sont passés (Pascaline, Olivier, Driss, Christophe...), ainsi que Sahar Darwiche a qui je souhaite bonne continuation et beaucoup de réussite pour ces expérimentations.

Je remercie tout particulièrement Willy Morscheidt pour son aide durant mes années de thèse notamment pour régler les soucis d'ordre informatique. Sa gentillesse et sa disponibilité pour la préparation finale de cette thèse (soutien moral, pot....) m'ont beaucoup touchés.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire, Isabelle, Simeon, Mario, Michael, Farzi, Jean-Pierre, les secrétaires actuelles et passées, pour leur gentillesse, soutien et bonne humeur. Je voudrais également remercier tous les thésards, tout d'abord ceux qui sont partis comme Kollo, Nico, Fatma, Et ceux qui sont toujours là, Fred Bretagnol pour sa bonne humeur et les bons moments passés au RU, Cédric (c'est bientôt la fin !), Pascal (supporter du REAL comme moi !), Laure (grande fan de foot et de l'OM en particulier !!!), Fred l'indépendantiste Briard (dit Charlie OLEG!!!), et Jérôme (bonne continuation !). Enfin je voudrais remercier Fred qui a partagé avec moi toute ces années de thèse. Je te suis sincèrement très reconnaissant pour ton soutien au cours des moments les plus difficiles, ta générosité et ton amitié sans faille! bonne chance à toi et beaucoup de réussite pour la suite !

Je voudrais remercier tout particulièrement mon responsable de DEA monsieur Joël LELIEVRE pour toute l'attention, la gentillesse et la sincère amitié qu'il m'a témoigné durant toute ces années.

Je tiens enfin à rendre hommage et dédier ce travail à mes parents qui m'ont toujours soutenu, conseillé et encouragé dans mes choix : encore une fois merci. Je voudrais en particulier dédier ce travail à mon épouse Mounia qui a su m'encourager, me soutenir et surtout supportée mon humeur notamment en fin de thèse!!!. Enfin mes remerciements s'adressent à toute ma famille : ma petite sœur Lila, mon grand frère Selim et mon petit frère Samir pour leur soutien permanent. Encore une fois un grand merci à vous tous !!!

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	<u>1</u>
<u>Chapitre I : Les cellules photovoltaïques à base de silicium en couches minces</u>	<u>5</u>
I. Introduction.....	6
II. Filières et matériaux pour la conversion photovoltaïque	7
III. Cellules photovoltaïques en silicium en couches minces	8
III.1 Procédés d'élaboration d'une couche mince de silicium	9
III.1.1 Tirage de silicium par le procédé Ruban.....	10
III.1.2 Transfert des couches monocristallines.....	11
III.1.3 Techniques de dépôt de silicium sur substrat.....	12
III.2 Influence de la nature du substrat sur l'architecture de la cellule photovoltaïque de silicium en couches minces	17
III.2.1 Filière basse température.....	17
III.2.2 Filière haute température.....	19
III.3 Recristallisation des couches minces	21
III.4 Passivation des défauts cristallographiques	23
III.5 Dopage des couches déposées.....	25
III.6 Elaboration des contacts métalliques	26
IV. Verrous technologiques actuels	26
IV.1 Problèmes liés à la filière basse température	27
IV.2 Problème liés à la filière haute température.....	27
IV.2.1 Adhésion de la couche de silicium au substrat	27
IV.2.2 Contamination des couches par les impuretés du substrat.....	28
IV.2.3 Confinement optique de la lumière incidente	28
IV.2.4 Coût du substrat	28
V. Procédé de projection de poudres par plasma thermique.....	29
VI. Conclusion	31
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	33

Chapitre II : Elaboration et caractérisation physico-chimique des dépôts de silicium .. 37

I. Introduction.....	38
II. Présentation générale du dispositif expérimental de dépôts de silicium.....	39
III. Analyse de la poudre de silicium de départ.....	41
III.1 Morphologie des particules	41
III.2 Analyse de la composition chimique.....	42
III.2.1 Analyse de la composition par EDX.....	42
III.2.2 Analyse de la composition par ICP	43
IV. Choix de la nature du substrat	44
V. Réalisation des dépôts de silicium cristallins	45
V.1 Protocole expérimental et conditions opératoires.....	45
V.1.1 Stabilisation de l'écoulement plasmagène	46
V.1.2 Injection des particules et réalisation du dépôt de silicium.....	47
VI. Morphologie des dépôts obtenus	48
VII. Analyse du processus de purification de la poudre de silicium métallurgique et de la pureté des dépôts	51
VII.1 Mise en évidence de la purification de la poudre de silicium dans le plasma	52
VII.2 Analyse chimique des dépôt de silicium et phénomènes de ségrégation des impuretés à l'interface de solidification.....	54
VII.2.1 Analyse volumique des dépôts par ICP.....	54
VII.2.2 Analyse locale des dépôts par EDX. Mise en évidence du phénomène de ségrégation des impuretés à l'interface de solidification	55
VIII. Mesure de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.....	58
VIII.1 Principe de la technique EBIC	59
VIII.2 Résultats de la mesure par EBIC	59
IX. Analyse de l'hydrogénation des dépôts de silicium.....	60
IX.1 Etude de l'hydrogénation des dépôts de silicium par exodiffusion du deutérium	61
IX.2 Etude de la variation de la teneur en deutérium dans le dépôt en fonction des paramètres du procédé.....	63
X. Conclusion.....	65
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	67

Chapitre III : Diagnostic spectroscopique du plasma hydrogéné 69

I. Introduction.....	70
II. Propriétés de l'hydrogène dans les plasmas d'argon à la pression atmosphérique	72
III. Présentation du montage expérimental utilisé.....	74
III.1 L'applicateur plasma	74
III.2 Bilan énergétique du dispositif à partir des informations électriques	78
III.3 Le montage optique	79
IV. Observations expérimentales du plasma par spectroscopie d'émission	82
IV.1 Rappels sur les états excités de l'hydrogène atomique et interprétation des spectres d'émission	82
IV.2 Enregistrements spectroscopiques des raies de l'argon atomique	88
IV.3 Enregistrements spectroscopiques des raies du silicium.....	89
IV.4 Conclusion sur l'analyse qualitative du traitement du silicium par le plasma.....	91
V. Principes théoriques utilisés pour la détermination de la densité électronique	92
V.1 Méthodologie retenue pour le calcul de la densité électronique	92
V.2 Etude des mécanismes à l'origine de l'élargissement des raies	92
V.2.1 Elargissement dû à l'appareillage : fonction d'appareil.....	92
V.2.2 Elargissement Doppler statistique	93
V.2.3 Elargissement collisionnel.....	94
V.2.4 Superposition des effets.....	95
V.3 Calcul de la densité électronique à partir des raies Ar I.....	96
V.4 Calcul de la densité électronique à partir des raies de l'hydrogène atomique.....	97
VI. Principe théorique et expérimentaux utilisés pour la détermination de la température du plasma	98
VI.1 Méthodologie retenue pour le calcul de T à partir des raies d'émission.....	98
VI.2 Calcul de la température d'excitation par la méthode de Boltzmann	98
VI.2.1 Principe de la méthode	98
VI.2.2 Etalonnage en énergie du dispositif optique	100
VI.2.3 Analyse d'une droite de Boltzmann.....	102
VI.3 Calcul de la température électronique par la méthode du fond continu.....	103
VI.3.1 Principe de la méthode	103
VI.4 Calcul de la température à partir des raies d'émission du silicium.....	105
VI.4.1 Rapport d'intensité des raies Si II.....	105

VI.4.2 Rapport d'intensité d'une raie du silicium excité Si I et d'une raie du silicium ionisé Si II	106
VII. Résultats expérimentaux.....	108
VII.1 Profils de densité électronique.....	108
VII.1.1 Profils obtenus à partir des raies d'émission de Ar I.....	108
VII.1.2 Profils obtenus à partir des raies de l'hydrogène atomique.....	110
VII.2 Profils de température électronique, d'excitation et d'ionisation.....	112
VII.2.1 Profils de température d'excitation obtenus par la méthode de Boltzmann	112
VII.2.2 Profils obtenus par la méthode du fond continu	114
VII.2.3 Profils obtenus à partir des raies du silicium.....	116
VIII. Détermination de la concentration de silicium vapeur dans le plasma	118
IX. Estimation de l'écart à l'équilibre thermodynamique	121
X. Conclusion.....	125
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	127

Chapitre IV : Modélisation numérique de l'écoulement plasmagène **130**

I. Introduction.....	131
II. Propriétés thermodynamiques et de transport des plasmas thermiques.....	132
II.1 Définition des plasmas.....	132
II.2 Propriétés thermodynamiques d'un plasma thermique.....	133
II.3 Propriétés de transport d'un plasma thermique	135
II.3.1 Conductivité thermique	135
II.3.2 Conductivité électrique.....	137
II.3.3 Viscosité	138
III. Modélisation numérique de l'écoulement plasmagène.....	139
III.1 Equations de conservation, formulation mathématique	140
III.2 Les conditions du calcul et méthode numérique	141
III.3 Résultats de la modélisation de la configuration double flux	143
III.3.1 Champ de température	143
III.3.2 Champ du débit massique	144
III.4 Résultats de la modélisation de la configuration triple flux.....	146
III.4.1 Champ de température	146
III.4.2 Champ du débit massique	148

IV. Comparaison modèle - expérience.....	149
V. Détermination de la composition chimique de l'écoulement plasma.....	151
VI. Conclusion	154
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	156

Chapitre V : Analyse des interactions plasma - particules 158

I. Introduction.....	159
II. Principes théoriques pour la mesure de la taille et de la vitesse des particules.....	160
II.1 Mesures en rétro diffusion : Anémométrie Laser Doppler (LDA).....	161
II.2 Mesures en diffusion avant : Granulométrie Laser Doppler (LDG).....	163
II.2.1 Relation déphasage – diamètre	165
II.2.2 Précision de la mesure- rôle de l'angle de collecte ϕ	166
III. Montage expérimental pour la mesure du diamètre en vol et de la vitesse des particules de silicium dans le plasma.....	166
III.1 Mise au point de l'appareillage de mesure- réglages optiques.....	167
III.2 Procédure et conditions expérimentales retenues pour les mesures.....	168
III.3 Analyse de la taille et de la forme des particules de départ	170
IV. Résultats expérimentaux	171
IV.1 Vitesse des particules dans le plasma.....	171
IV.2 Diamètre des particules en vol dans le plasma.....	173
V. Modélisation des interactions plasma - particules.....	178
V.1 Etude du transfert de quantité de mouvement plasma - particule	178
V.1.1 Hypothèses et Procédure de calcul.....	181
V.1.2 Résultats du calcul.....	183
V.2 Etude du transfert de chaleur plasma particule.....	185
V.2.1 Hypothèses et procédure de calcul	186
V.2.2 Résultats du calcul.....	187
V.3 Calcul de la concentration du silicium vapeur dans le plasma.....	189
VI. Conclusion	192
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	194

CONCLUSION GENERALE196

ANNEXES201

Annexe 1 : L'industrie photovoltaïque - procédés d'élaboration du silicium massif 202

Annexe 2 : Présentation de la torche plasma212

Annexe 3 : Modélisation de l'écoulement plasmagène..... 216

Annexe 4 : Interactions plasma particules234

PUBLICATIONS251

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Face à l'importante croissance de la demande énergétique mondiale et aux risques climatiques engendrés par l'utilisation intensive des énergies fossiles, de nombreuses formes d'énergies renouvelables, se sont développées ces dernières années. Parmi ces énergies, la conversion photovoltaïque à l'aide de matériaux semi-conducteurs. Son utilisation a débuté au cours des années soixante pour les applications spatiales, et vers les années soixante dix pour les premières applications terrestres. Depuis, et grâce aux aides gouvernementales, son champ d'application s'est fortement élargi (électrification des sites isolés, applications professionnelles, toitures et façades solaires, centrales photovoltaïques,...) et son marché a connu une importante croissance. Celle-ci est en moyenne de 20% par an sur les dix dernières années et se traduit par une forte progression de la puissance mondiale opérationnelle, qui est passé de 110MW en 1992 à 1000MW en 2001.

Actuellement, 80% de la production mondiale de modules photovoltaïques se fait à partir de plaques de silicium cristallin de 12 cm de côté sciées dans des lingots de silicium. Cette opération de sciage engendre une perte de matière qui est de l'ordre de 50 %. Par ailleurs, l'élaboration des lingots de silicium nécessite actuellement l'utilisation d'une charge issue de l'industrie électronique. Afin de pallier à ces deux principaux verrous technologiques, divers travaux de recherche sont actuellement en cours et concernent l'élaboration de cellules photovoltaïques en couches minces ou encore l'élaboration de silicium photovoltaïque par purification d'un silicium de qualité métallurgique.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail entrepris au Laboratoire LGPPTS. Celui-ci, financé par l'ADEME (contrat N° 9905056), a pour principal objectif la réalisation d'une couche mince de silicium cristallin de qualité solaire, à partir de poudres de silicium de qualité métallurgique, purifiées et projetées sur un substrat en céramique avec un plasma thermique inductif. Les particules de silicium injectées dans un plasma d'argon faiblement hydrogéné, sont dans un premier temps fondues puis purifiées par évaporation partielle pour être enfin déposées à l'état liquide sur le substrat. Les couches obtenues sont également hydrogénées par interaction entre le silicium liquide et les hydrogènes atomiques issus de la dissociation de l'hydrogène gazeux dans le plasma.

Dans le premier chapitre, nous présenterons la problématique de l'énergie photovoltaïque en analysant l'état actuel du marché, les avantages, les domaines d'applications et les freins au développement de cette source d'énergie. Nous exposerons ensuite les différentes techniques d'élaboration du silicium cristallin : filière du silicium massif et filière du silicium en couches minces. Nous présenterons ensuite les avantages que présente la technique d'élaboration du silicium solaire par projection plasma.

Les caractéristiques des couches de silicium obtenues ainsi que le processus de purification et de déposition seront analysés dans le deuxième chapitre. Dans un premier temps, la morphologie des dépôts en surface et en volume, la taille des grains ainsi que les défauts cristallographiques seront observées par MEB. Dans un second temps, nous analyserons le processus de purification des poudres par le plasma et la pureté des dépôts par deux techniques d'analyse chimique : en surface par EDX et en volume par ICP. Les propriétés électroniques des dépôts seront ensuite déterminées par des mesures de longueurs de diffusion des porteurs minoritaires par la technique EBIC. Enfin, l'hydrogénation des dépôts de silicium sera analysée par des mesures d'exodiffusion. La variation de la teneur en hydrogène dans les dépôts sera étudiée en fonction des différents paramètres du procédé à savoir la granulométrie des poudres de départ, le taux d'hydrogène dans le plasma,...

Le processus d'hydrogénation de la poudre de silicium par le plasma sera ensuite étudié par spectroscopie d'émission dans le troisième chapitre. Ces mesures seront effectuées sur une torche de type cage froide permettant la réalisation d'observations au niveau de la zone d'induction. L'étude consistera dans un premier temps à identifier les différentes espèces excitées du plasma durant l'étape de projection des poudres (argon, hydrogènes atomiques, silicium atomique, impuretés,...). Les raies d'émission détectées permettront d'une part de mettre en évidence le processus de purification et d'hydrogénation des poudres de silicium en vol, et d'autre part de réaliser un diagnostic énergétique de la décharge plasma. Ce diagnostic consiste à calculer les profils de densité et de température électronique le long du jet plasma. L'effet de la présence de l'hydrogène et des poudres de silicium sur ces profils sera également analysé. Enfin, l'émission du silicium vaporisé dans le plasma, sera mise à profit pour établir le bilan matière en ligne du procédé.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats de la modélisation numérique de l'écoulement plasma. Cette modélisation, effectuée en collaboration avec l'équipe du Professeur S.Dresvin de l'Université de S^t Petersburg, permettra d'estimer les grandeurs caractéristiques du plasma, et particulièrement celles qui ne sont pas mesurables expérimentalement (distribution des flux massiques, distribution des vitesses du gaz, viscosité, gradients de propriétés,...). La connaissance des profils de ces grandeurs permettra de prévoir les trajectoires hydrodynamiques et le vécu thermique des particules de silicium dans l'écoulement plasmagène. Le bon accord des profils de température obtenus expérimentalement et ceux déterminés par le calcul numérique permettra de valider l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local du plasma.

Le suivi en ligne du traitement des particules dans le plasma sera complété par des mesures par métrologie laser Doppler. Celles-ci permettront d'obtenir des profils radiaux et longitudinaux de vitesse et de diamètre des particules en écoulement dans le jet plasma. Ces résultats permettront alors de déduire le temps de séjour moyen des particules ainsi que leur perte de masse le long de leur trajectoire dans l'écoulement. Ces résultats numériques seront ensuite confrontés aux résultats d'un modèle numérique étudiant les échanges de chaleur et de quantité de mouvement qui interviennent entre les particules et la phase plasma.

Finalement, l'ensemble des résultats obtenus permettront une meilleure compréhension des processus de purification et d'hydrogénation de la poudre de silicium dans l'écoulement plasma et d'interpréter les propriétés des dépôts de silicium obtenus sur substrat céramique.

I. Introduction

Face à l'importante demande en besoins énergétiques mondiaux, plusieurs formes d'énergies renouvelables ont vu le jour ces dernières années, parmi lesquelles l'énergie photovoltaïque dont le marché a connu une importante croissance durant les cinq dernières années. Toutefois, la contribution de cette forme d'énergie au bilan énergétique mondial reste négligeable en raison du prix élevé de l'électricité produite, qui est en partie liée au coût de fabrication des modules photovoltaïques. De nos jours, l'essentiel de la production de ces modules est à base de wafers de silicium mono ou multicristallins. Ceux-ci sont élaborés à partir de procédés de fusion cristallisation d'une charge provenant de l'industrie électronique. Or cette source n'arrive plus à répondre aux besoins croissants du marché du photovoltaïque, et son prix élevé se répercute sur le coût final des modules photovoltaïques. Cet handicap qui freine le développement du marché du photovoltaïque a amené de nombreuses équipes de recherche à mettre en place de nouvelles solutions, parmi lesquelles la réalisation de cellules photovoltaïques en couches minces. C'est dans cet axe de recherche que s'inscrit le projet développé au sein de notre laboratoire.

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps un panorama des différentes filières et matériaux actuellement retenus pour la conversion photovoltaïque. Dans un second temps, nous exposerons les aspects liés à la technologie d'élaboration des cellules solaires en silicium couches minces : ses avantages et points forts, les différentes étapes dans le processus de fabrication des cellules (procédés de dépôt de couches minces, rôle du substrat, passivation, recristallisation,...), et enfin les limites et verrous technologiques que rencontre actuellement cette filière. Tous ces éléments nous permettrons alors d'analyser le cadre et les difficultés dans lesquelles s'inscrit le procédé de projection de poudre de silicium par plasma thermique, développé au sein de notre laboratoire. Dans un dernier temps, nous exposerons les avantages et les limites de ce procédé, et définirons les objectifs que nous nous sommes fixés dans ce travail de recherche.

II. Filières et matériaux pour la conversion photovoltaïque

La demande sans cesse croissante d'utilisation d'énergie photovoltaïque suscite une recherche permanente de cellules moins chères et plus efficaces. Actuellement, deux principales filières permettent l'élaboration des modules et des cellules photovoltaïques (figure-1-) : la filière du silicium massif et la filière des matériaux en couches minces^{[1],[2]}. La filière du silicium massif représente de nos jours 75% de la production mondiale de systèmes photovoltaïques. Dans la technologie actuellement retenue, les cellules sont fabriquées à partir de plaquettes de silicium mono ou multicristallin de 10 cm de côté et de 250 à 500µm d'épaisseur : les wafers. Ceux-ci sont obtenus par sciage d'un lingot de silicium massif ultrapur lui-même élaboré par un procédé de fusion et cristallisation d'une charge de silicium provenant des déchets de l'industrie électronique (annexe-1-). Ces wafers subissent ensuite une série d'opérations permettant l'élaboration de la cellule à savoir : la préparation de la surface par attaque basique, la formation de la jonction n-p par diffusion thermique de phosphore, la passivation des défauts cristallographiques, métallisation de la face arrière, le dépôt d'une couche anti-reflet et enfin la mise en place d'une grille de collecte sur la face avant^[3]. Le rendement des cellules obtenues atteint de nos jours un maximum de 24,4% en laboratoire et de 12% à 16% au niveau des modules commercialisés. Néanmoins, la technologie actuelle souffre d'un problème d'approvisionnement en matière première et du prix élevé des cellules et modules produits. En effet, l'approvisionnement à partir des rebuts de l'industrie électronique ne suffit plus à satisfaire les besoins croissants du marché du photovoltaïque (annexe-1-), et son prix élevé se répercute de façon significative sur le prix final des modules photovoltaïques. De plus, le prix de ces modules est fortement lié au nombre élevé d'étapes retenues pour la fabrication de la cellule photovoltaïque, qui engendrent une forte consommation énergétique. Ces problèmes d'approvisionnement et de consommation d'énergie ont conduit de nombreuses équipes de recherche et d'industrie à s'engager dans le développement d'une nouvelle voie de production de cellules photovoltaïques : les couches minces. Actuellement, cette filière représente 25% de la production mondiale de modules solaires. Parmi ceux-ci, les modules à base de silicium amorphe, de tellure de cadmium (CdTe) et le diséléniure d'indium gallium cuivre (CIGS) ont déjà atteint le stade de production pré-industrielle. Particulièrement, les cellules photovoltaïques à base de couches minces de silicium cristallin, de par sa stabilité chimique dans le temps et son rendement théorique élevé, s'avère être une solution prometteuse qui fait

l'objet de nombreux travaux de recherche. C'est dans ce champ de recherche que s'inscrivent les travaux effectués au sein de notre laboratoire.

Les avantages d'une technologie de fabrication de cellules photovoltaïques en couches minces, leur processus d'élaboration ainsi que les verrous technologiques actuels à leur développement seront exprimés dans la suite de notre exposé.

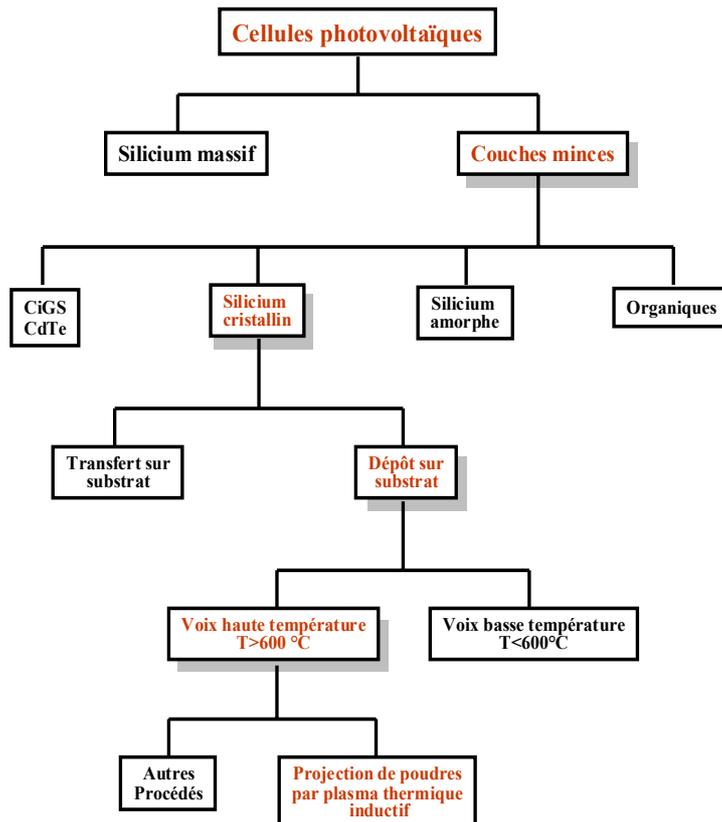


Figure 1 : Filières actuelles d'élaboration de matériaux pour la conversion photovoltaïque

III. Cellules photovoltaïques en silicium en couches minces

Les cellules photovoltaïques en couche mince de silicium, qu'elles soient élaborées à partir d'un matériau amorphe, micro ou polycristallin, présentent des avantages certains en vue d'une production à grande échelle. Parmi ces avantages^[4] :

- Une consommation très réduite de matière première : en effet, dans le cas du silicium cristallin une faible épaisseur d'environ 30µm à 50µm suffit pour la réalisation d'une

cellule photovoltaïque. Ainsi, contrairement aux cellules traditionnelles, les cellules en couches minces nécessitent en théorie 10 fois moins de silicium pour leur fabrication,

- Une réduction du nombre d'étapes dans la fabrication des cellules,
- Une faible consommation énergétique durant le cycle de production,
- Une capacité de production sur de grandes surfaces, de l'ordre de 1m^2 , où l'interconnexion des cellules est intégrée.

Comme le montre la figure-2-, l'élaboration d'une cellule photovoltaïque en couches minces passe par une étape de dépôt sur un substrat, la réalisation de la jonction n-p (dopage de la couche déposée), le dépôt d'une couche anti-reflet et enfin la réalisation de contacts métalliques. Selon la nature du substrat et la température de dépôt utilisées, des étapes intermédiaires sont retenues comme la recristallisation des couches de silicium afin d'augmenter la taille des grains, la passivation des défauts cristallins, ou encore le dépôt d'une barrière de diffusion pour prévenir la contamination des couches déposées par les constituants du substrat...

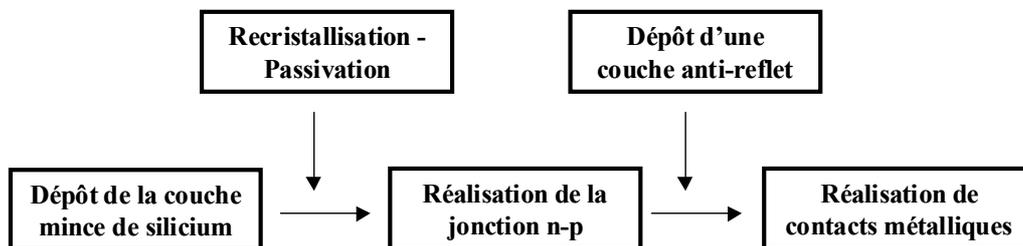


Figure 2 : Etapes retenues pour la réalisation d'une cellule photovoltaïque en couches minces

III.1 Procédés d'élaboration d'une couche mince de silicium

En vue d'une utilisation pour des applications photovoltaïques, les couches de silicium doivent répondre à des critères de haute pureté, de cristallinité et de piégeage de la lumière absorbée. En effet, le silicium est un semi-conducteur dont les propriétés électriques sont très fortement altérées par les impuretés et les défauts cristallographiques, qui jouent le rôle de centres de recombinaison pour les porteurs de charge. Ainsi la présence d'impuretés métalliques, même en très faibles quantités (10^{16} cm^{-3}), induit une forte diminution du rendement de conversion du matériau qui atteint 50% pour certains éléments^[5]. Dans le cas du silicium cristallin, cette chute du rendement de conversion est également provoquée par la

présence de défauts cristallographiques tel que les joints de grains et dislocations. Il est donc nécessaire d'avoir un matériau déposé de haute pureté et de taille de grain la plus élevée possible. Par ailleurs, la réduction de l'épaisseur du dépôt entraîne naturellement une perte de rendement d'absorption de la lumière et par conséquent une perte de rendement de conversion. Cette chute du rendement d'absorption devra alors être compensée par un piégeage de la lumière, appelé confinement optique, qui est obtenu par le recours aux couches anti-reflet et à un réflecteur arrière (substrat opaque ou métallisation de la face arrière de la cellule) ou à une texturisation des interfaces.

Plusieurs procédés permettent actuellement l'élaboration de silicium amorphe ou cristallin en couches minces^[6]. Parmi ceux-ci, trois principales voies se distinguent :

- tirage du silicium en ruban,
- Transfert de couches de silicium monocristallines,
- Dépôt direct d'une couche mince sur substrat.

III.1.1 Tirage de silicium par le procédé Ruban

Cette technique a pour objectif la cristallisation du silicium en forme de ruban, dans le but de s'affranchir des opérations de sciage des lingots de silicium massif, qui donnent lieu à d'importantes pertes de matière, évaluées à 50%. Parmi les nombreux procédés développés, seul le procédé EFG, mis au point par la société Mobil Solar, est parvenu au niveau de la production commerciale. Dans le procédé original, deux plaques de graphite, séparées de quelques microns, sont immergées à l'intérieur d'un bain de silicium liquide. Celui-ci monte par capillarité à l'extrémité des deux plaques puis est mis en contact avec un germe de silicium monocristallin animé d'un mouvement vertical. Ce procédé permet la réalisation de ruban de silicium d'épaisseur avoisinant 300 μm et de largeur comprise entre 2 et 5 cm, avec une vitesse de tirage de 5 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Une amélioration récente de ce procédé a été l'élimination des bords en graphite et leur remplacement par la croissance de tubes en forme de nonagones de 15 cm de diamètre et de 5 cm de large pour une épaisseur de 300 μm . La découpe de ces tubes par un laser permet la production de huit rubans.

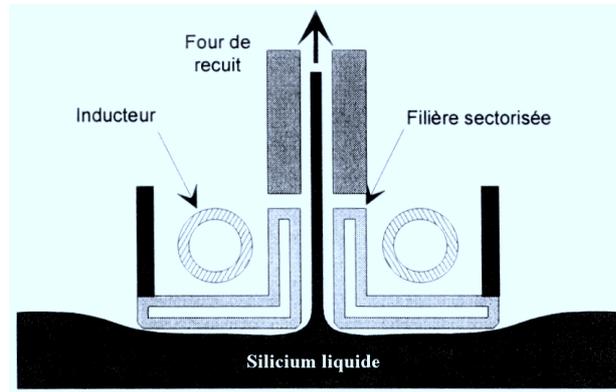


Figure 3 : Principe du tirage de ruban de silicium. par le procédé EFG

Cependant, ces procédés ont toujours été largement pénalisés par une faible vitesse de croissance linéaire (de l'ordre du cm par minute), imposée par les critères de solidification qui déterminent la taille des grains et la pureté du matériau par la ségrégation des impuretés.

De nos jours, les rubans de silicium ne représentent que 2 % de la production mondiale, et les meilleurs rendements de conversion de cette filière tournent autour de 15%. En Allemagne le silicium en ruban est plus utilisé comme un substrat pour les films minces déposés ou épitaxiés. Dans ce cas, la cristallinité et la pureté sont des facteurs moins importants, de sorte que ces rubans peuvent être produits à une très grande vitesse et à un coût plus faible.

III.1.2 Transfert des couches monocristallines

Ces techniques, développées dans le domaine de l'électronique, consistent à extraire une fine couche de silicium par fragilisation de la surface d'une plaquette ou d'un lingot de silicium monocristallin. Parmi les différentes techniques, le procédé ELTRAN (Epitaxial Layer TRANSfert)^[7] débute par la formation d'une couche de silicium poreux sur lequel est épitaxié une couche mince monocristalline qui suit l'orientation cristallographique $\langle 100 \rangle$. La fragilité du silicium poreux après un traitement thermique à une température d'environ 1000°C permet le décolllement du film mince épitaxié (figure-4-). Ce principe est repris dans le procédé Ψ -process (Perforated Silicon Process). Dans ce cas, le silicium poreux est formé à la surface d'une plaquette préalablement texturisée en forme de pyramides. La couche épitaxiée d'une épaisseur de l'ordre de 10 μm (figure-5-), conserve cette forme très efficace

pour le piégeage de la lumière, puis est transférée sur un substrat de verre après fragilisation du silicium poreux^[6].

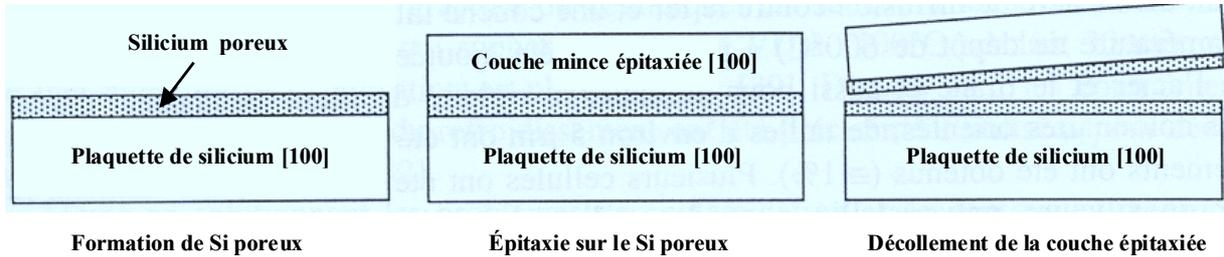


Figure 4 : Principe du procédé ELTRAN

Dans le procédé Epi-lift^[8], une plaquette de silicium monocristallin recouverte d'un dépôt de silice et d'une grille de silicium réalisée par un procédé de lithographie, sert comme substrat pour l'épitaxie de la couche mince. Celle-ci, déposée par épitaxie en phase liquide, conserve le motif de grille pré-déposée et peut être décollée par attaque chimique sélective (figure-6-). Ces différentes techniques présentent l'avantage de produire une couche mince d'une excellente qualité ainsi que la possibilité de réutiliser plusieurs fois le même substrat, mais leur prix élevé limite considérablement leur utilisation à grande échelle pour les applications photovoltaïques.

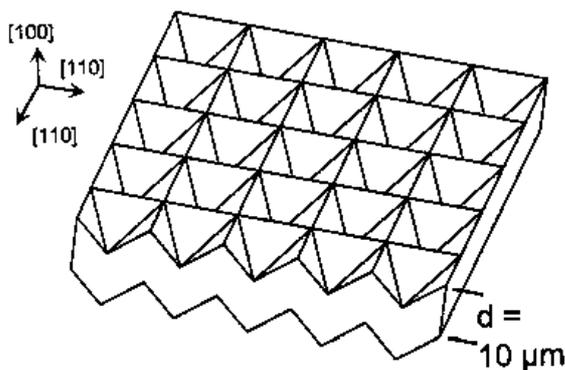


Figure 5 : Aspect de la couche épitaxiée par le procédé Ψ -process^[6]

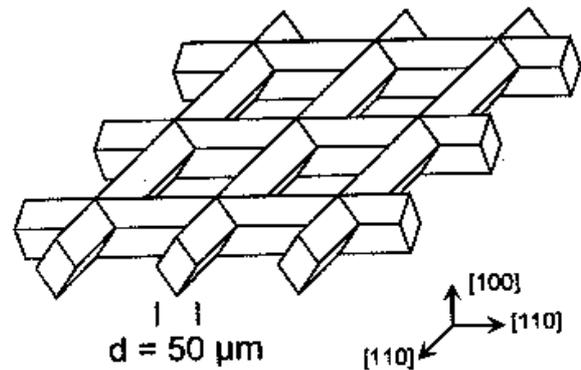


Figure 6 : Aspect de la couche épitaxiée par le procédé Epi-lift^[6]

III.1.3 Techniques de dépôt de silicium sur substrat

Une troisième voie d'élaboration de couches minces de silicium consiste en la réalisation directe du dépôt sur un substrat. Ce dépôt peut être obtenu à partir d'une source de silicium solide, liquide ou gazeuse.

a) Techniques de dépôt en phase solide

Le dépôt de silicium en couches minces peut être réalisé à partir d'une source solide. C'est la voie retenue au laboratoire et qui consiste à fondre une poudre de silicium de qualité métallurgique dans un plasma thermique, puis à la déposer sous la forme liquide sur un substrat de type céramique. Les dépôts sont obtenus à une vitesse de l'ordre de $100\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ et sont caractérisés par une taille de grains supérieure à $100\mu\text{m}$. Ce procédé permet également d'obtenir un matériau hydrogéné par addition d'une faible quantité d'hydrogène dans le mélange plasmagène. Cette technique a été utilisée par les sociétés Daido Hoxan et Tonan Corp et a permis dans le premier cas la réalisation de cellules photovoltaïques de $500\mu\text{m}$ d'épaisseur et de 10,7% de rendement de conversion, et de $330\mu\text{m}$ d'épaisseur et de 4,3% de rendement de conversion dans le second cas^[6]. Enfin, une approche originale a été développée par la société Texas Instruments Corp consistant à réaliser une cellule photovoltaïque à partir de poudres de silicium métallurgique purifiées de $750\mu\text{m}$ de diamètre, incorporée au sein d'une feuille d'aluminium. Ces travaux ont permis d'obtenir des rendements de conversion de l'ordre de 11,5% sur un mini module de 10cm^2 de surface^[9].

b) Techniques de dépôt en phase liquide

L'une des méthodes les plus utilisées pour l'élaboration de couches minces de silicium en phase liquide est la méthode d'épitaxie en phase liquide (EPL). Dans cette technique, un substrat de silicium est plongé dans un bain métallique liquide saturé en silicium dont la température est progressivement abaissée à une vitesse de $10^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ à $50^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ^{[10],[11]}. Durant l'abaissement de la température une sursaturation de la solution a lieu provoquant le dépôt du silicium sur le substrat. Le dopage des couches peut être réalisé par introduction d'éléments dopants dans le bain fondu. Les couches obtenues sont déposées à une vitesse de croissance qui atteint actuellement $4\mu\text{m}\cdot\text{mn}^{-1}$ ^[12] et ont généralement une épaisseur comprise entre $20\mu\text{m}$ et $30\mu\text{m}$. Le rendement de conversion de ces couches est néanmoins limité à 10% à cause de la faible taille des grains et des phénomènes de recombinaison des porteurs de charge aux joints de grains.

c) Techniques de dépôt en phase gazeuse

Pour les applications photovoltaïques, le dépôt direct en phase gazeuse par des techniques CVD semble être le mieux adapté car il offre la possibilité d'avoir de grandes vitesses de dépôt ($>1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) et un matériau caractérisé par un haut rendement de conversion. Ainsi, des résultats récemment publiés par la société Astropower Corp montrent que des cellules solaires de 1cm^2 de surface, à base de silicium cristallin déposé sur des substrats de mullite par CVD à haute température, atteignaient un rendement de conversion de $16,6\%$ ^{[13],[14]}. Malheureusement, seulement quelques détails des étapes du procédé ont été publiées jusqu'ici, parmi lesquelles la passivation des lacunes cristallographiques et la désactivation de l'activité électrique des impuretés par effet getter, qui permettent l'augmentation des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires de $40 \mu\text{m}$ à $150 \mu\text{m}$.

Parmi les nombreuses techniques utilisées, la technique de dépôt chimique en phase vapeur par filament chaud (HWCVD) permet, à partir d'un mélange de silane et d'hydrogène, la réalisation de couches minces de silicium intrinsèques et dopées^{[15],[16]}. Le filament, généralement en tungstène ou en tantale, est porté à une température comprise entre 1300°C et 1900°C . Il permet la dissociation du mélange gazeux et l'obtention d'une couche mince de silicium sur un substrat, dont la température est généralement inférieure à 500°C . Le silicium est déposé à une vitesse de l'ordre de $100 \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[17], et est de type microcristallin avec des grains d'une taille de l'ordre de 30nm . L'épaisseur des dépôts est généralement de l'ordre de $1,5 \mu\text{m}$. Il est également possible d'effectuer le dopage des couches par addition de B_2H_6 ou PH_3 au mélange gazeux.

Les couches de silicium microcristallin peuvent également être obtenues par PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) à partir d'un mélange de silane SiH_4 fortement dilué dans de l'hydrogène. A de basses températures, cette technique permet l'élaboration de couches de silicium polymorphe hydrogéné de quelques nanomètres d'épaisseur sur des substrats de verre, feuilles de polymère ou d'acier inoxydable, avec une vitesse de dépôt de l'ordre de $6 \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ à $15 \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Avec l'élévation de la température du substrat autour de 450°C , il est possible d'obtenir des couches microcristallines^[18]. Cette technique est également utilisée pour la réalisation de cellules tandem constituées de silicium amorphe

hydrogéné et de silicium microcristallin qui atteignent actuellement des rendements de conversion compris entre 10% et 12%^[19].

Afin d'augmenter les vitesses de dépôt, certaines équipes de recherche ont développées des installations utilisant des électrodes à haute fréquence VHF-PECVD^[20] (Very High Frequency PECVD) pour le dépôt de silicium microcristallin (figure-7-). L'excitation à haute fréquence permet d'obtenir une plus forte dissociation de l'hydrogène et du silane, nécessaire à une vitesse de dépôt élevée. Cette technique a permis l'élaboration de couches microcristallines caractérisées par des tailles de grains de l'ordre de 10 nm avec une vitesse de dépôt de l'ordre de 65 nm.min⁻¹^[21].

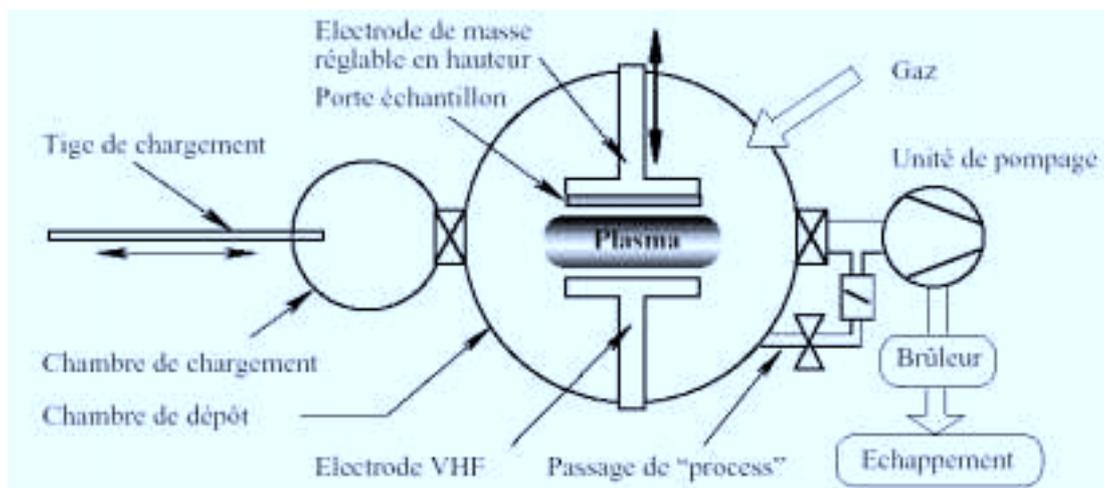


Figure 7 : Schéma de l'installation de dépôt de silicium cristallin par VHF-PECVD

L'amélioration de la vitesse de croissance et de la taille des grains des couches déposées peut être obtenue par une élévation de la température à des valeurs comprises entre 600°C et 1410°C ^[22]. Dans cette approche, il est nécessaire de choisir des substrats adaptés aux températures retenues pour le procédé. Les substrats utilisés doivent alors avoir une bonne résistance aux températures de dépôt, un coefficient d'expansion thermique proche de celui du silicium afin d'éviter les tensions mécaniques dans la couche lors du refroidissement et enfin un faible coût pour une utilisation à échelle industrielle. Ces contraintes limitent ce choix à des substrats de silicium ou à des substrats de type céramique comme la mullite, la silice, l'alumine, le graphite ou encore le carbure de silicium.

Parmi les différentes techniques de dépôt à haute température, la méthode LPCVD (low pressure chemical vapour deposition) permet la réalisation de cellules photovoltaïques en silicium cristallin à basse pression^[23]. Le dépôt est réalisé à une température de 1000°C et une pression de 1mbar avec une vitesse de croissance comprise entre 1 et 4 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. La couche obtenue a une épaisseur variant entre 1 et 10 μm .

La technique de dépôt développée au Laboratoire Phase de Strasbourg permet en revanche de faire croître des couches de silicium à pression atmosphérique par recuit thermique en phase gazeuse (RTCVD)^{[24],[25]}. Les couches sont déposées sur un substrat étranger peu coûteux (mullite, alumine,...) par décomposition pyrolytique du SiHCl_3 dilué dans de l'hydrogène (figure-8-). Durant la phase de dépôt, la surface du substrat est chauffée à une température comprise entre 1000°C et 1250°C grâce à une douzaine de lampes halogènes à filament de tungstène. Dans ce cas, la réaction de dépôt est déclenchée par la température du substrat et non par le flux de gaz. Le dopage des couches au bore est réalisé par introduction de trichloroborane BCl_3 dans le mélange gazeux. Les couches sont obtenues à des vitesses de croissance comprise entre 4 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ et 10 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, et sont caractérisées par des épaisseurs qui varient entre 4 μm et 50 μm et des tailles de grains comprises entre 0,5 μm et 15 μm .

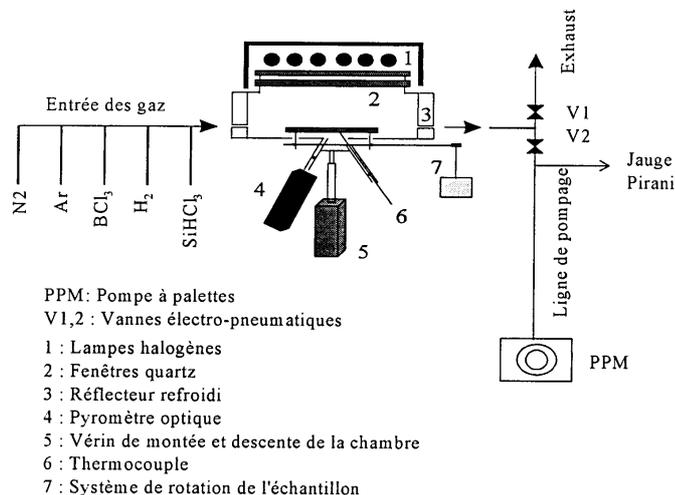


Figure 8: Schéma de l'installation de dépôt de silicium par RTCVD ^[25]

Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques des différents procédés de dépôt de couches minces sur substrat ainsi que les propriétés des dépôts obtenus.

Tableau 1 : Caractéristiques des différentes techniques de dépôt de couches minces de silicium cristallin

Technique	Pression de travail	Nature du substrat	Température du substrat	Vitesse de dépôt	Epaisseur des couches	Taille des grains
HWCVD	25 mTorr	Verre, Polymères	< 500 °C	100 nm.min ⁻¹	1,5 µm	30 nm
PECVD	1,33 mBar	Verre, Polymères	< 500 °C	15 nm.min ⁻¹	0,8 –1 µm	5 nm
VHD-PECVD	1,33 mBar	Verre, Polymères	< 500 °C	65 nm.min ⁻¹	0,8 –1 µm	10 nm
LPE	1 atm	silicium	900 °C	5 µm.min ⁻¹	20 – 30 µm	1 –10 µm
LPCVD	1 mbar		600-1000°C	1–4 µm.min ⁻¹	1-10 µm	
RTCVD	1 atm	Céramiques (SiO ₂ , mullite...)	1000 – 1250 °C	4–10 µm.min ⁻¹	4-50 µm	0,-15 µm
Projection par plasma thermique	1 atm	Céramiques : mullite	> 1410 °C	100 µm.min⁻¹	100µm-1mm	100-250µm

III.2 Influence de la nature du substrat sur l'architecture de la cellule photovoltaïque de silicium en couches minces

Le substrat joue un rôle important sur les caractéristiques des couches déposées, ainsi que sur l'architecture de la cellule photovoltaïque, selon qu'il soit transparent ou opaque à la lumière, conducteur ou isolant électrique. Son choix dépend d'une part de la température de dépôt et d'autre part de son coût et sa disponibilité sur le marché.

III.2.1 Filière basse température

Le dépôt de couches minces de silicium à basse température a pour avantages d'éviter l'apparition de tensions mécaniques dans la couche et leur contamination par les impuretés du substrat. A ces températures, les couches peuvent être déposées sur une multitude de substrats tel que le verre, l'acier, l'aluminium ou les feuilles de polymère, et sont généralement de structure amorphe ou microcristallines à petits grains (de l'ordre du nm). La structure la plus simple d'une cellule à base de ce type de matériau se compose d'une zone dopée bore, intrinsèque et dopée phosphore, que l'on note structure p-i-n. Les couches p et n sont généralement obtenues par introduction de diborane (B₂H₆) ou de phosphine (PH₃) dans le mélange gazeux durant leur dépôt. Pour fabriquer une telle cellule, les couches doivent être déposées les unes après les autres dans un ordre qui va dépendre de la nature du substrat. Soit la cellule est déposée sur un substrat transparent comme le verre et c'est la structure p-i-n qui est retenue (figure-9-), ou bien elle est déposée sur un substrat opaque comme les polymères,

l'acier inoxydable ou l'aluminium et la structure est du type n-i-p (figure-10-), la lumière entrant toujours par la couche p.

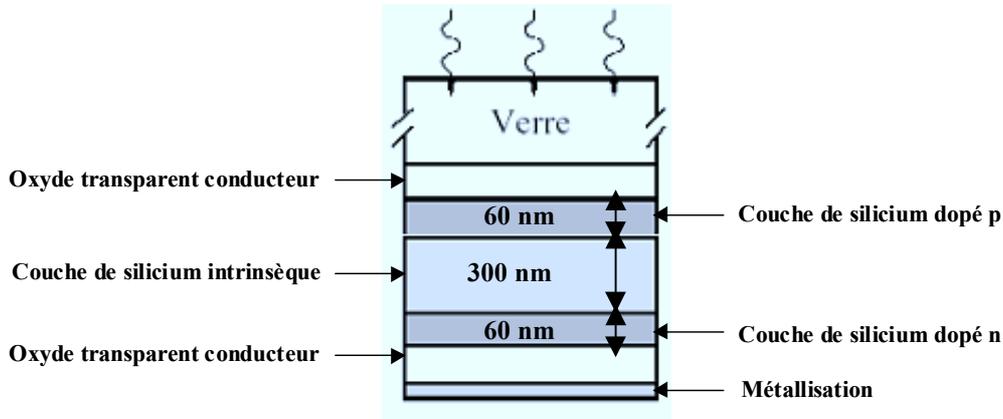


Figure 9 : Architecture d'une cellule photovoltaïque réalisée à basse température sur substrat transparent : verre

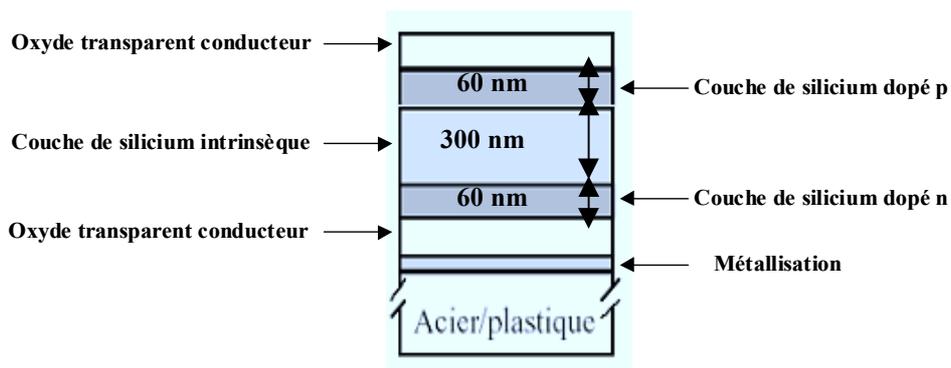


Figure 10 : Architecture d'une cellule photovoltaïque réalisée à basse température sur substrats opaques : acier inox, aluminium, polymère

Dans ce type de cellules, la face arrière est généralement constituée d'une fine couche métallique recouverte d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (TCO), permettant la réalisation du contact électrique. La couche métallique remplit deux rôles simultanément : d'une part elle fait office de contact électrique arrière et d'autre part, elle fait office de miroir afin de réfléchir la partie du spectre n'ayant pas été absorbée lors de son premier passage dans la cellule. Le dépôt d'une couche d'oxyde transparent conducteur sur la métallisation, généralement de l'oxyde d'étain (SnO_2) ou de l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), remplit également deux rôles: d'une part, si celui-ci est texturé, il fait office de diffuseur de lumière afin d'augmenter le trajet des rayons lumineux réfléchis et d'augmenter ainsi la probabilité d'absorption des photons, et d'autre part, il peut faire office de barrière anti-diffusion entre la

métallisation arrière et la jonction n-i-p. Enfin, si le substrat est composé d'un matériau suffisamment conducteur tels que l'acier inoxydable ou l'aluminium, il est possible de déposer la jonction n-i-p directement sur le substrat sans avoir recours à une métallisation ou un TCO arrière.

La face avant de la cellule est également recouverte d'une couche d'oxyde transparent conducteur. Celui-ci a plusieurs fonctions à remplir : il doit être transparent afin de minimiser les pertes par absorption et être suffisamment bon conducteur électrique pour minimiser les pertes ohmiques. Certains TCO avant peuvent également être texturés afin de diffuser la lumière dès son entrée dans la cellule. Les TCO généralement utilisés sont l'oxyde d'étain indium (ITO) et le ZnO. Les épaisseurs typiquement déposées sont de 650 Å pour l'ITO ou de 1 µm pour le ZnO. Afin de minimiser les pertes ohmiques, il est courant de déposer une grille métallique (Ag, Al) par dessus le TCO.

III.2.2 Filière haute température

Contrairement aux techniques de dépôt à basse température, l'élaboration de couches minces à hautes températures a pour avantages l'augmentation de la vitesse de croissance et de la taille des grains du matériau, mais nécessite l'emploi de substrats adaptés aux températures de travail (650°C à 1000°C). Le choix de ce substrat se fera parmi des matériaux à haut point de fusion. Le tableau-2- regroupe les principales propriétés des substrats les plus fréquemment utilisés.

Tableau 2 : Propriétés des différents matériaux hautes températures retenus comme substrat

	Si	Quartz	Al ₂ O ₃	Mullite	C graphite	SiC
T maximale d'utilisation (°C)	1410	2000	1500	1700	1400	2000
Coefficient d'expansion thermique (10⁻⁶ °C⁻¹)	3,9	0,5	8,5	5	3,5	4,7
Conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)	----	----	30	7	----	120
Propriétés optiques	Absorbe la lumière incidente	Transparent : réflecteur arrière	Transparent : réflecteur arrière	Transparent : réflecteur arrière	Absorbe la lumière incidente	Absorbe la lumière incidente
Prix	élevé	élevé	faible	faible	faible	élevé

L'architecture de la cellule photovoltaïque, c'est à dire sa géométrie et la disposition des contacts électriques n et p, dépend de la nature du substrat utilisé : qu'il soit conducteur ou isolant. Dans le cas où le substrat est électriquement conducteur (exemple du graphite) l'élaboration de la cellule se fera selon un procédé classique avec la réalisation d'une jonction n-p par diffusion thermique de phosphore, la passivation des défauts cristallographiques, le dépôt d'une couche anti-reflet (TiO_2), la métallisation de la face arrière et enfin la mise en place d'une grille de collecte sur la face avant (figure-11-).

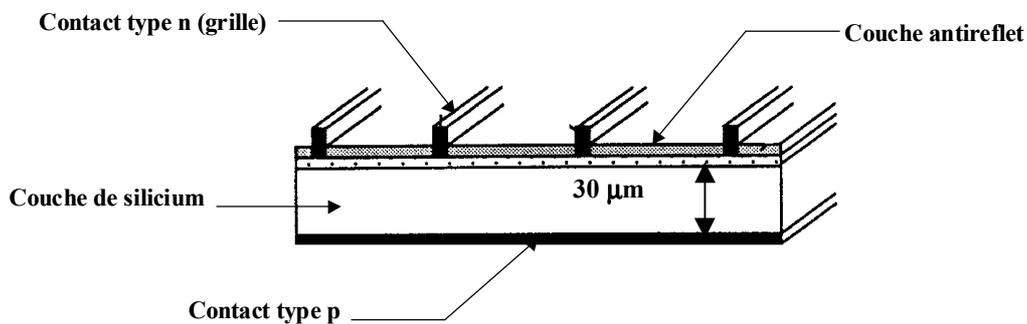


Figure 11 : Structure classique d'une cellule photovoltaïque sur substrat conducteur

En revanche, lorsque le substrat est électriquement isolant, comme la mullite par exemple, les contacts électriques ne peuvent être pris que sur la face avant de la cellule. L'exemple type de ce genre de cellules est la cellule à contacts interdigités (figure-12-). Néanmoins, ce type de solutions limite considérablement les performances de la cellule à cause d'un taux d'ombrage trop important.

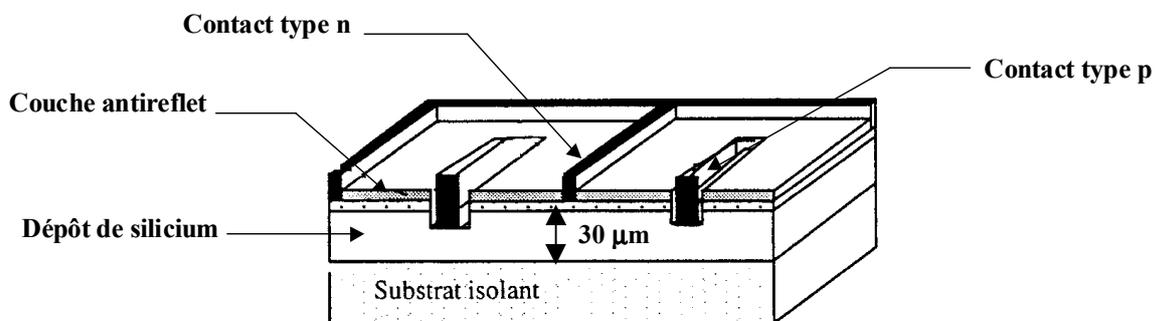


Figure 12 : Structure d'une cellule photovoltaïque sur substrat isolant: cellule à contacts interdigités

III.3 Recristallisation des couches minces

Généralement, la taille de grains des couches de silicium déposées sur substrat est de l'ordre du micron. Cette faible taille limite considérablement les performances photovoltaïques par des phénomènes de recombinaison aux joints de grains, et une étape supplémentaire de recristallisation s'avère souvent nécessaire en vue de son augmentation.

Plusieurs procédés permettent la recristallisation des dépôts de silicium parmi lesquelles la fusion par laser (figure-13-). Cette technique utilise des lasers à excimères qui sont des lasers impulsionnels de grande puissance qui émettent dans l'ultraviolet, domaine de longueur d'onde où l'absorption du silicium est très forte. Ils permettent alors de cristalliser très efficacement le silicium amorphe pour former du silicium polycristallin. Ce procédé est particulièrement intéressant car il permet d'augmenter considérablement la conductivité et la mobilité électronique du silicium, par rapport à celles du silicium amorphe.

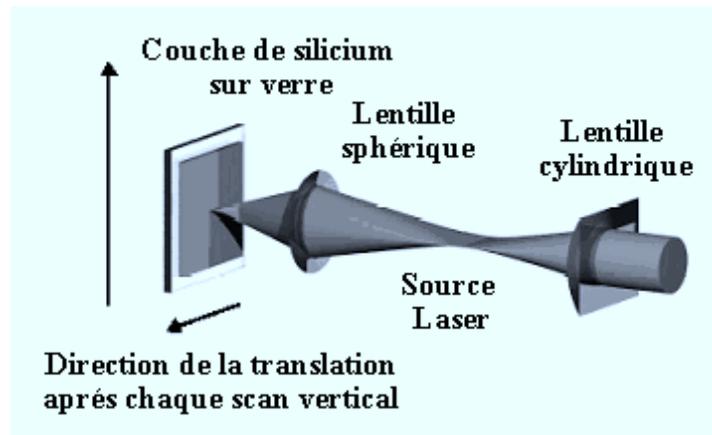


Figure 13 : Dispositif de recristallisation par laser impulsionnel^[26]

La seconde technique est la méthode de recristallisation par fusion de zone (ZMR : zone melting recrystallization). Cette technique consiste à fondre le silicium déposé sur le substrat afin d'en augmenter la taille des grains. Un certain nombre de dispositifs permettent de réaliser cette cristallisation, parmi lesquelles le dispositif utilisant comme source de chaleur des lampes halogènes (figure-14-). Dans ce dispositif, une lampe principale disposée au sein d'une cavité ellipsoïdale est déplacée à une vitesse de 1 à 20mm.min⁻¹ et permet de fondre la couche de silicium selon un front de fusion uniforme. La solidification optimisée de la zone fondue permet d'aboutir à des grains de plusieurs centimètres de longueur et de 0,5 à 10 mm de largeur.

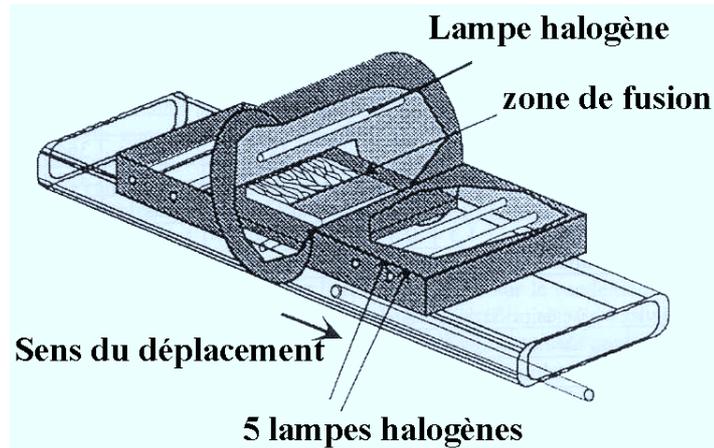


Figure 14 : Dispositif de recristallisation par fusion de zone en continu^[25]

Ce type d'installation a été utilisée pour la recristallisation de couches de silicium cristallin élaborées par RTCVD au laboratoire PHASE de Strasbourg (figure-15-). Ces couches d'épaisseur comprise entre 15 μm et 50 μm et de taille de grains comprise entre 0,5 et 15 μm , sont après recuit thermique caractérisées par des tailles de grain supérieures à un millimètre. Cette amélioration de la taille des grains induit une nette amélioration du rendement de conversion du matériau déposé, qui est inférieur à 4% avant recuit et atteint 8,2% après recristallisation pour une cellule de 1 cm^2 de surface^[27].



Figure 15 : Evolution de la morphologie des dépôts après recristallisation : a) avant recuit, b) après recuit, c) aspect des grains du dépôt de silicium sur une surface de 5x5 cm^2 d'un substrat de mullite^{[25], [27]}

Toutefois, à des températures aussi élevées des problèmes de contamination de la couche fondue sont susceptibles d'apparaître, nécessitant le dépôt d'une barrière de diffusion efficace telle qu'un empilement d'oxyde-nitride-oxyde de silicium. De plus, cette étape nécessite une encapsulation préalable du silicium sous une couche de silice afin d'éviter l'évaporation du dépôt et la formation de gouttelettes. Ainsi, même si la recristallisation

permet l'augmentation de la taille des grains, elle représente deux étapes supplémentaires dont le coût se répercute sur le prix final de la cellule photovoltaïque.

III.4 Passivation des défauts cristallographiques

La plupart des techniques d'élaboration de silicium en couches minces conduisent à un matériau caractérisé par la présence de défauts cristallographiques comme les joints de grains et les dislocations. De plus, ces matériaux contiennent souvent des impuretés métalliques dont l'activité électrique constitue la deuxième principale source de recombinaison des porteurs de charge, à l'origine de la dégradation des propriétés de transport du matériau. Ces centres de recombinaison sont généralement réduits par extraction des impuretés métalliques par effet getter, puis par passivation des défauts de structure par hydrogénation.

L'activité électrique néfaste des lacunes cristallographiques peut être atténuée chimiquement par une hydrogénation de la couche déposée. En effet, divers travaux^[28-29-30-31-32] ont montré que l'introduction d'hydrogène dans le dépôt permettait la passivation des liaisons pendantes, dislocations..., induisant l'amélioration des propriétés électroniques du matériau^[33]. L'introduction d'hydrogène atomique se fait préférentiellement au niveau des joints de grains où il passive les liaisons pendantes et se lie aux impuretés électriquement actives^[34].

Plusieurs techniques permettent l'hydrogénation du silicium, qui s'effectue généralement en phase solide. L'une de ces méthodes consiste à exposer la surface d'un échantillon de silicium à un plasma d'hydrogène basse pression^[35]. Le plasma, généré soit par couplage inductif soit par couplage capacitif, est caractérisé par un faible degré d'ionisation et une énergie des ions et électrons qui ne provoquent pas une dégradation de la surface de l'échantillon^[36]. Néanmoins, cette méthode n'est pas bien adaptée lorsqu'il s'agit de l'hydrogénation de couches épaisses.

L'hydrogénation des dépôts de silicium peut également être réalisée par une réaction électrochimique de surface^[37]. Cette technique consiste à mettre en contact le dépôt de silicium avec une solution acide (HCl, H₃PO₄, H₂SO₄) qui n'attaque pas la surface de l'échantillon. Cette méthode permet d'obtenir, à température ambiante, une concentration d'hydrogène comprise entre 10¹⁸ et 10¹⁹ cm⁻³, équivalente à celle obtenue par exposition à un plasma froid d'hydrogène.

Dans notre cas, l'hydrogénation des couches minces de silicium a été effectuée pendant la phase de purification et de projection des poudres. Cette hydrogénation est réalisée dans un plasma d'argon faiblement hydrogéné (1% en volume) qui est généré à pression atmosphérique avec une puissance de 25 kW. L'effet du champ électromagnétique permet l'ionisation de l'hydrogène moléculaire puis l'excitation à de hauts niveaux d'énergie des radicaux d'hydrogène. Ceux-ci ont alors une importante réactivité vis-à-vis du silicium, permettant l'hydrogénation du matériau. L'incorporation d'hydrogène dans le silicium se fait en deux étapes : en vol par interaction des particules de silicium fondues avec les radicaux d'hydrogène, puis sur le substrat par interaction de la goutte de silicium liquide et le jet plasmagène. Les dépôts obtenus sont caractérisés par une concentration de $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ d'hydrogène, qui se retrouve sous la forme de liaisons de type Si-H et Si-H-Si, stables jusqu'à des températures de l'ordre de 1100 K.

Les impuretés électriquement actives, peuvent être éliminées par effet Getter. Celui-ci consiste à extraire les impuretés des régions actives du matériau (zones où les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires doivent être élevées) et à les transférer pour qu'elles soient piégées dans des zones inactives^{[38],[39]}. Celles-ci sont soit des défauts cristallographiques étendus, soit des lacunes, ou encore des régions de solubilité élevée qui peuvent ensuite être éliminées par attaque chimique. Le mécanisme de l'effet getter s'effectue en trois étapes : une première étape qui consiste à dissoudre les impuretés dans une solution solide pour les rendre plus mobiles, une deuxième étape consistant à les transporter par diffusion vers les sites de piégeage et enfin une dernière étape consistant à les piéger et à les désactiver dans le site getter. Ces trois étapes nécessitent la présence de sites de piégeage dans le matériau et une diffusion rapide des impuretés vers ces sites. Enfin, pour que ce processus soit efficace, il est nécessaire que les impuretés piégées ne puissent pas être libérées à la température de traitement.

Plusieurs types de procédés permettent l'élimination des impuretés métalliques du silicium cristallin par effet getter^[40]. Parmi ceux-ci, on peut citer la diffusion du phosphore à 900°C dans les couches de silicium à partir d'une source comme le POCl_3 . Cette diffusion conduit généralement à des concentrations de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} en surface du matériau. Cette importante concentration provoque la formation de précipités de type SiP qui constituent les sites de piégeage getter. Cette technique a été utilisée dans des travaux effectués par Macdonald et al.^[41] qui ont montré une réduction de l'ordre de 70% de la

concentration en impuretés interstitielles comme l'argent, le chrome, le cuivre et le fer, après la diffusion de phosphore.

La seconde méthode consiste à effectuer une diffusion d'aluminium dans la matrice silicium. Dans ce cas, une couche d'aluminium d'une épaisseur de l'ordre de $1\mu\text{m}$ est déposée sur la face arrière du dépôt de silicium. La chauffage de cette couche à une température supérieure à 600°C conduit à la formation d'une zone liquide à l'interface Si/Al constituée d'un alliage Al-Si dans lequel la solubilité des impuretés est nettement plus importante que dans le silicium solide. A titre d'exemple, le coefficient de ségrégation du fer entre ces deux zones à une température comprise entre 750°C et 950°C est de l'ordre de 10^5 , alors que celui du cobalt est de 10^3 à une température de 820°C . Cette technique a été utilisée par Martinuzzi et al.^[42] sur des wafers de silicium FZ pour l'élimination des impuretés métalliques, et les résultats obtenus montrent que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires est doublée après le dépôt et chauffage de la couche d'aluminium.

III.5 Dopage des couches déposées

L'étape de dopage est une étape importante dans l'élaboration d'une cellule photovoltaïque. Elle consiste à réaliser une jonction du type n-i-p dans le cas du silicium amorphe ou microcristallin, ou d'une jonction n-p dans le cas du silicium polycristallin. Dans le premier cas, le dopage se fait durant le dépôt des couches : par introduction dans le mélange gazeux de borane B_2H_6 pour un dopage de type p et de phosphine PH_3 pour un dopage de type n. Dans le deuxième cas, les couches de silicium sont généralement dopées p durant leur élaboration par addition, dans le mélange gazeux, d'un gaz comme BCl_3 ou B_2H_6 . La jonction n-p est ensuite créée par diffusion de phosphore provenant d'une source riche en phosphore comme la phosphine ou le POCl_3 à l'état gazeux. Ceux-ci sont acheminés à l'aide d'un gaz vecteur, généralement de l'azote, vers un four statique à tube en quartz chauffé à une température de l'ordre de 800°C . A cette température, et en présence d'oxygène, ces gaz réagissent pour former à la surface de la couche de silicium un dépôt de P_2O_5 qui devient alors la source de diffusion de phosphore. Enfin, la diffusion de phosphore peut également être réalisée par la sérigraphie d'une pâte de P_2O_5 puis par un recuit sous atmosphère d'argon ou d'azote à une température de 900°C .

III.6 Elaboration des contacts métalliques

La mise en place de contacts électriques représente l'ultime étape dans l'élaboration d'une cellule photovoltaïque. Ceci consiste à réaliser une grille métallique sur la face avant de la cellule et d'une couche métallique sur la face arrière.

La méthode la plus simple pour la réalisation d'un contact sur la face arrière consiste à sérigraphier une pâte d'aluminium et à la faire diffuser à une température de 850°C pendant une minute. Cette pâte est obtenue par le mélange à chaud d'une poudre fine d'aluminium dans un solvant (terpinéol) et d'un liant (éthyle cellulose). En plus d'obtenir le champ face arrière et le contact ohmique, cette diffusion d'aluminium couplée à la diffusion de phosphore en face avant, produit un effet getter qui s'avère efficace pour l'élimination des impuretés présentes dans la couche de silicium.

La formation de la grille face avant est l'étape du procédé la plus délicate : il s'agit d'établir un contact ohmique dont la résistance devra être minimale, à une température inférieure à celle des précédentes étapes, avec un matériau économique, soudable et résistant à la corrosion. Il est également important que la grille puisse avoir un taux d'ombrage le plus faible possible afin de conserver un fort rendement d'absorption de lumière incidente. La méthode la plus classique est celle développée par la société Solarex et qui consiste à évaporer sous vide à travers un masque préalablement déposé une couche de titane suivie d'une couche de palladium et à déposer ensuite une couche d'argent par électrolyse. Cette technique présente l'avantage d'assurer une faible résistance série et coefficient d'ombrage mais présente l'inconvénient d'être trop coûteuse. L'alternative à cette technique combinant performance, simplicité de mise en œuvre et réduction de coût, est la sérigraphie d'une pâte à base d'argent, qui est actuellement le procédé le plus couramment utilisé^[3].

IV. Verrous technologiques actuels

Malgré de nombreux progrès, l'élaboration de cellules photovoltaïques en silicium en couches minces reste confrontée à de nombreuses difficultés et verrous technologiques selon que les cellules sont réalisées à basse ou haute température.

IV.1 Problèmes liés à la filière basse température

A basse température, les cellules photovoltaïques sont élaborées à base de silicium amorphe. Ce matériau présente actuellement deux principaux inconvénients : la dégradation de ses propriétés électroniques sous lumière (instabilité dite de Staebler-Wronski) et son rendement de conversion qui stagne depuis des années sous une barre de 10% pour des modules industriels. La dégradation sous éclairage est néanmoins réduite de 10% à 30% par la superposition de deux structures p-i-n au silicium amorphe. Actuellement, des travaux effectués à l'institut de microtechnique de Neuchâtel, ont montré que la superposition d'une structure p-i-n de silicium amorphe hydrogéné et d'une structure p-i-n en silicium microcristallin permettait d'annuler le phénomène de vieillissement.

IV.2 Problème liés à la filière haute température

L'élaboration des cellules photovoltaïques par des procédés hautes températures rencontre actuellement un grand nombre de problèmes liés notamment aux interactions entre le substrat et la couche de silicium polycristallin.

IV.2.1 Adhésion de la couche de silicium au substrat

L'une des contraintes majeures de ce type de procédé est la nécessité d'utiliser un substrat dont le coefficient d'expansion thermique est le plus proche possible de celui du silicium. Ceci permet d'une part d'assurer l'adhésion du film de silicium au substrat et d'autre part d'éviter les tensions mécaniques qui apparaissent dans la couche déposée durant la phase de refroidissement et qui conduisent à sa fissuration. Parmi les nombreux substrats utilisables à haute température, seuls les matériaux de la famille des céramiques comme l'alumine, la mullite ou encore la silice, et de la famille des carbures comme le graphite ou le carbure de silicium SiC, répondent à ce critère (tableau-2-), ce qui réduit considérablement la gamme des matériaux utilisables.

IV.2.2 Contamination des couches par les impuretés du substrat

La deuxième source de problèmes pour les procédés haute température concerne la contamination de la couche mince de silicium par les impuretés du substrat durant l'étape de dépôt ou durant la recristallisation en phase liquide. Ce phénomène a été observé aussi bien pour des dépôts sur des substrats de type carbure^[43] que pour des dépôts sur des substrats de type céramique^[25]. Actuellement, il est possible d'atténuer cette contamination par la réalisation d'une barrière de diffusion, généralement de la silice ou du nitrure de silicium, qui permet de réduire de deux à trois ordres de grandeur la concentration des impuretés diffusées vers la couche de silicium. Néanmoins, ces barrières de diffusion, coûteuses et dans certains cas relativement compliquées à élaborer, ne sont plus actives à des températures supérieures à 1000°C.

IV.2.3 Confinement optique de la lumière incidente

La réduction de l'épaisseur des couches à quelques dizaines de microns nécessite le confinement optique de la lumière incidente. Ceci est réalisé par le dépôt d'une couche anti-reflet sur la face avant de la cellule et l'utilisation d'un substrat réflecteur en face arrière. Parmi les différents matériaux résistants aux hautes températures, seuls l'alumine ou la mullite blanche ont la particularité de réfléchir la lumière de façon diffuse, ce qui favorise son piégeage dans la couche mince de silicium.

IV.2.4 Coût du substrat

En plus des critères physico chimiques, présentés ci-dessus, les couches minces doivent être réalisées sur des substrats de faible coût et disponibles sur le marché. Différents substrats répondant à ces deux critères sont actuellement utilisés, parmi lesquelles les substrats en verre, et les substrat en polymère comme le PET (polyéthylène terephthalate), dont le prix avoisine 1,32 euro le kg, Ainsi, les cellules solaires utilisant ce type de substrat (PET ou Polyimide) sont particulièrement intéressantes pour le bâtiment, d'un point de vue coût et facilité d'intégration dans les façades et les toits. Toutefois, ce type de matériaux présentent l'inconvénient de se dégrader lorsqu'ils sont soumis à un milieu de forte

température et d'humidité élevée. A haute température, certains substrats comme l'alumine, le graphite ou la mullite sont bon marché mais provoquent une contamination des couches déposées.

L'ensemble des éléments présentés ci-dessus montrent ainsi que la réalisation des cellules en couches minces devra se faire selon un compromis entre la qualité du matériau déposé et le prix final de la cellule.

V. Procédé de projection de poudres par plasma thermique

Ces procédés sont généralement utilisés pour fondre des matériaux à haut point de fusion. Ceux-ci, injectés à l'état de poudres solides dans l'écoulement plasmagène, sont fondus avant d'être déposés sous la forme liquide sur un substrat^[44]. La qualité cristalline ainsi que la porosité des dépôts obtenus dépendent des conditions expérimentales retenues, à savoir : la température du substrat, la taille des particules, la vitesse de cristallisation du film liquide, la vitesse des particules dans le plasma...

Cette technique a été utilisée au laboratoire dans le but de réaliser une couche mince de silicium polycristallin sur substrat étranger (mullite, alumine,...)^{[45],[46],[47]} à partir de poudres de silicium de qualité métallurgique. Celles-ci sont injectées dans un plasma thermique du type inductif, où elles sont fondues et purifiées par évaporation partielle avant d'être déposées sur le substrat. Ce type de plasmas, parfaitement adaptés à l'élaboration de matériaux de haute pureté puisque générés en l'absence d'électrodes, sont caractérisés par de faibles vitesses d'écoulement, qui induisent des temps de traitement suffisamment importants permettant la fusion et la purification des particules solides en vol.

Le choix du substrat s'est porté sur la mullite qui présente des propriétés de résistance mécanique et thermique appropriées aux hautes températures du plasma. Ce matériau possède en particulier un coefficient d'expansion thermique proche de celui du silicium, ce qui permet d'éviter les tensions mécaniques au sein du dépôt durant la phase de refroidissement. Il en résulte alors une couche parfaitement dense et adhérente au substrat.

Les couches minces de silicium, déposées avec une vitesse de croissance de l'ordre $100\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, sont caractérisées par une épaisseur comprise entre $100\mu\text{m}$ et 1mm et une taille de grains de l'ordre de $100\mu\text{m}$. Le taux de défauts cristallographiques (joints de grains, dislocations,...) et la densité du matériau peuvent être contrôlées par la maîtrise des conditions

de traitement à savoir la distance de projection, la température du substrat, la vitesse de cristallisation du silicium liquide,...etc.

L'élimination des impuretés de la poudre métallurgique est obtenue par leur évaporation partielle dans le plasma. Grâce à son importante réactivité thermique et chimique, notamment en présence d'hydrogène ou d'oxygène, celui-ci permet l'élimination d'éléments dopants comme le Bore et le Phosphore. Enfin, l'hydrogénation des dépôts, en vue de la passivation des défauts cristallographiques, est réalisée en même temps que l'étape de projection, et conduit à une concentration d'hydrogène de l'ordre de 10^{15}cm^{-3} dans le matériau final.

Néanmoins ce procédé se heurte à un certain nombre de difficultés. L'une des difficultés majeures est l'adhérence, la cohésion et la reproductibilité des dépôts. En effet, selon les conditions opératoires retenues (température et conductivité thermique du substrat, trajectoires thermique, vitesse et diamètre des particules...), les couches minces sont plus ou moins denses et uniformes. L'optimisation de ces conditions nécessite alors un contrôle in-situ du procédé. Celui-ci est réalisé par des techniques expérimentales non intrusives, comme la spectroscopie d'émission ou les mesures d'anémométrie laser Doppler, et à l'aide d'une modélisation numérique du plasma et des interactions plasma - particules.

Enfin, comme pour l'ensemble des procédés de dépôt à hautes températures, les couches minces élaborées par projection plasma sont contaminées par les impuretés du substrat, en particulier par l'aluminium et le fer. Ces couches sont également contaminées par les constituants de l'installation, et par la redéposition d'une partie des impuretés éliminées en vol sur le silicium liquide formé sur le substrat. Ces impuretés peuvent néanmoins être concentrées dans la dernière zone solidifiée grâce au processus de ségrégation à l'interface de solidification. L'efficacité de cette séparation dépend alors de la vitesse de cristallisation de la goutte liquide formée sous le jet, qui est optimisée par ajustement de la vitesse de déplacement du substrat sous le plasma. La dernière zone cristallisée peut ensuite être éliminée soit par une attaque chimique soit par une découpe mécanique.

VI. Conclusion

La réalisation de cellules solaires en couches minces de silicium apparaît, grâce au nombreux avantages qu'elle présente, comme une solution prometteuse en vue d'une réduction du coût des générateurs photovoltaïques. Parmi ces avantages on peut citer la réduction du nombre d'étapes de fabrication, le gain de matière important puisqu'une faible épaisseur de silicium (entre 20 et 50 μm) suffit pour la réalisation de la cellule solaire, et enfin la possibilité de réaliser des dépôts sur de grandes surfaces, de l'ordre de 1m^2 .

Néanmoins, à travers l'étude bibliographique sur les étapes et procédés retenus pour l'élaboration des cellules en couches minces, il a été possible de mettre en évidence les nombreuses difficultés que rencontre actuellement cette filière.

Une des difficultés majeures réside dans la réalisation d'une couche de silicium pure et cristalline avec une importante vitesse de croissance. A basse température, les techniques permettant la réalisation des cellules solaires sont caractérisées par une très faible vitesse de croissance, qui est de l'ordre du nm.mn^{-1} . Ces techniques permettent l'élaboration de silicium amorphe qui se heurte malheureusement à un problème de vieillissement lors de son exposition au soleil, et à un rendement de conversion qui stagne depuis des années sous la barre des 10%. A haute température, les techniques de dépôt permettent la réalisation de silicium polycristallin, caractérisé par une taille de grains de l'ordre d'une dizaine de microns, avec une vitesse de l'ordre de quelques microns par minute. Néanmoins, ces techniques nécessitent l'utilisation de substrats adaptés aux températures de dépôt. Ceux-ci devront de plus avoir une bonne résistance aux chocs thermiques, un coefficient d'expansion thermique suffisamment proche du silicium afin d'éviter les contraintes mécaniques qui interviennent dans la couche durant la phase de refroidissement. Ces critères réduisent alors le choix du substrat vers des matériaux de type céramique à haut point de fusion dont le coût est généralement élevé. De plus, les résultats obtenus par différentes équipes de recherche montrent que l'utilisation de ces substrats provoque une dégradation de la pureté des couches déposées. En effet, celles-ci subissent une contamination par les impuretés du substrat qui, à haute température, diffusent vers la matrice silicium. Cette pollution peut toutefois être réduite par le dépôt d'une barrière de diffusion, dont la réalisation reste malheureusement compliquée et coûteuse.

Ainsi, à partir de ces observations il apparaît clairement qu'un compromis devra être trouvé entre la qualité du matériau à déposer et le coût de son élaboration. Le procédé de projection par plasma thermique, développé au laboratoire, s'inscrit dans cette démarche, et a comme double objectif de purifier une poudre de silicium de qualité métallurgique et de réaliser une couche mince polycristalline sur un substrat de mullite bon marché. L'avantage de cette technique est qu'elle permet la formation de la couche mince avec une vitesse de croissance très importante, qui est de l'ordre de $100\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. De plus, elle permet l'élimination des impuretés métalliques et des dopants, présents dans le matériau de départ, par un processus d'évaporation partielle de la poudre dans le plasma. Néanmoins, cette technique se heurte à certaines difficultés qui affectent la reproductibilité et la pureté des dépôts. Parmi ces difficultés, on peut citer celles liées aux trajectoires thermiques des particules dans le plasma, aux interactions entre le substrat et les particules fondues au moment de l'impact à la surface, à la contamination des poudres et dépôts par les constituants de l'installation et du substrat...

L'élaboration de couches de silicium hydrogéné pures et denses par projection plasma exige alors une meilleure compréhension des échanges de matière et de chaleur entre les particules métallurgiques et le milieu plasmagène. Ces échanges feront l'objet d'une étude approfondie de la phase plasma par spectroscopie d'émission et d'une analyse des interactions plasma-particules par des mesures par métrologie laser Doppler. Ces mesures expérimentales, couplées à un modèle numérique, permettront à terme l'optimisation de la procédure de dépôt, et l'obtention de couches minces de silicium adaptées aux exigences du photovoltaïque.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D.Lincot
Matériaux pour la conversion photovoltaïque
L'actualité chimique, pp. 144-149, mars 2002
- [2] A.Goetzberger, C.Hebling
Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.62, pp.1-19, 2000
- [3] A.Ricaud
Photopiles solaires, de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières,
matériaux et procédés
Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997
- [4] A.Goetzberger, J.Knobloch, B.Voss
Crystalline Silicon Solar Cells
Edition John Wiley & Sons, 1998
- [5] J.R.Davis, A.Rohatgi, R.H.Hopkins, P.D.Blais, P.Rai-Choudhury, J.R.McCormick
IEEE TED, Vol.24, N°4, pp.677, 1980
- [6] R.B.Bergmann
Appl.Phys.A, Vol.69, pp.187-194, 1999
- [7] T.Yonehara, K.Sakaguchi, N.Sato
Applied Physique Letter, Vol.64, N°16, p.2108, 1994
- [8] K.J. Weber, A.W. Blakers, K.R. Catchpole
Appl Phy A, Vol. 69, pp. 195-199, 1999
- [9] J.D.Levine, G.B.Hotchkiss, M.D.Hammerbacher
22nd IEEE Photovo. Specialists Conf, pp. 1045, New York, 1991
- [10] A. Fave, B. Semmanche, S. Berger, P. Kleimann, F. Mazel, J. M. Olchowik, A. Laugier
16th European photovoltaic solar energy conference, p. 1140-1143, Glasgow, Mai 2000
- [11] T.H.Wang, T.F.Ciszek
Journal of Crystal Growth, Vol.174, pp.176-181, 1997
- [12] J.Hotzel, K.Peter, G.Willeke, E.Bucher
14th European Photovoltaic Solar Energy Conf., p.1421, UK, 1997
- [13] A.M.Barnett, D.Hford, J.C.Checchi, J.Sculik, R.B.Hall, C.L.Kendall, J.A.Rand
14th European Photovoltaic Solar Energy Conf., p.999, UK, 1997

- [14] P.Sims, E.DelleDonne, A.Ingram, R.Jonczyk, J.Yaskoff, J.Rand, A.Barnett
17th European Photovoltaic Solar Energy Conf, pp.1339-1342, Munich, 2001
- [15] C. Niikura, R. Brenot, J. Guillet, J. E. Bouree, J. P. Kleider, and C. Longeaud
Solar-Energy-Materials-and-Solar-Cells, Vol.66, pp.421-429, 2001.
- [16] T.Kaneko, K.Onisawa, M.Wakagi, Y.Kita, T.Minemura
J. Appl. Phys, 32, p.4907, 1993
- [17] H.Brummack, R.Bruggemann, H.Nwanka, A.Hiezenberger, M.B.Schubert
26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. P.679, 1997
- [18] J.P. Kleider, C. Longeaud, M. Gauthier, M. Meaudre, R. Meaudre, R. Butté, S. Vignoli,
P. Roca i Cabarrocas
Appl. Phys. Lett., 75, p. 3351, 1999
- [19] H.Keppner, J.Meier, P.Torres, D.Fischer, A.Shah
Appl. Phys. A., Vol.69, pp. 169-177, 1999
- [20] H.N.Wanka, M.Bschubert, A.Hierzenberger, V.Baumung
14th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. P.1003, 1997
- [21] P.Torres, J.Meier, U.Kroll, H.Keppner, A.Shah, U.Malang
26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf, pp. 711, 1997
- [22] S.Reber, W.Wettling
Appl. Phys. A, Vol.69, pp.215-220, 1999
- [23] R. Rogel, K. Kission, T. Mohammed-Brahim, M. Sarret, O. Bonnaud, J.P. Kleider
Proc. 2nd Conf. and Exh on Photovoltaic Solar Energy vienna, pp 1701 à 17041998.
- [24] S. Bourdais, G.Beucarne, F. Mazel, A. Slaoui, J. Poortmans, F. Fantozzi
Proceedings of the 16th EPVSEC, p.1496-1499, Glasgow, Ecosse, 2000
- [25] S. Bourdais
Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur de Strasbourg, Janvier 2000
- [26] R.Dassow, J.R.Köhler, M.Nerding, H.P.Strunk, Y.Helen, K.Mourgues,J.Werner
Mat.Res.Soc.Symp.Proc. Vol.621, Q9.3.1 – Q9.3.6, 2000
- [27]S. Bourdais, S. Reber, H. Lautenschlager, A. Slaoui, G. Tantoziz, A. Hurrle
Proceedings of the 16th EPVSEC, p.1492-1495, Glasgow, Ecosse, 2000
- [28] B.Pajot, B.Clerjaud, J.Chevallier
Bulletin de la SFP. N°.131, pp. 26-31, Oct 2001
- [29] J.Chevallier, B.Pajot
Solid State Phenomena, Vols 85-86 (2002), pp 203-284

- [30] R.Rizk, P.de Mierry, D.Ballutaud, M.Aucouturier
Physical Review B, Vol.44, N°.12, pp. 6141-6151, 1991
- [31] W. J. Danaher, L. E. Lyons, G. C. Morris
Solar Energy Materials, 12, p. 137, 1985
- [32] S.Lanzavechia, L.Colombo
Europhys. Letters, Vol.36, N°.4, pp. 295-300, 1996
- [33] A.Correia, D.Ballutaud, A.Boutry-Forveille
Appl.Phys.Lett, Vol.66, pp.2394-2396, 1995
- [34] L.S.Chia, N.K.Goh, G.Skhoo, C.K.Ong
J.Phys : Condens. Matter, Vol.3, pp.9613-9620, 1991
- [35] S.J.Pearton, J.W.Corbett.T.S.Shi
Appl. Phys, Vol.43, pp.153-195, 1987
- [36] D. Kaplan, N. Sol, G. Velasco, R. A. Thomas
Appl. Phys. Lett., 39 (1), p. 73-75, 1981
- [37] M. Aucouturier, O. Rallon, M. Mautref, C. Belouet
Journal de Physique, Tome 43, p. 117-123, 1982
- [38] S.Martinuzzi, O.Porre, I.Perichaud, M.Pasquelli
Journal de Physique III, Vol. 5, pp. 1337-1343, 1995
- [39] D.Gilles, E.R.Weber
Physical review letters, Vol.64, N°2, pp.196-199, 1990
- [40] I.Périchaud
Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.72, pp.315-326, 2002
- [41] D.Macdonald, A.Cuevas, A.Kinomura, Y.Nakano
présenté au 29th IEEE PVSC, New Orléans, Mai 2002
- [42] S. Martinuzzi, O. Porre, I.Périchaud, M. Pasquinelli
Journal de Physique III, Vol.5, pp. 1337-1343, 1995
- [43] C.Hebling, S.Reber, K.Schmidt, R.Ludemann, F.Lutz
Proceeding 26^{ème} IEEE PVSC, p.1451, Anaheim, CA, USA 1997
- [44] P.Fauchais, A.Vardelle, A.Grimaud
Revue générale d'électricité, N°2, pp.7-12, 1993
- [45] D. Morvan, I. Cazard-Juvernât, J. Amouroux
J. Mater. Res., 13 (10), 1998

- [46] F. Krayem, D. Morvan, J. Amouroux
Progress in Plasma Processing of Materials, pp. 863-870, 1998
- [47] M. Benmansour, E. Francke, D. Morvan, J. Amouroux , D.Ballutaud
Thin solid film, Vol 403-404, pp 112-115, 2001

I. Introduction

Dans le but de répondre aux besoins du marché photovoltaïque et de réduire le coût de fabrication des cellules solaires, un certain nombre de procédés sont développés pour élaborer du silicium ultrapur à partir de silicium de qualité métallurgique^{[1],[2],[3]}. Le procédé développé au Laboratoire^[4] s'inscrit dans cet objectif et permet de purifier une poudre de silicium métallurgique par plasma thermique. La poudre est fondue et purifiée par évaporation des impuretés en vol durant le passage dans le plasma chaud, puis déposée sur un substrat afin d'élaborer une couche de silicium dense. L'objectif de ce chapitre est d'analyser le processus de purification de la poudre et d'observer les caractéristiques des dépôts obtenus (morphologie, pureté, caractéristiques électriques, taux d'hydrogène...).

Dans un premier temps, ce chapitre présentera le principe de fonctionnement du procédé et les conditions opératoires retenues pour l'élaboration des dépôts de silicium (granulométrie de la poudre de départ, débits gazeux, type de substrat, distance de projection,...).

Dans un deuxième temps, nous analyserons le processus de formation de la couche obtenue sur un substrat de mullite et observerons sa morphologie, à savoir la densité en surface et en volume, l'épaisseur, la taille des grains ainsi que les défauts cristallographiques (dislocations, joints de grains,...). La purification de la poudre métallurgique dans le plasma ainsi que l'état de pureté des dépôts seront analysés par deux techniques différentes : analyse locale par EDX et analyse volumique par ICP. La connaissance de tous ces paramètres (lacunes cristallographiques, taux d'impuretés,...) nous permettra d'envisager des caractérisations électriques du matériau déposé.

Dans un dernier temps, nous mesurerons l'hydrogénation des couches de silicium par la technique d'exodiffusion. Cette technique nous renseignera sur le taux d'hydrogène incorporé dans la matrice de silicium et sur la stabilité donc la nature des liaisons formées dans le réseau cristallin, ce qui permettra de conclure sur la passivation des défauts cristallographiques du dépôt. La variation de la teneur en hydrogène dans le silicium fera l'objet d'une étude en fonction de la granulométrie des poudres de départ et du taux d'hydrogène dans le mélange plasmagène.

II. Présentation générale du dispositif expérimental de dépôts de silicium

Le procédé développé au Laboratoire a pour objectif la réalisation d'un dépôt de silicium pur par projection plasma pour les applications photovoltaïques. Ce dépôt est réalisé à partir d'une poudre de qualité métallurgique dont la pureté est proche de 99%. Le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la figure-1-. Celui-ci est composé d'une enceinte en acier inoxydable, d'une torche plasma RF, d'un distributeur de particules de silicium et d'un porte-substrat en cuivre.

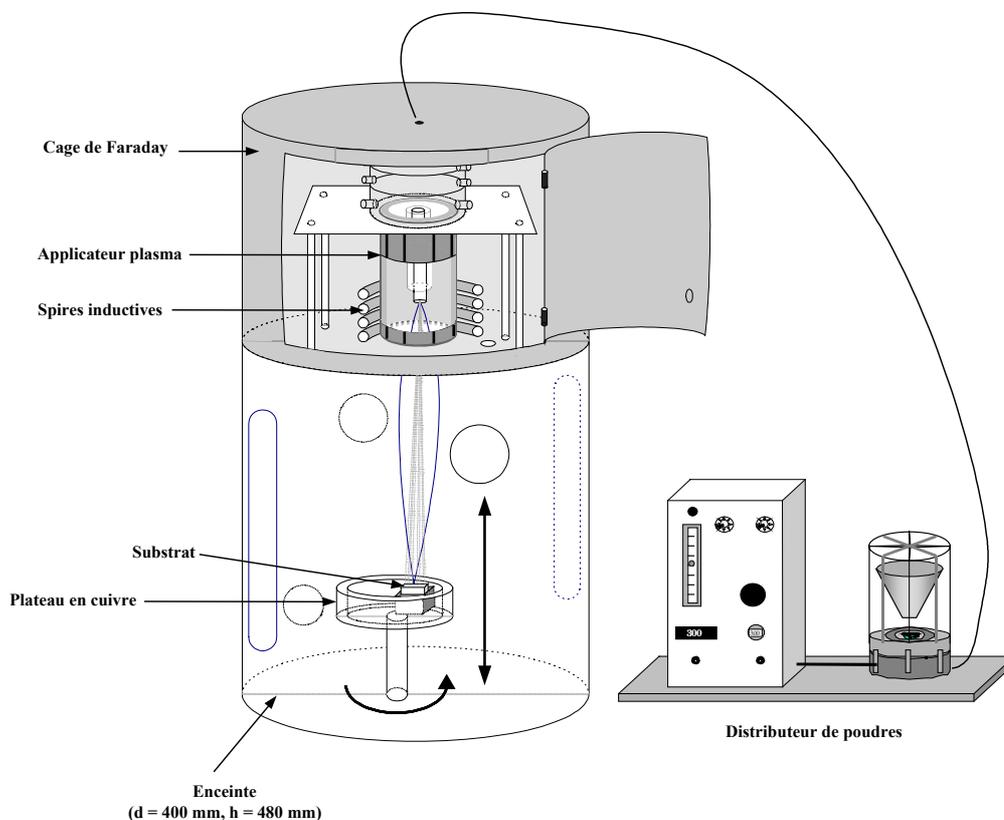


Figure 1 : Présentation générale de l'installation utilisée pour la réalisation des dépôts de silicium cristallins

L'enceinte de traitement en acier inoxydable est de forme cylindrique (d = 400 mm, h = 480 mm) à doubles parois refroidies à l'eau. Elle est équipée de hublots circulaires et d'ouvertures verticales qui permettent le contrôle visuel de l'écoulement plasmagène et l'évacuation des gaz ainsi que la réalisation de diagnostics en ligne du procédé, soit par spectroscopie d'émission soit par métrologie laser Doppler.

L'enceinte de traitement est équipée d'un plateau en acier inoxydable refroidi à l'eau sur lequel est fixé l'applicateur plasma. Cet applicateur (photos -1- et -2-) de type cage froide est composé de trois parties distinctes :



Photo 1 : L'applicateur plasma de type cage froide



Photo 2 : L'applicateur plasma au dessus de l'enceinte de traitement

- La structure métallique (photo-1-) ou cage froide, composée de quatorze doigts de cuivre refroidis à l'eau qui permettent le confinement de l'écoulement plasmagène. Un gaz, appelé gaz périphérique de débit Q_3 permet la protection thermique de la paroi interne de la torche.
- Une tête d'arrivée des gaz qui surmonte la cage froide (photo-2-) qui permet l'introduction du gaz périphérique de débit Q_3 et du gaz plasmagène de débit Q_2 nécessaire pour l'allumage du plasma.
- Un injecteur de particules refroidi à l'eau qui permet l'acheminement de la poudre de silicium de départ dans le plasma grâce à un flux d'argon, appelé gaz porteur de débit Q_1 .

Les quatre spires inductives refroidies à l'eau, placées à la périphérie de la cage froide, sont parcourues par un courant radio fréquence, provenant d'un générateur HF (EFD type 18 TS) qui délivre une puissance comprise entre 20 kW et 25 kW. Afin de minimiser le rayonnement électromagnétique, l'applicateur plasma est disposé à l'intérieur d'une cage de Faraday reliée à la masse électrique du générateur.

Par ailleurs, le dispositif de pompage constitué d'une pompe Alcatel 2033 CP ($35 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), relié à l'enceinte de traitement, permet un allumage du plasma en dépression.

Les poudres sont transportées à l'aide du gaz porteur Q_1 depuis un distributeur de poudres à trémie vibrante jusqu'à l'injecteur à un débit massique de $0,3 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Ces particules traversent axialement le jet plasma avant d'être projetées sur le substrat. Celui-ci, disposé sur un plateau en cuivre refroidi à l'eau, peut être placé à des hauteurs différentes. De plus, grâce à un mouvement de rotation la couche liquide formée sur le substrat se cristallise progressivement.

III. Analyse de la poudre de silicium de départ

III.1 Morphologie des particules

Le silicium de départ, fourni par la société ELKEM^[5], se présente sous la forme de grains dont la taille est de l'ordre du millimètre. Ces particules sont d'abord broyées afin d'adapter leur taille aux caractéristiques du dispositif d'injection présent sur l'installation de traitement. La poudre issue du broyage est dans un deuxième temps tamisée et séparée en différentes classes granulométriques, qui sont présentées dans le tableau-1-.

Tableau 1: Gammes granulométriques obtenues par tamisage

$d_{\text{part.}} (\mu\text{m})$	< 37	37 - 53	53 - 63	63 - 80	80 - 100	100 - 125	> 125
----------------------------------	------	---------	---------	---------	----------	-----------	-------



Figure 2 : Analyse de la morphologie de la poudre de départ par MEB

L'observation par Microscopie Electronique à Balayage des particules broyées (figure-2-), montre une majorité d'éclats de forme allongée. L'observation à plus fort grossissement révèle la présence de fines particules à la surface de ces grains (figure-3-). Les analyses effectuées antérieurement ont montré que celles-ci sont essentiellement composées de silice^{[6],[7]}. Ces fines particules sont éliminées par des lavages successifs dans de l'eau et de l'éthanol, puis par un décapage à l'acide fluorhydrique^[6].

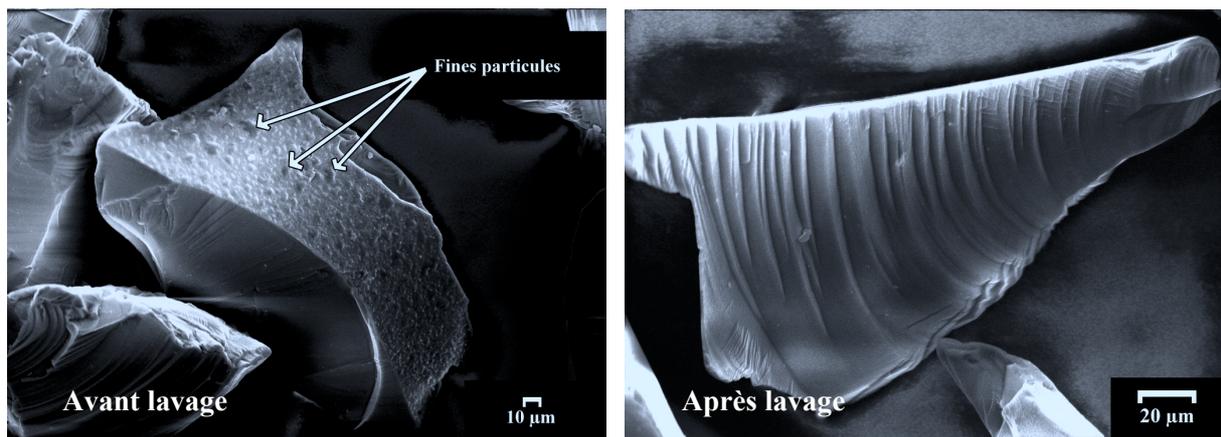


Figure 3 : Particule de silicium avant et après lavage

III.2 Analyse de la composition chimique

La composition chimique de la poudre de départ a été obtenue à l'aide de deux techniques d'analyses : l'analyse par EDX (Energy Dispersive X-ray analysis), et l'analyse par ICP (Inductively Coupled Plasma).

III.2.1 Analyse de la composition par EDX

La technique d'EDX permet de réaliser une analyse localisée du grain sur une surface de 1mm^2 et une profondeur inférieure à $1\mu\text{m}$. Son seuil de détection est de l'ordre de 0,1%. Les résultats de l'analyse de la poudre de départ sont regroupés dans le tableau-2-. Ces résultats montrent que l'oxygène est l'élément majoritaire en surface ce qui permet de souligner le phénomène d'oxydation à température ambiante des grains de silicium. Il est néanmoins important de noter que ces résultats sont issus d'une analyse locale et ne sont pas représentatifs de l'intégralité du matériau de départ.

Tableau 2 : Composition de la poudre de départ obtenue par EDX

Eléments	Al	Cu	Fe	Ca	Na	Mg	K	Ti	O
x10⁴ ppm	1,32±0,2	3,8±2,4	0,46±0,2	0,14± 0,06	<0,03	0,17±0,07	<0,03	<0,03	25,5±12,5

III.2.2 Analyse de la composition par ICP

Cette technique d'analyse permet d'obtenir la teneur des différentes impuretés présentes dans le grain de silicium. Celle-ci, effectuée par M^f J.C.Roucheau au laboratoire CECM-CNRS, consiste à mettre en solution le matériau à analyser dans un mélange tri-acide composé de 40% HF- 40% HNO₃ - 20% HCl. L'injection de cette solution dans une torche plasma inductive couplée à un spectromètre UV-Visible permet d'effectuer une analyse qualitative et quantitative des impuretés. Selon la longueur d'onde et l'intensité des raies, il est possible d'identifier l'élément émetteur ainsi que sa teneur dans le matériau. Les résultats de l'analyse de la poudre de départ, avec une précision de l'ordre de 20%, sont regroupés dans le tableau-3-. Contrairement aux résultats obtenus par EDX, ces résultats tiennent compte de l'ensemble du matériau et permettent d'avoir une idée précise de la composition de la poudre de départ. Enfin, il est important de souligner que l'absence de bore et de phosphore (< 1ppm) peut être due à la volatilisation de ces impuretés sous forme d'hydrures lors de la mise en solution de la poudre.

Tableau 3 : Résultats de l'analyse ICP de la poudre ELKEM après broyage et lavage (± 20% ppm)

Eléments	[] ppm
Al	35
B	<1
Ca	750
Cr	11
Cu	7
Fe	7
K	15
Na	87
Ni	18
P	<0,8
Ti	<0,8

IV. Choix de la nature du substrat

La nature du substrat utilisé joue un rôle important sur la qualité cristallographique et la densité des dépôts obtenus. Le substrat utilisé doit alors posséder une certaine tenue mécanique et thermique afin de résister à la température élevée du milieu plasmagène.

L'un des critères les plus importants dans le choix du substrat est sa résistance au transfert thermique et son point de fusion qui conditionnent la distance de projection des poudres. Plus la température de fusion du substrat est faible plus la distance de projection doit être importante. Dans ce cas, cela conduit à une augmentation du temps de séjour des particules dans l'écoulement et à une importante perte de matière par évaporation.

La conductivité thermique du substrat joue également un rôle important sur les propriétés du dépôt final. Lorsque celle-ci est faible, la température de surface du substrat est alors importante ce qui participe au maintien du silicium déposé à l'état liquide et d'obtenir un dépôt dense après cristallisation.

Le substrat doit également avoir un coefficient d'expansion thermique le plus proche du silicium afin d'éviter les fissures et le décollement du dépôt durant sa solidification. Enfin, il est nécessaire que le substrat choisi soit bon marché.

A partir de ces différents critères, notre choix s'est porté sur de la mullite et du quartz dont les principales caractéristiques sont regroupés dans le tableau-4-

Tableau 4 : Caractéristiques physiques des substrats utilisés

	Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$)	Quartz SiO_2	Silicium Si
Température de fusion (K)	2193	2273	1693
Coefficient d'expansion thermique (K^{-1})	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	5	30	80-150

La composition du substrat de mullite est obtenue par EDX et par ICP. L'analyse locale par EDX (figure-4-) montre que l'aluminium est l'élément principal dans la composition de la mullite. On note également la présence, dans différentes teneurs, d'éléments comme le fer, le sodium, le fluor et l'oxygène.

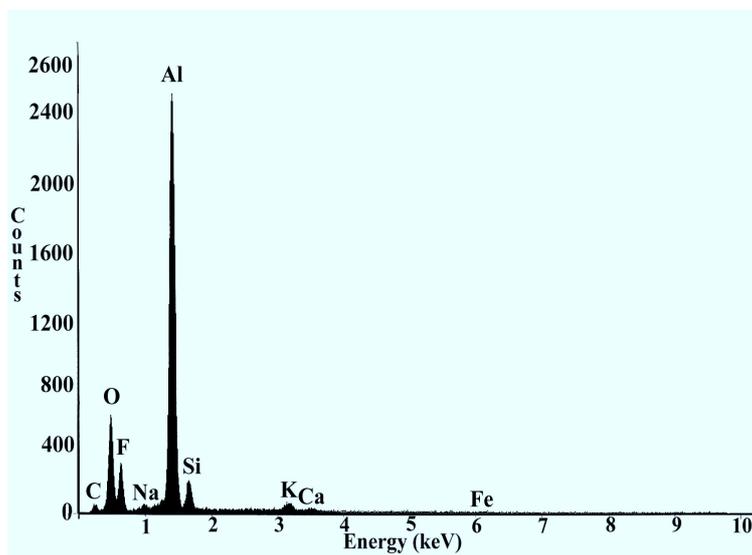


Figure 4 : Spectre EDX du substrat de mullite

Par ailleurs, les résultats de l'analyse ICP de la mullite (tableau-5-) révèlent la présence en forte concentration d'éléments comme le bore, le fer, le sodium ou encore le titane. A haute température, ces différentes impuretés sont susceptibles de diffuser vers la couche de silicium liquide provoquant la contamination des dépôts obtenus.

Tableau 5 : Analyse ICP du substrat de mullite utilisé (ppm massique à $\pm 20\%$)

Éléments	B	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti
Concentration (ppm)	3300	60	600	40	60	2500	2000	350	10	1900	1000

V. Réalisation des dépôts de silicium cristallins

V.1 Protocole expérimental et conditions opératoires

L'élaboration des dépôts de silicium cristallin par plasma thermique se fait en deux étapes : l'allumage et la stabilisation de l'écoulement plasma puis l'injection et la projection des particules sur un substrat.

V.1.1 Stabilisation de l'écoulement plasmagène

L'initiation de la décharge plasma se fait à basse pression ($P=10^2$ Pa) sous une atmosphère d'argon. Ce mode d'allumage permet d'une part de s'affranchir des impuretés pouvant provenir d'une électrode métallique haute tension, nécessaire pour un allumage à pression atmosphérique, et d'autre part d'éliminer l'oxygène résiduel présent dans l'enceinte de traitement. Le plasma obtenu est qualifié de plasma froid. Le passage vers un plasma thermique se fait par élévation de la pression dans l'enceinte de traitement et cela par introduction progressive de 5 L.min^{-1} d'argon plasmagène jusqu'à atteindre la pression atmosphérique. Lorsque cette pression est atteinte, nous procédons à un ajustement des débits du gaz périphérique et plasmagène et de la puissance afin de stabiliser l'écoulement plasma. Durant nos expériences, le débit de gaz plasmagène Q_2 est fixé à 30 L.min^{-1} , le débit de gaz périphérique Q_3 à 30 L.min^{-1} alors que la puissance appliquée est comprise entre 18 kW et 22 kW. Lorsque le plasma double flux est stabilisé, nous procédons à l'introduction du gaz porteur Q_1 , nécessaire pour l'injection des particules dans le jet. La présence de ce troisième flux a pour effet de faire apparaître une zone de faible température au centre du plasma, appelée canal froid, dont la longueur dépend du débit Q_1 . Ce canal froid joue un rôle important sur les conditions hydrodynamiques et les phénomènes de transfert thermique entre la particule de silicium et le plasma. Les travaux réalisés en collaboration avec l'équipe du Professeur S.Dresvin^[8] ont permis de définir un optimum du débit évalué à $Q_1= 5 \text{ L.min}^{-1}$ pour le fonctionnement de la torche.

Enfin, le traitement chimique de la poudre de silicium est réalisé grâce à l'introduction d'hydrogène moléculaire ou d'oxygène dans l'écoulement. L'hydrogène augmente l'enthalpie et la conductivité thermique du plasma ce qui permet l'amélioration du traitement de la poudre en vol, et assure l'hydrogénation des dépôts obtenus afin de passiver les défauts cristallographiques comme les joints de grains ou les dislocations. L'introduction de l'hydrogène en mélange avec le gaz plasmagène Q_2 doit se faire de façon progressive afin de ne pas provoquer l'extinction de la torche. Son débit volumique est fixé à 1% du débit total des gaz plasmagènes.

V.1.2 Injection des particules et réalisation du dépôt de silicium

Une fois l'écoulement plasma stabilisé, la distance de projection des particules de silicium est choisie par une translation verticale du plateau en cuivre porteur du substrat. Par rotation du plateau, il est possible de positionner le substrat sous le jet plasma. La distance de projection des particules de silicium modifie la température de surface du substrat et la cristallinité des dépôts obtenus. Lorsque cette distance est trop importante, la température du substrat est faible et les dépôts obtenus sont poreux. Au contraire lorsqu'on diminue cette distance, l'élévation de la température de surface permet d'avoir une goutte liquide sur le substrat, et une bonne cristallinité des dépôts. La distance de projection retenue dans le cas des substrats de mullite et de quartz est de 20 cm du point d'injection.

Les particules de silicium à traiter, préalablement lavées à l'eau et à l'éthanol, ont une granulométrie comprise entre 63 μm et 100 μm . A partir du distributeur de poudres leur débit est fixé à 0,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$. Les particules sont injectées dans l'axe du jet à l'aide du gaz porteur Q_1 , sont fondues, partiellement vaporisées durant leur passage dans le plasma, puis déposées sous la forme liquide sur le substrat. L'injection des particules est interrompue lorsque l'on a formation d'une goutte liquide de silicium sur le substrat, qui cristallise par rotation du plateau en cuivre. Après extinction du plasma, le dépôt de silicium obtenu est refroidi sous un flux d'argon afin d'éviter toute oxydation de surface.

L'ensemble des conditions opératoires retenues pour l'élaboration des dépôts de silicium sont regroupées dans le tableau-6- :

Tableau 6 : Conditions expérimentales retenues pour l'élaboration des dépôts de silicium

Débits gazeux	$Q_1 = 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	$Q_2 = 30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	$Q_3 = 30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	$Q_{\text{H}_2} = 0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
Puissance	18 – 22 kW			
Diamètre des particules	[63-80] μm ou [80-100] μm			
Débit de poudres	0,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$			
Substrat	Mullite		Quartz	
Distance de projection	20 cm			
Durée de projection	10 mn			

VI. Morphologie des dépôts obtenus

L'aspect macroscopique des dépôts obtenus sur substrat de mullite (photo-3-) montre deux zones distinctes : Une zone centrale solide et dense, notée zone (1), et une deuxième zone granuleuse notée zone (2).

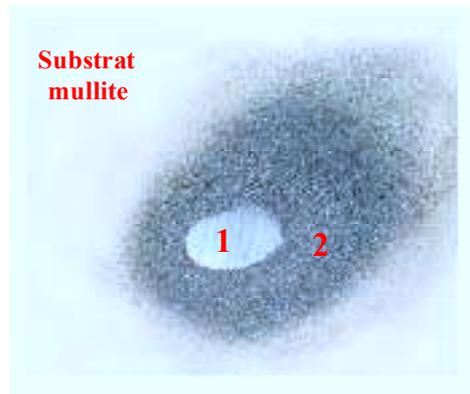


Photo 3 : Aspect des dépôts obtenus sur substrat de mullite
($Q_1= 5 \text{ L.mn}^{-1}$, $Q_2= 30 \text{ L.mn}^{-1}$, $Q_3 = 30 \text{ L.mn}^{-1}$)

La partie centrale du dépôt (1) correspond à la zone en contact direct avec le plasma durant la projection des poudres fondues. Cette partie du dépôt est dense (figure-5-) et résulte de la solidification du film liquide formé sous le jet plasmagène.

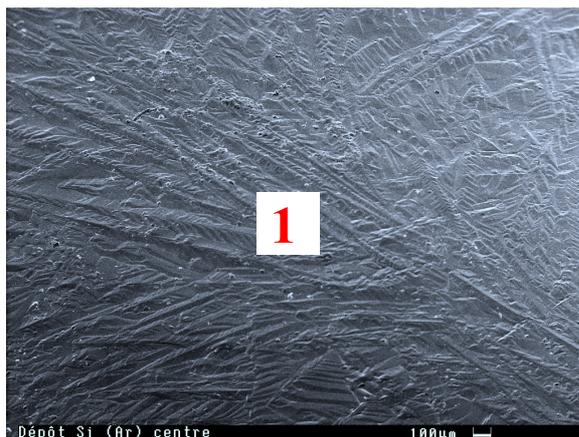


Figure 5 : Surface du dépôt dans la zone densifiée (1)

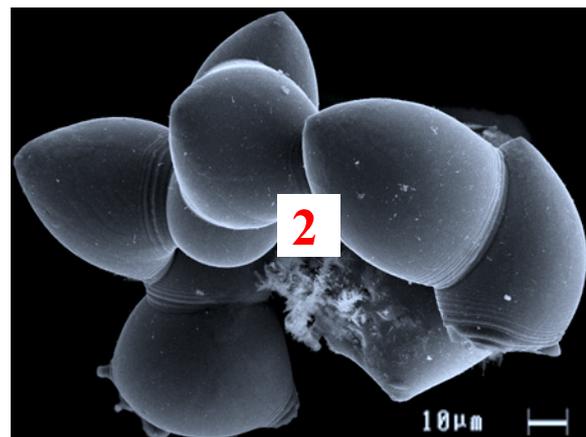


Figure 6 : Analyse de la zone granuleuse (2)

En revanche, la zone (2) du dépôt est caractérisée par une importante porosité et est constituée d'un fritté de particules solides. Dans cette zone, le substrat est partiellement exposé au plasma et sa température de surface est moins importante, ce qui provoque la

solidification des particules fondues et sphéroïdisées dans l'écoulement dès leur impact (figure-6-). Ce processus est clairement observable sur la micrographie présentée sur la figure-7-, qui montre la solidification d'une particule de silicium pendant sa phase d'étalement sur le substrat de mullite. Les impacts successifs des particules les unes sur les autres dans cette partie du substrat, donnent lieu à la formation de chapelets de particules qui caractérisent l'aspect poreux de cette zone (figure-6-).

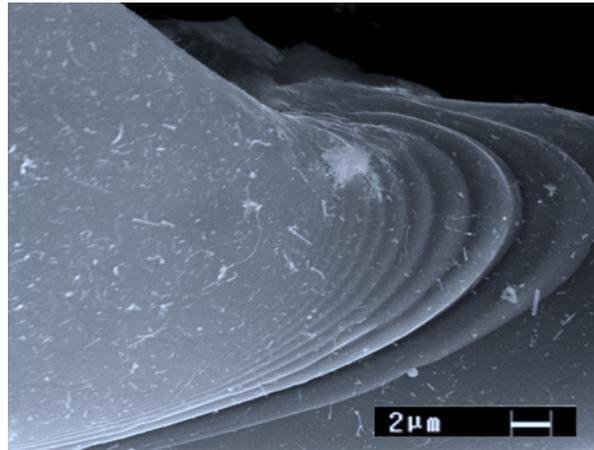


Figure 7 : Etalement d'une particule de silicium lors de son impact sur le substrat de mullite

Toutes ces observations montrent que la formation d'un dépôt dense et solide est fortement liée à la nature des contacts entre les couches successives durant le processus de projection. Ces contacts dépendent des conditions d'impact des particules fondues à savoir la température du substrat, les caractéristiques de la couche pré-déposée, de l'énergie cinétique de la particule au moment de l'impact et de son enthalpie^{[9],[10]}. Dans notre cas, la couche déposée sous le jet plasma est maintenue à l'état liquide grâce à la faible conductivité thermique du substrat de mullite et aux flux de chaleur apportés par l'écoulement plasmagène. Les particules de silicium fondues coalescent au moment de leur impact et forment un film liquide qui cristallise lors du refroidissement.

La densité volumique des couches de silicium est observée sur la coupe transversale du film déposé (photo-4-) : le dépôt obtenu est dense sur une épaisseur de l'ordre de 1 mm. Cette donnée permet de calculer la vitesse de croissance des couches de silicium qui, pour une durée de projection de 10 mn, est de l'ordre de $100 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette valeur est l'une des caractéristiques majeures de la projection plasma.



Photo 4 : Coupe transversale sur l'épaisseur du dépôt dense de silicium sur substrat de mullite ($Q_1=5 \text{ L.mn}^{-1}$, $Q_2=30 \text{ L.mn}^{-1}$, $Q_3=30 \text{ L.mn}^{-1}$)

La taille des grains ainsi que les défauts cristallographiques présents dans les dépôts de silicium sont révélés par une attaque chimique de la surface du matériau par un mélange tri-acide (HNO_3 ; CH_3COOH ; HF ; 16:3:1, 30 sec), puis observés par microscopie électronique.

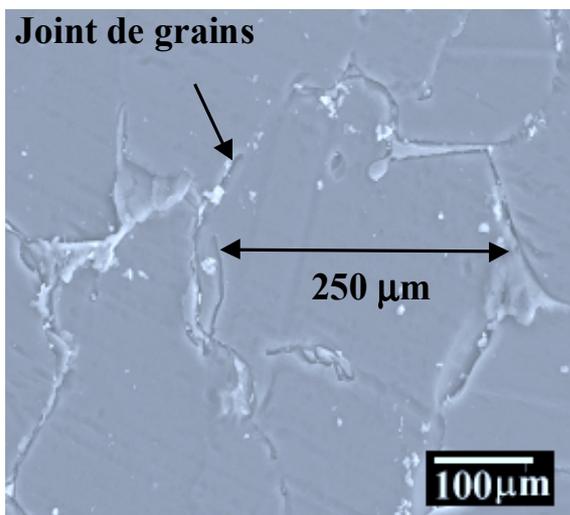


Figure 8 : Observation de la taille des grains et de la largeur des joints de grains

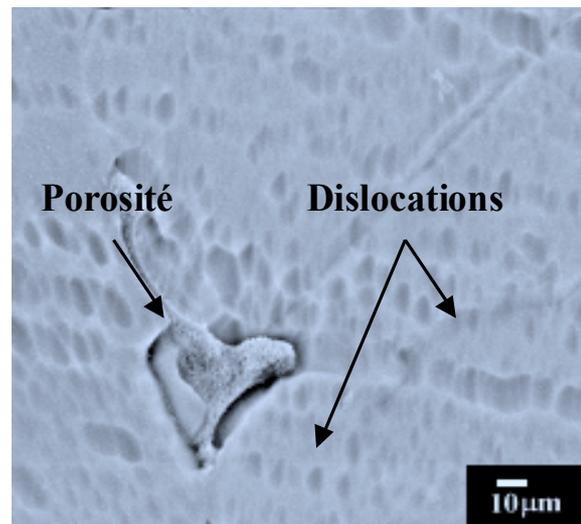


Figure 9 : Révélation des dislocations présentes dans les grains de silicium

La taille des grains est de l'ordre de $200 \mu\text{m}$ (figure-8-) avec une structure de joints de grains très complexe dans laquelle se concentre un nombre important de défauts. Ces défauts cristallographiques conduisent à l'apparition de sites à propriétés de semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque et sont à l'origine de la dégradation des propriétés électroniques du matériau^[11]. Les défauts intrinsèques essentiellement représentés par les liaisons pendantes, sont caractérisés par des liaisons inter-atomiques non satisfaites issues de la rupture de la périodicité du réseau cristallin. Ce type de défauts introduit des niveaux d'énergie dans la bande interdite provoquant la recombinaison des porteurs de charges, diminuant ainsi le rendement de transport du matériau. Les défauts extrinsèques sont liés à la présence d'impuretés (dopants ou impuretés non intentionnelles) piégées au niveau des joints de grains^{[12],[13]}. L'interaction de ces impuretés avec les liaisons pendantes conduit à la formation de précipités et d'amas d'impuretés dont les niveaux d'énergie conduisent, comme pour les

défauts intrinsèques, à la recombinaison des porteurs minoritaires. L'analyse à plus fort grossissement de la surface des grains de silicium (figure-9-) révèle la présence de dislocations séparées l'une de l'autre par une distance comprise entre $1\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$. Ce type de défauts est également à l'origine de la dégradation des propriétés photovoltaïques du silicium cristallin^[14]. Dans notre cas, l'apparition du nombre important de dislocations est principalement due aux contraintes mécaniques qui interviennent à la suite d'une cristallisation rapide de la goutte liquide formée sous le jet plasmagène.

VII. Analyse du processus de purification de la poudre de silicium métallurgique et de la pureté des dépôts

La pureté des dépôts de silicium joue un rôle important sur les caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque. Ainsi, les travaux effectués par Davis et. Al^[15] ont permis d'observer l'impact de la concentration de diverses impuretés sur le rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque (figure-10-). Ces résultats montrent qu'une concentration voisine de 10^{16} cm^{-3} ($0,1\text{ ppm}$) en fer réduit le rendement de conversion de 50%. On note également que de très faibles concentrations (10^{-4} ppm) d'impuretés métalliques tel que le vanadium, le titane, le tungstène, et le thallium suffisent pour abaisser le rendement de conversion de moitié. Il est donc nécessaire d'élaborer des dépôts de haute pureté afin d'obtenir les rendements les plus élevés possibles.

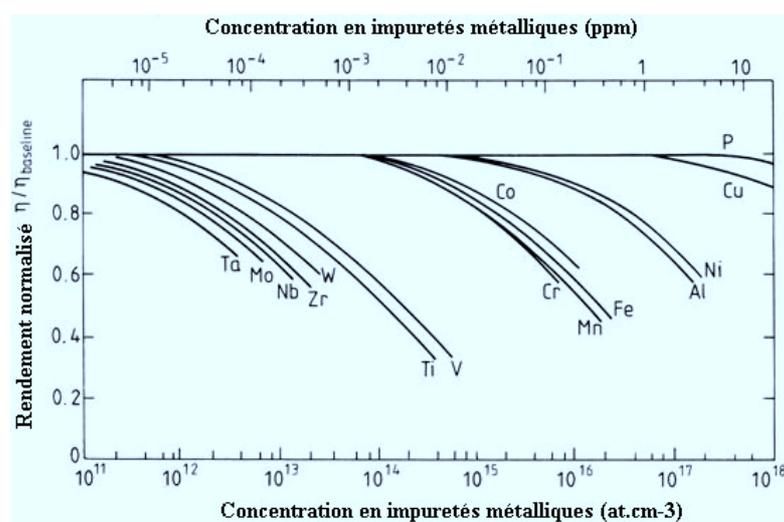


Figure 10 : Effet de la concentration des impuretés sur le rendement photovoltaïque d'une cellule de silicium monocristallin de type p.

Dans notre cas, la purification de la poudre métallurgique et l'élaboration d'un dépôt de silicium pur se font en deux étapes successives :

- La purification de la poudre de silicium en vol par évaporation des impuretés dans le plasma,
- Elimination des impuretés présentes dans la goutte liquide déposée sur le substrat par une ségrégation à l'interface liquide – solide, réalisée par déplacement du substrat sous le jet plasma.

La poudre de silicium traitée et les dépôts obtenus sur substrat de mullite seront analysés localement par EDX et en volume par ICP. Dans notre cas, la présence d'impuretés résiduelles dans le matériau déposé peut avoir plusieurs origines :

- Impuretés présentes dans la poudre de départ et non éliminées au cours du traitement dans le plasma,
- Diffusion des constituants du substrat vers le dépôt de silicium,
- Impuretés provenant des matériaux qui composent l'installation : plateau en cuivre, injecteur métallique,...
- Condensation et redéposition des impuretés éliminées au cours du traitement.

VII.1 Mise en évidence de la purification de la poudre de silicium dans le plasma

Afin de mettre en évidence le processus de purification de la poudre métallurgique dans le plasma, il est nécessaire de s'affranchir des diverses sources de contamination citées ci-dessus. Il s'agit d'éviter particulièrement celles liées au substrat et aux composants de l'installation. Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe du Professeur S.Dresvin de l'Université Polytechnique de S^t Petersburg sur une torche à plasma de puissance de 70kW. Dans cette installation, l'injection des poudres de silicium se fait à contre-courant d'un plasma d'air (figure-11-) afin d'augmenter leur temps de traitement par le milieu plasmagène. Les particules de départ de taille supérieure à 100 μ m, issues d'un lot différent fourni par la

société ELKEM, sont injectées dans le plasma à une vitesse de $1\text{m}\cdot\text{sec}^{-1}$. Leur composition chimique (tableau-7-) déterminée par une analyse ICP, effectuée par M^r J.C.Roucheau selon le protocole expérimental décrit dans le paragraphe III.2.2, révèle la présence d'éléments dopants comme le bore et le phosphore ainsi qu'une importante teneur en fer et en aluminium. Le système d'injection utilisé est disposé à une distance suffisante de l'écoulement plasma afin d'éviter son échauffement susceptible de provoquer la contamination des poudres. Durant leur traitement les particules sont fondues et partiellement vaporisées puis solidifiées dans l'écoulement évitant ainsi tout contact des particules liquides avec la surface des composants de l'installation. De plus, la trajectoire de la poudre dans le plasma permet d'éviter la recondensation, sur la surface des particules, des impuretés extraites par le plasma.

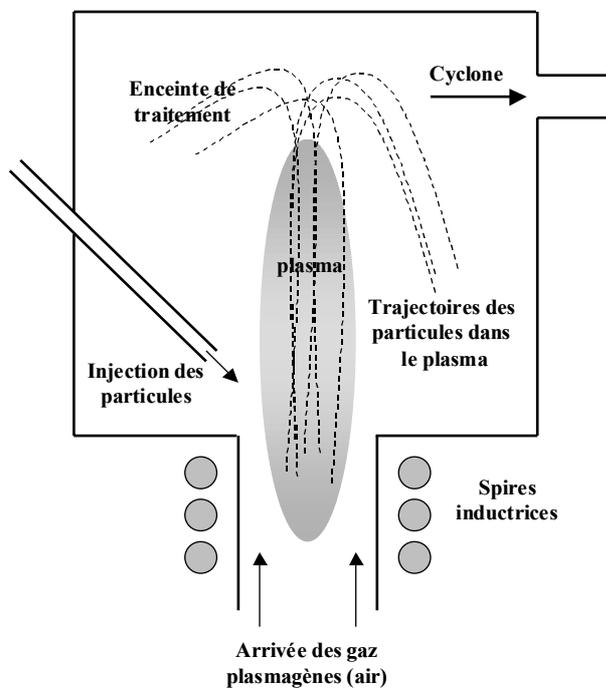


Figure 11: Schéma de l'installation de traitement des poudres à contre courant.



Photo 5 : Dispositif de traitement de poudre à contre courant: torche de puissance 70 kW, institut polytechnique de S^t Petersburg

Les analyses ICP (tableau-7-) montrent alors une nette diminution de la teneur des différentes impuretés après le traitement plasma. Cette diminution est particulièrement importante dans le cas du bore et du phosphore ce qui révèle le rôle de l'oxygène de l'air dans l'élimination de ces deux éléments. Ces résultats révèlent alors l'efficacité de la purification des particules de silicium en vol par le plasma.

Tableau 7 : Analyse ICP de la poudre métallurgique après le traitement par un plasma d'air ($\pm 20\%$)

	B ppm	P ppm	Fe %	Al %	Ca %	Ti %
Poudre de départ	21	18	0,156	0,248	0,022	0,012
Poudre après traitement	7,5	4	0,123	0,092	0,011	0,010

Par ailleurs, des mesures spectroscopiques effectuées au niveau de la zone d'induction sur une nouvelle torche plasma qui sera présentée en détail dans le chapitre suivant révèlent la présence de raies d'émission du calcium ionisé (figure-12-). Ceci confirme le résultat obtenu par ICP et démontre l'élimination en vol de cette impureté par évaporation réactive.

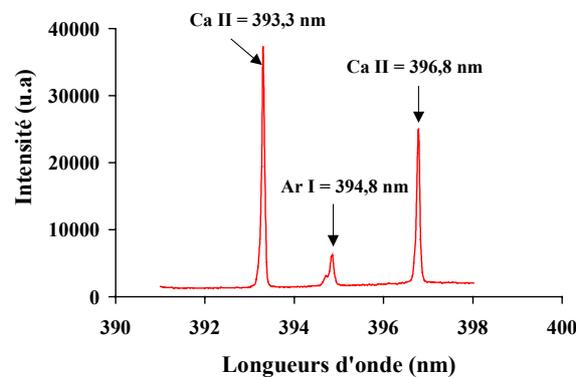


Figure 12: Détection des raies Ca II émises au cours du traitement en vol des particules de silicium par le plasma hydrogéné.

VII.2 Analyse chimique des dépôt de silicium et phénomènes de ségrégation des impuretés à l'interface de solidification

VII.2.1 Analyse volumique des dépôts par ICP

Les dépôts réalisés sur substrat de mullite et de quartz par plasma d'argon sont d'abord décollés du substrat par une attaque chimique à l'acide fluorhydrique et à l'acide nitrique puis analysés en volume par ICP. Les résultats obtenus (tableau-8-) ne montrent pas de variations des concentrations des différentes impuretés, à l'exception de celles du fer, du chrome et du cuivre qui ont tendance à augmenter. Cette augmentation montre la redéposition des impuretés éliminées par évaporation dans le plasma, et la contamination des dépôts par les composants de l'installation de traitement. Cette contamination provient particulièrement du dispositif d'injection des poudres retenu, composé de tubes en cuivre et en acier inoxydable, qui est pour des raisons d'hydrodynamiques évoqués précédemment, positionné au cœur du

plasma. L'échauffement de cet injecteur induit alors la présence, dans le plasma, d'atomes de cuivre, de fer et de chrome, éléments majoritaires dans la composition de l'acier inoxydable que nous retrouvons dans le silicium déposé (tableau-9-).

D'autre part, on remarque que la contamination des dépôts est moins importante lorsque ceux-ci sont réalisés sur des substrats de quartz (SiO₂). Ceci permet d'indiquer la contribution des impuretés du substrat de mullite (tableau-5-) dans la matrice de silicium. Néanmoins, la plupart de ces impuretés sont susceptibles d'être éliminées par ségrégation à l'interface de solidification. Ce processus permet alors de les concentrer dans la dernière zone solidifiée. Cette zone de faible volume ne peut malheureusement pas être isolée pour effectuer l'analyse par ICP. Ainsi, seules des analyses locales précises ont pu nous permettre de mesurer cette ségrégation.

Tableau 8 : Composition chimique des dépôt obtenus sur substrat de mullite et de quartz ($\pm 20\%$ ppm)

Éléments	Poudre de départ	Dépôt sur mullite	Dépôt sur quartz
Fe	7	2100	180
Cr	11	110	20
Cu	7	110	15
Ca	750	750	650
K	15	16	2
Na	87	83	40
Ni	18	23	15
Ti	<0,8	<0,6	<1

Tableau 9 : Composition moyenne de l'acier inoxydable 304L composant l'injecteur de poudres

Éléments	Cr	Ni	C	P	S	Si	Mn
%	17-19	9-11	≤ 0,03	0,04	0,015	0,75	< 2

VII.2.2 Analyse locale des dépôts par EDX. Mise en évidence du phénomène de ségrégation des impuretés à l'interface de solidification

Le matériau obtenu sur substrat de mullite est dans un premier temps analysé à l'interface substrat-matériau et en différents points au cœur du dépôt après découpe transversale (figure-13-). L'analyse de ces différentes zones révèle l'absence d'impuretés dans

le matériau et cela même à l'interface avec le substrat. Le spectre obtenu (figure-14-) est alors identique pour chacune des zones analysées.

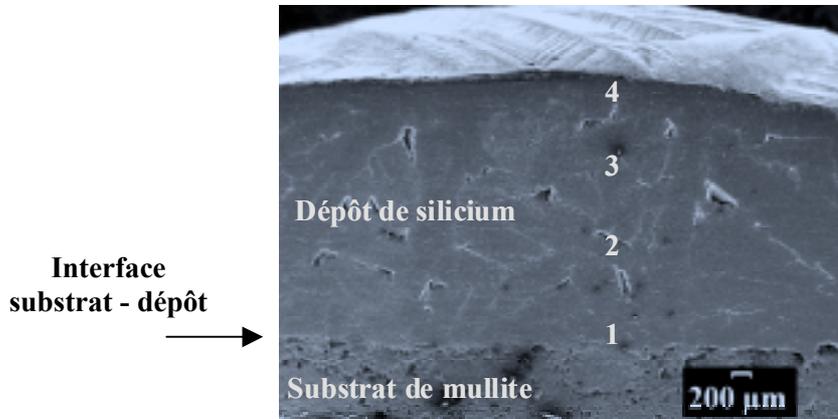


Figure 13 : Zones du dépôt de silicium sur mullite analysées par EDX ($Q_1 = 5 \text{ L.mn}^{-1}$, $Q_2 = 30 \text{ L.mn}^{-1}$, $Q_3 = 30 \text{ L.mn}^{-1}$, $d = 20 \text{ cm}$, $P = 21 \text{ kW}$)

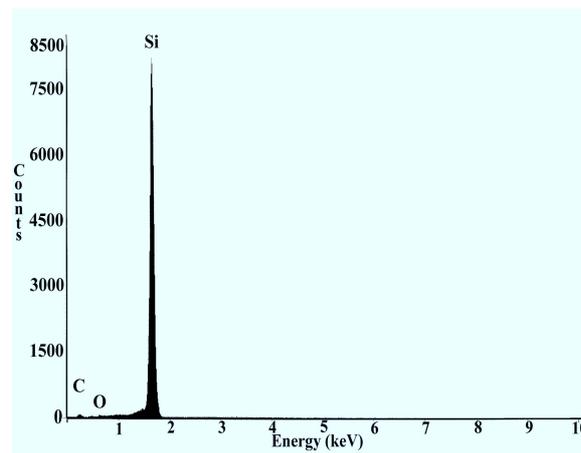


Figure 14 : Spectre EDX des zones (1),(2) (3), et (4) du dépôt de silicium obtenu sur substrat de mullite ($Q_1 = 5 \text{ L.mn}^{-1}$, $Q_2 = 30 \text{ L.mn}^{-1}$, $Q_3 = 30 \text{ L.mn}^{-1}$, $d = 20 \text{ cm}$, $P = 21 \text{ kW}$)

Dans un deuxième temps, les différentes zones du matériau sont analysées en surface afin de mettre en évidence le processus de purification du dépôt par ségrégation des impuretés à l'interface liquide – solide au cours de la cristallisation. Ce processus est réalisé par le déplacement du substrat sous le jet plasma.

Le phénomène de ségrégation est dû à la différence de solubilité des impuretés dans les phases solide et liquide. La répartition des impuretés dans l'une des deux phases est fonction du coefficient de partage k_0 qui est défini à l'équilibre par l'expression suivante :

$$k_0 = \frac{[C_S]}{[C_L]} \quad \text{avec } [C_S] \text{ et } [C_L] : \text{les concentrations respectives en impuretés dans les phases solide et liquide du silicium } (\mu\text{g.g}^{-1}).$$

Selon la valeur de ce coefficient, l'impureté se concentre dans l'une ou l'autre des deux phases. Le tableau -10- regroupe les constantes de ségrégation à l'équilibre pour un certain nombre d'impuretés présentes dans le silicium^{[16], [17]}.

Tableau 10 : Constantes de ségrégation k_0 des impuretés dans le silicium ^{[16],[17]}

	Al	As	B	C	Cu	Fe	N	Ni	O	P
k_0	2.10^{-3}	2.10^{-2}	8.10^{-1}	6.10^{-2}	$1,5.10^{-4}$	7.10^{-6}	7.10^{-7}	$2,5.10^{-4}$	1,1	3.10^{-1}

Au vu de ces données, la plupart des impuretés ont un coefficient de partage théorique inférieur à un et ont tendance à se concentrer dans la phase liquide. La dernière goutte solidifiée se retrouve alors fortement enrichie en impuretés. En revanche, les impuretés de bore et d'oxygène présentent dans le silicium un coefficient de partage proche de 1 et dans ce cas ne peuvent être éliminées du silicium par déplacement d'une interface solide- liquide. Néanmoins les travaux réalisés au laboratoire indiquent clairement qu'il est possible d'éliminer ces deux éléments lorsqu'ils sont associés sous une forme moléculaire de type B_xO_y .

Cette étape de purification des dépôts de silicium est dans notre cas observée par une analyse EDX de la première et de la dernière zone solidifiée (figure-15-), notées respectivement (1) et (2).

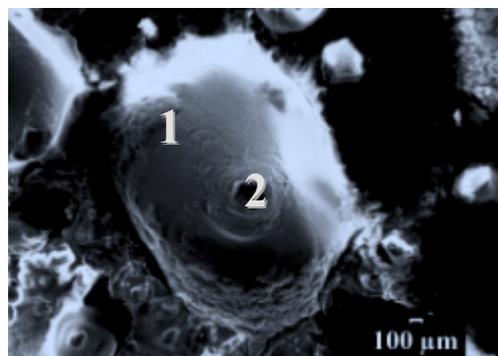


Figure 15 : Zones du dépôt analysées pour mettre en évidence le processus de ségrégation des impuretés à l'interface de solidification : (1) première zone solidifiée, (2) dernière zone solidifiée
 ($Q_1 = 5 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2 = 30 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3 = 30 \text{ L.min}^{-1}$, $d = 20 \text{ cm}$, $P = 21 \text{ kW}$)

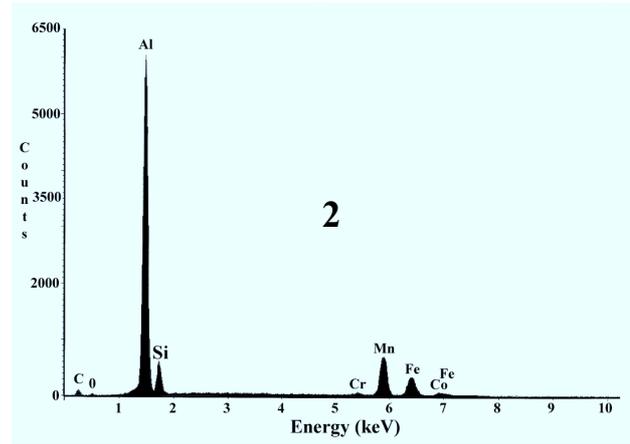
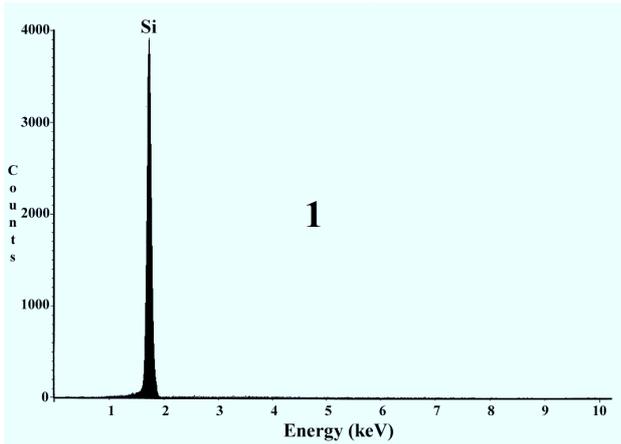


Figure 16 : Spectre EDX de la première zone solidifiée Figure 17 : Spectre EDX de la dernière zone solidifiée

Le spectre EDX (figure-16-) obtenu lors de l'analyse de la première zone solidifiée montre que celle-ci ne contient pas d'impuretés. En revanche, l'analyse de la dernière zone solidifiée (figure-17-) révèle la présence de nombreuses impuretés qui proviennent soit des composants de l'installation comme le fer ou le chrome, soit de la diffusion des constituants du substrat de mullite comme l'aluminium. Cette zone peut être éliminée soit par une attaque chimique soit par une découpe mécanique, ce qui permet alors l'obtention d'un dépôt présentant de bonnes propriétés chimiques.

VIII. Mesure de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires

La longueur de diffusion des porteurs minoritaires permet de caractériser les propriétés de transport du matériau et ses propriétés photovoltaïques. Cette grandeur est directement liée à la durée de vie des porteurs minoritaires (τ) dans le matériau et au coefficient de diffusion (D) des paires électrons-trous. La valeur de cette grandeur est limitée par la teneur en défauts cristallins (joints de grains et dislocations,...) et en impuretés qui sont à l'origine de la recombinaison des porteurs de charges.

Dans notre cas, la mesure de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires a été effectuée par la technique EBIC (Electron Beam Induced Current) en collaboration avec M^{me} Ballutaud au CNRS de Meudon. Les mesures sont réalisées sur les dépôts de silicium sur substrat de mullite qui contrairement aux dépôts sur substrat de quartz, présentent l'avantage d'être dense en surface et en volume.

VIII.1 Principe de la technique EBIC

La technique de mesure du courant induit par faisceau d'électrons (EBIC) permet d'accéder à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et à leur vitesse de recombinaison en surface^[18]. Elle consiste à générer des paires électrons-trous par interaction d'un faisceau d'électrons primaires avec la surface du matériau à étudier. Les porteurs minoritaires créés sont ensuite collectés au niveau d'une diode, réalisé par déposition d'une couche d'aluminium à la surface de l'échantillon, pour donner un courant appelé courant EBIC. La grandeur enregistrée expérimentalement est le rendement de collecte η , qui représente le nombre de porteurs collectés par la diode sur le nombre de paires électron – trou créés par le faisceau incident pendant une seconde. Cette grandeur est enregistrée en fonction de l'énergie des électrons primaires. Son expression théorique en fonction de l'énergie des électrons primaires, de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires est obtenue en utilisant le modèle développé par Wu et Wittry^[19]. L'ajustement de la courbe théorique $\eta=f(E)$ calculée par le modèle à celle obtenue expérimentalement permet de déduire la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

VIII.2 Résultats de la mesure par EBIC

La mesure du courant EBIC effectuée en plusieurs points du dépôt de silicium sur mullite (figure-18-) présente la variation expérimentale et théorique de l'efficacité de collecte η en fonction de l'énergie des électrons. L'ajustement de ces deux courbes indique que la longueur de diffusion dans les dépôts de silicium est comprise entre 0,5 μm et 2 μm . Sa limitation est essentiellement due aux défauts cristallographiques, particulièrement les dislocations, et aux impuretés présentes dans le dépôt. En effet, les dislocations (figure-9-) sont séparées d'une distance variant entre 1 μm et 5 μm et provoquent la recombinaison des porteurs minoritaires créés dans le matériau. Cette recombinaison est également provoquée par la présence d'impuretés électriquement actives, comme l'aluminium ou le fer dont les teneurs dans le dépôt restent élevées.

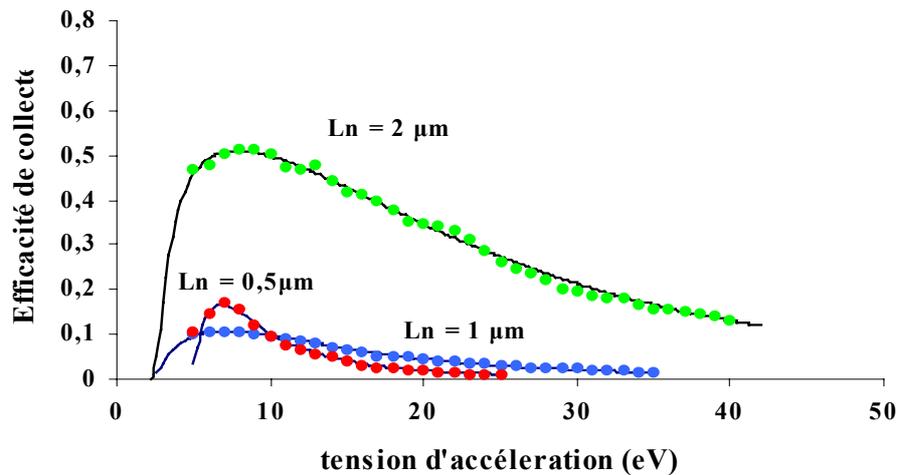


Figure 18 : Variations de l'efficacité du courant EBIC en fonction de la tension d'accélération. Détermination de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires du dépôt de silicium sur mullite ($Q_1 = 5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_2 = 30\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_3 = 30\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $d = 25\text{cm}$, $P = 21\text{ kW}$)

IX. Analyse de l'hydrogénation des dépôts de silicium

Plusieurs travaux ont montré que la présence d'hydrogène atomique dans la matrice de silicium permettait la passivation des défauts cristallographiques ainsi que des impuretés électriquement actives^{[20],[21],[22]}. Au laboratoire, l'hydrogénation du matériau pendant la phase de dépôt est réalisée dans un plasma d'argon faiblement hydrogéné. L'hydrogène moléculaire introduit dans l'écoulement plasmagène est alors dissocié en hydrogènes atomiques qui sont fortement excités sous l'effet du champ électromagnétique. Ces hydrogènes atomiques possèdent une importante réactivité et interagissent dans un premier temps avec les particules de silicium liquides dans le jet plasma puis dans un deuxième temps avec la goutte liquide qui se forme sur le substrat.

La détermination de la teneur en hydrogène dans les dépôts de silicium a été réalisée par la technique d'exodiffusion en collaboration avec D. Ballutaud^[23]. Cette technique consiste à placer le dépôt de silicium hydrogéné dans un tube de quartz sous vide (10^{-10}mbar) et à lui imposer un chauffage linéaire. Les éléments qui désorbent à la surface du matériau sont ensuite dosés par spectrométrie de masse. Afin de distinguer l'hydrogène issue du silicium des hydrogènes provenant des éléments de l'installation, il est nécessaire d'effectuer l'hydrogénation des dépôts dans un plasma d'argon-deutérium. La température d'exodiffusion du deutérium incorporé dans le dépôt indique la nature et la stabilité des liaisons formées au

sein de la matrice de silicium, ce qui permet de mettre en évidence de manière indirecte le rôle passivant de l'hydrogène dans le silicium. La concentration de deutérium dans le dépôt est obtenue en intégrant le spectre d'exodiffusion sur tout le domaine de température.

IX.1 Etude de l'hydrogénation des dépôts de silicium par exodiffusion du deutérium

L'exodiffusion du deutérium a été effectuée sur un dépôt de silicium réalisé dans les conditions expérimentales suivantes :

Tableau 11 : Conditions expérimentales retenues pour l'hydrogénation des dépôts de silicium

Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q _{D2}	puissance	substrat	Distance de projection	Temps de traitement
5 L.mn ⁻¹	30 L.min ⁻¹	30 L.min ⁻¹	0,6 L.min ⁻¹	18 kW	mullite	25 cm	10 mn

Le spectre obtenu (figure-19-) est une convolution d'une multitude de pics d'exodiffusion qui caractérisent la nature des liaisons formées par le deutérium dans la matrice de silicium. L'analyse de ce spectre montre que la diffusion du deutérium débute à une température de 500 K et atteint un maximum à une température comprise entre 1000 K et 1200 K. Le deutérium exodiffusant à des températures inférieures à 700K caractérise les liaisons formées avec les dopants et impuretés présentes dans le silicium comme l'aluminium ou le bore^[20]. Pour des températures supérieures, on observe l'apparition de deux pics intenses, l'un entre 900K et 950K et l'autre entre 1000K et 1200K. Ces deux pics témoignent de la présence de liaisons du type Si-D très stables qui assurent la passivation des défauts cristallographiques du matériau (liaisons pendantes, dislocations,...). L'intégration du spectre d'exodiffusion sur tout le domaine de température montre que la teneur en deutérium dans le dépôt de silicium est de l'ordre de 2.10^{15} at/cm³.

Nous avons par ailleurs étudié l'effet d'une attaque chimique de la surface des dépôts par l'acide fluorhydrique sur la teneur en deutérium. Cette attaque chimique permet de s'affranchir de la couche superficielle du dépôt et de conclure sur la profondeur d'incorporation du deutérium dans le matériau. Les spectres d'exodiffusion des dépôts avant et après attaque chimique (figure-20-) ne montrent aucune variation de la concentration en deutérium à la suite de l'attaque chimique, ce qui permet d'affirmer que le deutérium n'est

pas physisorbé à la surface du dépôt mais bien incorporé au cœur du matériau sous la forme de liaisons Si-D caractérisées par leur importante stabilité thermique.

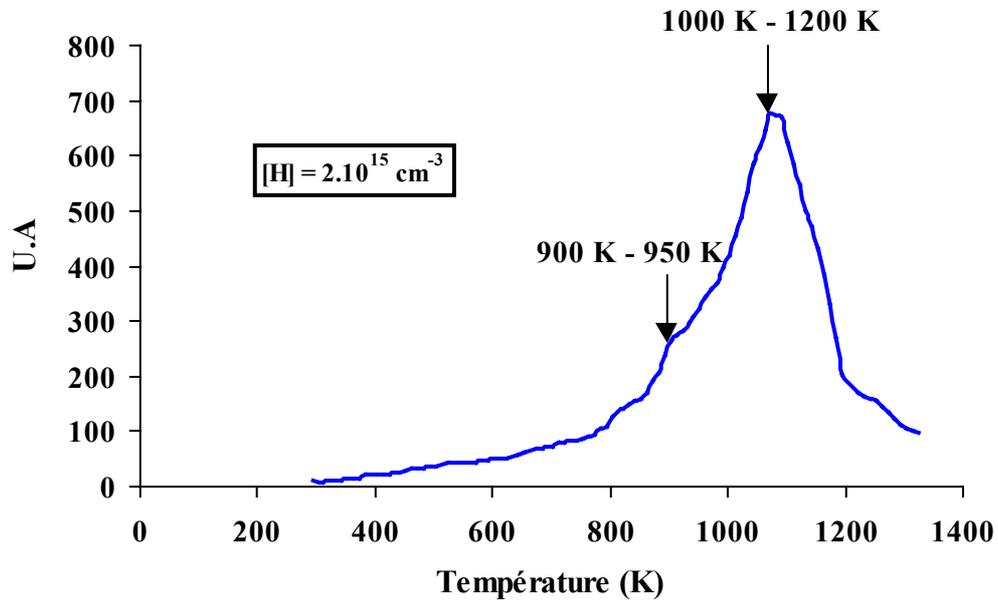


Figure 19 : Spectre d'exodiffusion du deutérium présent dans les dépôts de silicium sur substrat de mullite ($Q_1 = 5\text{L.min}^{-1}$, $Q_2 = 30\text{L.min}^{-1}$, $Q_3 = 30\text{L.min}^{-1}$, $Q_{D_2} = 0,6\text{L.min}^{-1}$, $d = 25\text{cm}$, $P = 18 \text{ kW}$)

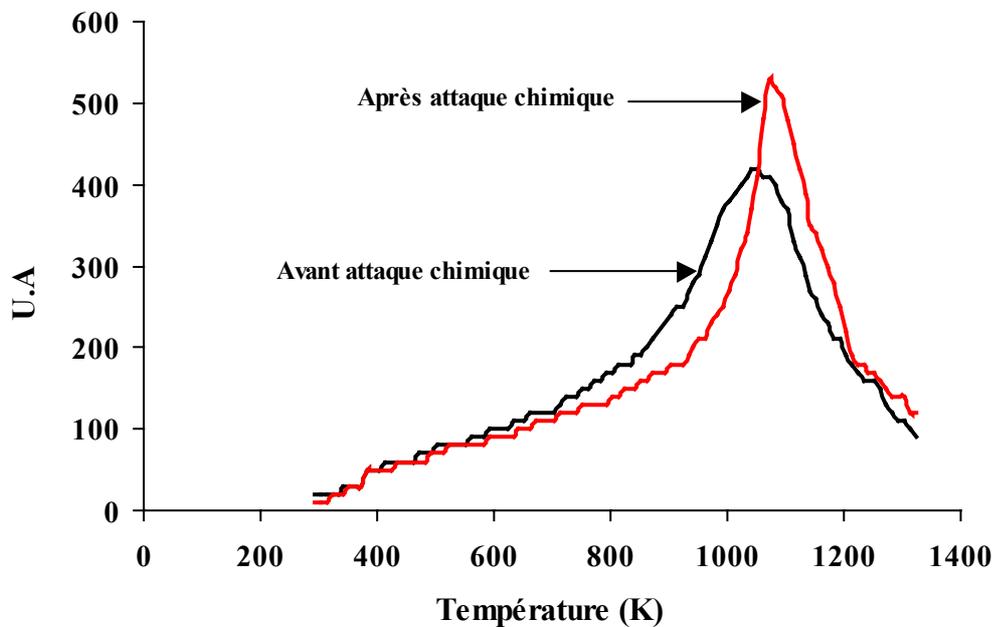


Figure 20 : Effet de l'attaque chimique de la surface du dépôt sur le taux de deutérium introduit ($Q_1 = 5\text{L.min}^{-1}$, $Q_2 = 30\text{L.min}^{-1}$, $Q_3 = 30\text{L.min}^{-1}$, $Q_{D_2} = 0,6\text{L.min}^{-1}$, $d = 25\text{cm}$, $P = 18 \text{ kW}$)

IX.2 Etude de la variation de la teneur en deutérium dans le dépôt en fonction des paramètres du procédé

L'objectif de cette étude est d'observer l'effet des paramètres du procédé sur la teneur en deutérium incorporé dans la matrice de silicium. Pour cela, nous avons dans un premier temps étudié l'effet de la variation de la taille des particules de départ, puis dans un deuxième temps l'effet de la variation de la teneur en deutérium dans le mélange plasmagène.

Le rôle de la taille des particules de départ a été analysé en réalisant deux dépôts de silicium à partir de poudres dont les granulométries initiales sont $[60-80] \mu\text{m}$ et $[80-100] \mu\text{m}$. Les conditions de projection sont celles regroupées dans le tableau-11-. Les spectres d'exodiffusion obtenus (figure-21-) permettent de remarquer que le changement de granulométrie ne modifie ni l'allure générale des spectres ni la teneur en deutérium dans le matériau final. Ainsi l'augmentation de la surface d'échange particules – plasma par une réduction de la taille de la poudre de départ n'améliore pas le taux d'incorporation du deutérium dans le dépôt final.

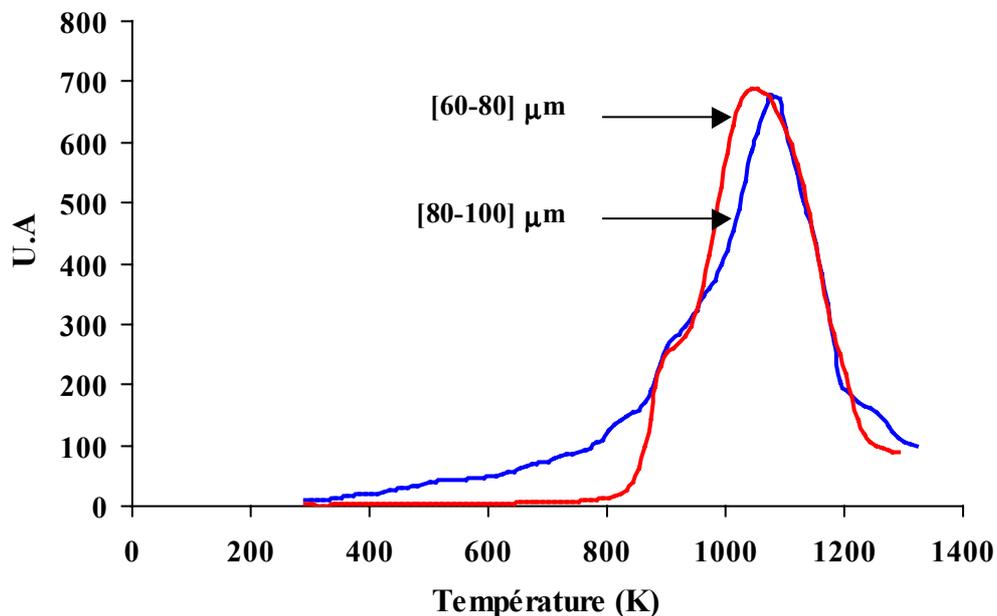


Figure 21 : Rôle de la granulométrie de la poudre de départ sur le taux de deutérium incorporé dans le dépôt de silicium ($Q_1 = 5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_2 = 30\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_3 = 30\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_{D_2} = 0,6\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $d = 25\text{cm}$, $P = 18\text{ kW}$)

La variation de la concentration de deutérium incorporé dans le matériau a été suivie en fonction du taux de deutérium dans le mélange plasmagène. Pour cela, les dépôts de silicium sont réalisés dans des mélanges plasmagènes de différentes teneurs en deutérium : 0,25%, 0,5% et 1% du volume gazeux. Les spectres d'exodiffusion de ces trois échantillons sont présentés sur la figure-22-. On remarque que plus le taux de deutérium est important dans le plasma plus sa concentration dans le dépôt final est importante. Ce résultat montre qu'il existe une corrélation directe entre la concentration en hydrogène atomique généré dans la décharge plasma et le processus d'hydrogénation de la poudre de silicium. Ce processus d'hydrogénation en vol de la poudre sera mis en évidence par une étude spectroscopique présentée dans le chapitre suivant.

Finalement, l'amélioration du taux d'hydrogénation nécessite une augmentation de la teneur en hydrogène dans le mélange gazeux. Malheureusement, les caractéristiques électriques du générateur ne permettent pas l'introduction d'un taux d'hydrogène supérieur à 1%, limitant ainsi la concentration finale en hydrogène à 2.10^{15} at.cm⁻³.

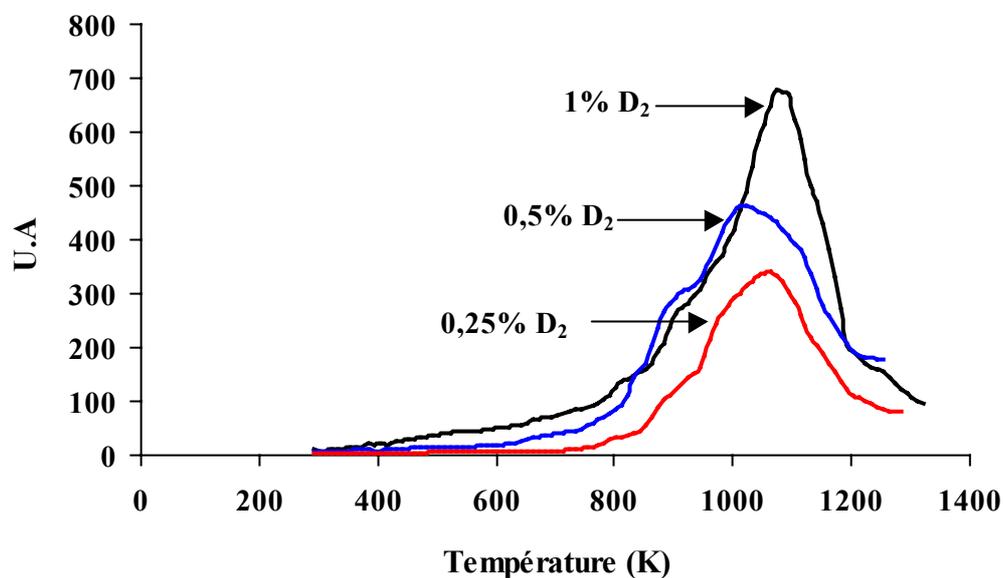


Figure 22 : Rôle du taux de deutérium dans le plasma sur le taux de deutérium incorporé dans le dépôt ($Q_1 = 5L.min^{-1}$, $Q_2 = 30L.min^{-1}$, $Q_3 = 30L.min^{-1}$, $d = 25cm$, $P = 18 kW$)

X. Conclusion

Le procédé développé au Laboratoire permet la réalisation de couches de silicium sur substrat par projection dans un plasma thermique de poudres de silicium métallurgique. Les poudres injectées dans l'écoulement plasmagène sont fondues et partiellement vaporisées puis déposées sous la forme d'une goutte liquide sur un substrat de mullite ou de quartz, avec une vitesse de dépôt de l'ordre de $100 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. La formation de cette goutte liquide dépend des conditions opératoires (distance de projection, composition du mélange plasmagène, vitesse et taille des particules) et des caractéristiques du substrat utilisé (conductivité thermique, coefficient d'expansion thermique, propriétés mécaniques,...). Sa solidification progressive permet alors l'obtention d'un dépôt dense.

L'analyse de la morphologie des dépôts obtenus a montré la présence d'une zone poreuse due à la solidification instantanée des particules fondues impactant sur le substrat, et d'une zone dense et solide qui correspond à la cristallisation de la goutte liquide. L'observation du cœur du matériau après une coupe transversale du dépôt n'a révélé aucune porosité. L'attaque chimique de la surface dense par un mélange tri-acide a permis de montrer que la taille des grains constituant le dépôt était comprise entre $200 \mu\text{m}$ et $250 \mu\text{m}$. Cette attaque chimique a également permis de mettre en évidence les lacunes cristallographiques comme les joints de grains et dislocations qui résultent de la solidification trop rapide du silicium liquide. Ces dislocations sont séparées par une distance comprise entre $1 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$.

La purification de la poudre métallurgique s'effectue en deux étapes : en vol dans le plasma par évaporation des impuretés, et sur le substrat par ségrégation des impuretés à l'interface de solidification.

La purification des poudres en vol a été mise en évidence sur une installation en collaboration avec l'Institut polytechnique de S^t Petersburg. Cette installation permet grâce à une injection des poudres à contre courant de l'écoulement plasmagène de s'affranchir de la contamination par les constituants de l'installation et les impuretés du substrat. L'analyse par ICP des poudres après traitement plasma montre alors une nette diminution de la teneur des impuretés de départ.

La pureté des dépôts a été dans un premier temps analysée en volume par ICP. Cette analyse a révélé la contamination des couches de silicium par des impuretés qui proviennent

du système d'injection (tubes en acier inoxydable et en cuivre) et du substrat de mullite. Cette contamination est moins importante lorsque le dépôt est réalisé sur un substrat de quartz. Ces différentes impuretés sont néanmoins concentrées dans la dernière zone solidifiée grâce au phénomène de ségrégation à l'interface de solidification. Cette deuxième étape de purification, réalisée par le déplacement du substrat sous le jet plasma, a été mise en évidence par une analyse locale par EDX. Ces mesures montrent que contrairement à la première zone solidifiée, la dernière zone solide est fortement enrichie en impuretés. Celle-ci est éliminée soit par une attaque chimique soit par une découpe mécanique, ce qui permet alors l'obtention de couches de silicium possédant de bonnes propriétés électroniques.

La mesure de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires a été effectuée par la technique EBIC. Cette mesure a montré que la valeur de cette grandeur était comprise entre 0,5 μm et 3 μm . Ces longueurs de diffusion sont essentiellement limitées par la présence d'impuretés électriquement actives et par les dislocations qui provoquent la recombinaison des porteurs de charges.

Le suivi de l'hydrogénation des dépôts a été réalisé par la technique d'exodiffusion. Ces mesures ont permis de mettre en évidence la présence de liaisons très stables de type Si-H-Si dont la température d'exodiffusion est comprise entre 900K et 1100K. La teneur en hydrogène dans le dépôt, obtenue à partir de l'intégration du spectre d'exodiffusion, est de $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$. L'étude de la variation de cette concentration en fonction des paramètres du procédé a montré que la teneur en hydrogène dans le silicium augmente avec la teneur en hydrogène dans le plasma.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] K.Hanazawa, N.Nakamura, Y.Sakaguchi, Y.Kato, S.Hiwasa, M.Obashi
Technical Digest of the international PVSEC-12, pp. 265-268, Corée 2001
- [2] C.Alemany, C.Trassy, B.Pateyron, K.I.Li, Y.Delannoy
Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.72, pp.41-48, 2002
- [3] S.De Wolf, J.Szlufcik, Y.Delannoy, I.Périchaud, C.Häbler, R.Einhaus
Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.72, pp.49-58, 2002
- [4] M. Benmansour, E. Francke, D. Morvan, J. Amouroux, D. Ballutaud
Thin solid film, Vol 403-404, pp 112-115, 2001
- [5] <http://www.elkem.com>
- [6] F. Krayem
Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, France, 1999
- [7] F.Krayem, D.Morvan, J.Amouroux
Progress in plasma processing of materials, pp. 863-870, 1998
- [8] S.Nguyen-Kuok, S.Dresvin, J.Amouroux, D.Morvan
Progress in plasma processing of materials, pp. 169-175, 1999
- [9] L.Bianchi, F.Blein, P.Lucchese, A.Grimaud, M.Vardelle, P.Fauchais
Heat and Mass Transfer under Plasma Conditions, pp.547-556, 1994
- [10] M.Vardelle, S.Bansard, P.Fauchais, C.Boussoutrot, F.Braillard
Journée Scientifique Barrières thermiques, pp.10-14, 23 mai 2002
- [11] J.D.Zook
Appl. Phys. Lett, Vol. 37 (2), pp. 223-226,1980
- [12] L.L. Kazmerski, P.J.Ireland, T.F.Ciszek
Appl. Phys. Lett, Vol. 36 (4), pp. 323-325, 1980
- [13] L.L.Kazmerski
J.Vac.Sci.Technol, Vol. 20(3), pp.423-429, 1982
- [14] S.Pizzini, D.Narducci, M.Rodot
Revue de Physique Appliquée, Vol.23, pp. 101-104, 1988

- [15] J.R.Davis, A.Rohatgi, R.H.Hopkins, P.D.Blais, P.Rai-Choudhury, J.R.McCormick
IEEE TED, Vol.24, N°4, pp.677, 1980
- [16] E. R. Weber
Applied physics A, Vol. 30, n° 1, 1983
- [17] Properties of silicon
EMIS data reviews serie, 4XSPEC, 1988
- [18] J.Boudaden, A.Rivière, D.Ballutaud, J.C.Muller, R.Monna
16th European Photovoltaic Solar Energy Conf, pp.1727-1730, May 2000, Glasgow
- [19] C.J.Wu, D.B.Wittry
J.Appl.Phys. Vol.49, pp.2827, 1978
- [20] B.Pajot, B.Clerjaud, J.Chevallier
Bulletin de la S.F.P., N° 131, pp. 26-31, Octobre 2001
- [21] A.Correia, A.Boutry-Forveille, D.Ballutaud
Appl. Phys. Lett, Vol. 66, pp. 2394-2396, 1995
- [22] S.Tokmoldin, B.Mukashev
J.Phys.Condens.Matter, Vol.3, pp. 9363-9370, 1991
- [23] L.Lusson, P.Elkaim, A.Correia, D.Ballutaud
Solid State Phenomena, Vols 37-38, pp. 373-378, 1994

I. Introduction

Les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène atomique jouent un rôle important dans un certain nombre d'applications de traitement ou d'élaboration de matériaux (craquage d'hydrocarbures, traitements d'effluents gazeux, élaboration de poudres de titane..). C'est le cas notamment de l'élaboration de couches de silicium hydrogénées (amorphe et cristallin) pour les applications photovoltaïques^[1]. Ainsi la découverte dans les années 70 de la passivation des défauts cristallins du silicium (liaisons pendantes, dopants, joints de grains, dislocations...) par les radicaux d'hydrogène a ouvert la voie au développement d'un certain nombre de procédés permettant la production de silicium hydrogéné, parmi lesquelles le procédé développé au Laboratoire LGPPTS^[2].

Dans notre procédé, et bien que présent en faible quantité dans le plasma d'argon (1% en volume), l'hydrogène permet la purification et l'hydrogénation de la poudre de silicium métallurgique. Ainsi, l'hydrogène radicalaire issu de la dissociation de H₂ induit d'importantes modifications des propriétés physiques du plasma (enthalpie, conductivité thermique, viscosité...), permettant un meilleur traitement thermique de la particule de silicium. Ce traitement favorise particulièrement l'élimination de l'oxygène contenu dans les particules par évaporation sous forme de monoxyde de silicium SiO.

D'autre part, la forte réactivité des hydrogènes atomiques fait apparaître des réactions avec le silicium liquide, témoignant du processus d'hydrogénation en vol des particules traitées. Ce processus conduit à une concentration d'hydrogène de $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dans le matériau final, et permet la cicatrisation des lacunes ou dislocations du cristal présentes dans le dépôt^[3]. Expérimentalement, ceci se traduit par une amélioration de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, et donc du rendement de la cellule photovoltaïque.

Tous ces éléments nous amènent donc à nous intéresser aux propriétés physiques de l'écoulement plasmagène, dans le but d'identifier les interactions entre la particule de silicium liquide et les radicaux d'hydrogène. Pour cela, nous avons mis en place une nouvelle installation constituée d'une torche triple flux de type cage froide permettant l'analyse en ligne du plasma par spectroscopie d'émission, particulièrement dans la zone d'induction. Ce travail a nécessité une phase d'optimisation des différentes caractéristiques de l'ensemble générateur–applicateur plasma (Mode d'allumage, Conditions de fonctionnement,

Caractéristiques électriques...), qui sera dans un premier temps présentée en détail dans ce chapitre. Dans un second temps, nous présenterons les différentes espèces excitées détectées dans l'écoulement plasma (hydrogène atomique, silicium, impuretés...), ce qui permettra de mettre en évidence les processus de purification et d'hydrogénation. Nous exposerons ensuite les résultats du diagnostic énergétique de la décharge, à savoir les profils de densité et de température électronique le long du jet. Pour ces différents cas, l'effet du gaz porteur, de l'hydrogène et de la poudre de silicium sur les profils sera analysé. Un calcul du taux de silicium vapeur dans le plasma sera effectué afin d'observer l'importance de la perte de masse par évaporation lors du traitement des particules dans le jet. Enfin l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique local sera également étudié.

II. Propriétés de l'hydrogène dans les plasmas d'argon à la pression atmosphérique

Plusieurs travaux ont montré que l'ajout d'hydrogène dans un plasma d'argon permettait d'améliorer les propriétés thermodynamiques et les propriétés de transport du milieu^{[4],[5]}. Ces variations sont essentiellement provoquées par la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique qui intervient aux alentours de 3500 K. Par exemple, la figure-1- montre qu'à cette température la capacité calorifique d'un plasma d'argon augmente de façon importante en fonction du taux d'hydrogène introduit. Ainsi pour une concentration d'hydrogène de l'ordre de 1%, nous observons une augmentation de plus de 30% de la capacité calorifique du plasma.

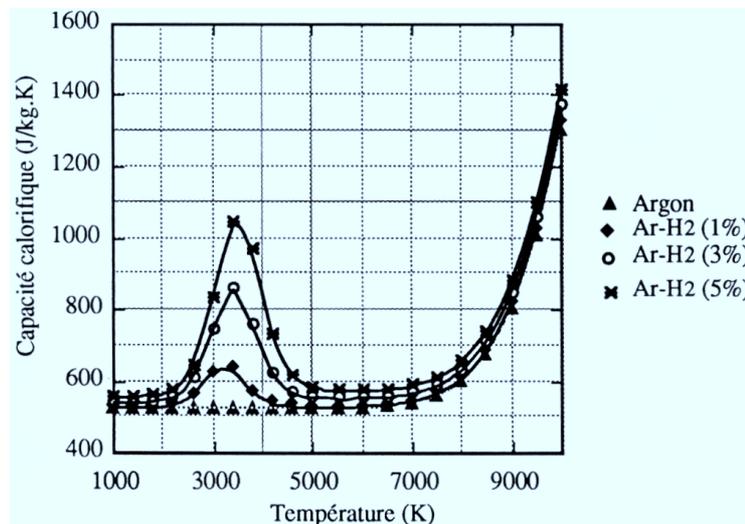


Figure 1: Variations de la capacité calorifique des mélanges argon- hydrogène en fonction de la température à pression atmosphérique [4]

De la même façon, la conductivité thermique d'un plasma d'argon subit d'importantes variations lors de l'ajout d'hydrogène. La figure-2- montre que même pour de faibles quantités d'hydrogène, la conductivité thermique du milieu croît fortement et tout particulièrement vers 3500 K. Cette augmentation a notamment pour effet un gain considérable du transfert thermique vis à vis des particules de silicium lors du traitement par le plasma.

D'autre part, la détermination de la composition des plasmas d'argon hydrogénés a fait l'objet de plusieurs études. Par exemple, T.G.Beuthe^[6] et al ont calculés la composition d'un plasma Ar + 10% H₂ à l'équilibre thermodynamique sur une large gamme de température, en

utilisant un modèle cinétique qui prend en compte les diverses espèces du milieu (ionisation, réactions entre ions – radicaux et molécules, recombinaison...).

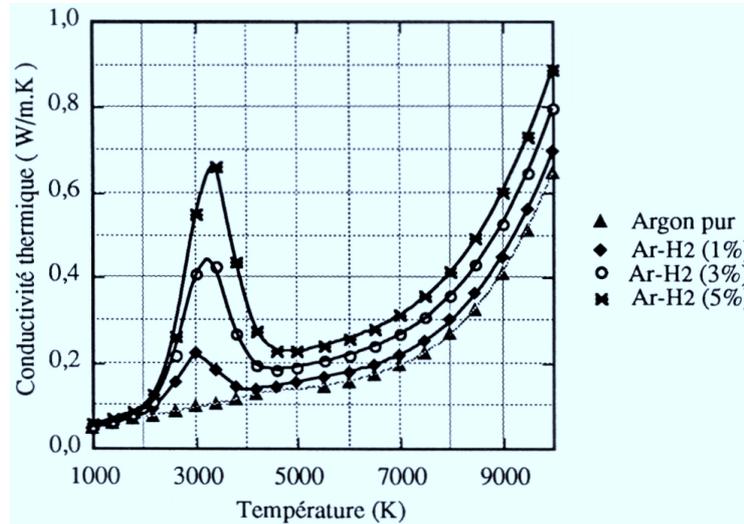


Figure 2: Variation de la conductivité thermique du plasma argon - hydrogène en fonction de la température à la pression atmosphérique [4]

La figure -3- présente les variations des concentrations des différentes espèces présentes dans le plasma en fonction de la température du gaz.

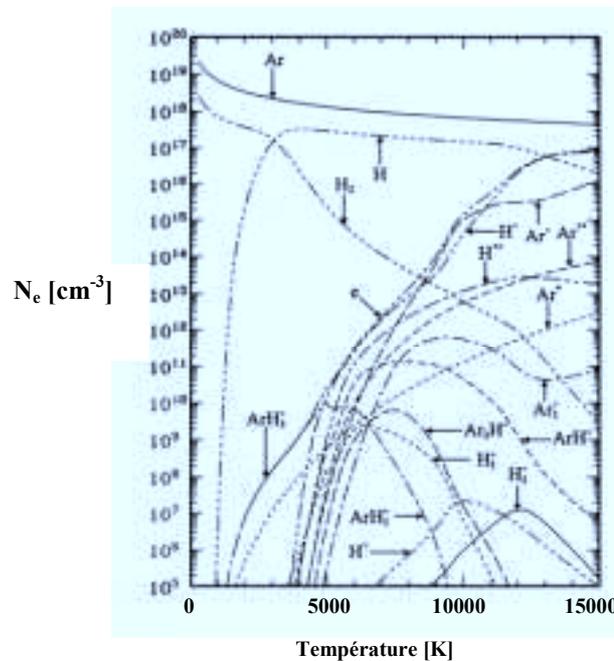


Figure 3 : Composition chimique d'un plasma Ar + 10% H2 à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température du gaz [6]

On remarque que lorsque la température du milieu est comprise entre 3000 K et 11000 K, la densité des molécules d'H₂ diminue considérablement au profit de celle des hydrogènes atomiques issus de la réaction de dissociation. Au delà de 8000 K, on peut remarquer une augmentation de la fraction d'argon et d'hydrogène ionisé. A 10000 K, leurs concentrations sont respectivement de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et 10^{16} cm^{-3} avec une densité d'électron de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} .

Ainsi les résultats ci-dessus montrent clairement que les propriétés physiques des plasmas hydrogénés présentent des discontinuités dans certains domaines de température qui sont principalement dues au changement de composition de l'écoulement. Il est donc nécessaire d'avoir d'une part une bonne connaissance du champ de température de l'enceinte de traitement et d'autre part de détecter les espèces actives de la décharge, afin d'identifier les zones où l'efficacité du traitement des particules de silicium est optimale. C'est dans cet objectif que de récents travaux, réalisés par F.Bourg^[7] sur une torche mono flux de type quartz, ont permis d'établir une cartographie précise de la densité et de la température électronique d'un plasma d'argon faiblement hydrogéné. Ces résultats, obtenus par spectroscopie d'émission, ont notamment montré que la zone la plus réactive chimiquement se trouvait au niveau des spires d'induction. De plus l'analyse qualitative réalisée dans cette zone a permis de mettre en évidence la présence, en forte concentration, d'états hautement excités de l'hydrogène atomique ($n=8$ de la série de Balmer). Cependant, l'installation utilisée dans ce travail ne permettait pas l'introduction de la poudre de silicium dans l'écoulement, ce qui empêchait l'observation des interactions entre les particules et le plasma hydrogéné.

L'objectif de notre travail est maintenant de réaliser une analyse spectroscopique de l'écoulement plasmagène (analyse qualitative, diagnostic énergétique) dans la zone d'induction, en présence de la poudre de silicium dans les conditions d'élaboration des couches minces.

III. Présentation du montage expérimental utilisé

III.1 L'applicateur plasma

Par manque d'accès optique le diagnostic spectroscopique n'a pas pu être effectué sur l'installation utilisée pour l'élaboration des dépôts de silicium. Celle-ci utilise un applicateur plasma (photo-1-) constitué d'une structure métallique de type cage froide, qui est composée

de quatorze segments de cuivre refroidis à l'eau séparés par des joints de mica et entourés par de la résine. L'ensemble est parfaitement étanche optiquement et interdit l'observation du rayonnement du plasma au sein de l'applicateur à la hauteur de l'inducteur. Un nouvel applicateur a été élaboré à l'Université de S^t Petersburg par l'équipe du Professeur S. Dresvin, et donc les caractéristiques permettent d'envisager des mesures spectroscopiques dans la zone d'induction. Cet applicateur est constitué de plusieurs parties :



Photo 1: Applicateur plasma de type cage froide refroidi à l'eau et optiquement étanche

- Une structure métallique, la cage froide, constituée de 4 paires de segments de cuivre en épingles refroidis à l'eau dans laquelle est confiné le plasma. Chaque paire de doigts de cuivre est composée d'une arrivée et d'une sortie d'eau pour le refroidissement de la structure en cuivre. Celle-ci est entourée d'un tube de quartz ($d_{\text{int}}=60\text{mm}$, $d_{\text{ext}}=65\text{mm}$) afin d'assurer l'étanchéité du dispositif. Un espace de 5 mm séparant chacun des segments d'épingles permet l'analyse en ligne du jet plasma à la hauteur de l'inducteur par spectroscopie d'émission et anémométrie laser Doppler. Ce dernier point constitue l'originalité et l'intérêt principal de l'utilisation de cet applicateur.

- Une première tête d'alimentation des gaz permet l'introduction de l'argon périphérique avec un écoulement en vortex ou axialement. Un tube de quartz interne ($d_{\text{int}}=38\text{mm}$, $d_{\text{ext}}=42\text{mm}$), coaxial à la cage froide, permet un meilleur contrôle de l'écoulement sur la paroi de l'applicateur.
- Une deuxième tête d'alimentation des gaz sur laquelle est fixée un tube de quartz ($d_{\text{int}}=30\text{mm}$, $d_{\text{ext}}=33\text{mm}$) coaxial qui permet l'acheminement du flux plasmagène.
- Un injecteur de particules, composé de deux tubes de cuivre refroidis à l'eau, est aligné sur l'axe de l'applicateur afin d'injecter la poudre de silicium dans le plasma.

Ces différentes parties sont assemblées à l'aide de vis et de joints toriques afin d'assurer l'étanchéité de l'applicateur. La photo -2- montre une vue d'ensemble de la torche et de ses différentes composantes.



Photo 2: Nouvel applicateur plasma de type cage froide refroidi à l'eau, constitué d'épingles en cuivre espacées pour effectuer le diagnostic spectroscopique.

La torche plasma est placée au centre de quatre spires inductives, sur une enceinte en acier inoxydable à doubles parois refroidies à l'eau. L'enceinte est disposée sur une table mobile qui permet une translation verticale de l'ensemble du montage. Un plateau refroidi à l'eau, posé au dessus de l'enceinte, permet la mise en position de l'applicateur plasma et assure grâce à un joint torique l'étanchéité du réacteur. L'enceinte est munie de deux accès latéraux, le premier permet le contrôle visuel du jet plasma alors que le deuxième est utilisé pour la mise en dépression de l'ensemble du montage. Cette opération est réalisée grâce à une pompe à palettes de type Alcatel 2033 C1 ($30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). La torche plasma est alimentée en argon (périphérique, axial, porteur) et en hydrogène grâce à des débitmètres massiques et des débitmètres à billes. Enfin, afin d'éviter la perturbation des appareils de mesure par le rayonnement électromagnétique, l'applicateur est placé à l'intérieur d'une cage de Faraday reliée à la masse électrique du montage. Une vue d'ensemble du montage expérimental est présentée sur les photos 3 et 4. La procédure d'allumage de la torche est exposée en détail dans l'annexe 2.



Photo 3: Vue générale du dispositif expérimental



Photo 4: La torche plasma en position verticale

III.2 Bilan énergétique du dispositif à partir des informations électriques

Le bilan électrique est effectué en mesurant le courant et la tension efficaces au niveau de l'inducteur, ce qui permet de déterminer la puissance effective transmise aux gaz plasmagènes. Ces différents paramètres sont également nécessaires pour effectuer une modélisation numérique de l'écoulement plasma.

Le générateur radio-fréquence utilisé pour l'allumage du plasma est constitué de deux compartiments distincts :

- Le compartiment haute tension qui permet de transformer le courant alternatif triphasé du secteur en un courant continu haute tension. Ses caractéristiques, noté I_{plaque} et U_{plaque} , sont connues grâce aux affichages présents sur le générateur. Ce courant est ensuite transformé en courant alternatif grâce à une triode. Cette transformation entraîne une baisse de 7 à 8 % de la tension à la sortie de la triode : $U_{\text{Alternatif}} = 0,93 U_{\text{Plaque}}$

- Le compartiment haute fréquence, constitué d'un circuit oscillant de selfs et capacités, permet de produire un courant alternatif haute fréquence (MHz) délivré aux bornes du solénoïde. La tension en ce point, dite tension efficace, est définie comme suit :

$U_{\text{eff}} = \frac{U_{\text{alternatif}}}{\sqrt{2}}$. Ainsi pour une tension de 7 kV affichée par le générateur, la tension aux bornes de l'inducteur, sans charge plasma, est de $U_{\text{eff}} = 4,7 \text{ kV}$.

Le générateur peut alors être schématiquement assimilé à un circuit oscillant composé d'une self et d'un condensateur ($C=1000 \text{ pF}$). Dans ce cas là, le courant efficace circulant dans les spires de l'inducteur est défini par l'expression suivante :

$$I_{\text{eff}} = U_{\text{eff}} C \omega$$

avec $\omega = 2\pi f$ la pulsation et f la fréquence d'oscillation déterminée à l'aide d'un fréquencesmètre et est égale à **4,9 MHz**. Ainsi dans le cas d'une tension de 7 kV le courant effectif parcourant l'inducteur est:

$$I_{\text{eff}} = 4,7 \cdot 10^3 \cdot 10^{-9} \cdot 2\pi \cdot 4,9 \cdot 10^6 \Rightarrow I_{\text{eff}} = 144 \text{ A.}$$

Les valeurs de tension et de courant efficaces ci-dessus sont calculées à vide en l'absence de charge plasma. Lorsque les gaz sont présents, les pertes de tension et de courant sont évaluées à 10% soit: $U_{\text{eff}} = 4,2 \text{ kV}$ et $I_{\text{eff}} = 130 \text{ A}$.

D'autre part, la puissance transmise aux gaz plasmagènes est définie par l'équation suivante:

$$P_{\text{plasma}} = (P_{\text{plaque}}^{\text{AP}} - P_{\text{plaque}}^{\text{SP}}) * 0,8$$

Avec $P_{\text{plaque}}^{\text{AP}}$ et $P_{\text{plaque}}^{\text{SP}}$ les puissances délivrées par le générateur avec et sans plasma. Celles-ci sont déterminées à partir de la lecture de la tension et du courant plaque indiquée par le générateur, de sorte que $P_{\text{plaque}} = U_{\text{plaque}} I_{\text{plaque}}$. Le tableau suivant présente les résultats du calcul des puissances utiles injectées aux plasmas de différentes compositions.

Tableau 1: puissance injectée au plasmas de différentes compositions

Composition du plasma	Puissance plaque du générateur (kW)	Puissance fournie au plasma (kW)
2 flux d'argon	21	9,3
3 flux d'argon	19,8	8,3
3 flux d'argon +1% H ₂	18	6.9

On peut noter que l'introduction de l'hydrogène dans le plasma provoque une baisse conséquente de la puissance utile. La différence d'énergie est utilisée pour la dissociation des molécules d'H₂ en radicaux d'hydrogène. Enfin, ces résultats constituent une base de données indispensables pour aborder la modélisation de la torche qui permet de définir les gradients de température et de flux de matière ainsi que les champs électriques et magnétiques au sein de l'applicateur.

III.3 Le montage optique

Le rayonnement lumineux du plasma est analysé à l'aide de trois fibres optiques en silice de 200 µm de diamètre et de 47° d'angle d'acceptance, fixées sur un support en téflon. Celles-ci collectent le rayonnement provenant d'un diamètre du plasma. L'ensemble est fixé sur le plateau refroidi à 15 mm de l'applicateur et permet grâce à une translation verticale, de collecter le signal plasma du point d'injection des gaz jusqu'à la sortie du jet à $Z = 93 \text{ mm}$ (figure-4-).

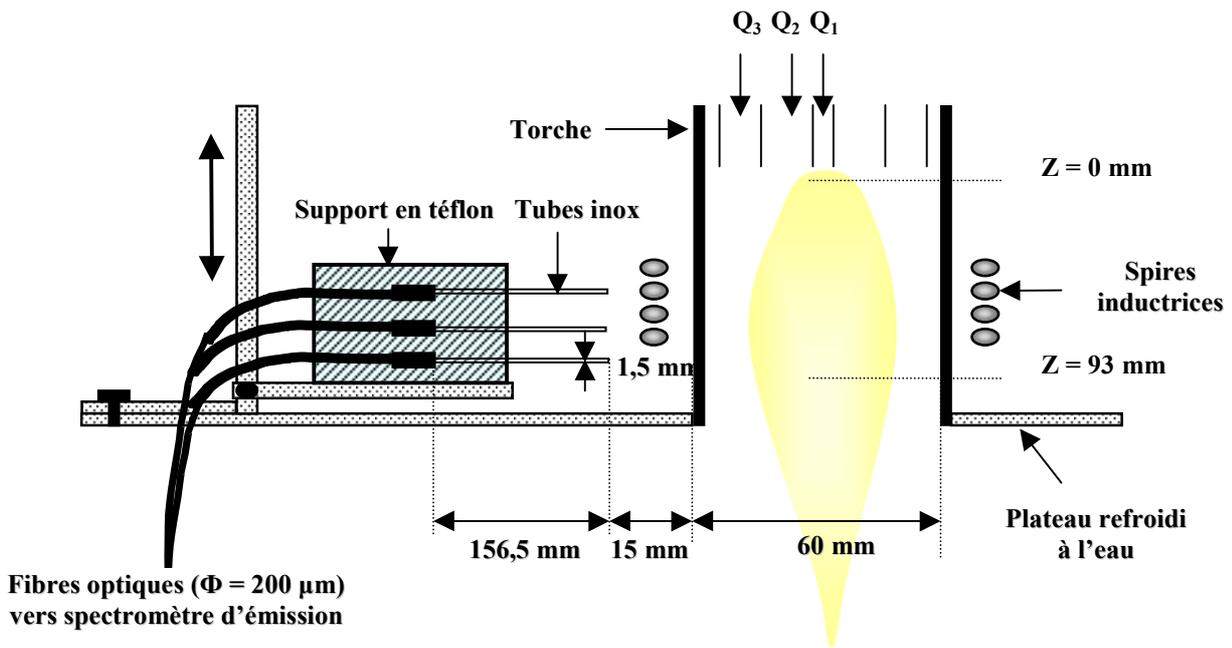


Figure 4: Dispositif expérimental utilisé pour le diagnostic spectroscopique.

Le support téflon est équipé à ses extrémités de tubes en acier inoxydable de 1,5 mm de diamètre intérieur et de 156,5 mm de longueur afin de réduire l'angle solide Ω des fibres. Le cône de collecte décrit par l'ensemble fibre optique – tube inox est représenté sur la figure-5-. On remarque que le volume observé est un tronc de cône de 1,64 mm de diamètre sur la face avant de la torche et de 2,22 mm sur la face arrière. Le volume d'analyse peut alors être assimilé à un cylindre de 2 mm de diamètre moyen et de 60 mm de hauteur.

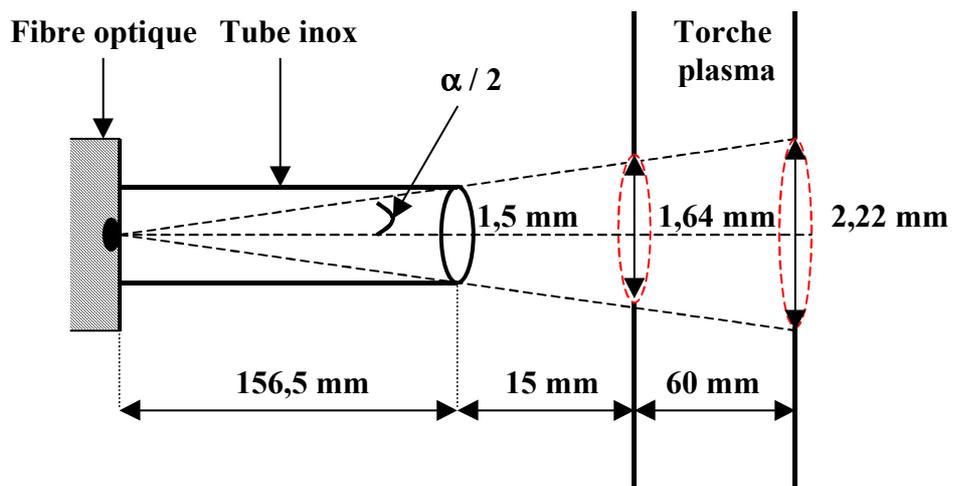


Figure 5: Description de l'angle solide et du volume d'analyse de la fibre optique

Ceci montre bien que la mesure effectuée est bien localisée ce qui est indispensable pour la réalisation d'une cartographie précise de température. De plus, ce dispositif permet, grâce aux tubes d'acier, une visée précise entre les spires d'induction évitant ainsi les pertes de signal lumineux par écrantage.

Le signal lumineux est ensuite focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre d'ouverture fixée à 10 μ m. La dispersion du rayonnement est réalisé par un spectromètre d'émission SpectruMM spectrapro 500i équipé de trois réseaux différents: 150, 1200, 3600 traits.mm⁻¹. Nous avons choisi d'utiliser le réseau à 1200 traits.mm⁻¹ qui permet de couvrir une large zone de longueurs d'onde contrairement au réseau à 3600 traits.mm⁻¹ dont la bande en longueur d'onde est limitée à 500 nm. La lumière diffractée est ensuite analysée à l'aide d'un détecteur matriciel à Transfert de Charges (CCD: Coupled Charge Device) de 1024 x 128 photodiodes. L'information obtenue est ensuite transférée sous la forme de signal digital vers un ordinateur à l'aide d'un contrôleur SPECTRUMM. L'ensemble de l'appareillage est piloté par le logiciel PRINCETON INSTRUMENT'S SPECTRASENSE CCD qui permet la visualisation et le stockage des spectres obtenus sous la forme d'une matrice de 128 lignes x 1024 colonnes. La figure -6- montre un exemple de spectre 3D obtenu lors des acquisitions.

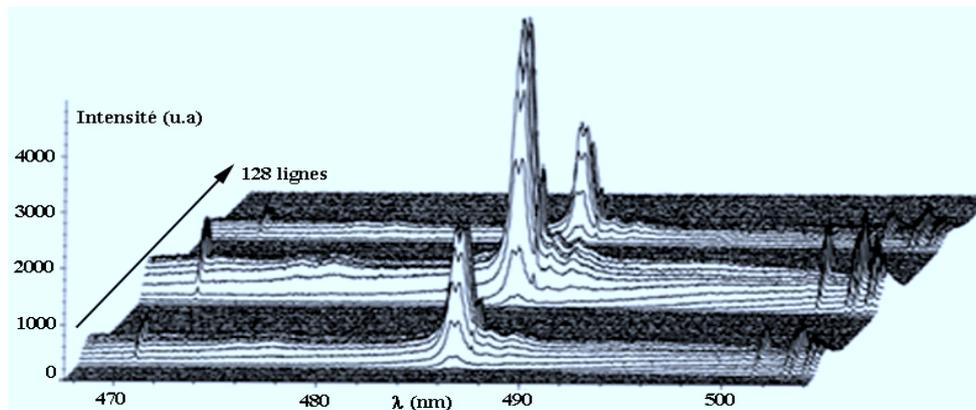


Figure 6: Spectre 3D de la matrice CCD

Les signaux collectés par les trois fibres délimitent des zones qui s'étalent sur une vingtaine de lignes. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit et éviter des pertes de signal, l'intensité collectée est intégrée sur les dix pixels entourant le maximum d'émission. Dans ce cas l'aire

d'une raie est définie par: $S_{\lambda} = \sum_{i=1}^{10} S(i)$.

Le tableau suivant résume les conditions retenues pour l'acquisition des spectres.

Tableau 2: Conditions retenues pour l'acquisition des spectres

Réseau	Fente d'entrée	Temps d'acquisition	Nombre d'accumulations
1200 traits.mm ⁻¹	10 μm	50 msec . scan ⁻¹	3

L'analyse spectroscopique, qualitative et quantitative, a été réalisée sur des plasmas de différentes compositions. Le tableau ci dessous résume les différentes conditions expérimentales retenues au cours de nos essais.

Tableau 3: Conditions expérimentales retenues pour chaque composition du plasma

	Q ₃ (L.min ⁻¹)	Q ₂ (L.min ⁻¹)	Q ₁ (L.min ⁻¹)	% H ₂ vol	Puissance plaque
2 flux	25	15	0	0	21 kW
3 flux	25	15	5	0	19,8 kW
3 flux +1%H₂	25	15	5	1 %	18 kW
3 flux +1%H₂ + Si Débit de poudre = 0,3 g.mn⁻¹					

IV. Observations expérimentales du plasma par spectroscopie d'émission

IV.1 Rappels sur les états excités de l'hydrogène atomique et interprétation des spectres d'émission

L'atome d'hydrogène possède un spectre d'émission constitué de plusieurs séries de transitions. Pour chacune de ces séries, présentées sur la figure -7-, les différentes transitions correspondent au retour d'un électron d'un état excité de nombre quantique principal initial n_i vers un même état de moindre énergie de nombre quantique final n_f tel que $n_i > n_f$.

Les principales séries de transition sont alors :

- série de Lyman (transitions de nombres quantiques $n_i \geq 2 \rightarrow n_f = 1$)
- série de Balmer (transitions de nombres quantiques $n_i \geq 3 \rightarrow n_f = 2$)
- série de Paschen (transitions de nombres quantiques $n_i \geq 4 \rightarrow n_f = 3$)
- série de Brackett (transitions de nombres quantiques $n_i \geq 5 \rightarrow n_f = 4$)
- série de Pfund (transitions de nombres quantiques $n_i \geq 6 \rightarrow n_f = 5$)

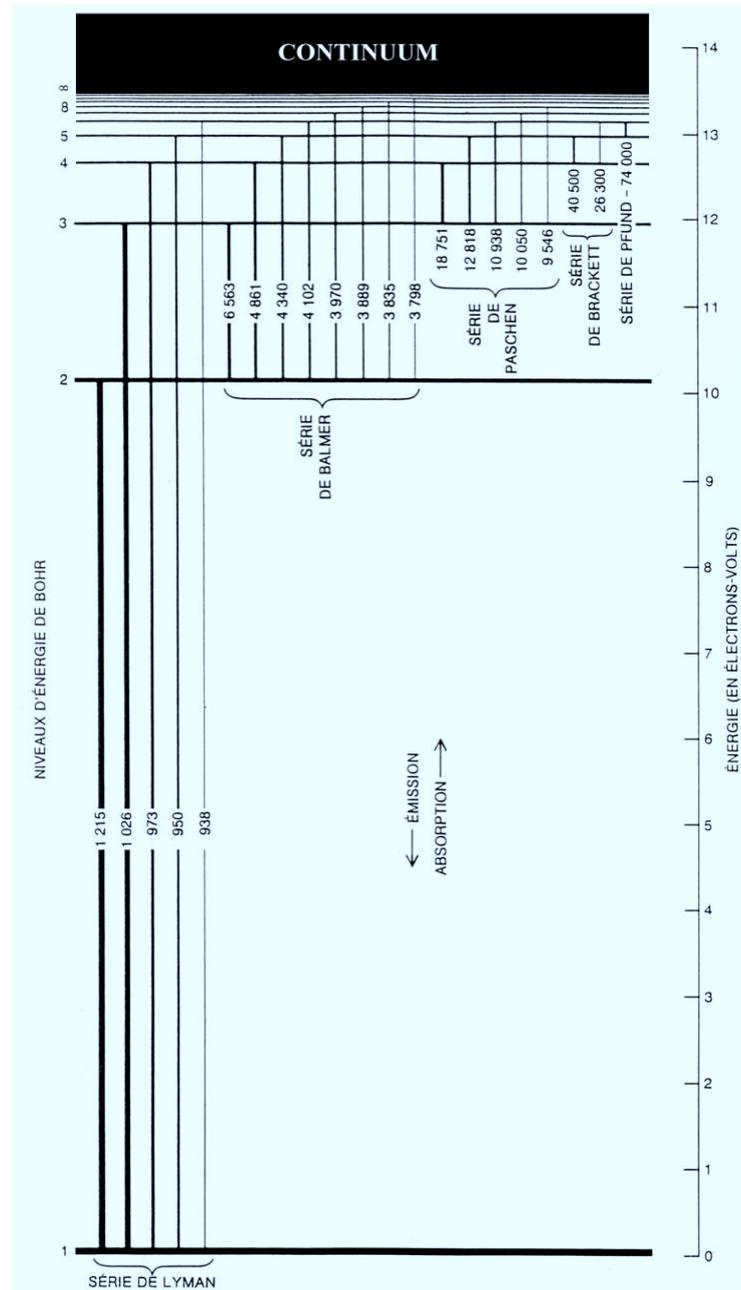


Figure 7: Différentes séries de transitions de l'hydrogène atomique[8]

Nous avons choisi d'analyser les états excités de l'hydrogène atomique en enregistrant les transitions de la série de Balmer qui émettent dans le domaine de l'UV-visible et qui présentent des raies d'émissions sensibles. Le tableau -4- présente les caractéristiques spectroscopiques des différentes transitions enregistrées.

Tableau 4 : Données spectroscopiques de la série de Balmer de l'hydrogène atomique ^[9]

Raie	Transition $n_i \rightarrow n_f$	λ [nm]	E_{n_i} [eV]	g_{n_i}	$A_{n_i \rightarrow 2}$ [10^6 s^{-1}]
H $_{\alpha}$	3 \rightarrow 2	656,279	12,084	18	4,410
H $_{\beta}$	4 \rightarrow 2	486,133	12,745	32	8,419
H $_{\gamma}$	5 \rightarrow 2	434,047	13,051	50	2,530
H $_{\delta}$	6 \rightarrow 2	410,174	13,217	72	0,9732
H $_{\epsilon}$	7 \rightarrow 2	397,007	13,318	98	0,4389

Ces transitions sont habituellement détectées à basse pression à des niveaux hautement énergétiques. A des pressions plus élevées, le libre parcours moyen des atomes et molécules diminue considérablement provoquant l'augmentation de la fréquence des chocs efficaces entre ces diverses espèces. Ceci entraîne la diminution de la durée de vie des espèces excitées, ce qui rend leur détection difficile. Cependant, et malgré l'effet de la pression, ces états ont été observés à pression atmosphérique dans le cas d'un plasma argon-hydrogène généré par une décharge couronne^[10] où encore dans le cas d'un plasma inductif généré dans une torche monoflux de type quartz^{[11],[12]}. Dans tous les cas, c'est l'important bombardement électronique qui prolonge la durée de vie des espèces excitées en modifiant notamment la structure du cortège électronique.

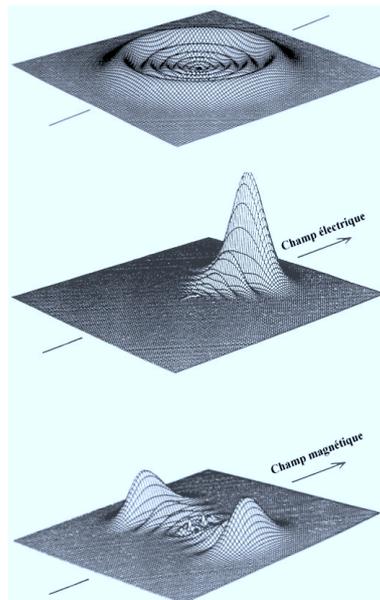


Figure 8: Effet d'un champ électrique et magnétique sur la géométrie des orbitales atomiques de l'hydrogène. Cas de l'orbitale $n=8, l=0, m=0$ ^[14]

Cette perturbation a été notamment étudiée par D.Kleppner et al.^[13] dans le cas de l'atome d'hydrogène. Ces travaux présentent l'effet d'un champ extérieur sur la géométrie des orbitales atomiques. Ainsi la figure -8- montre bien la modification induite par un champ électrique (effet Stark), et un champ magnétique (effet Zeeman), sur l'orbitale définie par les nombres quantiques $n=8$, $l=0$, $m=0$. Ces perturbations se traduisent expérimentalement par un élargissement et, dans certains cas, par un dédoublement des raies par effet Stark. Dans notre cas, ces deux effets sont particulièrement observés dans le cas de la raie H_β .

L'évolution de l'intensité d'émission le long du jet plasma pour chacune des raies de la série de Balmer, est présenté sur les figures -9- à -13- dans le cas d'un plasma à trois flux d'argon + 1% H_2 .

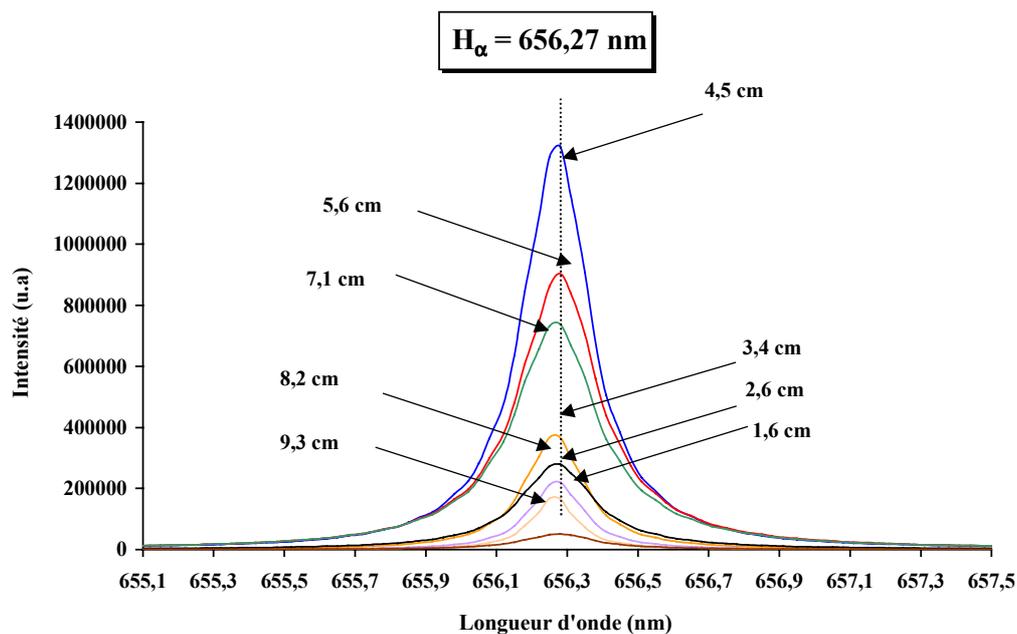


Figure 9: Variations de l'intensité d'émission de la raie H_α le long du jet plasma à trois flux d'argon + 1% H_2 .

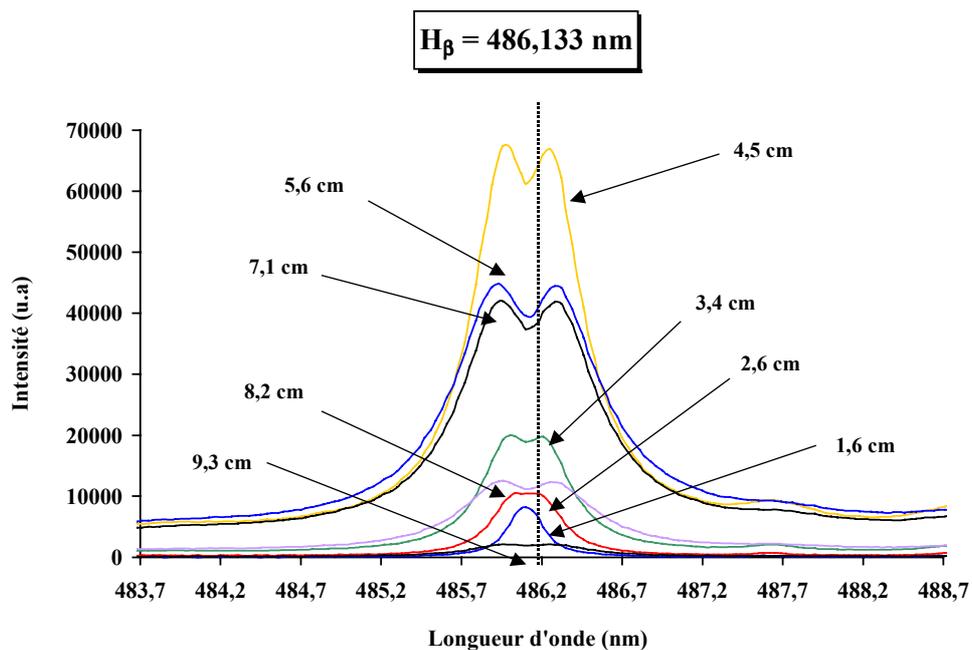


Figure 10: Variations de l'intensité d'émission de la raie H_β le long du jet plasma à trois flux d'argon + 1% H₂.

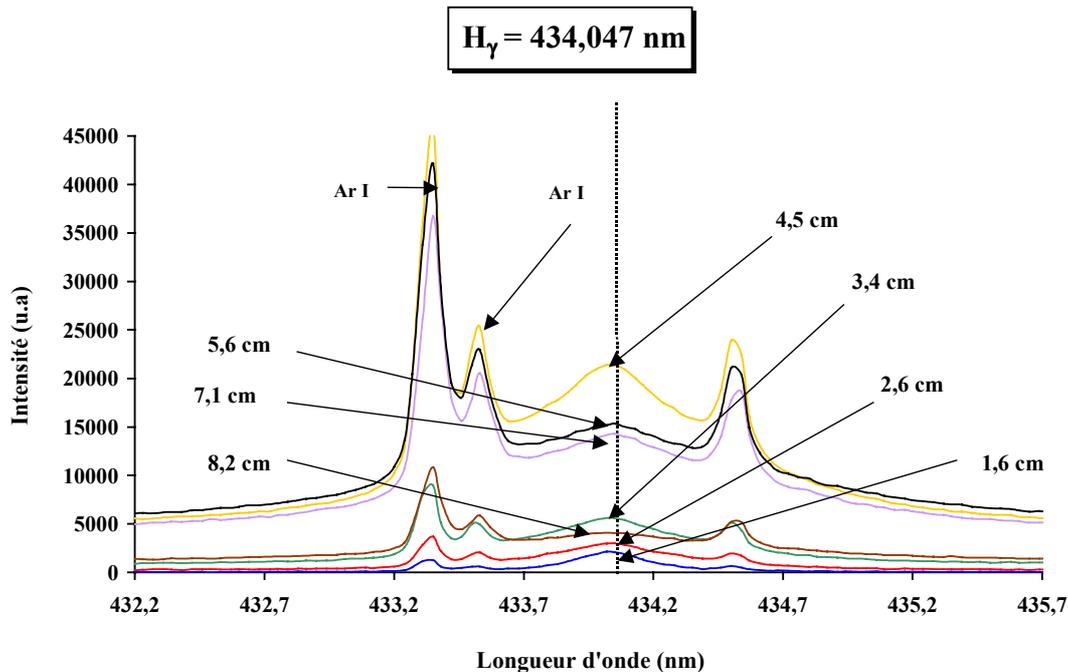


Figure 11: Variations de l'intensité d'émission de la raie H_γ le long du jet plasma à trois flux d'argon + 1% H₂.

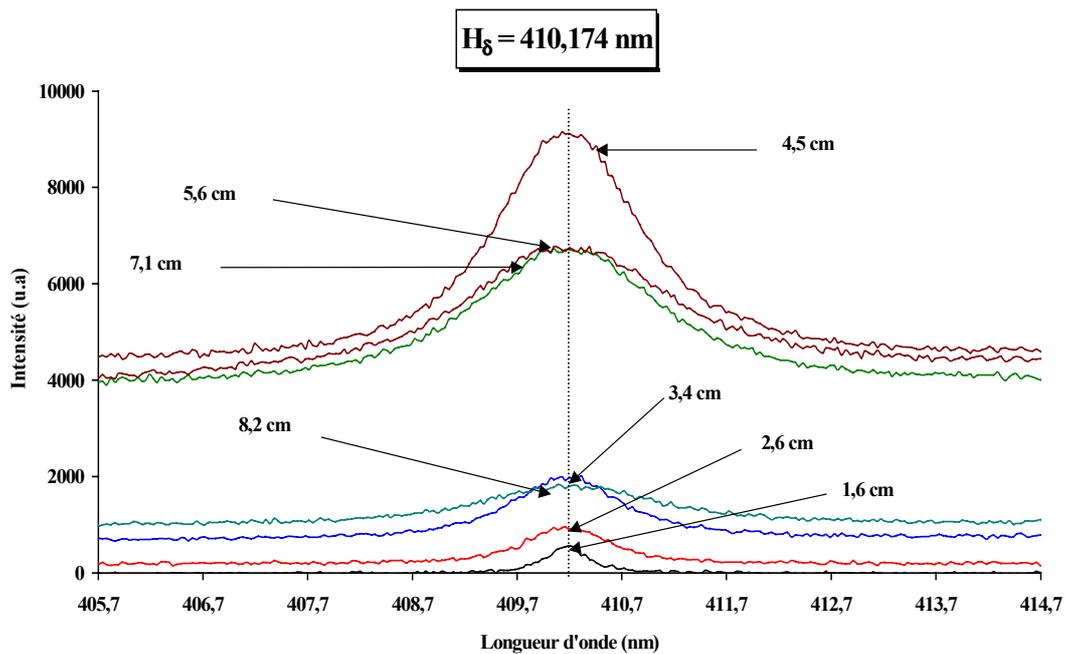


Figure 12: Variations de l'intensité d'émission de la raie H δ le long du jet plasma à trois flux d'argon + 1% H $_2$.

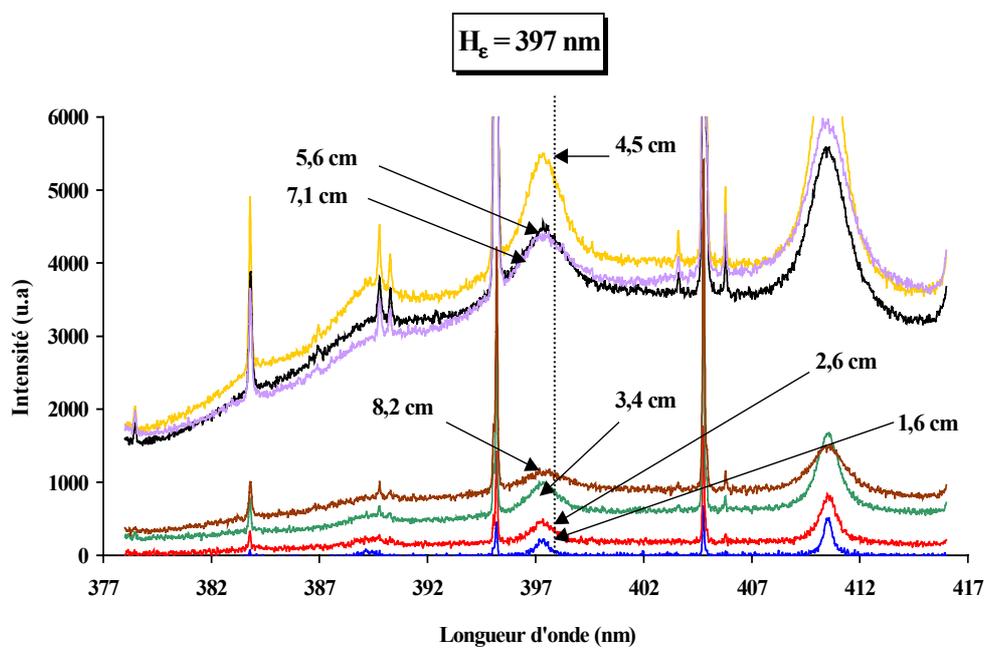


Figure 13: Variations de l'intensité d'émission de la raie H ϵ le long du jet plasma à trois flux d'argon + 1% H $_2$.

L'analyse spectroscopique le long du jet plasma montre que les raies d'émission de la série de Balmer sont observables à partir de 1,6 cm du point d'injection des gaz. Leur intensité augmente progressivement pour atteindre un maximum au niveau de la zone d'induction, zone où le champ électromagnétique est le plus intense. En aval de l'écoulement, après les spires d'induction, l'intensité de ces raies diminue témoignant du phénomène de recombinaison des hydrogènes atomiques.

D'autre part, la détection des raies à haut niveau d'excitation, H_δ et H_ϵ , notamment dans la zone d'induction, montre bien l'importante réactivité du milieu plasmagène et en particulier le rôle des interactions électrons - atomes. Au cours du processus d'hydrogénation ces états réagissent avec le silicium liquide et sont à l'origine de l'amélioration des propriétés électriques des dépôts de silicium solide par la formation de liaisons de type Si-H ou Si-H-Si dont on mesure la stabilité jusqu'à une température de 1100 K.

Le mécanisme de recombinaison de l'hydrogène, en aval de l'écoulement a été mis en évidence dans de précédents travaux effectués au Laboratoire^{[7],[14],[15]}. Cette observation est rendue possible dans une zone du plasma où la température est de l'ordre de 3000 K à 4000 K. Dans notre cas, cette particularité ne pouvait pas apparaître dans la zone étudiée, puisqu'elle correspond à la zone de l'inducteur caractérisée généralement par des températures comprises entre 8000 K et 11000 K.

IV.2 Enregistrements spectroscopiques des raies de l'argon atomique

Outre les transitions de la série de Balmer pour l'hydrogène, un certain nombre de raies de l'argon excité Ar I ont été détectées dans le jet plasma. L'ensemble des caractéristiques spectroscopiques des raies enregistrées sont regroupées dans le tableau-5-. Ces raies sont généralement utilisées pour le calcul de la densité et de la température électronique du plasma. En revanche, on peut souligner que l'on n'a pas mis en évidence les raies de l'argon ionisé Ar II et Ar III, généralement détectées dans le cas des plasmas d'arc thermique^{[16],[17]}. En fait, mêmes si ces espèces sont présentes, leurs intensités d'émission restent extrêmement faibles et se confondent avec le fond continu.

Tableau 5: Données spectroscopiques des raies d'argon I ^[9]

λ [nm]	ν_{ki} [s ⁻¹]	E_k [10 ⁻¹⁸ J]	g_k	A_{ki} [10 ⁶ s ⁻¹]
404,4418	7,417.10 ¹⁴	2,3528	5	0,333 ± 20 %
415,8591	7,214.10 ¹⁴	2,3273	5	1,40 ± 20 %
425,9362	7,043.10 ¹⁴	2,3608	1	3,98 ± 20 %
430,0101	6,977.10 ¹⁴	2,3236	5	0,377 ± 20 %
451,0733	6,651.10 ¹⁴	2,3348	1	1,18 ± 20 %
696,543	4,307.10 ¹⁴	2,1349	3	6,39 ± 20 %
706,717	4,245.10 ¹⁴	2,1308	5	3,80 ± 20 %
750,3868	3,998.10 ¹⁴	2,1592	1	44,5 ± 20 %
751,4651	3,992.10 ¹⁴	2,1261	1	40,2 ± 20 %
801,4785	3,743.10 ¹⁴	2,0976	5	9,28 ± 20 %
912,2967	3,288.10 ¹⁴	2,0675	3	18,9 ± 20 %

IV.3 Enregistrements spectroscopiques des raies du silicium

En présence des poudres de silicium dans le plasma un certain nombre de raies d'émission du silicium excité et ionisé ont été observées. La détection des raies du silicium ionisé est rendue possible grâce au potentiel d'ionisation du silicium ($\text{Si} \rightarrow \text{Si}^+ + e^- : E_i = 8,152 \text{ eV}$) qui est deux fois plus faible que celui de l'argon ($\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e^- : E_i = 15,76 \text{ eV}$). Les données spectroscopiques de ces différentes raies sont regroupées dans le tableau-6-.

Tableau 6: Caractéristiques spectroscopiques des raies du silicium enregistrées^[9]

	λ [nm]	E_k [cm ⁻¹]	g_k	A_{ki} [10 ⁸ s ⁻¹]
Si I	390,5	40991,88	3	0,118 ± 20 %
Si II	385,6	81251,32	4	0,25 ± 20 %
Si II	386,2	81191,34	2	0,28 ± 20 %
Si II	412,80	103556,16	6	1,32 ± 20 %
Si II	413,08	103556,03	8	1,42 ± 20 %

De telles transitions permettent d'une part de mettre en évidence le phénomène d'évaporation du silicium le long du jet plasma et d'autre part d'estimer la température électronique du nuage gazeux au voisinage de la particule de silicium. Par exemple, les raies du Si II ont été utilisées par C.Perez et al.^[18] afin de déterminer la température électronique dans un plasma SiH₄-He à une pression de 11 mbar.

Les figures-14- et -15- montrent, dans le cas du plasma hydrogéné, que le phénomène d'évaporation débute à 3,4 cm de l'injecteur puis augmente de façon continue pour atteindre un maximum au niveau des spires d'induction. Ceci témoigne du rapide échauffement de la surface des particules dès l'injection, et de l'importante réactivité thermique du plasma vis à vis de la poudre dans la zone d'induction. Lorsqu'on s'éloigne de cette zone, à 9 cm du jet, dans le panache du jet plasma, le phénomène d'évaporation a tendance à diminuer.

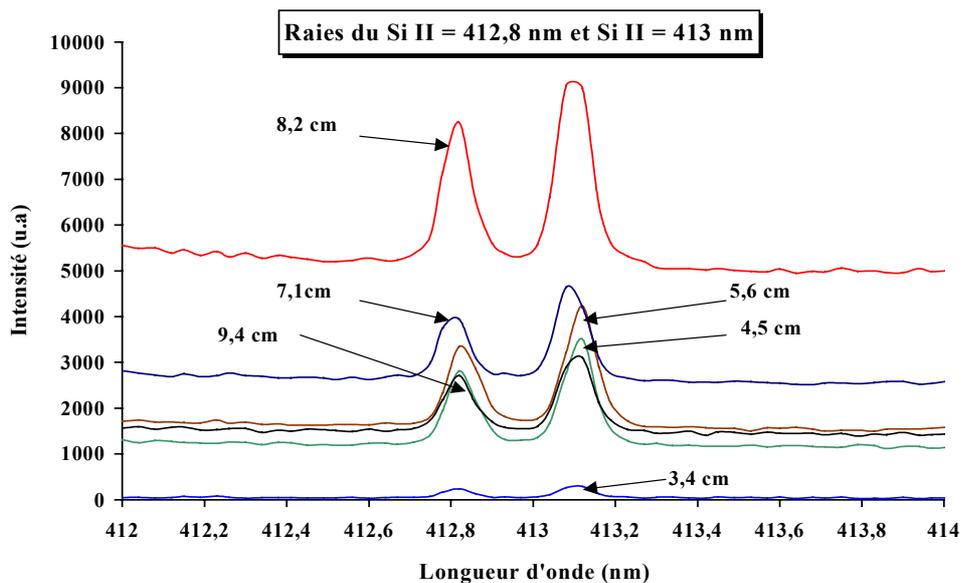
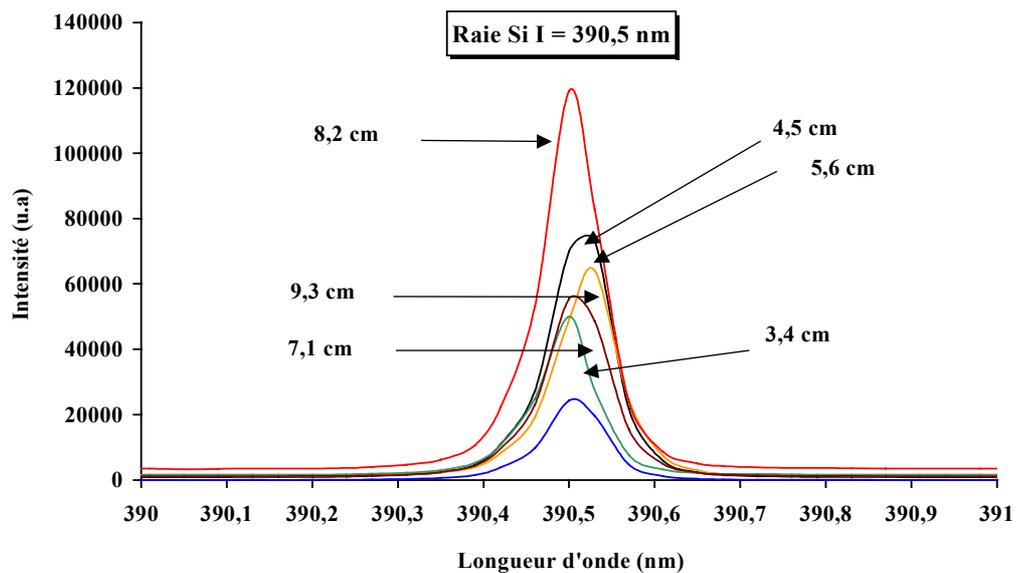


Figure 15: Variations de l'intensité des raies du Si II = 412,8 nm et 413 nm le long du jet plasma à trois flux d'argon + 1% H₂ + poudre de silicium

Au cours du traitement de la poudre de silicium métallurgique par le plasma, nous avons également détecté des raies d'émission du calcium ionisé (figure-16-), qui apparaissent dès la distance de 3,4 cm de l'injecteur et atteignent un maximum d'émission au milieu des spires d'induction. La détection de ces raies confirme l'élimination en vol de cette impureté, dont l'efficacité est maximale dans la zone d'induction.

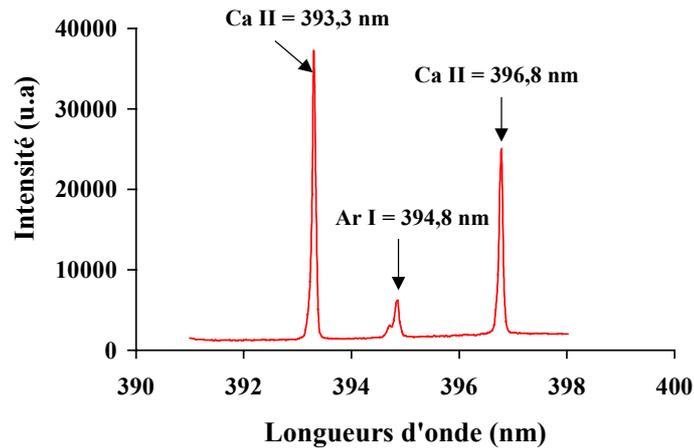


Figure 16: Détection des raies émises par les impuretés présentes dans les particules de silicium au cours de leur traitement en vol par un plasma à trois flux d'argon + 1% H₂

IV.4 Conclusion sur l'analyse qualitative du traitement du silicium par le plasma

Les profils d'émissions détectés ci-dessus montrent que l'essentiel du traitement thermique et chimique de la poudre s'effectue au niveau de l'inducteur. Il est donc important de déterminer les profils de densité et de température électronique de l'écoulement, afin d'aboutir à une meilleure compréhension des échanges de chaleur et de matière entre la particule de silicium et le plasma dans la zone d'induction. Cette approche quantitative nous permettra par la suite de comparer ces profils à ceux obtenus par la modélisation afin de vérifier la validité des hypothèses du modèle.

V. Principes théoriques utilisés pour la détermination de la densité électronique

V.1 Méthodologie retenue pour le calcul de la densité électronique

La densité électronique N_e du plasma est une grandeur importante, qui permet d'évaluer la réactivité chimique du milieu. Différentes méthodes permettent, sans hypothèse sur l'état d'équilibre thermodynamique local, d'évaluer cette grandeur à partir de la largeur à mi-hauteur des raies d'émissions des atomes excités du plasma. Dans notre cas, les profils de densité électronique le long du jet plasma peuvent être calculés à l'aide des raies d'émissions de l'hydrogène atomique et celles de l'argon excité. Dans les deux cas, c'est la contribution de l'effet Stark sur l'élargissement des raies qui est utilisée dans les calculs. Cependant, l'élargissement des raies d'émission n'est pas uniquement dû à l'effet Stark mais est également provoqué par d'autres phénomènes physiques. Il est donc nécessaire d'identifier la part de ces processus dans la perturbation des atomes émetteurs, afin de vérifier si l'effet Stark est bien le mécanisme dominant sur l'élargissement des raies d'émission.

V.2 Etude des mécanismes à l'origine de l'élargissement des raies

V.2.1 Elargissement dû à l'appareillage : fonction d'appareil

Ce type d'élargissement, de type gaussien, est dû aux éléments du spectromètre utilisé (lentilles de focalisation, détecteur CCD...), et est appelé aussi fonction d'appareil ΔF du dispositif optique. Sa valeur a été déterminé en fonction de la longueur d'onde d'émission en utilisant des lampes d'étalonnage à basse pression d'argon et de mercure, dans les différentes conditions expérimentales regroupées dans le tableau-3-. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure -17-. On remarque alors que la fonction d'appareil diminue légèrement lorsque la longueur d'onde augmente. L'élargissement des raies est alors compris entre $7 \cdot 10^{-2}$ nm et $5 \cdot 10^{-2}$ nm dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 400 nm et 950 nm. Il apparaît donc nécessaire de prendre en compte cette contribution dans le profil des raies enregistrées.

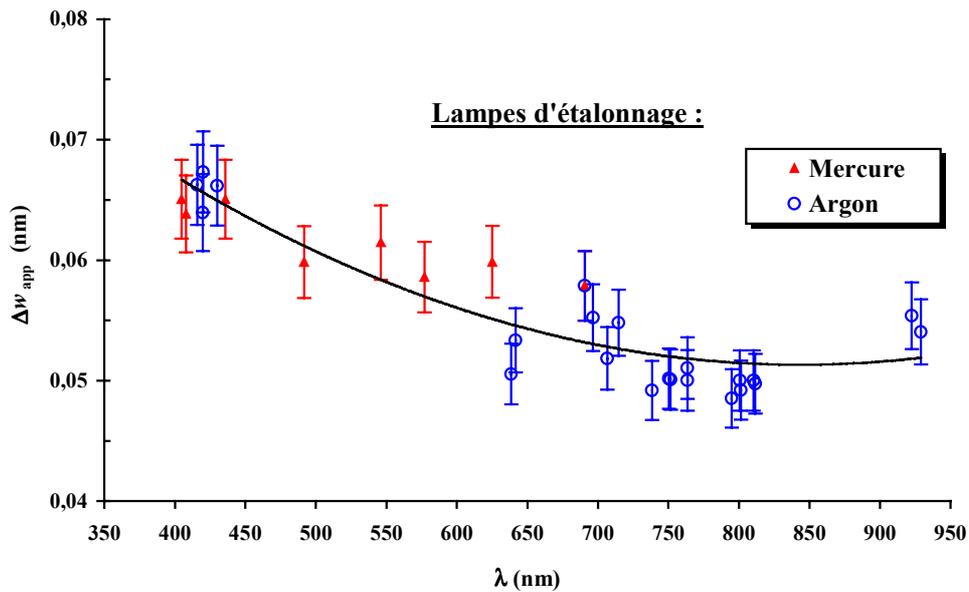


Figure 17: Variation de la fonction d'appareil en fonction de la longueur d'onde ^[7]

V.2.2 Elargissement Doppler statistique

Cet élargissement est la conséquence du mouvement des atomes émetteurs dans le plasma. Soit un atome émetteur de fréquence ν_0 au repos. Lorsque celui-ci est animé d'une vitesse V , la fréquence apparente ν émise en vertu du principe de Doppler est :

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{V}{c} \right) \quad \text{et} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

c : vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m/s

ou encore $\frac{\Delta \nu_D}{\nu_0} = \frac{V}{c}$ où $\Delta \nu_D$: le déplacement Doppler (Hz)

V : vitesse quadratique moyenne ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Si les mouvements existant dans le milieu sont uniquement d'origine thermique, la vitesse quadratique moyenne est définie par

$$V = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} T : \text{la température (K)} \\ m : \text{la masse des atomes émetteurs (g)} \\ k : \text{constante de Boltzmann} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{array}$$

Le déplacement Doppler peut alors être exprimé par la relation :

$$\Delta \lambda_D = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

En considérant que les vitesses des différents atomes émetteurs du plasma suivent une distribution maxwellienne, alors la superposition des raies d'émission conduit à un profil Doppler de type gaussien^[19] de largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_D$ défini par :

$$I(\lambda) = I(\lambda_0) \exp\left(-\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_D}\right)$$

Dans le cas d'un plasma à $T = 4000\text{K}$ et d'une raie de longueur d'onde $\lambda = 4000\text{\AA}$, l'élargissement Doppler $\Delta\lambda_D$ est évalué à $5 \cdot 10^{-3}$ nm, donc 10 fois plus petit que l'élargissement dû à l'appareillage^[20].

V.2.3 Elargissement collisionnel

Ce type d'élargissement résulte de la modification de l'émission au cours du changement de phase de l'atome émetteur suite à un choc avec une autre particule du milieu. Selon la nature de la particule en présence, on distingue deux types d'élargissement collisionnel :

- L'élargissement de pression, lorsque les chocs se font avec des espèces neutres. Dans ce cas, les forces agissantes sont de type Van der Waals.
- L'élargissement Stark, lorsque les chocs se font avec des particules chargées (électrons, ions). Dans ce cas, les forces agissantes sont de nature coulombiennes. Ce type d'élargissement apparaît lorsque le milieu est ionisé, ce qui est le cas des plasmas thermiques. Il est donc nécessaire de prendre en considération ce processus, qui devient prépondérant lorsque l'ionisation est importante.

L'élargissement des raies par effet Stark est interprété par deux théories différentes, selon que l'impact se fait avec un électron ou un ion. Dans le premier cas, les collisions électroniques provoquent un élargissement avec un déplacement vers le rouge de la raie d'émission. Le profil de l'intensité de la raie élargie est alors exprimé par la théorie de « l'impact Broadening » appelée aussi théorie des collisions individuelles^[20]. Celui-ci est un profil de Lorentz défini par la relation suivante :

Δw_S est la largeur Stark à mi-hauteur [nm]

$$I(\lambda) = I(\lambda_0) \frac{\Delta w_S}{(\lambda - \lambda_0 + d)^2 + \Delta w_S^2}$$

Avec : λ_0 : la longueur d'onde de la raie élargie [nm]

d : le déplacement de la raie [nm]

En revanche, dans le cas des ions les particules sont plus lourdes et leur vitesse est inférieure à celle des électrons. Pour ce type d'impact, le calcul est effectué par la théorie « quasi-statique »^[20]. Dans ce cas, le champ électrique quasi-statique des ions auquel est soumis l'atome émetteur fait apparaître une décomposition des niveaux d'énergie par effet Stark.

Dans le cas des plasmas, ces deux types d'impact doivent être pris en considération: le champ électrique des ions fait apparaître des composantes Stark qui sont élargies par les collisions électroniques. Le profil des raies élargies est alors un profil de dispersion de type Lorentzien, dont la largeur à mi-hauteur dans le cas de la raie H_β dépend directement de la densité électronique et très peu de la température^[20].

V.2.4 Superposition des effets

En résumé, le profil des raies enregistrées dans notre plasma est alors une convolution des différents phénomènes présentés ci-dessus. Le profil résultant est un profil de Voigt^{[21],[22]} composé d'une partie lorentzienne due à l'effet Stark et d'une partie gaussienne dominée par la fonction d'appareil puisque la perturbation par effet Doppler est négligeable dans notre cas. La contribution par effet Stark est obtenue grâce au lissage du profil des raies par une fonction de Voigt, qui est réalisé à l'aide du logiciel ORIGIN.

Connaissant la longueur d'onde λ et la largeur à mi-hauteur de la contribution gaussienne w_G due à la fonction d'appareil (figure-17-), le logiciel permet d'obtenir la largeur à mi-hauteur de la partie Lorentzienne w_L , la valeur de l'aire de la raie A, et la valeur de l'intensité du fond continu y_0 (figure-18-).

La connaissance de la contribution Lorentzienne des raies de l'argon excité et de l'hydrogène atomique va nous permettre à présent d'accéder à la densité électronique du plasma en fonction des conditions opératoires.

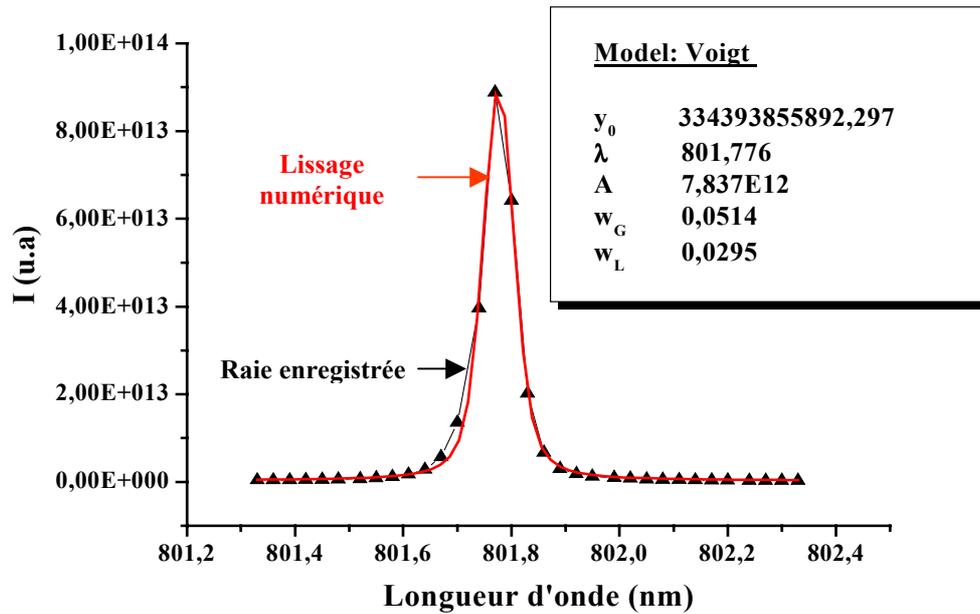


Figure 18: Lissage numérique des raies enregistrées par un profil de Voigt. Raie de l'Ar I = 801 nm

V.3 Calcul de la densité électronique à partir des raies Ar I

Cette méthode, dite méthode de Wiese, permet le calcul de la densité électronique à partir de l'élargissement Stark à mi-hauteur des raies d'argon I. La densité électronique est alors définie par la relation suivante:

$$N_e = \frac{N_e^0}{\Delta w_s^0} \Delta w_s$$

Les coefficients de proportionnalité $\alpha = \frac{N_e^0}{\Delta w_s^0}$ obtenus par W.L.Wiese et al^[23] pour différentes raies d'argon excité ainsi que l'erreur sur chacune de ces valeurs, sont répertoriés dans le tableau -7-.

Tableau 7: Coefficients α pour différentes raies ArI ^[24]

λ (nm)	415,859	430,010	451,073	470,231	696,543	750,386	751,465
α ($10^{17} \text{ A}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$)	5,124	5,500	3,949	4,697	12,345	8,621	9,901
Erreur %	15%	15%	15%	15%	30%	30%	30%

V.4 Calcul de la densité électronique à partir des raies de l'hydrogène atomique

La connaissance de l'élargissement par effet Stark des raies d'émission de l'hydrogène atomique permet de calculer la densité électronique du milieu plasmagène au moyen de la théorie élaborée par Griem^{[24],[25]}. Limitée au cas des atomes légers, cette théorie prévoit que la densité électronique est reliée à la largeur Stark à mi-hauteur par l'expression suivante:

$$N_e = C(N_e, T) \cdot \Delta\lambda_S^{3/2}$$

Les coefficients $C(N_e, T_e)$, tabulés par Griem, ne dépendent que faiblement de la densité électronique et de la température du milieu, et sont regroupés dans le tableau-8- pour les différentes transitions de la série de Balmer.

Tableau 8: Coefficient de proportionnalité $C(N_e, T)$ pour les transitions de la série de Balmer^[25]

transitions	H α	H β	H γ	H δ
$C(N_e, T_e)$ [$10^{17} \text{ nm}^{-3/2} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$6,16 \pm 10\%$	$3,30 \pm 5\%$	$2,90 \pm 10\%$	$1,04 \pm 10\%$

Dans notre cas, nous avons calculé la densité électronique de l'écoulement plasma en utilisant l'élargissement de la raie H β . Cette transition présente l'avantage d'être intense et très élargie dans notre plasma, et la particularité de ne pas être autoabsorbée. De plus, la faible erreur relative sur son coefficient $C(N_e, T_e)$ permet de calculer la densité électronique avec une précision inférieure à 5%.

Dans le cas de la raie H β l'élargissement dû à l'effet Stark est de l'ordre de 1nm et est largement supérieur à celui dû à la fonction d'appareil qui est de l'ordre de 0,05 nm. On peut donc considérer que la largeur à mi-hauteur des raies d'émission est celle due à l'effet Stark.

VI. Principe théorique et expérimentaux utilisés pour la détermination de la température du plasma

VI.1 Méthodologie retenue pour le calcul de T à partir des raies d'émission

Le champ des températures électroniques d'un écoulement plasmagène de symétrie cylindrique est généralement obtenue à partir de l'émissivité des raies d'émission en utilisant l'inversion d'Abel^[26]. A une hauteur donnée du jet, cette méthode permet de calculer la distribution radiale de température en collectant l'émission du plasma suivant une multitude de cordes. Dans notre cas, les espaces séparant les différents doigts de cuivre de la torche plasma ne permettent pas de faire de telles observations avec précision. Nous sommes alors contraints d'effectuer, à une hauteur donnée, une observation selon un diamètre du plasma. Dans ce cas, le profil des raies enregistrées est imposé par l'émission des régions les plus chaudes, situées dans le tore formé par le champ magnétique à la hauteur des spires inductives, et sur l'axe de l'écoulement en amont et en aval des spires.

Les profils de température le long du jet sont obtenus par trois méthodes différentes qui supposent que l'équilibre thermodynamique local est atteint. Le calcul s'effectue à partir des raies d'émission de l'argon excité et celles du silicium excité ou ionisé.

VI.2 Calcul de la température d'excitation par la méthode de Boltzmann

VI.2.1 Principe de la méthode

Lorsque l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local est satisfaite, la population d'un niveau excité k est définie par la loi de Boltzmann:

$$N_k = N_0 \frac{g_k}{Z(T_e)} \exp\left(-\frac{E_k}{kT_e}\right) \quad \text{Avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} Z(T_e) : \text{la fonction de partition} \\ g_k : \text{le poids statistique du niveau } k \\ N_0 : \text{la densité totale des atomes émetteurs (cm}^{-3}\text{)} \\ E_k : \text{l'énergie du niveau supérieur } k \text{ (Joules)} \end{array} \right.$$

D'autre part, l'intensité d'émission d'une transition d'un niveau k vers un niveau i d'énergie inférieure s'exprime par la relation suivante:

$$I_{ki}(\lambda, T_e) \propto N_k A_{ki} \frac{h \nu_{ki}}{4\pi} \quad \text{Où} \quad \left\{ \begin{array}{l} N_k : \text{la population du niveau } k, \\ A_{ki} : \text{probabilité de la transition (s}^{-1}\text{)} \\ \nu_{ki} : \text{fréquence de la transition (s}^{-1}\text{)}. \end{array} \right.$$

Cette relation peut aussi prendre la forme suivante lorsque l'ETL est vérifié :

$$I_{ki}(\lambda, T_e) = C(T_e) A_{ki} \nu_{ki} g_k \exp\left(-\frac{E_k}{k T_e}\right)$$

Ou encore :

$$y = \ln\left(\frac{I_{ki}}{A_{ki} \nu_{ki} g_{ki}}\right) = \ln C(T_e) - \frac{E_k}{k T_e}$$

Le tracé $y = f(E_k)$ est une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la température d'excitation. Ce tracé est réalisé en utilisant plusieurs raies de l'argon excité dont les caractéristiques spectroscopiques sont regroupées dans le tableau-5-. Celles-ci sont choisies de manière à couvrir le plus grand domaine d'énergie possible.

Expérimentalement nous enregistrons non pas l'intensité absolue des raies d'émissions mais un signal plasma $S_p(\lambda, T_e)$ défini par l'expression suivante :

$$S_p(\lambda, T_e) = C(\lambda) \cdot I(\lambda, T_e) \quad \text{Où } C(\lambda) \text{ est un coefficient qui dépend du dispositif optique utilisé.}$$

Celui-ci a été exprimé par B.Sauvage^[27] en fonction des différents paramètres du système:

$$C(\lambda) = f(\tau_\lambda, d\Omega, D_\lambda, b, w, t_{\text{exp}}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau_\lambda : \text{la transparence du système} \\ d\Omega : \text{l'angle solide de collecte (stéradians)} \\ D_\lambda : \text{la dispersion du réseau utilisé (nm)} \\ b : \text{un facteur qui rend compte de l'efficacité} \\ \quad \text{quantique du détecteur} \\ w : \text{l'ouverture de la fente } (\mu\text{m}) \\ t_{\text{exp}} : \text{le temps d'exposition utilisé durant la mesure (s)}. \end{array} \right.$$

Afin de s'affranchir de ce coefficient $C(\lambda)$, il est nécessaire d'effectuer une calibration en énergie du dispositif optique en substituant la source plasma par une lampe étalon. Cet étalonnage devra être fait dans des conditions identiques à celles retenues pour l'analyse du plasma (ouverture de fente, temps d'exposition...), de sorte que : $C_{\text{plasma}}(\lambda) = C_{\text{lampe}}(\lambda)$. Ceci nous permettra d'obtenir l'intensité absolue des raies d'émission du plasma, utilisées dans la construction de Boltzmann.

VI.2.2 Etalonnage en énergie du dispositif optique

L'étalonnage du dispositif optique est réalisé à l'aide d'une lampe à filament de tungstène dont les caractéristiques en fonction de la longueur d'onde et de la température sont parfaitement connues. Pour des raisons d'encombrement, la substitution de la source plasma par la lampe de tungstène à l'intérieure de la torche n'a pas pu être réalisée. Nous avons alors mis en place un dispositif expérimental, présenté sur la photo-7-, reproduisant les conditions de mesure dans l'applicateur plasma, en intercalant notamment un demi tube de quartz entre le filament et les fibres optiques.



Photo 5: Montage expérimental pour la calibration en énergie

La lampe est ensuite alimentée en courant à l'aide d'un générateur. Lorsque les consignes électriques sont atteintes, nous mesurons la température du filament à l'aide d'un pyromètre optique de marque Modeline3 IRCON 100 W. Le tableau-9- regroupe les caractéristiques de la lampe durant les enregistrements.

Tableau 9: Caractéristiques électriques de la lampe de tungstène au cours de la calibration

I (A)	U (V)	P (Watt)	T filament (K)
13,2	7,5	100	2587

Dans ces conditions, le signal de la lampe peut être exprimé comme suit:

$$S_W(\lambda, T_W) = C_{plasma}(\lambda) \cdot I_W(\lambda, T_W)$$

Avec $I_W(\lambda, T_W)$ l'intensité du filament de tungstène définie, en fonction de la température et de la longueur d'onde, par la loi de Planck :

$$I_w(\lambda, T_w) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k T_w}\right) - 1} \cdot \varepsilon(\lambda, T_w)$$

Dans cette expression $\varepsilon(\lambda, T)$ représente l'émissivité de la lampe de tungstène. Cette grandeur a été évaluée et présentée sous forme d'abaques (annexes 2) en fonction de la température et de la longueur d'onde par De Vos^[28]. Pour une température de 2600 K, la variation de l'émissivité en fonction de la longueur d'onde, est présentée sur la figure-19-.

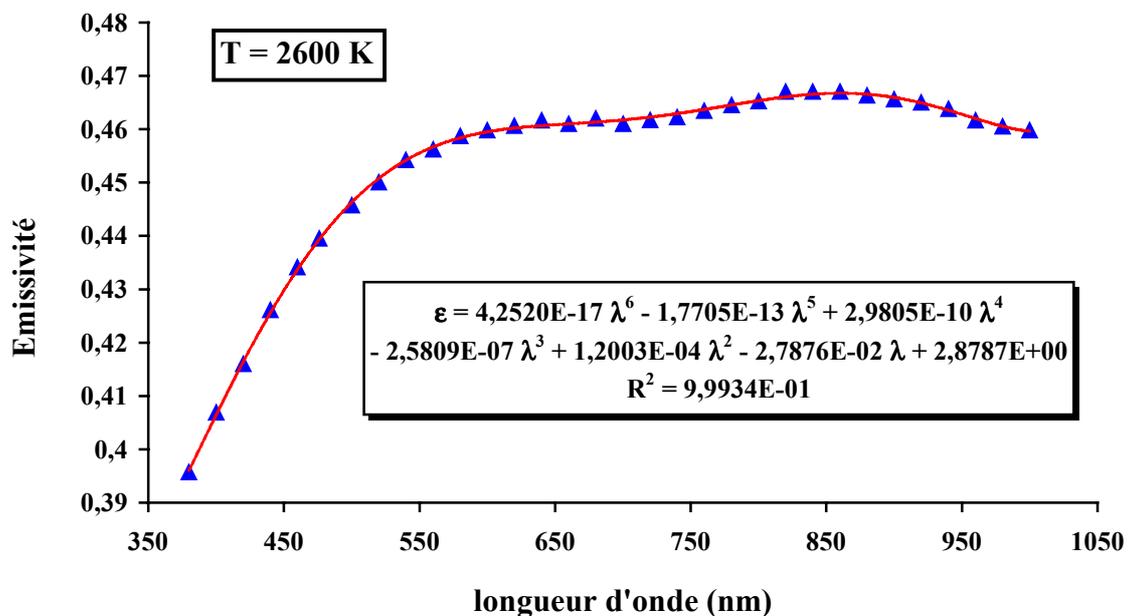


Figure 19: Emissivité de la lampe de tungstène en fonction de la longueur d'onde à T=2600 K

Finalement, connaissant l'intensité de la lampe à chaque longueur d'onde, l'intensité du plasma se déduit de l'égalité suivante :

$$I_{plasma}(\lambda, T) = \frac{S_{plasma}(\lambda)}{S_w(\lambda)} I_w(\lambda, T)$$

VI.2.3 Analyse d'une droite de Boltzmann

La variation de la température le long du jet a été étudiée pour différentes compositions du plasma. A une hauteur donnée du jet, la température d'excitation du plasma est déduite à partir de la pente du tracé $y = f(E)$, présenté sur la figure -20-. Le bon alignement des points de mesure sur un large domaine d'énergie, obtenu dans chaque condition opératoire, permet de confirmer l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local du plasma.

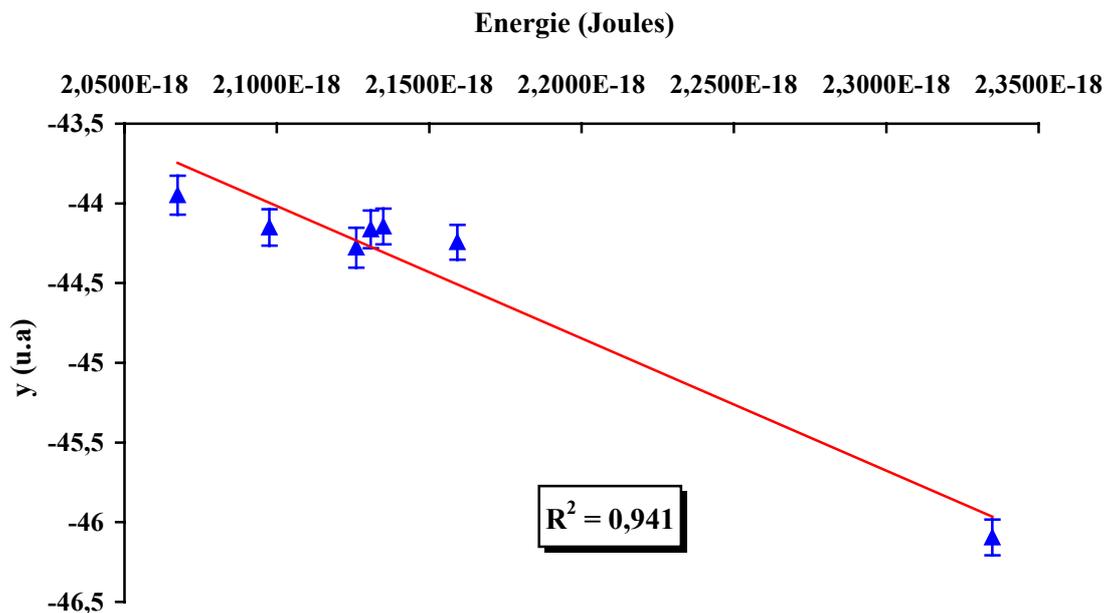


Figure 20: Exemple typique de droite de Boltzmann

VI.3 Calcul de la température électronique par la méthode du fond continu

VI.3.1 Principe de la méthode

La deuxième méthode utilisée pour la détermination de la température électronique est basée sur le calcul du rapport des coefficients d'émission des raies d'argon et de leur fond continu. Le coefficient d'émission d'une transition d'un niveau k vers un niveau i s'écrit:

$$\varepsilon_{ki}(\lambda, T) = N_k A_{ki} \frac{h \nu_{ki}}{4\pi}$$

Lorsque l'équilibre thermodynamique est établi entre les différents niveaux, la population du niveau k peut être exprimée, en fonction de la densité et de la température électronique, par la loi de Saha :

$$\frac{N_e^2}{N_k} = \frac{2 g_1}{g_k} \frac{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_\infty - \Delta E_\infty - E_k}{k T_e}\right)$$

Avec :

- g_1 et g_k : respectivement les poids statistiques du niveau fondamental et du niveau k,
- m_e : la masse de l'électron (g)
- E_∞ : le potentiel d'ionisation de l'argon (eV)
- ΔE_∞ : l'abaissement du potentiel d'ionisation par le champ électrique du plasma (eV)

Dans le cas d'un plasma une fois ionisé, l'abaissement du potentiel d'ionisation est exprimé en fonction de la densité et de la température électronique par l'équation suivante :

$$\Delta E_\infty = 3.10^{-8} \sqrt{\frac{N_e}{T_e}}$$

La densité de population du niveau k s'écrit alors :

$$N_k = N_e^2 \frac{g_k}{2g_1} \frac{h^3}{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}} \exp\left(\frac{E_\infty - E_k}{k T_e}\right) \left(1 - \frac{\Delta E_\infty}{k T_e}\right)$$

Dans ces conditions le coefficient d'émission de la transition s'exprime par la relation :

$$\varepsilon_{ki}(\lambda, T_e) = \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{ki} \frac{g_k}{2g_1} \frac{h^3}{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}} N_e^2 \exp\left(\frac{E_\infty - E_k}{k T_e}\right) \left(1 - \frac{\Delta E_\infty}{k T_e}\right)$$

D'autre part dans le cas d'un plasma une fois ionisé et dans le domaine du rayonnement visible, le coefficient d'émission du fond continu adjacent à la raie s'écrit^{[21],[29]} :

$$\varepsilon_{fc}(\lambda, T_e) = \frac{C_1 N_e^2}{\lambda^2 \sqrt{T_e}} \xi(\lambda, T_e)$$

Avec C_1 une constante qui s'écrit :
$$C_1 = \frac{16\pi e^6}{3c^2(4\pi\varepsilon_0)^3(6\pi m_e^3 k)^{1/2}}$$

Dans cette expression $\xi(\lambda, T_e)$ représente le facteur de Biberman de l'élément constituant le plasma. Dans le cas de l'argon, sa variation en fonction de la longueur d'onde et de la température électronique a été déterminée par D.Hofsaess^[30].

Par ailleurs, dans un domaine spectral $\Delta\lambda=1\text{nm}$ autour de la longueur d'onde λ_0 correspondant à l'intensité maximale, le coefficient d'émission du fond continu s'écrit :

$$\varepsilon_{fc}(\lambda, T_e) = \varepsilon_{fc}(\lambda_0, T_e) \Delta\lambda$$

soit :
$$\varepsilon_{fc}(\lambda, T_e) = C_1 \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} \frac{N_e^2}{\sqrt{T_e}} \xi(\lambda, T_e)$$

Finalement le rapport des coefficients d'émission d'une raie et de son fond continu peut être exprimé en fonction de la température électronique par l'équation suivante :

$$y = \frac{\varepsilon_{ki}(\lambda, T_e)}{\varepsilon_{fc}(\lambda, T_e)} = \frac{h^4 c}{8\pi C_1 (2\pi m_e k)^{3/2}} \frac{g_k}{g_l} A_{ki} \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \frac{\exp((E_\infty - E_k)/kT_e)}{T_e \xi(\lambda, T_e)} \left(1 - \frac{\Delta E_\infty}{kT_e}\right)$$

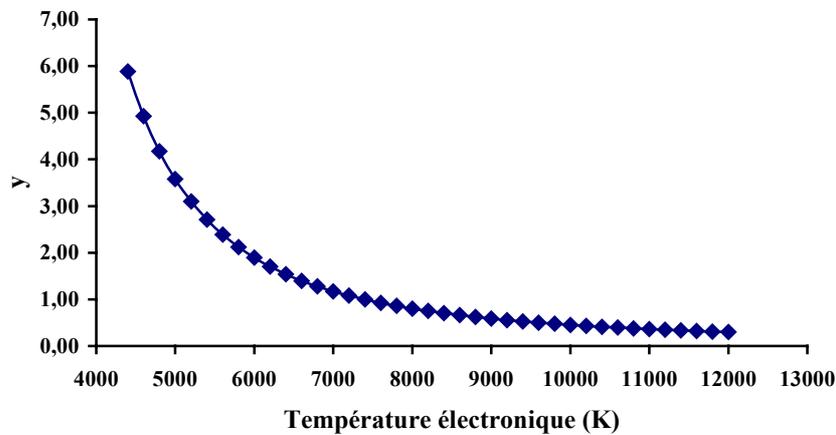


Figure 21: Courbe théorique $y = f(T_e)$ pour la raie Ar I = 451 nm

Un exemple de variation du rapport y en fonction de la température électronique est présenté sur la figure-21-. Expérimentalement, pour une transition donnée, le rapport y s'obtient par une mesure relative des signaux enregistrés par le spectromètre, sans étalonnage en énergie, et permet de déduire directement la température électronique du plasma à partir de la courbe théorique $y=f(T_e)$. Pour la précision du calcul, et à chaque hauteur de l'écoulement, la température électronique est déterminée par une moyenne pondérée des résultats obtenus en utilisant les raies 430 nm et 451 nm de l'argon excité.

VI.4 Calcul de la température à partir des raies d'émission du silicium

Le profil de température du plasma peut également être obtenu à partir des raies d'émission du silicium. Celles-ci sont détectables lorsque les particules injectées dans le plasma s'évaporent pour former un nuage gazeux constitué de silicium excité et ionisé. La détermination de la température se fait soit à partir du rapport d'intensité de deux raies du silicium ionisées SiII, soit à partir du rapport d'intensité d'une raie d'émission du silicium ionisé SiII et d'une raie d'émission du silicium neutre SiI.

VI.4.1 Rapport d'intensité des raies Si II

Cette méthode permet de remonter à la température d'excitation connaissant l'expression du rapport d'intensité entre deux raies du silicium ionisé, notées 1 et 2.

Les coefficients d'émission de ces raies s'expriment par les relations suivantes :

$$\epsilon_1 = \frac{h\nu_1}{4\pi} N_1 A_1 \quad \epsilon_2 = \frac{h\nu_2}{4\pi} N_2 A_2$$

Le rapport des coefficients d'émission s'écrit alors :

$$y = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \frac{A_1}{A_2} \frac{N_1}{N_2}$$

A l'équilibre thermodynamique, le rapport de population des niveaux excités N_1 et N_2 est obtenu à partir de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k T_e}\right)$$

Le rapport y s'écrit alors :

$$y = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT_e}\right)$$

La température d'excitation s'exprime alors par la relation suivante :

$$T_e = -\frac{hc(\sigma_1 - \sigma_2)}{k \ln\left(\frac{\epsilon_1 \lambda_1 A_2 g_2}{\epsilon_2 \lambda_2 A_1 g_1}\right)}$$

Il est important de noter que la précision sur la valeur de la température obtenue par cette méthode dépend des caractéristiques des raies choisies. Afin de minimiser l'erreur sur le calcul il est nécessaire d'utiliser des raies de longueurs d'onde assez proches et de niveaux d'énergie les plus éloignés possible^[20]. Dans notre cas et à chaque hauteur de mesure dans le plasma, le profil de température a été déterminé en réalisant une moyenne des résultats obtenus en utilisant les différentes raies SiIII détectées dans le plasma, dont les caractéristiques spectroscopiques sont regroupées dans le tableau -6-.

VI.4.2 Rapport d'intensité d'une raie du silicium excité Si I et d'une raie du silicium ionisé Si II

Cette méthode permet d'obtenir le profil de température d'ionisation à partir du rapport d'intensité d'une transition $i \rightarrow j$ d'une raie du silicium ionisé et l'intensité d'une transition $m \rightarrow n$ du silicium excité, dont les niveaux d'énergies sont schématiquement présentées sur la figure -22-.

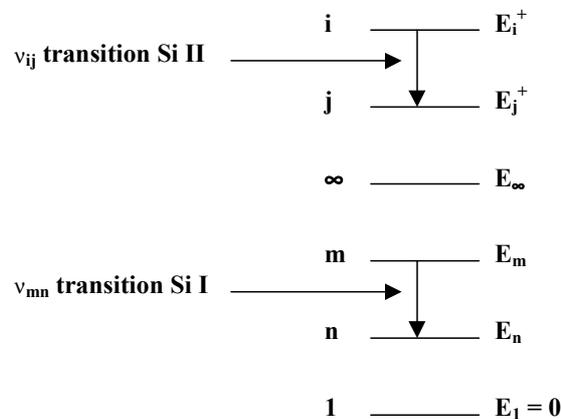


Figure 22 : Diagramme d'énergie des raies du silicium et notations retenues

Les coefficients d'émission des deux transitions s'expriment par les relations suivantes :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{h\nu_{ij}}{4\pi} N_i^+ A_{ij} \quad \varepsilon_{mn} = \frac{h\nu_{mn}}{4\pi} N_m A_{mn}$$

Le rapport des coefficients d'émission s'écrit alors :

$$y = \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{mn}} = \frac{\nu_{ij}}{\nu_{mn}} \frac{A_{ij}}{A_{mn}} \frac{N_i^+}{N_m}$$

La densité d'espèces ionisées sur le niveau (i) N_i^+ est déduite par l'équation de Boltzmann en utilisant les données du niveau i et celles du niveau d'ionisation ∞ :

$$N_i^+ = N_\infty \frac{g_i^+}{g_\infty} \exp\left(-\frac{E_i^+ - E_\infty}{kT_i}\right)$$

La densité d'espèces excitées sur le niveau m N_m s'obtient en écrivant la loi de Saha entre le niveau excité m et le niveau d'ionisation ∞ :

$$\frac{N_\infty N_e}{N_m} = 2 \frac{g_\infty}{g_m} \left(\frac{2\pi m_e kT_i}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty - E_m}{kT_i}\right)$$

Les deux précédentes équations nous permettent d'écrire :

$$\frac{N_i^+}{N_m} = \frac{1}{N_e} \frac{g_i^+}{g_m} \left(\frac{2\pi m_e kT_i}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i^+ - E_m}{kT_i}\right)$$

Le rapport d'intensité s'écrit alors :

$$y = \frac{I_{ij}}{I_{mn}} = \frac{\nu_{ij}}{\nu_{mn}} \frac{A_{ij}}{A_{mn}} \frac{2g_i^+}{g_m} \frac{1}{N_e} \left(\frac{2\pi m_e kT_i}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i^+ - E_m}{kT_i}\right)$$

On peut alors déduire l'égalité suivante :

$$T_i = \frac{E_i^+ - E_m}{k \left\{ \ln \left[y \frac{\lambda_{mn}}{\lambda_{ij}} \frac{A_{ij}}{A_{mn}} \frac{2g_i^+}{g_m} \frac{1}{N_e} \left(\frac{2\pi m_e k}{h^2}\right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \ln T_i \right\}}$$

La température d'ionisation est obtenue lorsque l'égalité précédente est satisfaite. Cette méthode est très précise en raison des grandes valeurs que peut prendre $E_i^+ - E_m$, mais nécessite la connaissance de la densité électronique du milieu en chaque point de mesure. Dans notre cas, la température d'ionisation est calculée en réalisant une moyenne pondérée des résultats obtenus à partir des rapports des différentes raies Si II à 3856 Å°, 3862 Å°, 4128 Å°, 4130 Å° et la raie Si I à 3905 Å°.

VII. Résultats expérimentaux

VII.1 Profils de densité électronique

La variation de la densité électronique le long du jet plasma a été étudiée par les deux méthodes précédemment présentées, pour différentes compositions du mélange plasmagène. L'objectif est d'observer l'évolution du profil de N_e lors de l'ajout du gaz porteur Q_1 , de l'hydrogène et enfin de la poudre de silicium dans le plasma.

VII.1.1 Profils obtenus à partir des raies d'émission de Ar I

Les profils de densité électronique, calculés à partir des raies d'émission de l'argon excité, pour différents mélanges gazeux, sont présentés sur la figure-23-. Dans ces différents cas, et afin d'augmenter la précision du calcul, la densité électronique est obtenue en effectuant une moyenne sur les résultats déduits à partir des raies d'Ar I à 430 nm et 451 nm.

Ces profils montrent que la densité électronique croît de façon continue du point d'injection des gaz jusqu'à un maximum à $2,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ au milieu des spires d'induction, puis diminue progressivement lorsqu'on s'éloigne de cette zone vers le panache du jet plasma. Ces résultats confirment que la zone d'induction est bien la zone du plasma la plus réactive chimiquement. Enfin, on note que l'ajout du gaz porteur Q_1 et de l'hydrogène gazeux, dans un plasma à double flux d'argon, ne modifie pas de façon significative les valeurs de densité électronique.

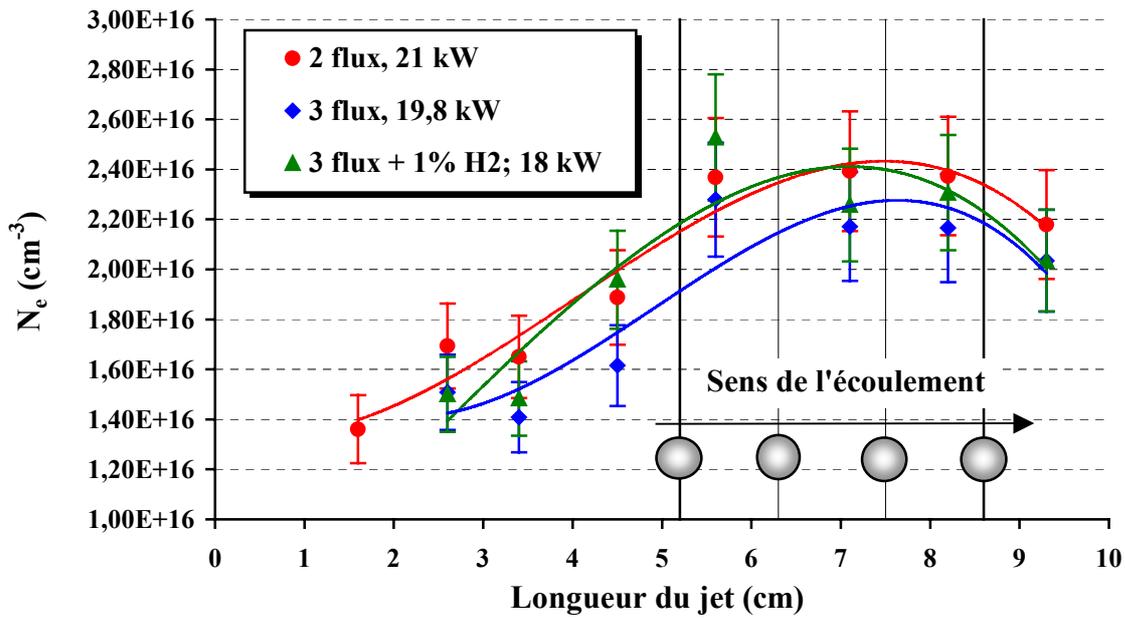


Figure 23: Profil de densité électronique le long du jet plasma calculé à partir des raies Ar I.

D'autre part, un profil analogue, présenté sur la figures-24-, est obtenu en présence de la poudre de silicium dans l'écoulement plasmagène. On remarque alors que la vaporisation des particules par le plasma hydrogéné ne modifie pas l'évolution de la densité électronique.

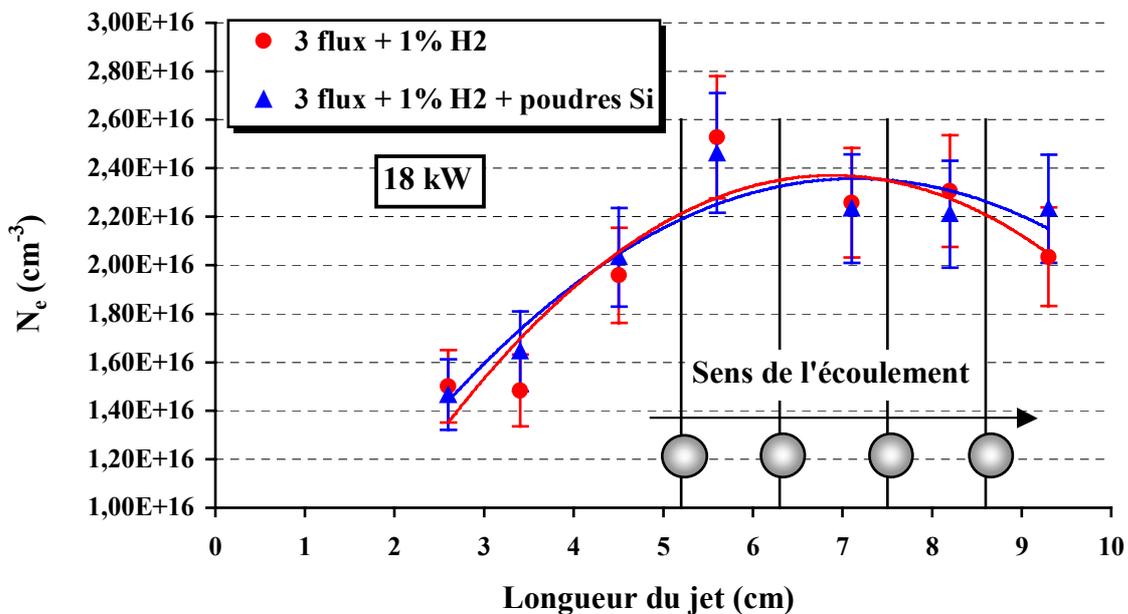


Figure 24: Effet de la poudre de silicium sur la densité électronique d'un plasma à trois flux d'argon+1% H₂ calculé à partir des raies de Ar I.

VII.1.2 Profils obtenus à partir des raies de l'hydrogène atomique

La variation de la densité électronique le long du jet plasma, calculée à partir de la raie d'émission H_{β} de l'hydrogène atomique, est présentée sur la figure-25-. On observe alors que la densité électronique augmente de $3.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à 2,6 cm de l'injecteur pour atteindre un maximum de $1,1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ au milieu des spires d'induction, puis diminue progressivement lorsqu'on s'éloigne de cette zone vers le panache du jet plasma. Ceci confirme encore une fois que la zone d'induction est bien la zone la plus réactive du plasma, et que l'introduction du gaz porteur Q_1 au mélange gazeux ne modifie que très légèrement la densité électronique.

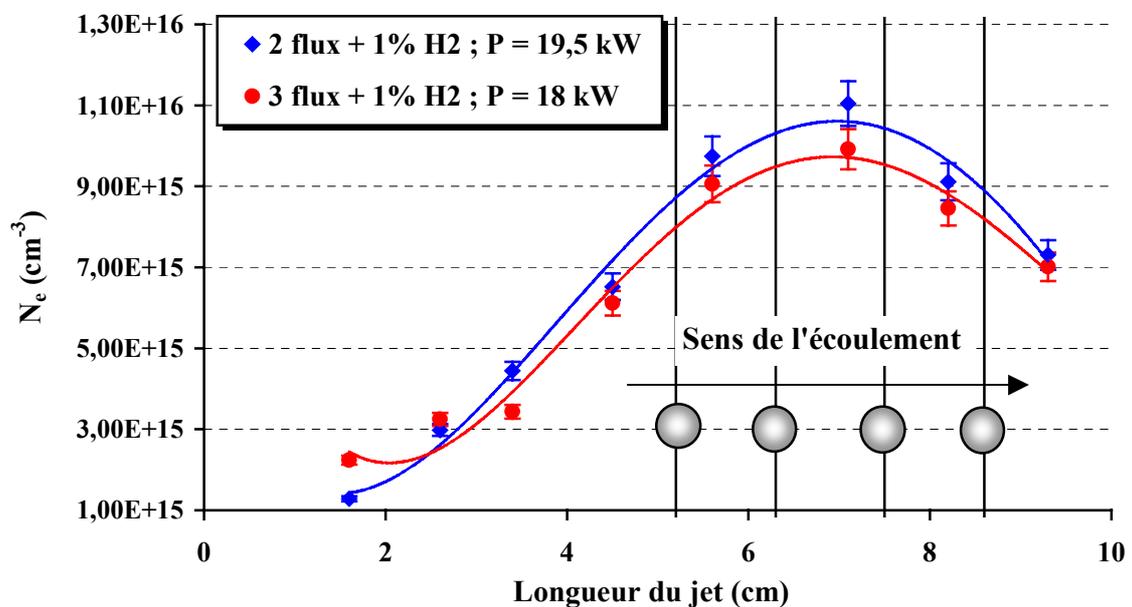


Figure 25: Profil de densité électronique des plasmas hydrogénés à deux et trois flux d'argon, calculée à partir de l'élargissement de la raie H_{β} .

D'autre part, la figure-26- montre que l'injection de particules de silicium dans l'écoulement plasmagène ne modifie ni le profil général ni les valeurs de la densité électronique, ce qui est en accord avec les résultats obtenus à partir des raies de l'Ar I.

Cependant le calcul effectué à partir des raies d'émission de l'argon donne des valeurs supérieures à celles obtenues avec la raie d'émission H_{β} . Ces écarts, présentés sur la figure-27-, sont principalement dus à la précision des méthodes utilisées.

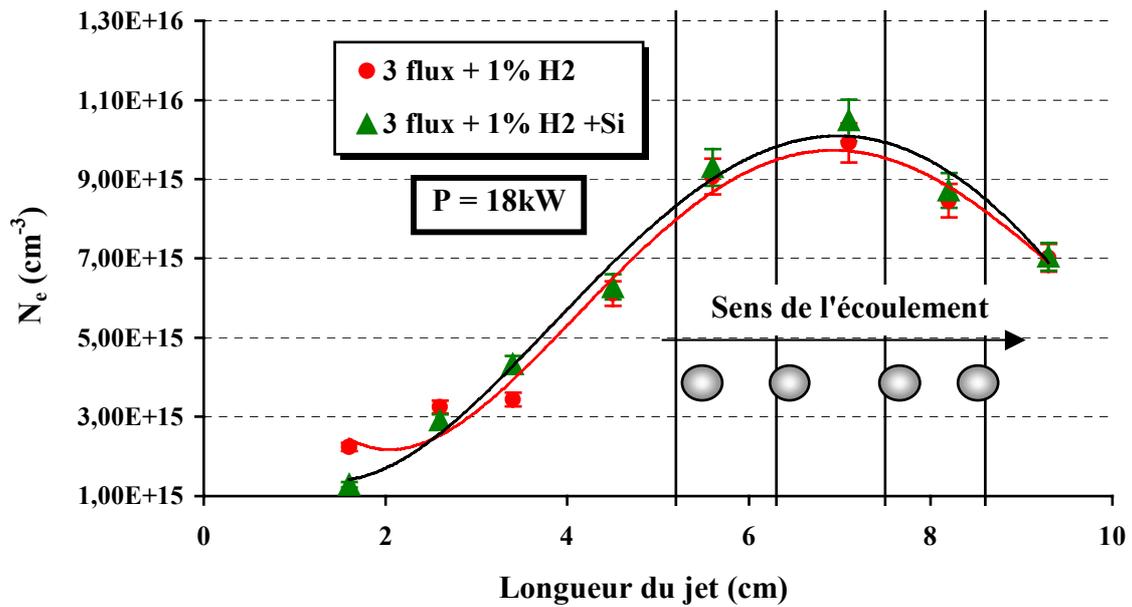


Figure 26: Effet de la poudre de silicium sur le profil de densité électronique dans le cas d'un plasma à trois flux d'argon + 1% H₂.

En effet, Il est difficile de conclure sur la précision des valeurs obtenues à partir des raies Ar I en raison de l'importante incertitude sur les coefficients α et de l'erreur commise sur la détermination de la largeur Stark. Dans ce cas, l'erreur sur la valeur de N_e est alors évaluée à 15%. Cette méthode permet néanmoins d'obtenir l'ordre de grandeur et le profil général de la densité électronique le long du plasma.

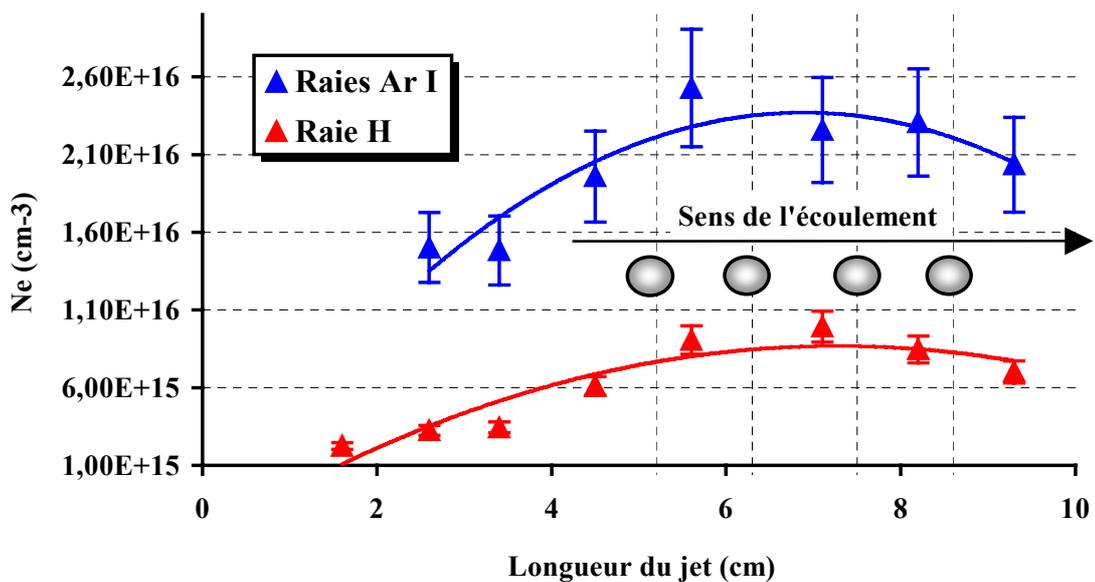


Figure 27 : Comparaison des profils de N_e (cm⁻³) obtenus à partir des raies d'Ar I et de H β

En revanche, les données utilisées pour le calcul à partir de la raie H_{β} permettent de déterminer la densité électronique avec une précision de l'ordre de 5%. Les résultats obtenus montrent que la densité électronique du plasma est de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} dans la zone d'induction, et que l'ajout du gaz porteur, de 1% H_2 et de la poudre de silicium ne modifie pas l'allure des profils et les densités électroniques le long de l'écoulement.

VII.2 Profils de température électronique, d'excitation et d'ionisation

Comme pour la densité électronique, nous avons d'abord déterminé le profil de température dans un plasma à deux flux d'argon puis nous avons analysé son évolution lors de l'ajout respectif du gaz porteur Q_1 , de 1% d'hydrogène et enfin l'influence de la poudre de silicium.

VII.2.1 Profils de température d'excitation obtenus par la méthode de Boltzmann

Les profils de température d'excitation, obtenus par la construction de Boltzmann, pour différents mélanges gazeux, sont présentés sur la figure -28-. Ces variations suivent celles observées pour la densité électroniques et montrent que la température est maximale au niveau des spires d'induction. Celle-ci croît progressivement à partir de la zone d'injection des gaz pour atteindre un maximum de 12000 K dans le cas d'un plasma à deux flux d'argon. Ceci montre que la zone d'induction est bien la zone de forte densité énergétique. De plus, l'introduction du gaz porteur Q_1 puis de l'hydrogène au mélange ne modifie pas le profil général le long du jet mais abaisse la température axiale, à une température maximale de 10000 K.

Enfin, l'effet de l'introduction de la poudre de silicium dans le plasma hydrogéné sur la température est présenté sur la figure -29-. On remarque alors que la variation de la composition du mélange plasmagène suite à la vaporisation partielle des particules, ne modifie pas le profil de la température d'excitation le long de l'écoulement mais en modifie la valeur.

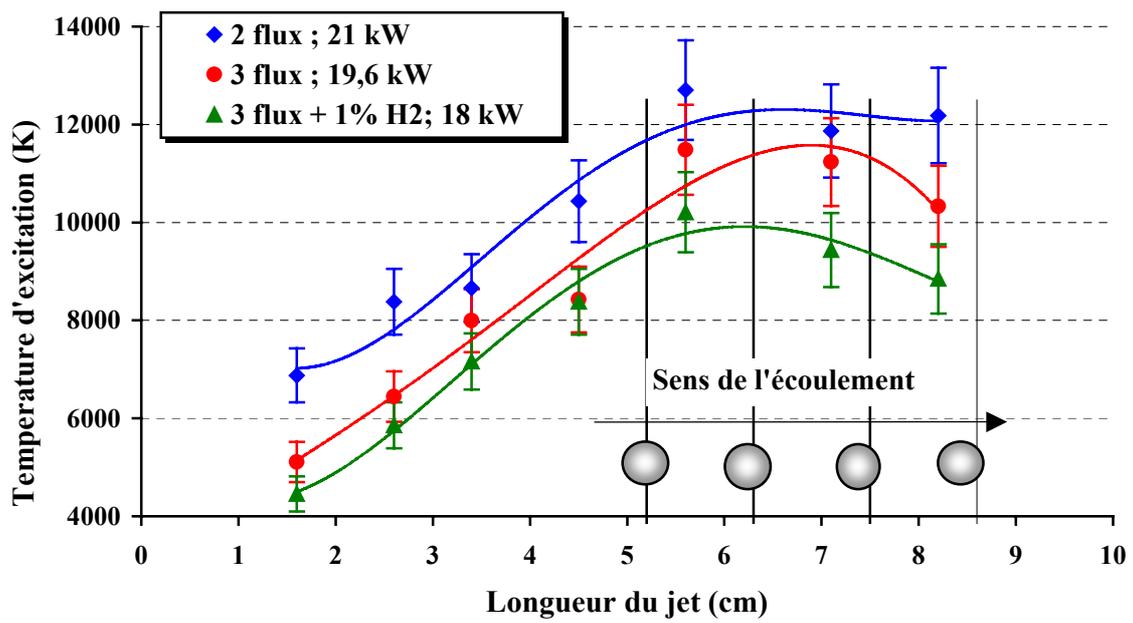


Figure 28: Variation de la température d'excitation le long du jet pour des plasmas de différentes compositions

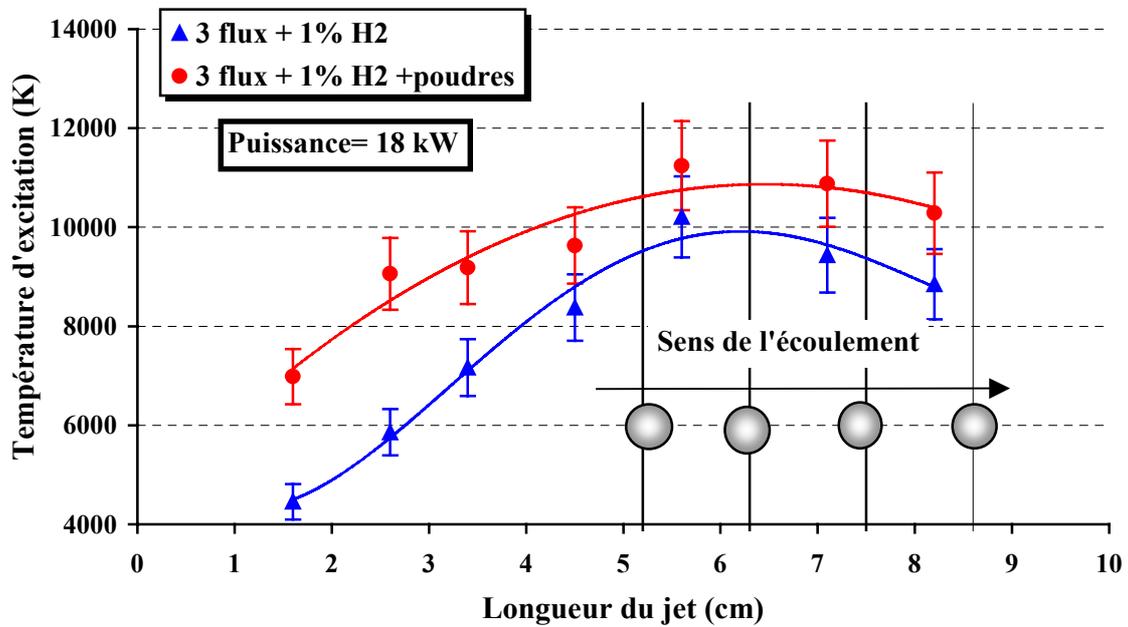


Figure 29: Effet de la poudre de silicium sur le profil de température d'excitation dans le cas d'un plasma à trois flux d'argon + 1% H₂

VII.2.2 Profils obtenus par la méthode du fond continu

Cette méthode a été également utilisée pour évaluer le profil de température le long du jet en fonction des différentes conditions expérimentales. Les résultats obtenus, présentés sur la figure-30-, montrent que la température électronique augmente progressivement de la zone d'injection des gaz et atteint un maximum de l'ordre de 10500 K au niveau des spires d'induction. On remarque également que la variation de la composition du plasma, suite à l'ajout du gaz porteur Q_1 et de 1% d'hydrogène, n'affecte ni les profils ni les valeurs de la température électronique. Ce résultat déjà observé dans le cas d'une torche mono flux de type quartz^[31], montre que la température ne dépend pas du taux d'hydrogène introduit dans le plasma mais uniquement de la puissance injectée aux gaz. En revanche, rappelons que l'addition d'hydrogène à un plasma d'argon modifie de façon significative les propriétés physiques du milieu plasmagène, augmentant notamment la conductivité thermique ce qui se traduit par une augmentation des transferts thermiques plasma – particules de silicium.

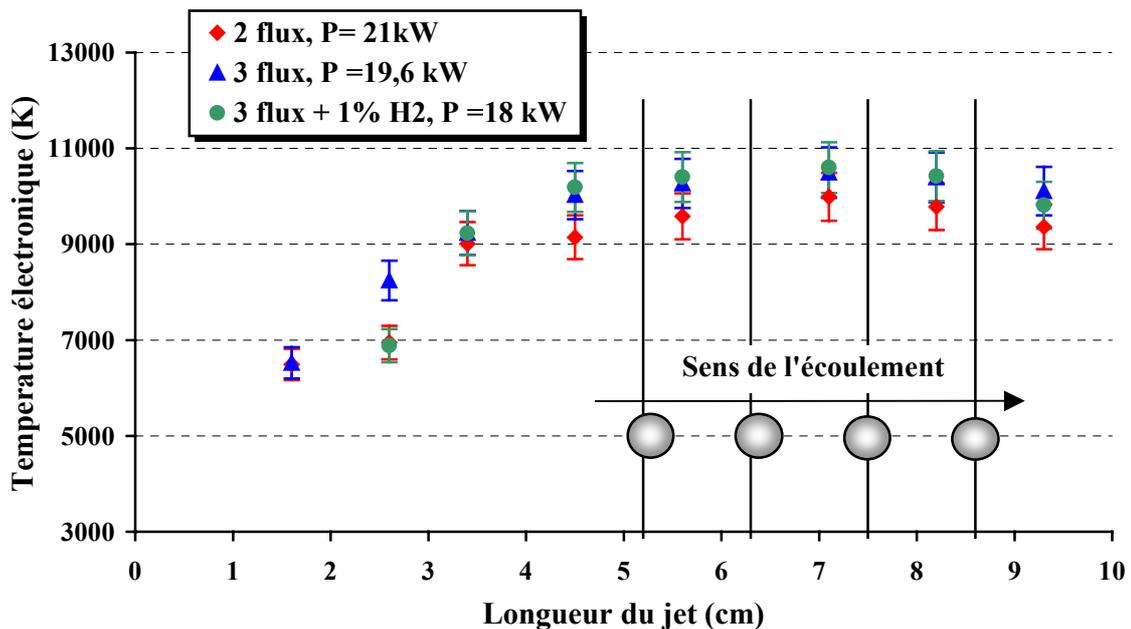


Figure 30: Profils de température électronique en fonction de la composition du plasma

L'effet de l'injection de la poudre de silicium a été étudié et est présenté sur la figure-31-. On remarque alors que la présence des particules dans l'écoulement ne modifie pas la température du milieu plasmagène, ce qui est en désaccord avec le résultat par la construction de Boltzmann. Ces écarts entre les résultats obtenus par les deux méthodes, sont

présentés sur la figure-32- dans le cas d'un plasma à double flux d'argon et sont essentiellement dus aux erreurs de calcul.

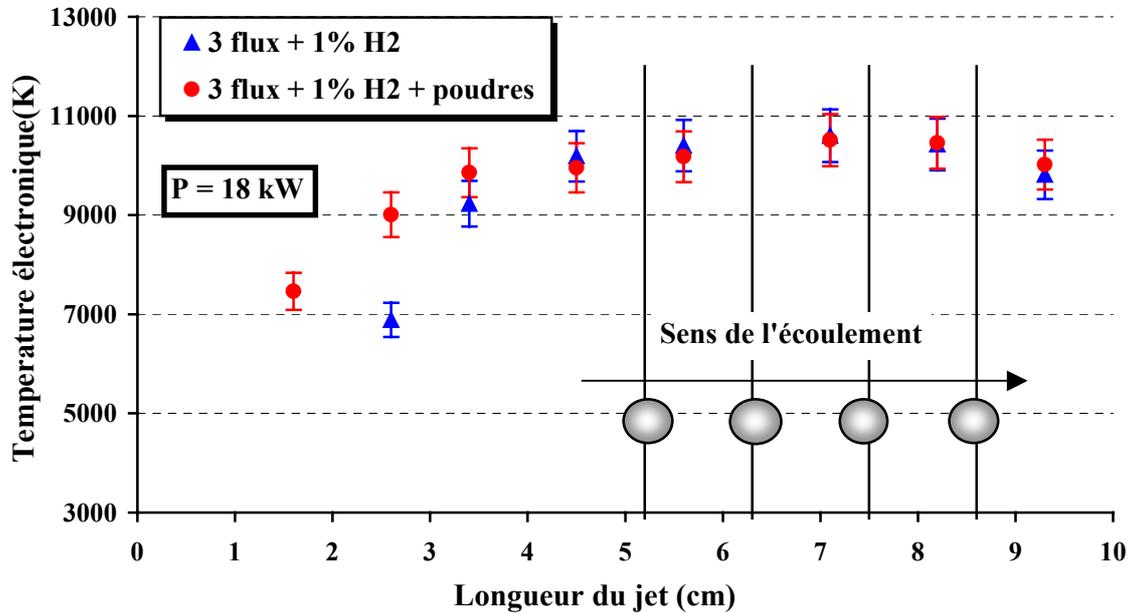


Figure 31: Effet de la poudre de silicium sur la température électronique dans le cas d'un plasma à trois flux d'argon + 1% H₂

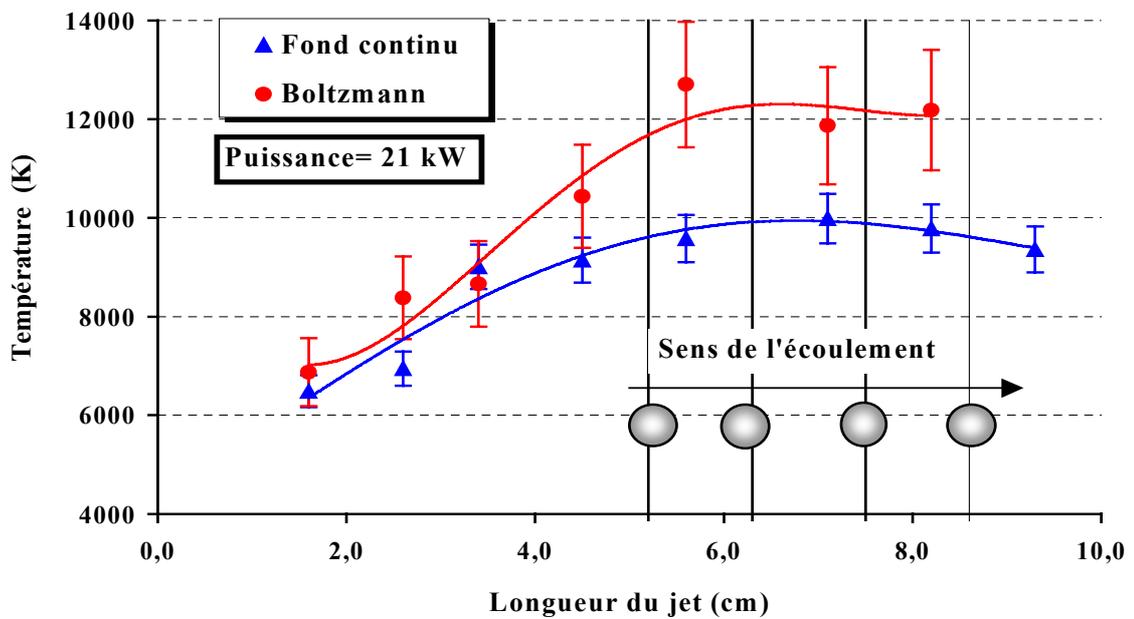


Figure 32: Comparaison des profils de température d'excitation et électronique obtenus respectivement par la méthode de Boltzmann et du fond continu

En effet, dans la méthode de Boltzmann, l'incertitude sur la température dépend d'une part de la précision des données spectroscopiques utilisées et notamment de la probabilité de transition (erreur de 20%), et d'autre part de l'erreur commise sur la pente de la droite. En fait, une légère variation de cette pente engendre une importante variation de la valeur de la température, de sorte que l'incertitude sur le résultat final est comprise entre 15 % et 30 %. Cette méthode nous a tout de même permis de confirmer que le plasma est bien à l'état d'équilibre thermodynamique local et, d'obtenir le profil et l'ordre de grandeur de la température d'excitation le long de l'écoulement plasma. En revanche dans le cas de la méthode du fond continu, l'incertitude sur le résultat du calcul est estimée à ± 500 K et est essentiellement due à l'erreur commise sur la mesure de l'aire de la raie utilisée. Cette méthode nous permet finalement d'affirmer que la température électronique est bien de l'ordre de 10500 K dans la zone d'induction et que la variation de la composition du mélange par addition d'hydrogène, du gaz porteur et de la poudre de silicium modifie très peu cette valeur dans les conditions expérimentales retenues.

VII.2.3 Profils obtenus à partir des raies du silicium

Cette méthode a été utilisée pour déterminer le profil de température d'excitation le long du plasma d'argon + 1% H₂ en présence de la poudre de silicium. Les résultats présentés sur la figure-33- ont été obtenus à partir du calcul du rapport d'intensité des raies du silicium ionisé SiII.

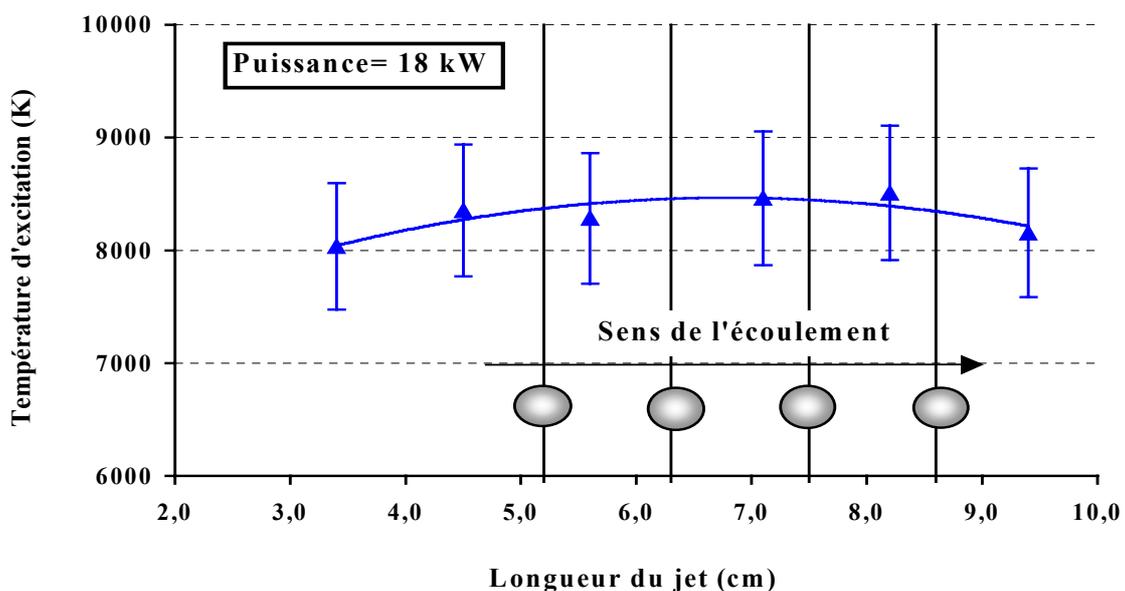


Figure 33 : Profil de température électronique le long du plasma Ar + 1% H₂ + poudres de Si

On remarque que la température varie très peu le long du jet plasma et est comprise entre 8000 K et 9000 K. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues par la méthode du fond continu. Ceci est principalement dû à la faible précision de cette méthode. En effet, l'incertitude sur la valeur de la température d'excitation dépend de l'erreur sur les probabilités de transition et le rapport d'intensité, mais plus particulièrement de la différence entre les niveaux d'émission des raies utilisées. Ainsi l'erreur relative sur la température, calculée par cette méthode, est comprise entre 10% et 25 %. Cette méthode fournit néanmoins un ordre de grandeur de la température d'excitation dans le plasma.

Dans un deuxième temps, la variation de la température d'ionisation le long du jet plasma a été obtenue à partir des rapports d'intensité des raies SiII et de la raie SiI. Le profil obtenu, représenté sur la figure-34-, montre que la température augmente progressivement de la zone d'injection des particules pour atteindre un maximum de 9500 K au niveau des spires d'induction. Cette température diminue ensuite lorsqu'on s'éloigne de la zone d'induction vers le panache du jet plasma. Les valeurs obtenues par cette méthode sont tout à fait comparables à celles déduites par la méthode du fond continu. L'ensemble des calculs regroupés dans le tableau-10-, permettent d'affirmer que la température du plasma au cœur de la zone d'induction est de l'ordre de $10000 \text{ K} \pm 500 \text{ K}$.

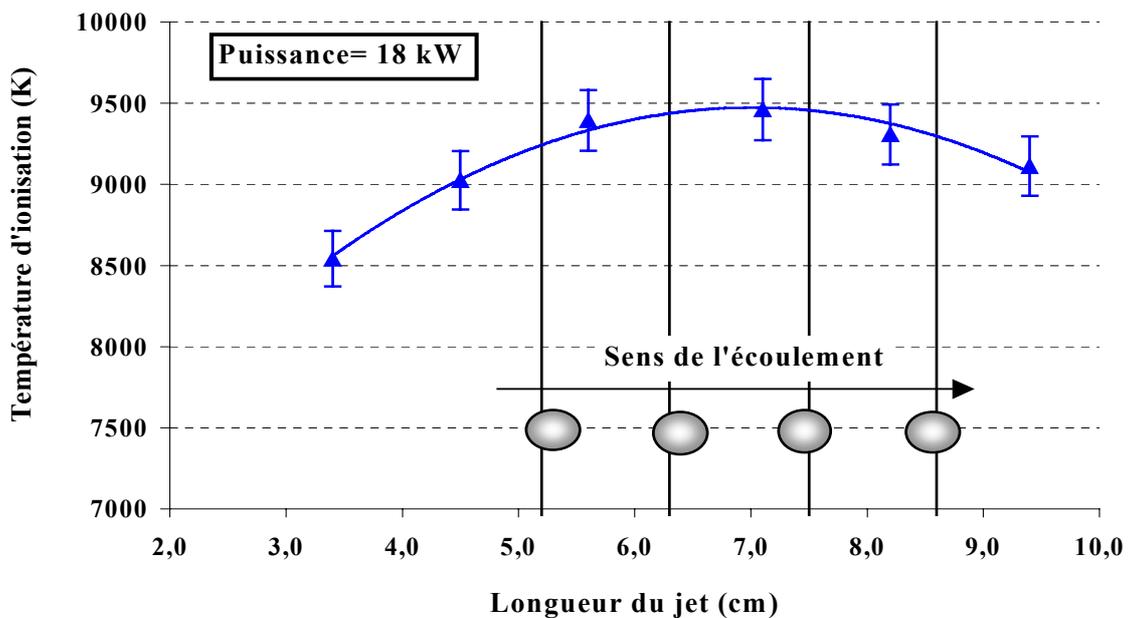


Figure 34 : Profils de température d'ionisation le long du plasma Ar+1%H₂+poudres de Si

Tableau 10 : Récapitulatif des valeurs de température obtenues par les diverses méthodes, dans le cas d'un plasma d'argon + 1% H₂ en présence de la poudre de silicium

Méthode	Droite de Boltzmann	Fond continu	Rapport des intensités des raies du silicium ionisé SiII	Rapport de l'intensité de SiI sur l'intensité de SiII
Raies utilisées	Ar I	ArI	SiII	SiI, SiII
Précision	15% - 30%	5%	10%-25%	5%
	T_{exc} (K) = 10800	T_e (K) = 10500	T_{exc} (K) = 8500	T_{ion} (K) = 9500

VIII. Détermination de la concentration de silicium vapeur dans le plasma

Le calcul du profil de concentration du silicium vapeur le long du jet plasma peut être corrélé à la variation de la perte de masse par évaporation des particules dans l'écoulement. Ceci permet alors d'identifier les zones du plasma conduisant au traitement thermique et chimique du silicium le plus important.

La variation de la fraction de silicium dans le jet plasmagène a été calculée, dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique, pour un plasma à trois flux d'argon + 1% H₂ en présence de la poudre de silicium. Le calcul est basé sur la détermination du rapport d'intensité des raies du silicium excité Si I et ionisé Si II sur celles de l'argon excité Ar I.

Le rapport d'intensité d'une raie du silicium excité Si I sur l'intensité d'une raie d'argon excité Ar I s'obtient à partir de la définition des coefficients d'émission des deux transitions :

$$\varepsilon_1 = \frac{h\nu_1}{4\pi} N_1 A_1 \quad \varepsilon_2 = \frac{h\nu_2}{4\pi} N_2 A_2$$

Les densités des populations N₁ et N₂ sont obtenus à partir de l'équation de Boltzmann :

$$N_1 = N_{SiI}^0 \frac{g_1}{Z_{SiI}^0(T_e)} \exp\left(-\frac{E_1}{kT_e}\right) \quad \text{et} \quad N_2 = N_{ArI}^0 \frac{g_2}{Z_{ArI}^0(T_e)} \exp\left(-\frac{E_2}{kT_e}\right)$$

L'expression théorique du rapport d'intensité s'écrit alors :

$$y(x, T_e) = \frac{I_{SiI}}{I_{ArI}} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{A_1}{A_2} \frac{g_1}{g_2} \frac{Z_{ArI}^0(T_e)}{Z_{SiI}^0(T_e)} \frac{N_{SiI}^0(T_e, x)}{N_{ArI}^0(T_e, x)} \exp\left(-\frac{hc(\sigma_1 - \sigma_2)}{kT_e}\right)$$

Avec : λ_1, λ_2 : longueurs d'ondes de la raie SiI et ArI [m],
 A_1, A_2 : Probabilités de transition de la raie SiI et ArI [s^{-1}],
 σ_1, σ_2 : nombre d'onde du niveau de départ de la raie SiI et ArI [m^{-1}],
 g_1, g_2 : poids statistiques du niveau de départ de la raie de SiI et ArI [-],
 $Z_{SiI}^0(T_e), Z_{ArI}^0(T_e)$: Fonction de partition de SiI et ArI [-],
 $N_{SiI}^0(T_e, x)$: Densité des atomes excités SiI [m^{-3}],
 $N_{ArI}^0(T_e, x)$: Densité des atomes d'argon ArI [m^{-3}]

Les densités des atomes de silicium SiI excité et d'argon excité ArI sont fonction de la fraction x de silicium vapeur dans le plasma. Celle-ci représente le rapport d'atomes de silicium sur le nombre d'atomes d'argon présents dans le plasma et s'écrit comme suit :

$$x = \frac{N_{SiI}}{N_{Ar}} = \frac{N_{SiI}^0 + N_{SiII}^0}{N_{ArI}^0 + N_{ArII}^0}$$

Le rapport $y(x, T_e)$ est obtenu expérimentalement par une mesure relative des intensités des raies de silicium SiI et d'argon ArI, et dont les caractéristiques spectroscopiques sont regroupées dans les tableaux -5- et -6-. Connaissant la valeur du rapport $y(x, T_e)$ à une hauteur z donnée du jet plasma, il est alors possible de tracer la courbe théorique $T_e = f(x)$, dont un exemple est présenté sur la figure-35.

D'autre part, l'expression théorique du rapport d'intensité d'une raie du silicium ionisé SiII sur l'intensité d'une raie d'argon ArI s'obtient de la même façon et s'écrit comme suit :

$$z(x, T_e) = \frac{I_{SiII}}{I_{ArI}} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{A_1}{A_2} \frac{g_1}{g_2} \frac{Z_{ArI}^0(T_e)}{Z_{SiII}^+(T_e)} \frac{N_{SiII}^+(T_e, x)}{N_{ArI}^0(T_e, x)} \exp\left(-\frac{hc(\sigma_1 - \sigma_2)}{kT_e}\right)$$

Avec : λ_1, λ_2 : longueurs d'ondes de la raie SiII et ArI [m],
 A_1, A_2 : Probabilités de transition de la raie SiII et ArI [s^{-1}],
 σ_1, σ_2 : nombre d'onde du niveau de départ de la raie SiII et ArI [m^{-1}],
 g_1, g_2 : poids statistiques du niveau de départ de la raie de SiII et ArI [-],
 $Z_{SiII}^+(T_e), Z_{ArI}^0(T_e)$: Fonction de partition de SiII et ArI [-],
 $N_{SiII}^+(T, x), N_{Ar}^0(T, x)$: Densité des atomes ionisé SiII et d'argon excité ArI [m^{-3}],

De même, le rapport $z(x, T_e)$ s'obtient à partir des intensités des raies SiII et ArI enregistrées expérimentalement à chaque point de mesure du jet plasma. Connaissant la valeur du rapport $z(x, T_e)$, il est alors possible de tracer, pour chaque hauteur de mesure, une deuxième courbe théorique $T_e = f(x)$, dont un exemple est présenté sur la figure-35-. L'intersection de cette courbe avec la première courbe (tracée à partir de $y(x, T_e)$) permet d'obtenir la concentration de silicium ainsi que la température du plasma. L'exemple présenté sur la figure-35- permet de conclure qu'à 9624 K la fraction de silicium est de $1,52 \cdot 10^{-4}$.

Pour améliorer la précision des calculs, la fraction de silicium ainsi que la température électronique sont calculées par une moyenne pondérée des résultats déduits à partir de différents rapports d'intensités $y(x, T_e)$ et $z(x, T_e)$.

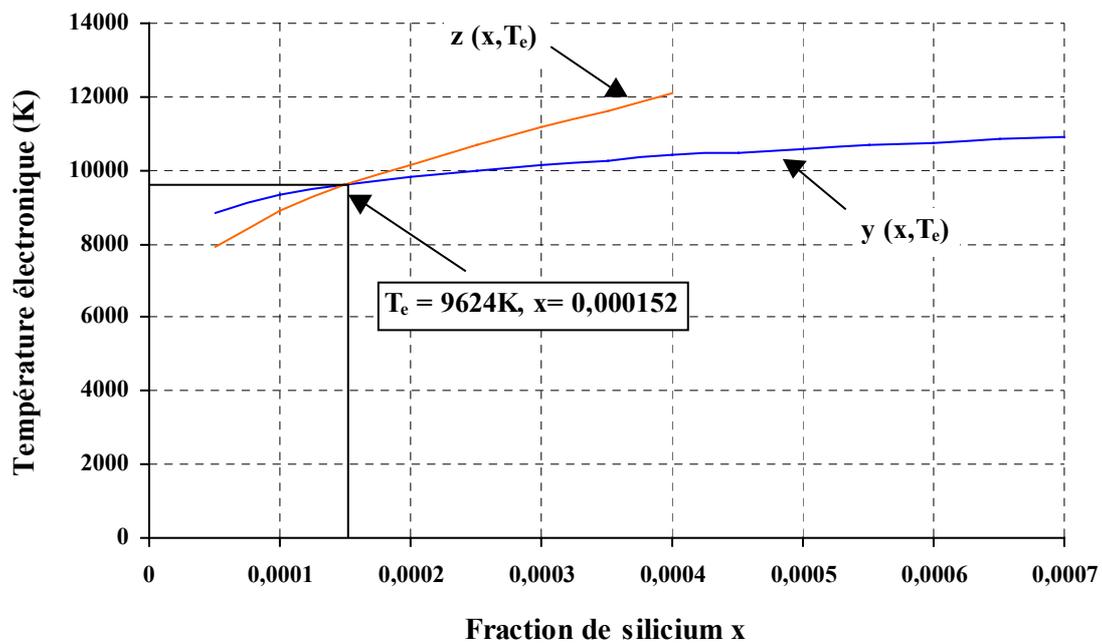


Figure 35 : Exemple de détermination de la concentration de silicium et de la température électronique du plasma à partir des rapports d'intensité des raies SiI, SiII et ArI.

Les variations de la concentration de silicium et de la température électronique le long du jet plasma sont présentées sur la figure-36-. Ces résultats montrent que la température électronique du plasma augmente progressivement de la zone d'injection des gaz et atteint un maximum à 9500 K au milieu des spires d'induction, ce qui est en accord avec les profils obtenus précédemment à partir des raies d'argon excités et de silicium SiI et SiII. L'évolution de la température du jet plasma suit la variation de la fraction de silicium vapeur dans le

mélange plasmagène. Celle-ci croît de 5.10^{-5} à 3,4 cm du point d'injection des poudres et atteint un maximum de $2,3.10^{-4}$ au niveau de la zone d'induction. En revanche, lorsqu'on s'éloigne de cette zone, vers le panache du jet, le taux de silicium dans le plasma a tendance à diminuer. Ces variations montrent que l'essentiel de l'évaporation des particules de silicium s'effectue au niveau de la zone d'induction et confirment que celle-ci est la zone où le traitement thermique et chimique de la poudre est le plus efficace. Les valeurs obtenus montrent également que la perte de masse par évaporation est faible mais néanmoins suffisante pour éliminer une partie des impuretés présente dans la poudre métallurgique.

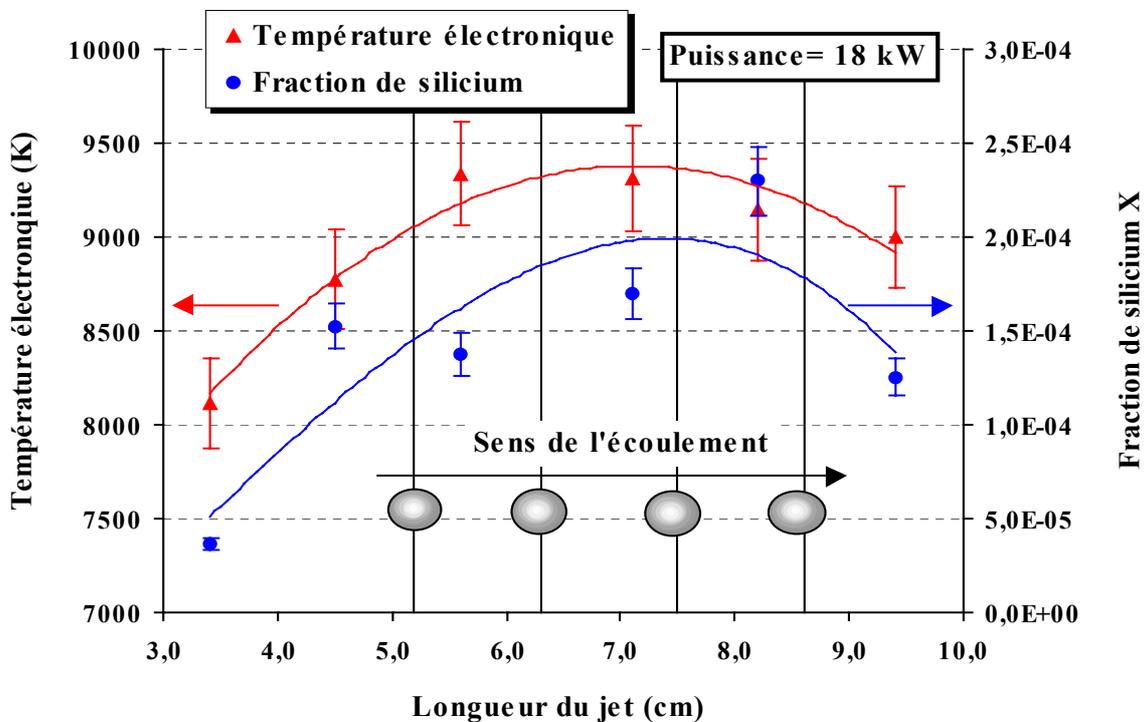


Figure 36: Variations de la concentration de silicium et de la température électronique le long du jet plasmagène (Ar + 1% H₂ + poudres de silicium)

IX. Estimation de l'écart à l'équilibre thermodynamique

Les méthodes utilisées précédemment pour le calcul de la température électronique sont toutes basées sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local. Il est donc important, afin de confirmer les résultats obtenus, de vérifier la validité de cette hypothèse le long du jet pour les différentes compositions du plasma. De plus, cette vérification nous permettra de

décrire ultérieurement l'écoulement plasmagène à l'aide d'un modèle numérique à une seule température.

Dans un premier temps, la vérification de cette hypothèse est obtenue par la construction de Boltzmann. En effet, quelque soit la composition du plasma et la hauteur de mesure on observe un bon alignement des points expérimentaux sur un large domaine d'énergie. Ceci nous a permis alors de conclure que l'équilibre de Boltzmann entre les différents niveaux d'énergie était réalisé. Une deuxième façon de valider cette hypothèse consiste à calculer l'écart de température entre les électrons et les espèces lourdes du plasma^[32].

En considérant que la puissance électrique fournie aux électrons est utilisée pour chauffer les particules lourdes du plasma (ions et atomes) par différents types de collisions, on peut alors écrire :

$$P_{elec} = 4k \frac{m_e}{M_L} (\nu_{eL} + \nu_{ei}) N_e (T_e - T_L) \quad \text{Avec}$$

P_{elec} : la puissance électrique (Watt)
M_L : masse des espèces lourdes (g)
m_e : masse de l'électron (g)
N_e la densité électronique (m^{-3})
ν_{eL} et ν_{ei} : les fréquences de collisions électrons – atome et électrons – ions (Hz)

La fréquence de collision électrons – ions est exprimée par l'équation suivante :

$$\nu_{ei} = Q_{ei} \langle v \rangle N_e \quad \text{avec : } \left\{ \begin{array}{l} Q_{ei} \text{ est la section efficace de collision (m}^2\text{)} \\ \langle v \rangle \text{ la vitesse moyenne des électrons à une température } T_e \text{ (m.s}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

Ces deux grandeurs sont définies par les relations suivantes :

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}$$

$$Q_{ei} = \frac{e^4}{36\pi \epsilon_0^2 (kT_e)^2} \ln \left[6\sqrt{2} \pi \frac{\epsilon_0^{3/2} (kT_e)^{3/2}}{e^3 N_e^{1/2}} \right]$$

Dans le cas d'un plasma à trois flux d'argon + 1% H₂, les mesures au niveau de l'inducteur donnent une température électronique T_e = 10600 K et une densité électronique N_e = 10¹⁶ cm⁻³. La fréquence de collisions électrons ions calculée est alors de :

$$\nu_{ei} = 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

De la même façon la fréquence de collisions électrons - atomes s'exprime :

$$\nu_{eL} = Q_{eL} \langle \nu \rangle N_L \quad \text{avec :} \quad N_L : \text{la densité d'atomes dans le plasma (m}^{-3}\text{)}$$
$$Q_{eL} \text{ la section efficace de collision électrons - atomes (m}^2\text{)}$$

Cette dernière grandeur est exprimée en fonction de la température électronique par la relation suivante :

$$Q_{eL} = 4.10^{-24} T_e - 0,353.10^{-20}$$

En considérant que le système est à l'équilibre thermodynamique alors la densité d'atomes dans le plasma peut être calculée en écrivant la relation de Dalton :

$$P = k [(N_L + N_e) T_L + N_e T_e] \approx k (N_L + 2N_e) T_e$$

Pour T_e = 10600 K et N_e = 10¹⁶ cm⁻³, la fréquence de collisions électrons - atomes calculée est alors égale à :

$$\nu_{eL} = 1,64.10^{10} \text{ s}^{-1}$$

Pour une puissance utile de 6,9 kW dissipée dans un volume unitaire cylindrique de diamètre d= 10mm et de longueur L= 10cm l'écart de température moyen calculé nous conduit à :

$$\mathbf{T_e - T_L = 980 \text{ K}}$$

Un calcul similaire est effectué dans la zone d'injection des gaz où T_e = 9228 K et N_e = 5.10¹⁵ cm⁻³. Dans cette zone la différence de température calculée est égale à :

$$\mathbf{T_e - T_L = 1310 \text{ K}}$$

Les deux calculs révèlent un léger écart à l'équilibre thermodynamique local, évalué à environ 10%. Cette tendance au déséquilibre est plus accentuée au niveau de la zone d'injection des gaz qui est caractérisée par d'importantes turbulences dues au mélangeage des différents flux gazeux.

Toutefois, et malgré l'écart de température observé, on peut affirmer que notre plasma reste assez proche de l'ETL, confirmant ainsi la validité des profils de température obtenus. De plus, la vérification de cette hypothèse va nous permettre à présent d'effectuer une modélisation numérique à une seule température, afin d'observer les gradients de température et de vitesse de l'écoulement plasma

X. Conclusion

L'étude du processus de purification et d'hydrogénation en vol des poudres de silicium métallurgique, dans le cadre de la réalisation de couches minces hydrogénées, a été réalisée par spectroscopie d'émission. Cette étude s'est déroulée en deux phases : la mise en place d'une nouvelle installation, puis le diagnostic spectroscopique de l'écoulement plasma.

La première étape de l'étude a consisté à réaliser un nouveau montage expérimental utilisant un applicateur plasma, de type cage froide, permettant l'injection des particules de silicium, et l'observation de l'écoulement plasmagène par spectroscopie d'émission dans la zone d'induction. Pour ce faire, nous avons mis au point un protocole d'allumage du plasma et avons identifié les conditions optimales de fonctionnement de la torche plasma. Le mode d'allumage choisi a consisté à amorcer le plasma à basse pression sous atmosphère d'argon, puis à effectuer une montée en pression pour atteindre le régime d'un plasma thermique à pression atmosphérique. Les différents débits de gaz utilisés (argon et hydrogène) ont fait l'objet d'une optimisation en fonction des limites du générateur utilisé et des caractéristiques de l'applicateur plasma. A partir du bilan électrique effectué sur l'installation avec et sans charge plasma nous avons déduit le rôle des différents paramètres : fréquence, intensité, tension efficaces, et puissances utiles.

Le seconde étape de ce travail a permis de réaliser un diagnostic spectroscopique de l'écoulement plasmagène. Ainsi l'analyse au niveau de la zone d'induction montre la présence d'hydrogènes atomiques hautement excités responsables de l'hydrogénation de la poudre de silicium et à l'origine de l'amélioration des propriétés photovoltaïques des dépôts réalisées. Dans cette zone du plasma, l'hydrogène gazeux est totalement dissocié et aucun spectre moléculaire n'est observé. D'autre part, avec l'introduction de la poudre dans le plasma, un certain nombre de raies du silicium excités et ionisés sont détectées et permettent de mettre en évidence le processus d'évaporation de la poudre en vol. De plus, des raies d'émissions attribuées au calcium présent dans la poudre sont observées, ce qui souligne que l'élimination de cette impureté en vol est bien effective.

Les densités électroniques, calculées à partir des raies d'émission de l'argon excité et de l'hydrogène atomique, nous permettent d'accéder aux profils axiaux en fonction des

conditions expérimentales. Ces profils montrent que la densité électronique est maximale au niveau des spires d'induction, et est de l'ordre de $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur extrêmement élevée nous conduit à exploiter cette zone afin d'obtenir les transformations chimiques souhaitées.

La cartographie axiale de la température du plasma, obtenue par différentes méthodes, montre que celle-ci augmente progressivement de la zone d'injection des gaz pour atteindre un maximum de 10500 K au niveau des spires d'induction. C'est donc bien dans cette zone que l'essentiel du traitement thermique et chimique de la particule est effectué.

L'introduction du gaz porteur Q_1 , de l'hydrogène et des particules de silicium ne modifie ni les profils ni les valeurs de densité électronique et de température.

Le calcul de la fraction de silicium vapeur dans le plasma à partir des raies SiI, SiII et ArI a montré que le phénomène de perte de masse par évaporation est assez faible mais maximal dans la zone d'induction. Dans cette partie du plasma, la fraction de silicium vapeur est de l'ordre de $2,3 \cdot 10^{-4}$.

La validité de l'hypothèse de l'ETL a été analysée par le calcul de la différence de température des électrons et des espèces lourdes du plasma. Ce calcul révèle un léger écart par rapport à l'équilibre thermodynamique de l'ordre de 980K dans la zone d'induction, et légèrement supérieure dans la zone d'introduction des gaz (1300K).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B.Pajot, B.Clerjaud, J.Chevallier
Bulletin de la S.F.P, N° 131, p. 26-31, Octobre 2001
- [2] M. Benmansour, E. Francke, D. Morvan, J. Amouroux, D. Ballutaud
Thin solid film, Vol 403-404, pp 112-115, 2001
- [3] M. Benmansour, E. Francke, M. Nikravech, D. Morvan, J. Amouroux, D. Ballutaud
17th European Photovoltaic Solar Energy, pp 360 – 363, Munich, Oct 2001
- [4] <http://www.unilim.fr/spcts/p2lm/telechargez.html>
- [5] J. Erin, D. Morvan, J. Amouroux
Journal de physique III, Vol. 3, pp. 633-652, 1993
- [6] T.G. Beuthe, J.S. Chang
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, pp 4576-4580, 1999
- [7] F. Bourg
Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, France, 2001
- [8] T. Hänsch, A. Schawlow, G. Series
Le spectre de l'hydrogène atomique
- [9] NIST Atomic Spectra Database Data
<http://physics.nist.gov>
- [10] M. Sabsabi, S. Vacquié, D. V. Gravelle, M. I. Boulos
J. Phys. D : App. Phys. Vol 25, p 425-429, 1992
- [11] F. Krayem
Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, France, 1999
- [12] F. Krayem, D. Morvan, J. Amouroux
Progress in plasma processing of materials pp 863-870, 1998
- [13] D. Keppner, M.G. Littman, M.L. Zimmerman
Rydberg states of atoms and molecules, Cambridge university press, 1983
- [14] K. Coulibaly
Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, France, 1998

- [15] K.Coulibaly, F.Genet, M.F.Gonnord, J.Amouroux
Journal of High Temperature Material Processes, Vol 4, pp 473-484
- [16] R.F.G. Meulenbroeks, A.J. Van Beek, A.J.G. Van Helvoort, M.C.M. Van de Sanden
Physical review E, Volume 49, N°5, p 4397-4406, 1994
- [17] B.Pokrzywka, S.Pellerin, J.Chapelle
J.Phys. D : Appl. Phys. Vol 32, p 1665-1670, 1999
- [18] C.Pérez, I. de la Rosa, A.M. de Frutos, S.Mar
Physical Review E, Volume 47, N°1, p 756-759, 1993
- [19] C.Pecker
Introduction à la spectroscopie des plasmas, Ed Dunod.
- [20] J. Chapelle
L'arc électrique et ses applications : Etude physique de l'arc électrique, Tome 1, 1984
- [21] S.Pellerin, K.Musiol, B.Pokrzywka, J.Chapelle
J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. Vol 29, p 3911-3924, 1996
- [22] J.A.Gubner
J. Phys. A : Math. Gen. Vol 27, p 745-749, 1994
- [23] N. Konjevic, W. L. Wiese
J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 19, n° 6, 1990
- [24] H.R. Griem
Plasma Spectroscopy, M^c Graw Hill Book Company, p.297-313, p.538-539, 1964
- [25] H.R.Griem, K.Y.Shen
Physical Review, Volume 122, N°5, p. 1490-1495, 1961
- [26] J.M.Mermet, J.P.Robin
Rev. Int. Htes Temp et Réfract, Tome 10, p 133-139, 1973
- [27] B.Sauvage
Thèse de l'université Paul Sabatier, France
- [28] J.C De Vos
Physica, 20, p 690, 1954
- [29] S.E.Schnehage, M.Kock, E.Shulz-Gulde
J.Phys.B : At. Mol. Phys., Vol 15, p 1131-1135, 1982
- [30] D. Hofsaess
J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer 19, p.339-352, 1978

[31] F.Bourg, S.Pellerin, D.Morvan, J.Amouroux, J.Chapelle
Solar Energy Materials Solar Cells, Vol 72, p 361-371, 2002

[32] F.Bourg, S.Pellerin, D.Morvan, J.Amouroux, J.Chapelle
J.Phys.D : Appl. Phys. 35, p 2281-2290, 2002

I. Introduction

Le contrôle du procédé de traitement de la poudre de silicium exige une bonne maîtrise des transferts entre le plasma et les particules. Ceux-ci sont définis par les propriétés thermiques, hydrodynamiques et chimiques du plasma et plus particulièrement celles résultantes dans la couche limite gazeuse en contact avec la particule. Ces phénomènes nous conduisent à étudier la modélisation des transferts en les validant par l'expérience.

L'optimisation des conditions de traitement se fait à l'aide d'un modèle numérique développé en collaboration avec l'équipe du Professeur S.Dresvin de l'Université Polytechnique de S^t Petersburg. Ce modèle est basé sur la résolution des équations de conservation (masse, énergie,...) à l'Equilibre Thermodynamique Local, avec les conditions retenues dans l'expérience. Ce calcul permet d'accéder aux champs de température et de débits massiques ainsi qu'aux différentes grandeurs thermodynamiques et de transport du plasma. L'identification de la zone plasmagène présentant la réactivité maximale sera alors une aide déterminante pour régler les conditions de traitement de la poudre dans l'écoulement plasma.

Dans ce but, nous présenterons dans un premier temps les caractéristiques thermodynamiques et de transport des plasmas thermiques en général et des plasmas d'argon faiblement hydrogénés en particulier. Dans un deuxième temps, nous exposerons les équations du modèle et les résultats du calcul dans les différentes conditions de fonctionnement (double et triple flux) pour un plasma d'argon. Les profils de température seront validés par des mesures expérimentales réalisées par spectroscopie d'émission.

Pour tenir compte de l'influence du silicium et de l'hydrogène dans l'argon nous présenterons les calculs réalisés à l'aide du logiciel ThermoWinner. Nous concluons sur le rôle des espèces réactives stables présentes dans la décharge et la cartographie de leur concentration dans le plasma.

II. Propriétés thermodynamiques et de transport des plasmas thermiques

II.1 Définition des plasmas

Le plasma, est un gaz ionisé, globalement électriquement neutre, et constitué de diverses espèces: molécules, atomes, ions (excités ou à l'état fondamental), électrons, photons...

Les propriétés des plasmas dépendent de nombreux paramètres, notamment :

- Des caractéristiques électromagnétiques : courant, tension appliquée, champ magnétique, puissance injectée...
- De la nature et du débit des gaz utilisés, ainsi que de la pression de travail.

Ainsi, selon la pression de travail, nous distinguons deux types de plasmas, caractérisés essentiellement par la densité et l'énergie des électrons^[1]:

- Les plasmas froids : obtenus à basse pression ($P < 100$ mbar) et pour lesquels la fréquence de collisions entre espèces est faible. Dans ce cas là, les électrons, espèces légères, acquièrent un libre parcours moyen important et une énergie cinétique supérieure à celle des espèces lourdes. Ceci conduit alors à des rapports entre la température des électrons T_e et celle du gaz T_g compris entre 10 et 100, témoignant d'un fort écart à l'équilibre thermodynamique.
- Les plasmas thermiques : obtenus à des pressions supérieures à 100 mbar. A ces pressions le libre parcours moyen des diverses espèces diminue, la fréquence des collisions augmente ce qui se traduit par la réduction de l'écart entre l'énergie cinétique des électrons et celle des espèces lourdes. Dans ce cas le système se rapproche de l'équilibre thermodynamique de sorte que $T_e \approx T_{\text{Lourds}}$. Ce type de plasmas, faisant l'objet de notre étude, sont caractérisés par des densités électroniques comprises entre 10^{13} et 10^{16} cm^{-3} et des températures électroniques supérieures à 5000 K.

La figure -1- illustre l'évolution de la température des électrons et des espèces lourdes de la décharge en fonction de la pression de travail.

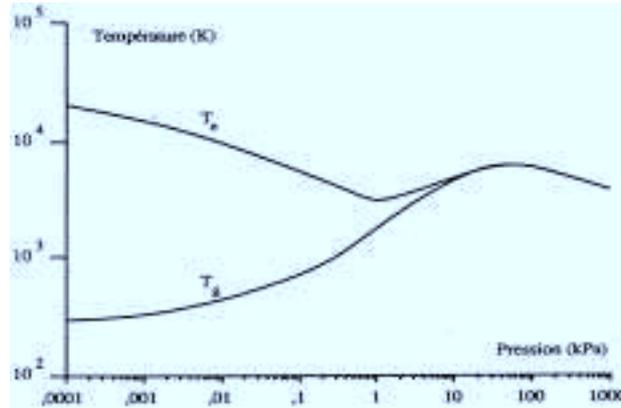


Figure 1: Variation de la température des électrons et des espèces lourdes en fonction de la pression ^[2]

Dans ce qui suit nous nous intéresserons aux propriétés thermodynamiques et de transport des plasmas thermiques en général et des plasmas d'argon faiblement hydrogénés correspondant aux conditions de traitement retenues pour notre procédé.

II.2 Propriétés thermodynamiques d'un plasma thermique

Les plasmas thermiques sont des milieux à fortes densités énergétiques, dont les valeurs dépendent de la puissance fournie par le générateur, du débit et de la nature des gaz utilisés. Ainsi pour différents types de gaz plasmagènes, monoatomiques ou diatomiques, la figure-2- montre que l'enthalpie massique du plasma augmente de façon continue en fonction de la température ^{[3],[4]}.

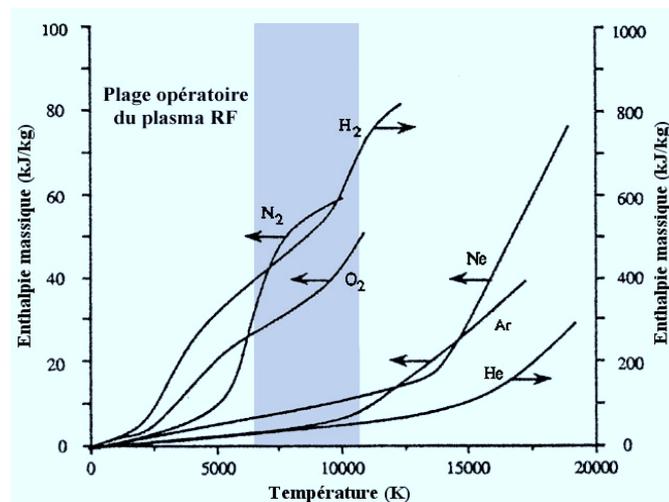


Figure 2: Variation de l'enthalpie du plasma en fonction de la température et de la nature des gaz ^[3]

On remarque également la présence d'une discontinuité de la fonction enthalpique lors de la dissociation des molécules dans le cas des gaz diatomiques (H_2 , N_2 , O_2), ou lors de l'ionisation des atomes (Ar, He, Ne, H, N, O).

L'effet de ces phénomènes physiques est clairement observable dans le cas de la variation de la capacité calorifique massique en fonction de la température, qui est présentée sur la figure-3-. Par exemple, dans le cas d'un plasma d'hydrogène, la capacité calorifique augmente de façon importante lors de la dissociation totale de H_2 à 3500 K et lors de l'ionisation des atomes d'hydrogène à partir de 8000 K.

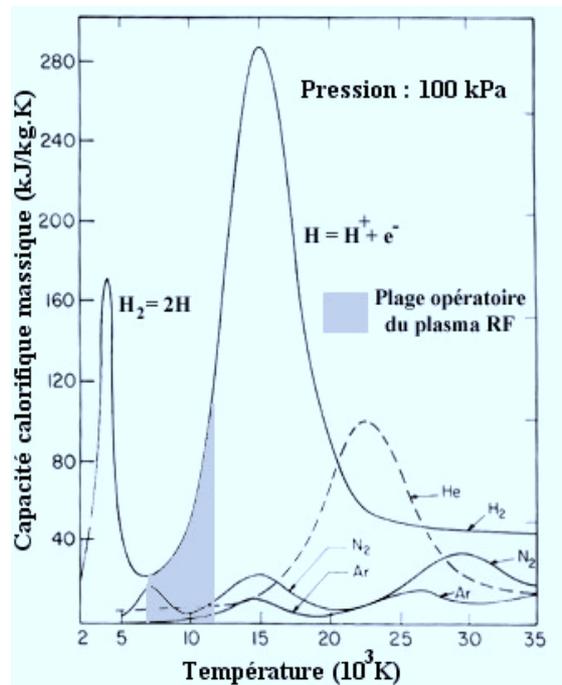


Figure 3: Variation de la capacité calorifique massique en fonction de la température et de la nature des gaz à pression atmosphérique ^[3]

Un comportement similaire est observé dans le cas d'un plasma d'argon faiblement hydrogéné, correspondant aux conditions retenues pour le traitement de la poudre de silicium. La figure-4- montre que même pour de faibles taux d'hydrogène, la capacité calorifique du mélange augmente de façon importante aux environs de $T= 3500K$, témoignant du processus de dissociation des molécules d' H_2 en radicaux hydrogène^{[5],[6]}.

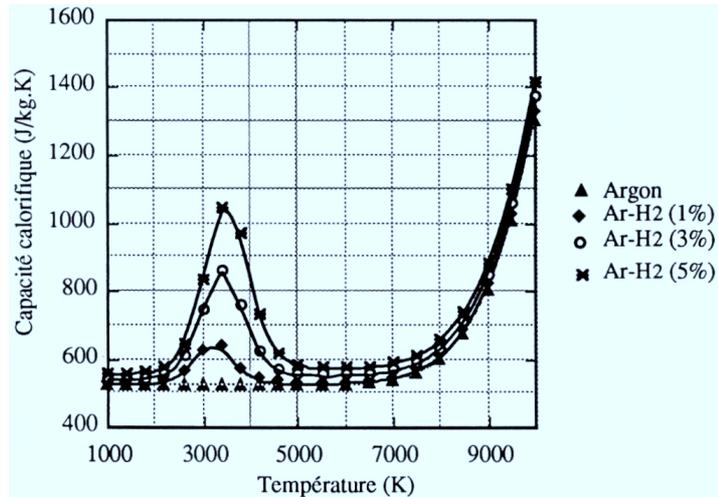


Figure 4: Variations de la capacité calorifique des mélanges argon hydrogène en fonction de la température, à pression atmosphérique ^[5]

II.3 Propriétés de transport d'un plasma thermique

L'efficacité du traitement chimique et thermique d'un matériau dépend des propriétés physiques du milieu plasmagène. Ainsi la connaissance des propriétés de transport du plasma, à savoir : viscosité, conductivité électrique, conductivité thermique, permet d'optimiser les conditions de transfert de chaleur et de matière entre l'écoulement et le matériau à traiter.

II.3.1 Conductivité thermique

La conductivité thermique est une grandeur physique importante qui contrôle l'efficacité du traitement thermique d'un matériau par le milieu plasmagène et en particulier les processus de fusion et de vaporisation des particules de silicium dans le plasma. Sa variation en fonction de la température du milieu, présentée sur la figure-5-, a été étudiée pour différents types de gaz plasmagènes^{[3],[7],[8]}. Dans tous les cas, la conductivité thermique du plasma augmente de façon continue avec la température. Pour les gaz diatomiques (H_2 , O_2), cette croissance est particulièrement importante dans les zones qui correspondent à la dissociation des molécules de gaz en radicaux. Ainsi à 3500 K, la valeur de la conductivité thermique d'un plasma d'hydrogène atteint $15 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ soit 15 fois supérieur à celle d'un plasma d'argon. Comme

pour l'enthalpie et la capacité calorifique, ce sont les processus de dissociation et d'ionisation des molécules et atomes du plasma qui font apparaître ces zones de discontinuité.

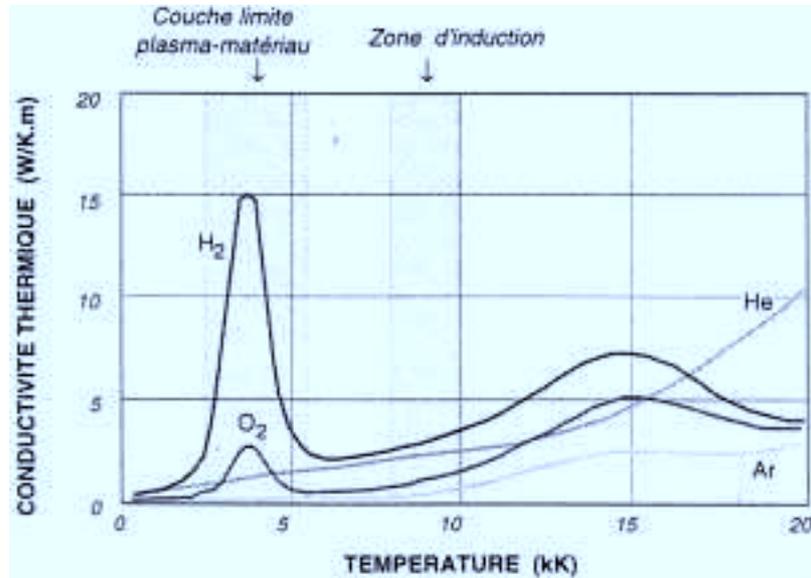


Figure 5: Variation de la conductivité thermique en fonction de la nature du gaz plasmagène ^[3]

Dans le cas particulier des plasmas d'argon faiblement hydrogénés, la conductivité thermique suit une évolution similaire. Ainsi la présence de 3% d'hydrogène dans un plasma d'argon permet l'augmentation de la conductivité thermique d'un facteur 5.

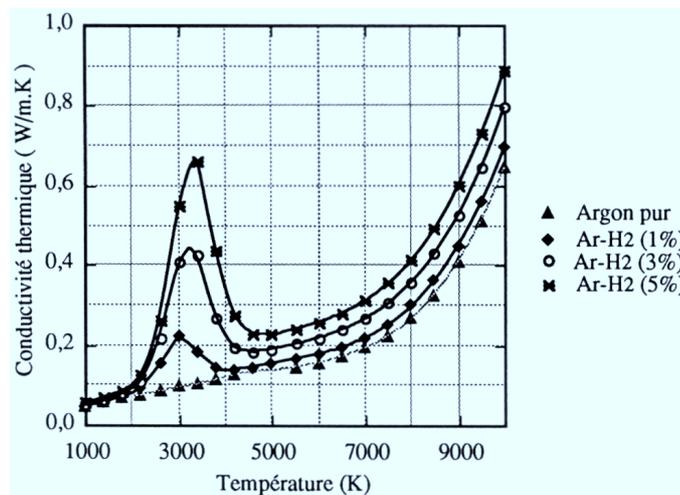


Figure 6: Variation de la conductivité thermique d'un plasma d'argon faiblement hydrogéné ^[4]

II.3.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique du plasma est une grandeur qui dépend de la densité électronique et de l'énergie d'ionisation des gaz plasmagènes utilisés. La figure-7- montre que pour différents types de gaz plasmagènes, cette grandeur augmente très fortement en fonction de la température, et atteint un maximum qui est imposé par le potentiel d'ionisation du gaz utilisé. On remarque alors qu'à une température de 10000 K la différence entre les conductivités électriques de l'argon, de l'azote et de l'hydrogène est faible en raison de la proximité des valeurs de leur énergie d'ionisation.

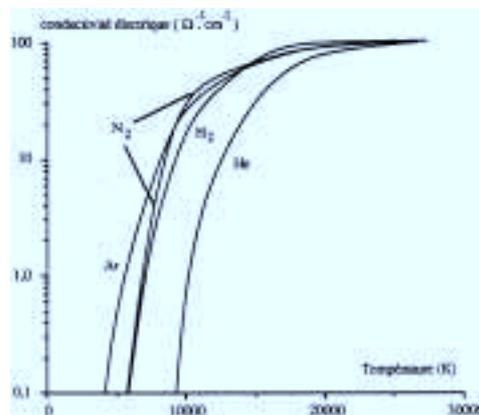


Figure 7: Variation de la conductivité électrique du plasma en fonction de la température et de la nature des gaz plasmagènes [3]

Dans les conditions expérimentales retenues pour le traitement de la poudre de silicium, la figure-8- montre que la conductivité électrique du milieu ne varie pas, quel que soit le taux d'hydrogène introduit dans l'argon [4].

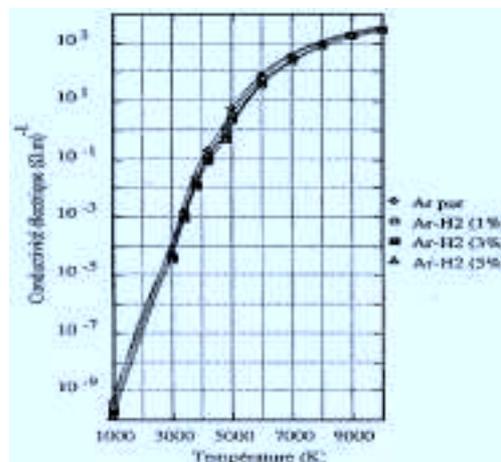


Figure 8: Variation de la conductivité électrique dans le cas d'un plasma d'argon faiblement hydrogéné

II.3.3 Viscosité

La viscosité contrôle les conditions d'écoulement des particules de silicium dans le plasma. La figure-9- montre que celle-ci augmente avec la température, et atteint un maximum autour de 10000 K dans le cas de l'argon, de l'hydrogène et de l'azote, et autour de 17000 K dans le cas de l'hélium. Cette croissance est directement liée au phénomènes de polarisation des molécules et atomes du plasma sous l'effet du champ électromagnétique, qui favorisent les interactions dipôle-dipôle. Au maximum, la viscosité du plasma d'argon atteint des valeurs proches de celles de l'eau à la température ambiante.

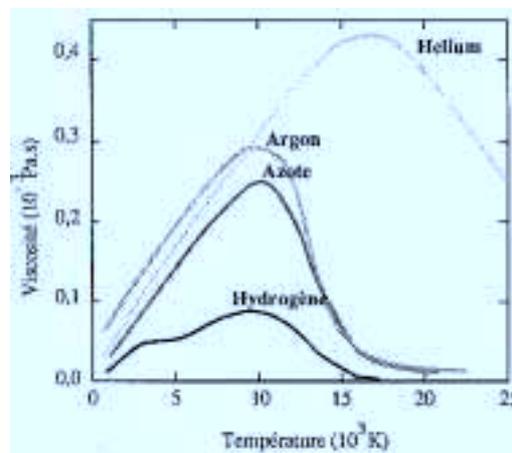


Figure 9: Variation de la viscosité du plasma en fonction de la température et de la nature des gaz plasmagènes ^[3].

D'autre part, la figure-10- montre que l'ajout d'une faible quantité d'hydrogène à un plasma d'argon, ne modifie que très peu la valeur de la viscosité.

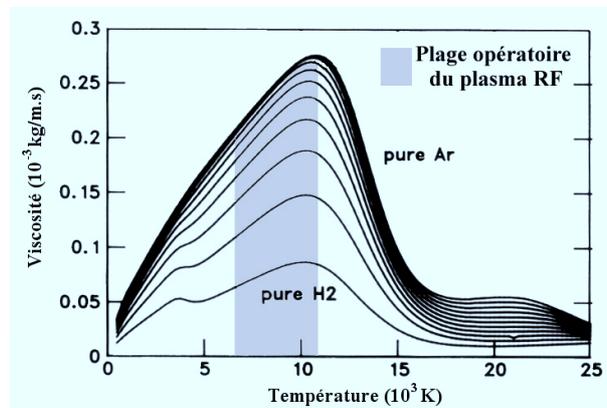


Figure 10: Variation de la viscosité en fonction de la température pour un plasma d'argon + H₂ ^[3]

En conclusion, l'ensemble des variations exposées ci dessus montre une non-linéarité des propriétés physiques des plasmas en fonction de la température. La modélisation numérique de notre procédé devra alors prendre en compte l'ensemble de ces variations afin de décrire les caractéristiques de l'écoulement plasmagène (isothermes, lignes de courant...).

III. Modélisation numérique de l'écoulement plasmagène

La modélisation numérique de l'écoulement plasma a été réalisée dans le cadre de la collaboration avec l'équipe du Professeur S.Dresvin^{[9],[10],[11],[12]} de l'Université Polytechnique de Saint Petersburg. L'objectif de cette modélisation est de déterminer les caractéristiques hydrodynamiques et de température de l'écoulement plasmagène généré au sein de la torche utilisée pour le diagnostic spectroscopique, dans les conditions d'un plasma d'argon à double et triple flux. Les résultats obtenus permettront alors d'analyser l'effet du gaz porteur sur l'écoulement plasmagène, et de comparer les profils de température avec les résultats expérimentaux, obtenus par spectroscopie d'émission.

Néanmoins il est important de souligner que ce modèle ne prend pas en compte les caractéristiques chimiques et réactionnels présents dans le plasma. Ainsi la présence d'espèces excitées (radicaux, ions,...), détectées précédemment par spectroscopie d'émission, n'est pas prise en compte dans le calcul numérique.

Cette modélisation est basée sur la résolution numérique des équations de conservation, établies par la physique des milieux continus dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local. La procédure de calcul utilise néanmoins un certain nombre d'hypothèses qu'il est important de rappeler :

- L'écoulement est étudié dans un système 2D axisymétrique,
- Le régime est stationnaire,
- L'écoulement plasma est laminaire et les échauffements visqueux négligeables,
- Le plasma est optiquement mince,
- Le plasma est à l'équilibre thermodynamique local : modèle à une seule température.

III.1 Equations de conservation, formulation mathématique

Le milieu plasmagène est modélisé en résolvant les différentes lois de conservation qui caractérisent l'écoulement à savoir : Conservation de la masse, conservation de la quantité de mouvement, conservation de l'énergie et enfin les équations de Maxwell pour l'électromagnétisme. Ces différentes lois s'expriment de la façon suivante :

- Conservation de la masse ou équation de continuité :

$$\text{div } \rho \vec{V} = 0$$

- Conservation de la quantité de mouvement :

$$\rho \cdot \vec{V} \cdot \overline{\text{grad}} \vec{V} = \overline{\text{div}} \tau - \overline{\text{grad}} P + \vec{F}_{em} + \rho \cdot \vec{g}$$

Ces deux premières équations concernent les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement plasma.

- Conservation de l'énergie :

$$\rho \cdot \vec{V} \cdot \overline{\text{grad}} \hat{h} = -\text{div}(\vec{q}_{\text{cond}}) - \text{div}(\vec{q}_{\text{ray}}) + \text{div}(\tau \cdot \vec{V}) + Q_{em}$$

Cette équation concerne les différents modes de transmission de chaleur présents dans le plasma (conduction, convection, rayonnement). L'apport d'énergie par effet joule, Q_{em} , est exprimé en fonction du champ électrique par la relation suivante :

$$Q_{em} = \vec{j}_{el} \cdot \vec{E} = \sigma \cdot E^2$$

- Equations de Maxwell :

$$\Delta \vec{A} = \mu_0 \cdot \sigma \cdot \left(\frac{\delta \vec{A}}{\delta t} \right)$$

Cette relation prend en compte les forces électromagnétiques présentes dans la décharge. Par ailleurs, le champ électromagnétique fait apparaître des forces de Lorentz, responsables d'un apport de quantité de mouvement, qui sont exprimées par l'équation suivante :

$$\vec{F}_{em} = \mu_0 \cdot \vec{j}_{em} \wedge \vec{H}$$

Le tableau ci dessous présente l'ensemble des grandeurs utilisées dans les équations de conservation ainsi que leurs unités :

ρ : masse volumique (kg.m^{-3})
\vec{V} : vecteur vitesse (m.s^{-1})
τ : tenseur de contrainte de cisaillement (N.m^{-2})
P : pression statique (Pa)
F_{em} : force de Lorentz (N.m^{-3})
\hat{h} : enthalpie ($d\hat{h} = C_p \cdot dt$)
Q_{em} : chaleur fournie par effet Joule (J)
\vec{A} : vecteur potentiel (T.m)
μ_0 : perméabilité électrique ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$)
σ : conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
E : champ électrique (V.m^{-1})

III.2 Les conditions du calcul et méthode numérique

Le lancement de la procédure de calcul permettant la modélisation de la torche plasma exige de respecter les conditions expérimentales retenues (débits gazeux, géométrie de l'applicateur, paramètres électriques...) pour le fonctionnement de la torche. Dans un premier temps un schéma côté de l'applicateur plasma a été établi et est présenté sur la figure -11-. Deux types de configurations de fonctionnement de la torche plasma ont été modélisés :

- La configuration double flux : qui utilise un gaz périphérique Q_3 introduit dans la zone annulaire entre le tube de quartz et les doigts de cuivre, et un gaz plasmagène Q_2 nécessaire pour l'allumage de la décharge.
- La configuration triple flux : qui en plus des deux flux Q_2 et Q_3 , utilise un troisième flux gazeux Q_1 , appelé gaz porteur, nécessaire pour l'acheminement des poudres de silicium dans le plasma.

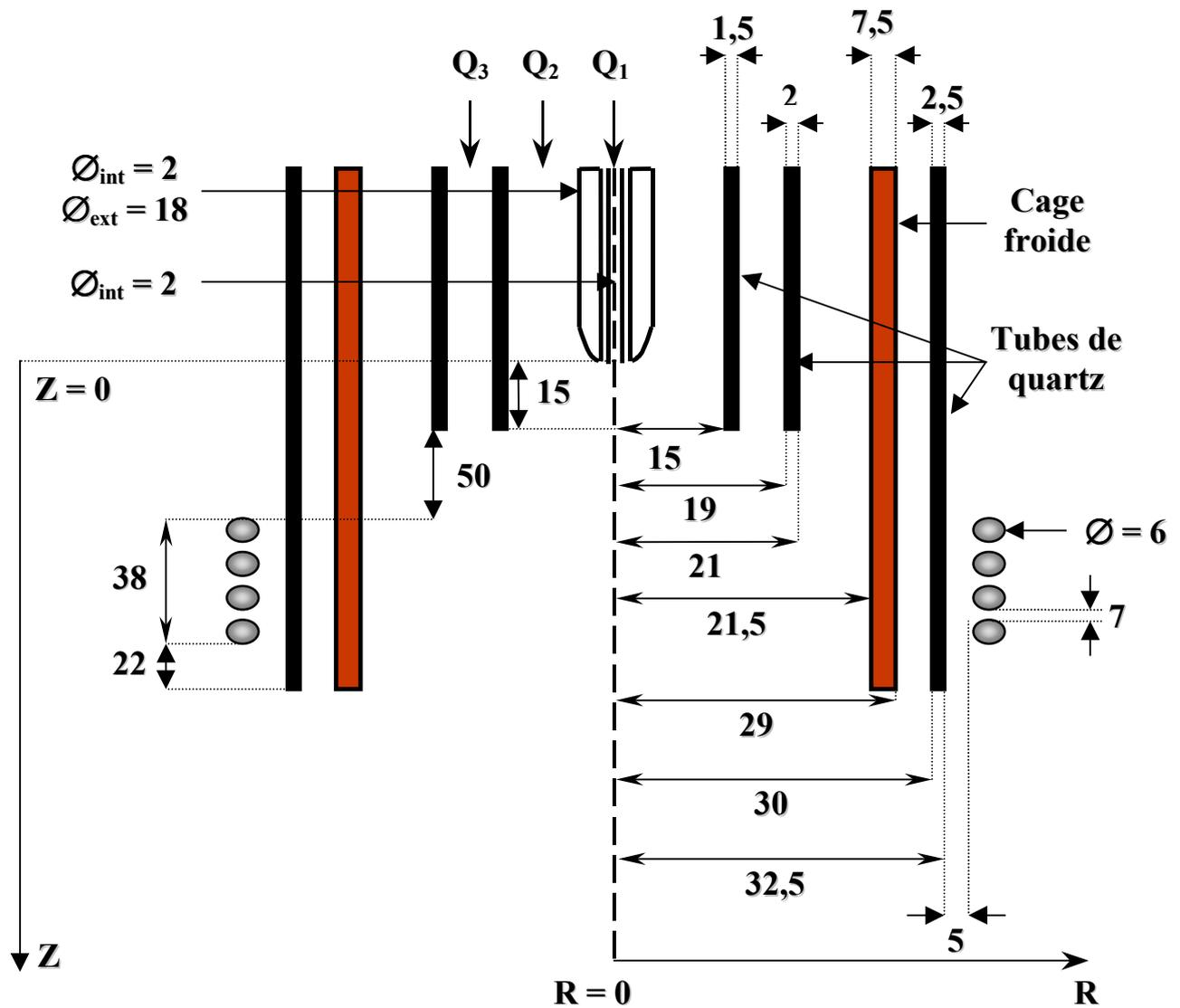


Figure 11: Schéma côté de l'applicateur plasma utilisé pour le diagnostic spectroscopique

Pour ces deux configurations, les caractéristiques électriques retenues (fréquence, puissances effectives, courant appliqué...) pour la modélisation sont issues du bilan électrique de l'applicateur plasma établi dans le chapitre précédent. Le tableau -1- regroupe l'ensemble des conditions opératoires utilisées pour le calcul numérique.

La méthode de résolution utilisée est basée sur l'algorithme SIMPLER mis au point par Patankar^[13]. Celle-ci consiste, après avoir divisé l'applicateur plasma en une multitude de volumes finis de tailles variables, à résoudre dans chacun de ces volumes l'ensemble des équations de conservation présentées précédemment. Ainsi, par itération, les valeurs calculées à la sortie d'une cellule sont utilisées comme conditions initiales pour la cellule suivante, et ainsi de suite jusqu'à parcourir l'ensemble de l'applicateur.

Tableau 1: Conditions expérimentales retenues pour la modélisation de l'applicateur plasma

Gaz porteur Q_1	0 L.min ⁻¹ (2 flux) , 5 L.min ⁻¹ (3 flux)
Gaz Plasma Q_2	15 L.min ⁻¹
Gaz périphérique Q_3	25 L.min ⁻¹
Fréquence	4,9 MHz
Intensité efficace	120 A
Puissances utiles	10 kW (2 flux), 9 kW (3 flux)

L'ensemble des résultats obtenus pour les deux configurations sont présentés en Annexe 3.

III.3 Résultats de la modélisation de la configuration double flux

Cette configuration correspond à la première étape d'allumage de la torche. En effet, la procédure expérimentale, exposée dans le chapitre précédent, consiste d'abord à allumer et à stabiliser l'écoulement plasmagène en double flux, puis à introduire progressivement le gaz porteur Q_1 pour l'acheminement et le traitement des poudres de silicium dans le plasma. Ainsi la modélisation de la torche dans cette configuration nous permettra dans un premier temps d'obtenir les différents profils de propriétés de l'écoulement (température, lignes d'écoulement,...), puis d'évaluer, dans un second temps, l'effet de l'injection du gaz porteur dans l'axe du jet sur ces propriétés.

III.3.1 Champ de température

L'étude des propriétés physiques du plasma, précédemment présentée, montre une forte dépendance vis-à-vis de la température du milieu. Il est donc important de calculer le champ de température du plasma afin d'identifier les propriétés des différentes zones de l'écoulement. Ce profil de température est présenté sur la figue-12-. On observe que le champ obtenu présente une zone de forme toroïdale typique des plasmas d'induction^{[14],[15],[16]}, située au niveau des spires inductrices, où la température atteint une valeur maximale de l'ordre de 10500 K. Cette zone est caractérisé par une forte densité de courant. Dans cette partie du plasma, et à cette température, l'écoulement est caractérisé par une viscosité locale importante. Par ailleurs, on note également la présence d'un important gradient radial de

température, évalué à 10^5 K.m^{-1} . Ainsi à une distance de 60 mm de l'injecteur, la température varie de 10500 K dans la zone d'induction à 1000 K dans la zone proche des doigts de cuivre.

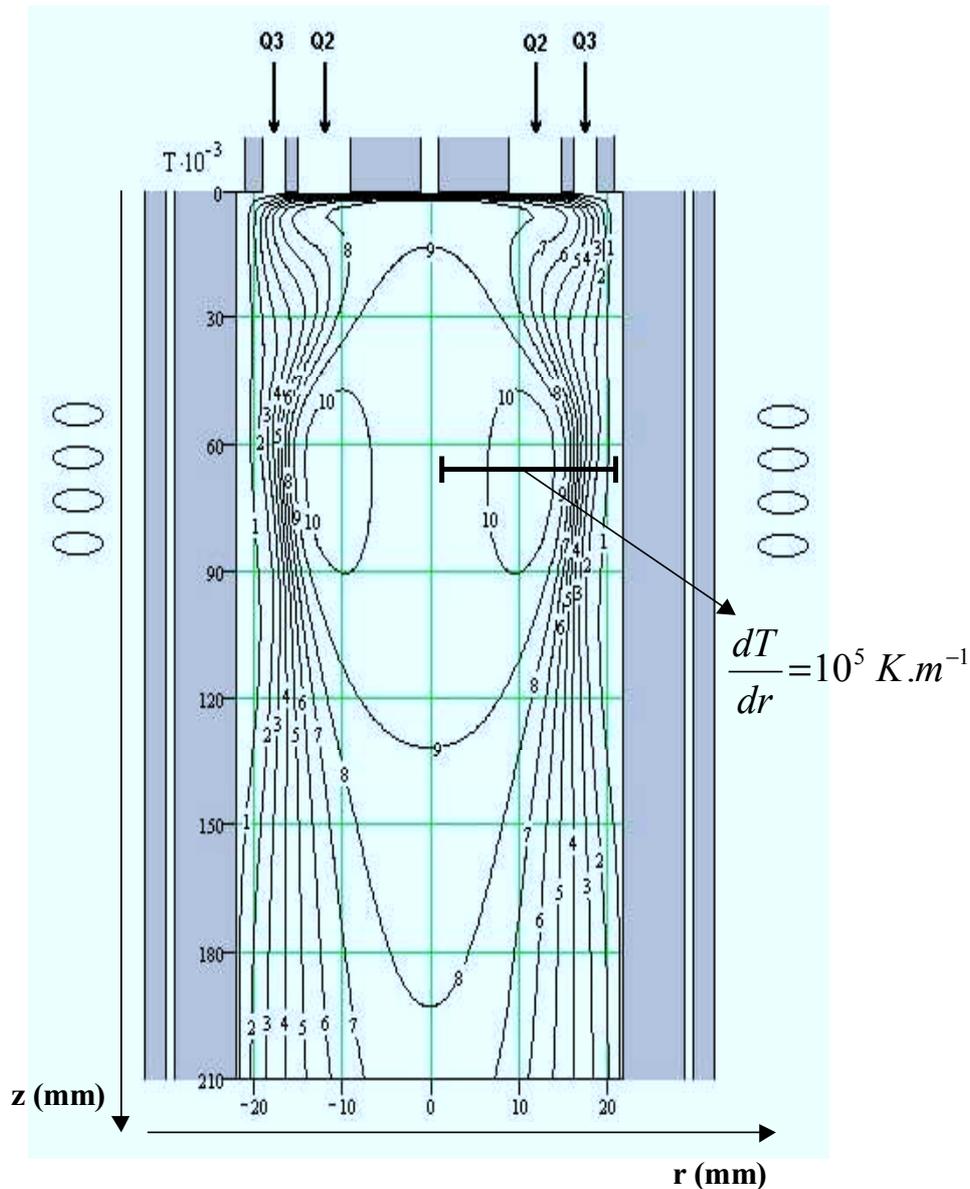


Figure 12: Profil de température du plasma (10^3 K) en configuration double flux d'argon ($Q_1=0 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2=15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3=25 \text{ L.min}^{-1}$)

III.3.2 Champ du débit massique

La détermination des débits massiques de l'écoulement permet d'analyser les trajectoires des flux de matière du gaz plasmagène et du gaz périphérique. Les résultats du calcul sont présentés sur la figure-13-.

Les profils obtenus montrent que le flux de matière le long de la cage froide est plus important que celui s'écoulant dans l'axe de la torche. Ils mettent également en évidence le phénomène de recirculation des gaz, qui apparaît au dessus de la zone d'induction. Ces deux résultats permettent d'affirmer que les gaz ont tendance, dès leur injection, à contourner la zone toroïdale, située au niveau des spires d'induction, qui est caractérisée par un fort champ électromagnétique. En effet, celle-ci correspond à une zone de fortes températures, qui provoquent la dilatation des gaz et une importante augmentation de leur viscosité. Ces deux phénomènes contribuent à accentuer les écoulements vers des zones plus froides, proches des doigts de cuivre.

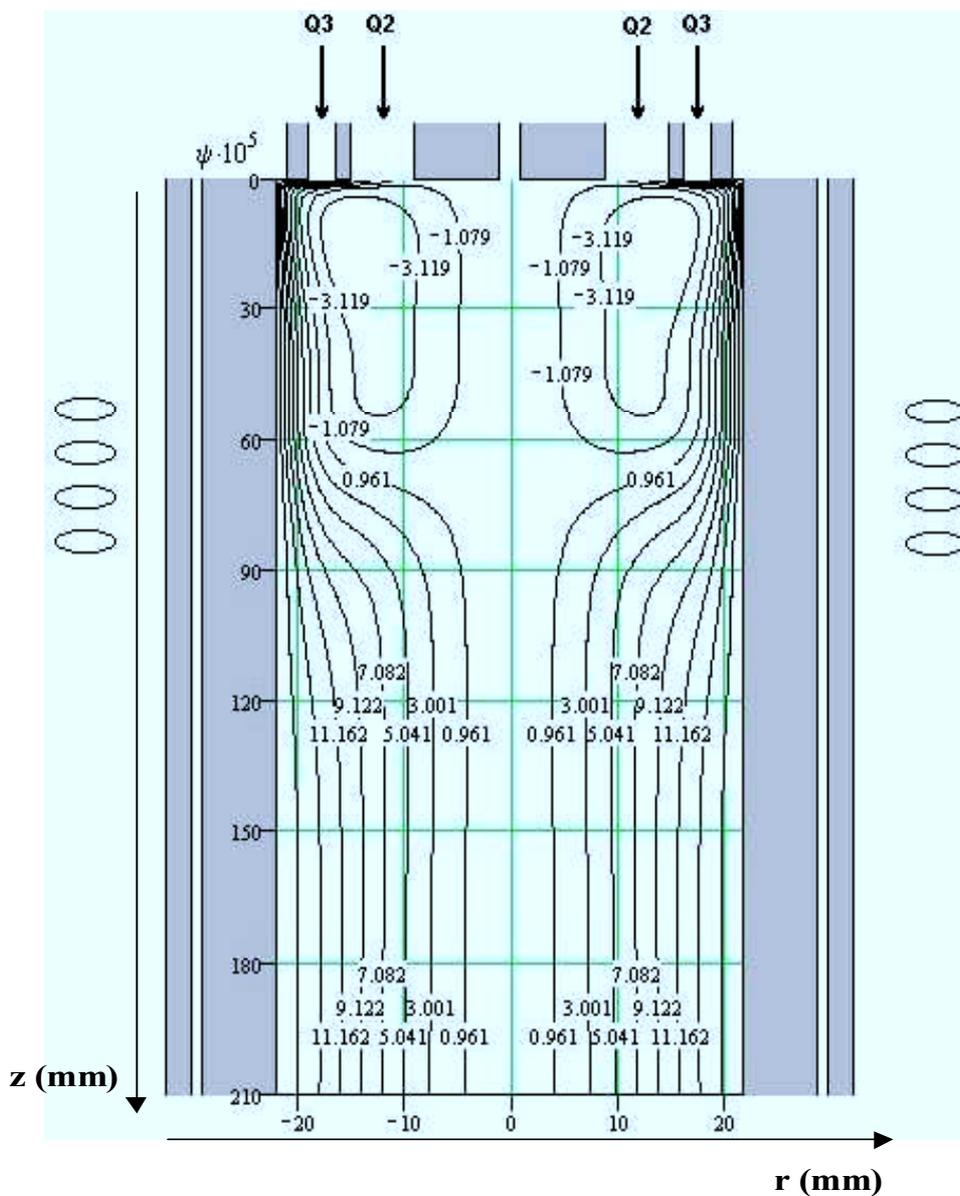


Figure 13: Profil des débits massiques Ψ (10^5 kg.s^{-1}) du plasma en configuration double flux ($Q_1=0 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2=15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3=25 \text{ L.min}^{-1}$)

III.4 Résultats de la modélisation de la configuration triple flux

La configuration triple flux de la torche correspond aux conditions de traitement et de dépôt de la poudre de silicium. La modélisation des champs de propriétés (température, flux de matière...) permet d'analyser la perturbation apportée par l'introduction du gaz porteur Q_1 puis de déterminer les conditions hydrodynamiques et thermiques dans lesquelles le traitement de la particule de silicium s'effectue.

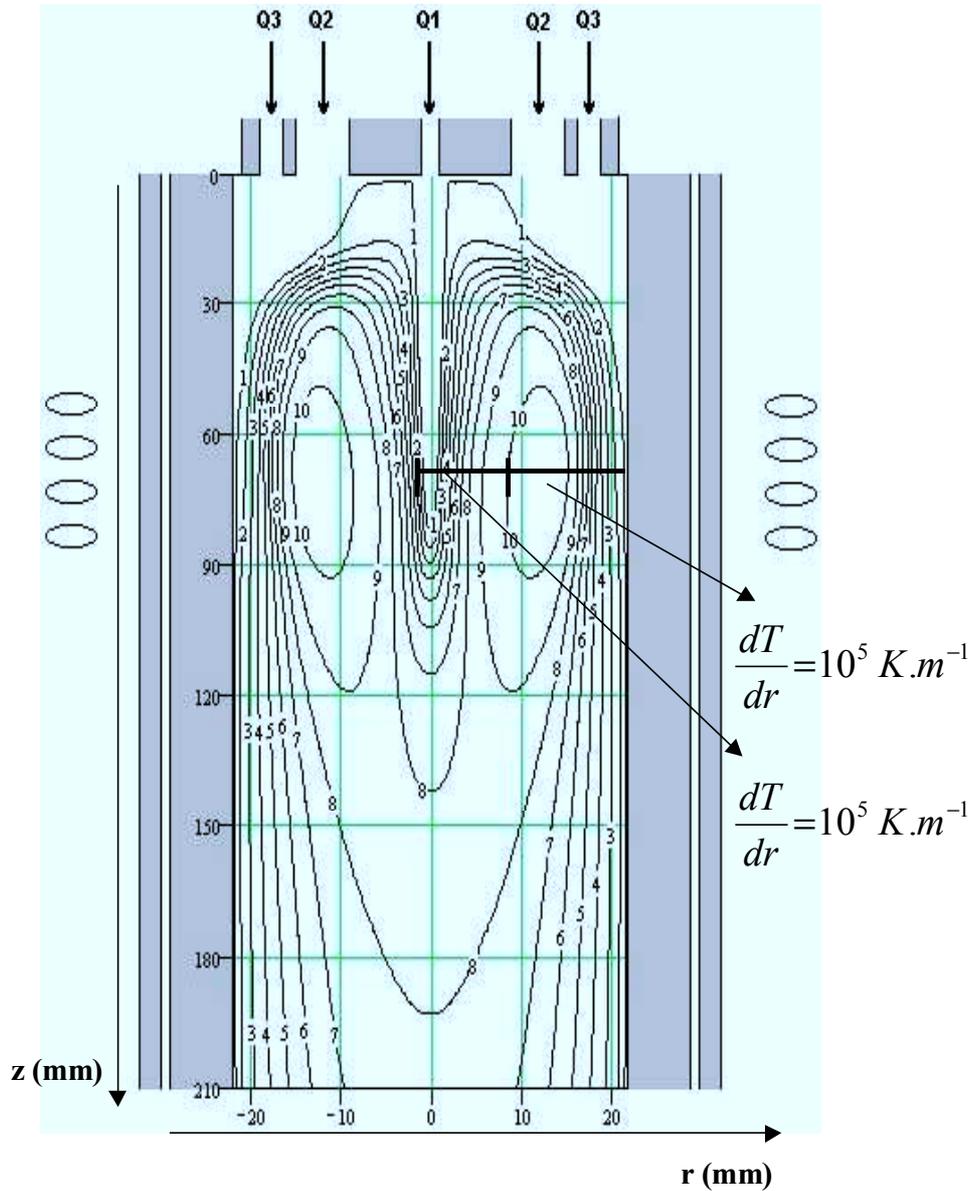
III.4.1 Champ de température

Le profil de température obtenu pour cette configuration est présenté sur la figure-14-. Celui-ci révèle la présence d'une zone centrale de faible température, observée dans de précédents travaux et appelée canal froid^{[17],[18],[19]}.

La présence de ce canal froid joue un rôle important sur les conditions hydrodynamiques et les phénomènes de transfert thermique de la particule de silicium dans le plasma. En effet, les particules de silicium injectées, traversent cette zone centrale à faible viscosité, qui favorise leur introduction au cœur du plasma. En revanche, la faible température du milieu sur les premiers millimètres réduit considérablement le transfert de chaleur direct : par convection et conduction. Le transfert par rayonnement reste toutefois extrêmement important dans cette zone. L'objectif de cette étude consiste alors à définir une longueur pour ce canal, la plus appropriée à l'injection des poudres et à un mélange avec la zone chaude du plasma, par le contrôle du débit de gaz porteur Q_1 et de sa vitesse. Ceci doit alors permettre de déterminer l'énergie cinétique nécessaire pour l'introduction des particules dans la zone chaude de l'écoulement. Les travaux réalisés au Laboratoire sur l'applicateur utilisé pour l'élaboration des dépôts de silicium^[17], ont permis de définir un optimum évalué à $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, qui est retenu pour le fonctionnement de la nouvelle torche.

Dans ces conditions, l'écoulement plasmagène est caractérisé par deux gradients radiaux de température, de l'ordre de $10^5 \text{ K}\cdot\text{m}^{-1}$, au niveau des spires d'induction : un premier gradient, de 500 K à 10000 K, allant du canal froid vers la zone toroïdale, puis un deuxième gradient de 10000 K à 500 K, déjà observé dans la configuration double flux, et se situant entre cette dernière zone et les doigts de cuivre refroidis. Ainsi il apparaît clairement que

l'introduction du gaz porteur modifie essentiellement la répartition de la température axiale du plasma, qui est de l'ordre de 500 K sur les sept premiers centimètres, puis atteint un maximum de 8000 K à 12 cm du point d'injection.



En conclusion, on peut affirmer que les particules se trouvant dans l'axe de l'applicateur, ne subiront de traitement thermique qu'au-delà de 10 cm du point d'injection

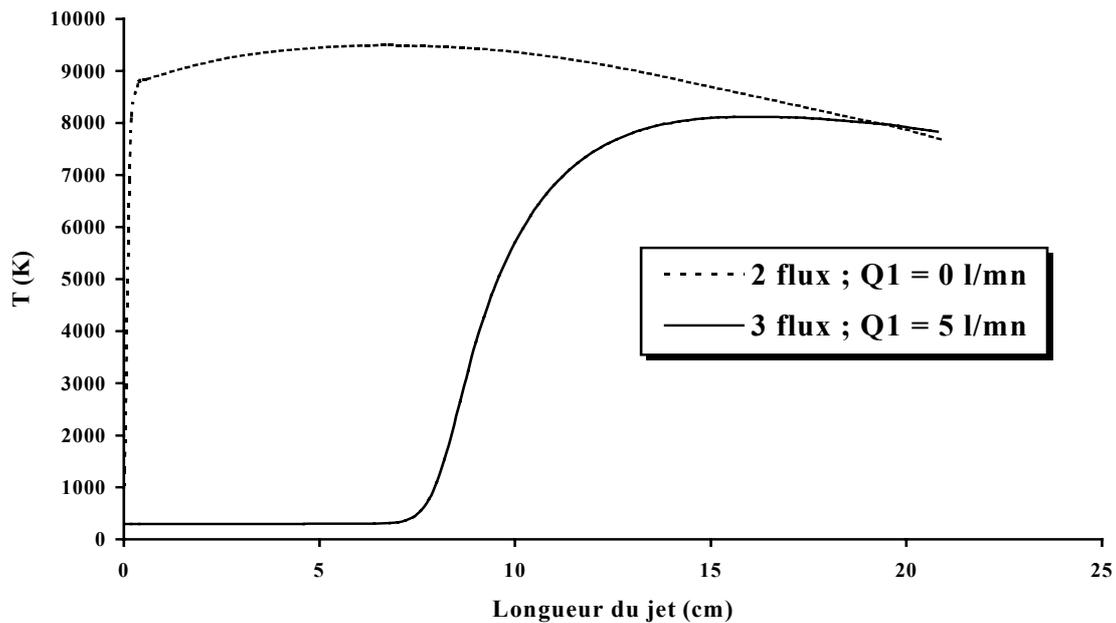


Figure 15 : Comparaison des températures axiales du plasma en configuration double et triple flux

III.4.2 Champ du débit massique

Les profils de flux massique obtenus pour la configuration triple flux sont représentés sur la figure -16-. On observe que les flux de matière sont importants au niveau de la parois de l'applicateur, ce qui permet leur protection et la diminution des pertes thermiques par transferts directs. L'introduction du gaz froid Q_1 n'apporte pas de modifications importantes aux lignes de courant, mais permet néanmoins de réduire la zone de recirculation des gaz, observée au dessus des spires d'induction dans la configuration double flux. Ceci a pour effet de faire apparaître un flux de matière dans l'axe de la torche qui permet aux particules de silicium, dotées d'une énergie cinétique suffisante, de traverser la zone la plus chaude du plasma et de subir un traitement thermique adéquat.

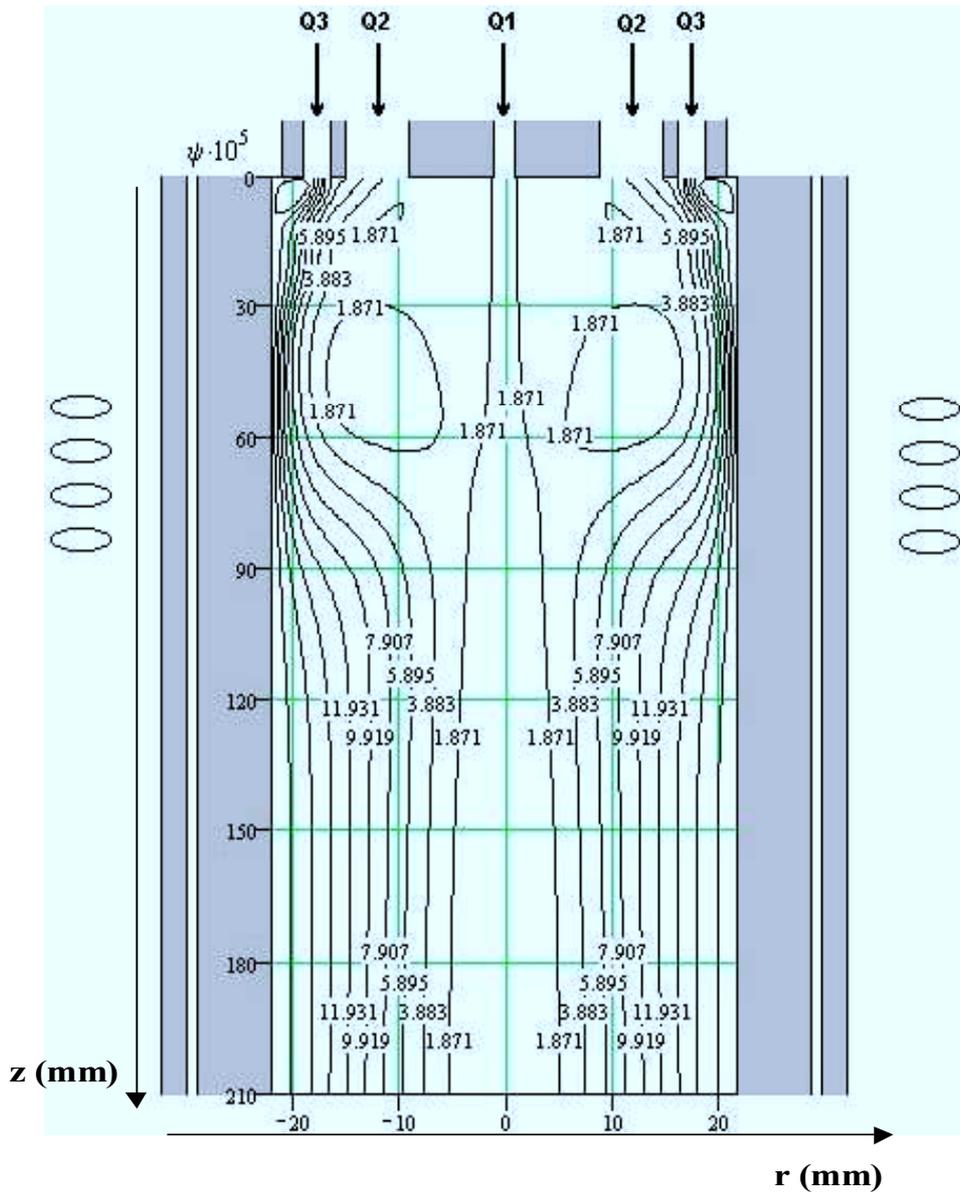


Figure 16: Profil de débit massique du plasma Ψ ($10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$) en configuration triple flux ($Q_1= 5 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2= 15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3= 25 \text{ L.min}^{-1}$)

IV. Comparaison modèle - expérience

La confrontation modèle – expérience a pour objectif la validation du modèle utilisé en comparant la température électronique, obtenue par la mesure spectroscopique, et la température du gaz, déduite du calcul numérique. Cette comparaison est réalisée dans le cas des configurations double et triple flux d'argon.

Dans le cas d'un plasma à deux flux d'argon, la figure-17- montre qu'aux incertitudes près, les températures axiales obtenues par la mesure spectroscopique, au niveau de la zone

d'induction, sont identiques à celles calculées par le modèle. Ainsi la température des électrons et des espèces lourdes sont identiques et confirme l'hypothèse de l'ETL au niveau des spires inductrices. Néanmoins un écart significatif entre le modèle et la mesure expérimentale est observé au niveau de la zone d'injection des gaz. Ceci est principalement dû au faible rapport signal sur bruit des raies d'émission, qui engendre une erreur importante sur le calcul, sous estimant ainsi la valeur de la température électronique.

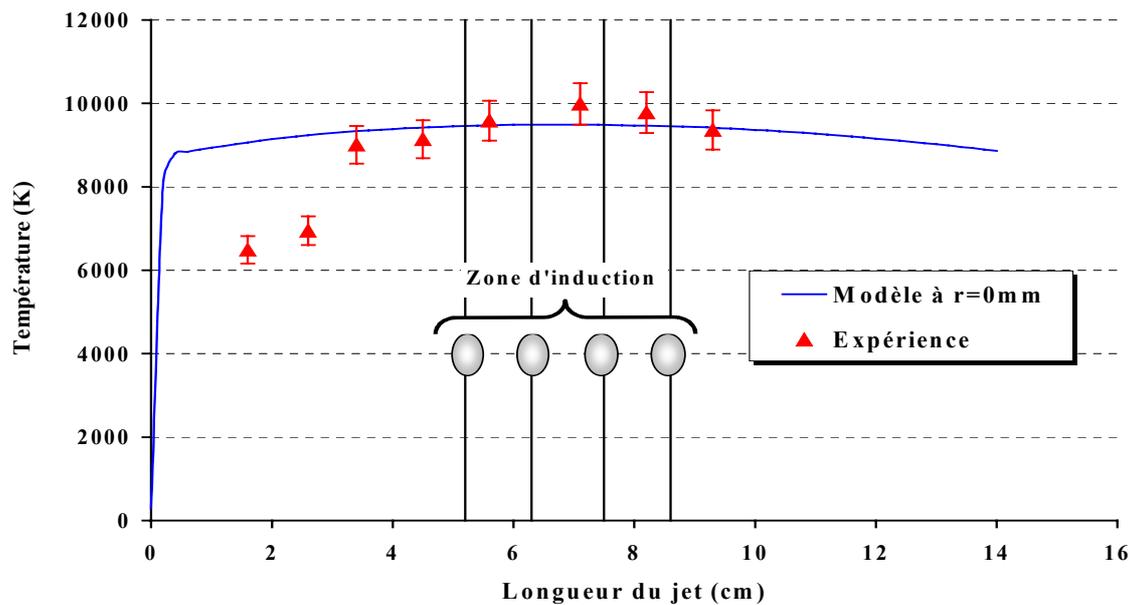


Figure 17: Comparaison modèle - expérience dans le cas de la configuration double flux ($Q_1=0 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2=15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3=25 \text{ L.min}^{-1}$)

En revanche, dans le cas de la configuration triple flux, la figure-18- montre un écart important entre la température axiale issue de la mesure expérimentale et celle calculée par le modèle. Ceci est essentiellement dû au protocole choisi pour la mesure spectroscopique. En effet, expérimentalement le calcul de la température électronique, présenté dans le chapitre précédent, se fait à partir des émissions des raies de l'argon I, issues d'un axe de mesure optique sur le diamètre du plasma, sans inversion d'Abel. Dans ce cas là, les émissions provenant du canal froid sont négligeables devant celles issues de la zone toroïdale. Ainsi, à une hauteur donnée du jet, ce type de mesure permet d'obtenir une valeur moyenne de la température, qui est imposée par les régions chaudes de l'écoulement situées à 12 mm de l'axe du plasma au niveau de la zone toroïdale (figure-14-). La température obtenue ne correspond alors pas exactement à celle de l'axe du jet.

Ceci est confirmé sur la figure-18-, puisqu'à une distance de 12 mm de cet axe, les valeurs calculées par le modèle sont identiques à celles obtenues expérimentalement, et sont de l'ordre de 10500 K dans la zone d'induction.

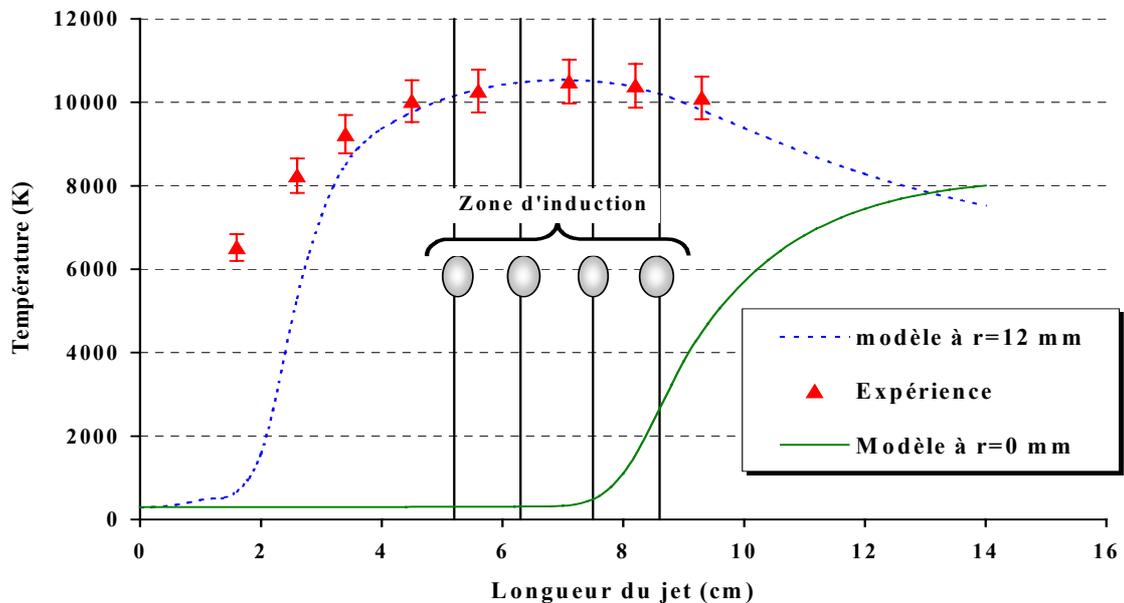


Figure 18: Comparaison modèle - expérience dans le cas de la configuration triple flux ($Q_1= 5 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2= 15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3= 25 \text{ L.min}^{-1}$)

En conclusion, les comparaisons montrent qu'à une hauteur donnée du jet, la mesure spectroscopique permet d'accéder à la température maximale au cœur du plasma, alors que le modèle numérique met en évidence les gradients radiaux ainsi que l'effet lié au canal froid sur les champs de température. La concordance des résultats expérimentaux et ceux du modèle permet dans une première approximation de considérer que le plasma RF employé est à l'équilibre thermodynamique local.

V. Détermination de la composition chimique de l'écoulement plasma

La détermination de la composition chimique du plasma en fonction de la température a été réalisée à l'aide du code de calcul "ThermoWinner" développé par ADEP^{[20],[21]}. Ce logiciel permet également de prévoir les propriétés de transport de l'écoulement plasmagène (viscosité, conductivité thermique, conductivité électrique,...). Le calcul de la composition

chimique est basé sur la minimisation de l'enthalpie libre du système incluant les différentes phases : solide, liquide et gazeuse, et peut se faire dans différentes conditions de travail : isothermes, adiabatiques, isobares ou encore isochores.

Dans notre cas, le calcul de la composition chimique en fonction de la température a été réalisé dans les conditions d'un plasma à trois flux d'argon + 1% H₂ avec et sans particules de silicium. Les différentes espèces retenues pour le calcul sont : Ar, Ar⁺, H₂, H, Si_s, Si_l, Si_g, SiH, SiH⁺ et les électrons.

La figure -19- présente la variation de la composition du plasma d'argon hydrogéné en fonction de la température. Ces profils, déjà observés dans divers travaux^[22], montrent que la dissociation de l'hydrogène moléculaire est significative à partir de 2500 K et devient complète au delà de 3500 K. Les hydrogènes atomiques issus de cette dissociation ont été détectés précédemment par spectroscopie d'émission. A des températures plus élevées, on peut constater l'apparition d'argon et d'hydrogène ionisé. Ainsi à une température de 10000 K, correspondant à la température dans la zone d'induction, notre écoulement plasmagène est principalement composé d'argon atomique et ionisé, d'hydrogène atomique et d'électrons.

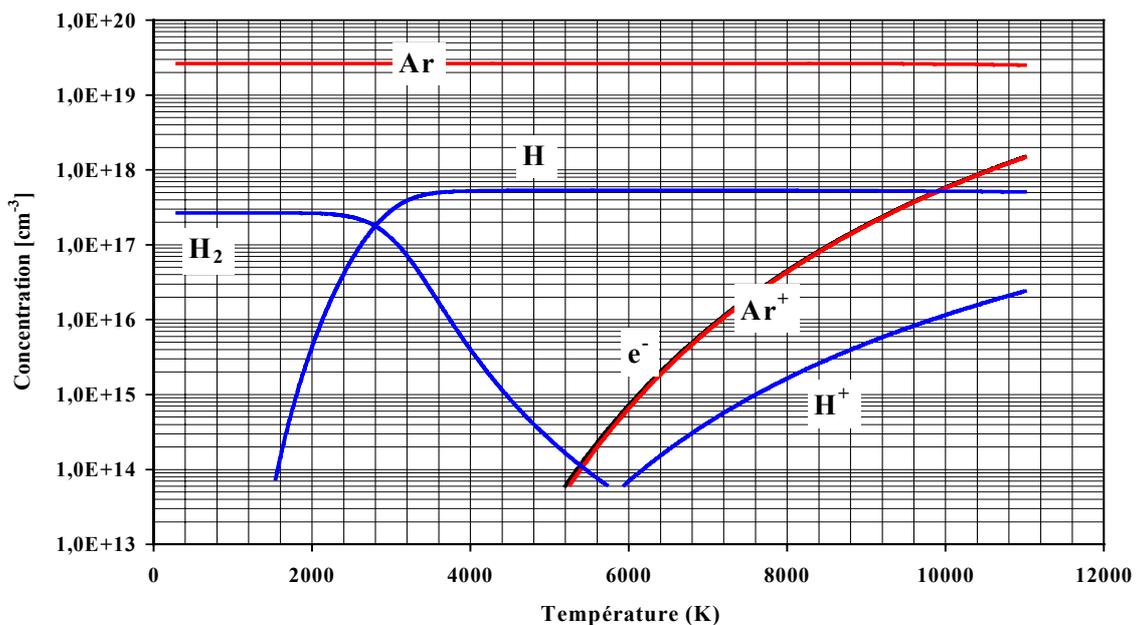


Figure 19 : Composition chimique du plasma d'argon hydrogéné

Par ailleurs, la figure-20- présente l'évolution de la composition du plasma hydrogéné suite à l'injection de la poudre de silicium dans l'écoulement. On remarque que le silicium solide est dans un premier temps fondu vers 1680 K puis complètement vaporisé au delà de 2500 K. Les atomes de silicium gazeux sont ensuite en partie ionisés lorsque la température dépasse 4000 K. La présence de ces deux espèces au niveau de la zone d'induction a été expérimentalement confirmée par spectroscopie d'émission.

Ainsi à une température de 10000 K au niveau des spires d'induction, le mélange plasmagène est principalement composé d'argon atomique et ionisé, d'hydrogène radicalaire, de silicium atomique et excité et enfin d'électrons. Cependant, il est important de souligner que cette étude ne tient pas compte de la cinétique des processus réactionnels. Ainsi l'intégration des vitesses de réactions (dissociation, ionisation, recombinaisons,...) dans le calcul nous permettra de prédire avec précision l'évolution de la composition du mélange en fonction de la température du plasma.

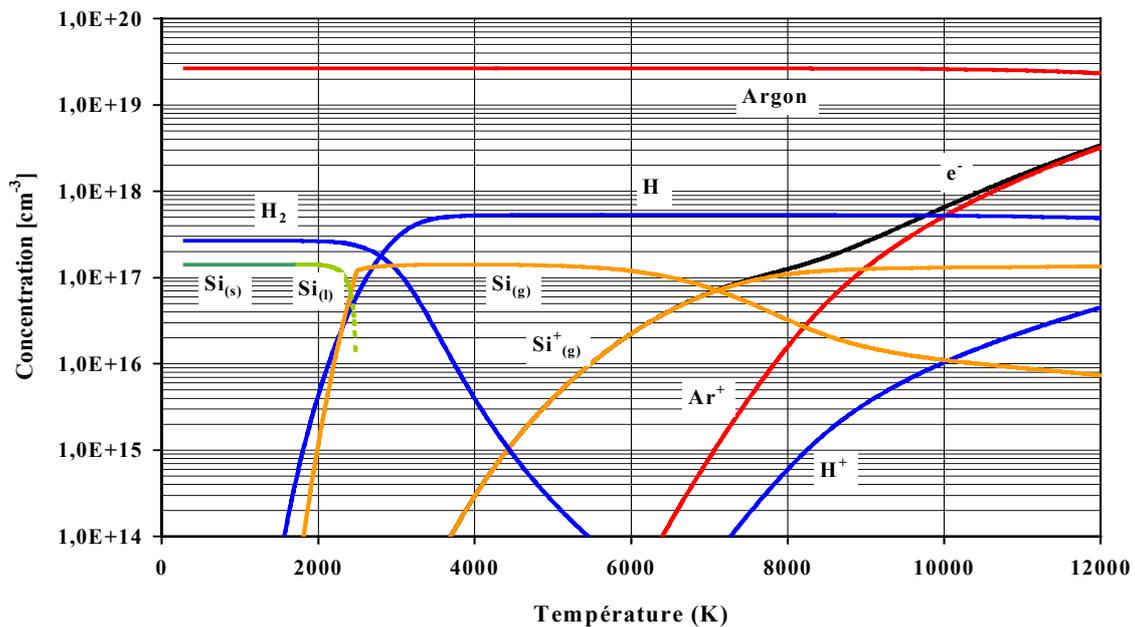


Figure 20: Composition chimique du plasma hydrogéné en présence de la poudre de silicium

VI. Conclusion

L'analyse des propriétés hydrodynamiques et thermiques de l'écoulement plasmagène a été effectuée à l'aide d'un modèle numérique à une seule température. Ce modèle, développé par l'équipe du Professeur S.Dresvin, permet d'accéder aux variations de différentes grandeurs du plasma (températures, débits massiques, densité de courant électrique, lignes de champs magnétiques,...) dans le cas d'un écoulement à double et triple flux d'argon.

Cette modélisation a permis d'obtenir une cartographie précise de la température du plasma. Les résultats obtenus dans le cas de la configuration double flux montrent la présence d'une zone toroïdale au niveau des spires d'induction, dans laquelle la température maximale est de l'ordre 10500 K. Cette zone est caractérisée par d'importants gradients thermiques radiaux de l'ordre de 10^5 K.m^{-1} et par une viscosité élevée, qui modifient fortement les trajectoires d'écoulement du plasma. Dans le cas de la configuration triple flux, les profils de température montrent l'apparition d'une zone froide, appelée canal froid, correspondant à l'introduction du gaz porteur dans l'axe de l'applicateur. Dans cette zone, on observe un abaissement important de la viscosité du plasma, ce qui permet l'injection et le traitement des particules dans l'écoulement.

Ces profils ont ensuite été confrontés aux résultats obtenus par la mesure expérimentale. Dans le cas de la configuration double flux, la comparaison modèle – expérience montre que la température électronique déduite par spectroscopie d'émission est égale à la température du gaz, obtenue par le calcul numérique. En revanche, dans le cas de la configuration triple flux, l'égalité entre ces deux températures n'est réalisée que lorsque l'on se situe à 12 mm de l'axe du jet, c'est à dire dans la zone chaude du plasma. Ces deux résultats confirment alors que la température électronique, déduite par spectroscopie d'émission, est imposée par les régions chaudes du plasma et ne correspond pas à la température axiale de l'écoulement. Ainsi à une hauteur donnée du jet le diagnostic spectroscopique nous a permis d'obtenir la température électronique maximale de l'écoulement, tandis que le modèle numérique nous a permis de mettre en évidence la présence du canal froid et l'ensemble des gradients de température radiaux du plasma. La concordance des températures maximales issues de la mesure expérimentale et du calcul numérique permet dans une première approximation de valider l'hypothèse de l'ETL.

Enfin, un calcul thermodynamique de la composition du plasma hydrogéné avec et sans particules de silicium en fonction de la température a été réalisé à l'aide du logiciel "ThermoWinner". Ce calcul nous a permis d'identifier l'ensemble des espèces thermodynamiquement stables qui sont présentes dans la décharge. Ainsi en présence de la poudre de silicium, le plasma est essentiellement constitué d'hydrogènes atomiques, de silicium atomique et ionisé et d'argon atomique et ionisé.

Finalement, l'ensemble des résultats obtenus ci-dessus constituent une importante base de données qui va nous permettre, dans le chapitre suivant, d'étudier les interactions entre le plasma et les particules de silicium durant leur traitement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Les plasmas dans l'industrie
Collection ELECTRA, France, 1991
- [2] P.Fauchais, J.F.Coudert
Revue Générale de Thermique, Vol. 35, pp. 324-337, 1996
- [3] M.Boulos, P.Fauchais, E.Pfender
Thermal plasmas fundamentals and applications, Vol 1, Plenum press, New York, 1994
- [4] M.I.Boulos
IEEE Transactions on plasma science, Vol 19, N°6, 1991
- [5] J.Erin
Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, France, 1994
- [6] J.Erin, D.Morvan, J.Amouroux
Journal de physique III, Vol. 3, pp. 633-652, 1993
- [7] A.B.Murphy
J.Phys.D : Appl. Phys. 34, pp 151-173, 2001
- [8] B.Pateyron, G.Delluc, M.F.Elchinger, P.Fauchais
J.High.Temp.Chem.Processes, Vol.1, n°3, pp. 325-332, 1992
- [9] S.Dresvin
The fundamentals oh theory and design of HF plasma generators, 1991
- [10] S.Dresvin
Physics and technology of low temperature plasmas
Edite par A.V.Donskoi, V.Donskoi, V.M.Goldfard, V.S.Klabnikin
Version anglaise traduite par T.Checon et édité par H.U.Eckeckt, Iowa state university
press, 1977
- [11] S.Dresvin, J.Amouroux, Nguyen Kuok Shi
Journal of high temperature material processes, Vol.1, pp. 369-381, 1997
- [12] C.Cartier
Rapport de micro thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Juillet 2002
- [13] S.V.Patankar
Numerical heat transfer and fluid flow, New York, Mc Graw Hill, 1980

- [14] J. Mostaghimi, P. Proulx, M. Boulos
Numerical Heat Transfer, Vol. 8, pp. 187-201, 1985
- [15] P. Buchner, H. Ferfers, H. Schubert, J. Uhlenbusch
Plasma Sources Sci. Technol, Vol 6, 1997
- [16] D. Morvan, J. Amouroux, S. Magnaval, S. Dresvin, S. Nguen-Kuok
Progress in plasma processing of materials, pp 69-76, 1997
- [17] S. Nguyen-Kuok, S. Dresvin, J. Amouroux, D. Morvan
Progress in plasma processing of materials, pp 169-175, 1999
- [18] F. Krayem
Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, France, 1999
- [19] F. Bourg
Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, France, 2001
- [20] <http://www.unilim.fr/spcts/p2lm/telechargez.html>
- [21] B. Pateyron, G. Delluc, M.F. Elchinger, P. Fauchais
Inter. Seminar on Heat and Mass Transfer, pp 453-462, Izmir, July 1994
- [22] T.G. Beuthe, J.S. Chang
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, pp 4576-4580, 1999

I. Introduction

L'élaboration de dépôts de silicium purs et denses par plasma thermique nécessite la fusion associée à une évaporation partielle de la poudre métallurgique durant son passage dans le plasma. Ces différents changements d'état de la particule dépendent d'une part des propriétés physico-chimiques du plasma, et d'autre part de l'efficacité des transferts de quantité de mouvement et de chaleur qui s'établissent entre la poudre et le gaz entourant chaque particule. En effet les différents gradients de température, de flux massique et de viscosité, déterminés dans le précédent chapitre, contrôlent la trajectoire et l'histoire thermique de la particule de silicium. Ainsi, selon les zones traversées et leur temps de séjour dans le plasma, les particules vont alors subir un traitement thermique plus ou moins efficace, dont dépend leur fusion ainsi que leur évaporation. Il est donc nécessaire d'analyser les interactions qui existent entre le plasma et la poudre de silicium, en déterminant les caractéristiques des particules durant leur traitement par le plasma : la vitesse, le diamètre et la température. Ces différents paramètres sont déterminés expérimentalement à l'aide de mesures par métrologie laser Doppler et spectroscopie d'émission dans le but de valider le modèle et les résultats du calcul numérique. Dans ce chapitre nous nous limiterons à la mesure de la vitesse et du diamètre des particules dans l'écoulement plasma.

La métrologie laser Doppler permet de mesurer simultanément la vitesse et le diamètre des particules dans le plasma. Cette technique a d'abord nécessité la mise en place d'un protocole opératoire qui sera exposé en détail dans ce chapitre. Les profils radiaux de vitesse et de diamètre, obtenus à différentes hauteurs de mesure, nous permettront de déduire le temps de séjour des particules dans l'écoulement et de contrôler les pertes de matière dues au phénomène d'évaporation par le plasma.

Ces caractéristiques peuvent également être déterminées à l'aide d'un calcul numérique. Celui-ci prend en compte les caractéristiques de l'écoulement plasma (profils de vitesse et de température) et permet d'établir la variation de la vitesse et de la température des particules le long du jet. Cette variation sera étudiée en fonction de la taille des particules.

Enfin les résultats obtenus expérimentalement seront comparés à ceux déduits par le calcul numérique afin de valider le modèle utilisé.

II. Principes théoriques pour la mesure de la taille et de la vitesse des particules

Le contrôle des paramètres macroscopiques de l'écoulement d'une particule dans un fluide a fait l'objet de nombreuses études durant ces dernières années. Ces travaux ont abouti à l'élaboration et à la commercialisation d'un certain nombre de techniques de mesure en ligne des caractéristiques d'une particule en mouvement dans le plasma^{[1],[2]} (vitesse, température, taille..). Parmi celles-ci nous pouvons citer les méthodes photographiques comme la PIV (Particle Image Velocimetry) ou la Stroboscopie^[3], la technique Light Pulse Method développée par T.Sakuta et I.Boulos^[4], ou encore l'Anémométrie Phase Doppler PDA^[5].

C'est cette dernière technique que nous avons retenue pour l'étude du comportement des particules de silicium en mouvement dans le plasma^{[6],[7]}. Il s'agit d'une technique non intrusive, commercialisée par la société Dantec^[8], qui permet la mesure simultanée de la vitesse, de la taille et de la concentration des particules, sans perturbation de l'écoulement plasmagène. Cette méthode permet de réaliser des mesures localisées dans un volume d'analyse de 1 mm³, permettant ainsi d'établir une cartographie précise des propriétés des particules dans tout le volume du jet plasmagène.

Cette méthode de mesure est basée sur l'analyse de la lumière diffusée par une particule en mouvement. Ces phénomènes physiques sont rigoureusement décrits par la théorie élaborée par Lorentz-Mie dans le cas d'une particule sphérique, homogène et non magnétique. Ainsi lorsqu'une onde électromagnétique éclaire une particule, cette dernière diffuse la radiation dans toutes les directions. L'intensité de la lumière diffusée dépend des propriétés de la lumière incidente comme l'intensité et la longueur d'onde, ainsi que des propriétés de la particule à savoir : son diamètre, sa vitesse ou encore son indice de réfraction. La figure-1- présente la forme du signal diffusé, dans le cas d'une particule sphérique et transparente, en fonction de son diamètre d et de la longueur d'onde λ du faisceau incident. On distingue trois cas différents :

- Lorsque $d < \lambda$: la diffusion est isotrope et équivalente en amont et en aval de la particule
- Lorsque $d \approx \lambda$: la diffusion vers l'avant est privilégiée,
- Lorsque $d > \lambda$: le diagramme est complexe et variable, la diffusion avant est fortement privilégiée

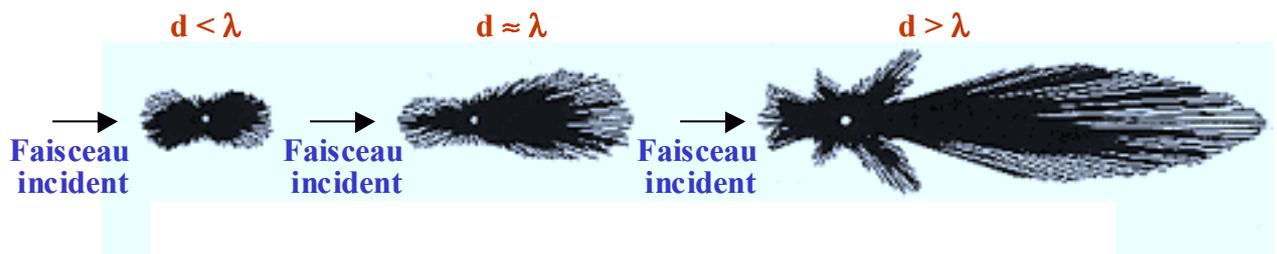


Figure 1: Diagramme de diffusion de la lumière par une particule sphérique et transparente

Lorsque la particule est moins transparente aux faisceaux incidents, ce qui est le cas du silicium, la diffusion avant est atténuée au profit des rayonnements retrodiffusés et latéraux plus intenses. Ainsi il apparaît que selon la nature du matériau analysé, la vitesse et le diamètre des particules peuvent être mesurés en collectant soit la lumière issue de la rétro-diffusion soit celle provenant de la diffusion avant.

II.1 Mesures en rétro diffusion : Anémométrie Laser Doppler (LDA)

La mesure par LDA permet la détermination de la vitesse et de la concentration particulaire dans le jet plasma. Le principe général ainsi que le dispositif expérimental retenus pour cette mesure sont présentés sur la figure-2-. Le montage est constitué d'une source laser d'argon de 300 mW de puissance et de 514,5 nm de longueur d'onde, et d'une sonde d'émission. Celle-ci est également la sonde de détection. Ce dernier point conduit à un réglage optique simple puisqu'il se limite à une visée unique sur le volume de mesure choisi.

Le faisceau lumineux issu du laser traverse dans un premier temps un système dispersif constitué d'un quartz piézo-électrique, appelé cellule de Bragg. Ce système permet de séparer le rayon incident en deux faisceaux de même intensité dont l'un subit une augmentation de fréquence de 40 MHz. Les deux faisceaux sont ensuite acheminés vers la sonde émettrice à l'aide d'une fibre optique. A la sortie de cette sonde, les deux rayons sont séparés de 8 mm sur la lentille et se croisent à 50 mm. Cette distance focale de 50 mm est cependant trop faible et exigerait de placer la sonde d'émission à l'intérieur de l'enceinte plasma pour effectuer les mesures, l'exposant ainsi à un fort flux thermique pouvant l'endommager. Afin d'éviter cela, la sonde est munie d'un "beam expander" qui augmente la distance inter-faisceaux à 32 mm et la distance focal à 400 mm. A cette distance, le croisement des deux faisceaux définit un

volume d'analyse ellipsoïdal de 1mm^3 composé de franges d'interférences, qui sont au nombre de 38 et qui défilent à la vitesse de 128 m.s^{-1} . Lorsque les particules de silicium traversent ce volume, elles diffusent dans tout l'espace des bouffées Doppler, appelées également "Bursts" dont la fréquence est la somme de la fréquence Bragg et de la fréquence Doppler. Ces signaux sont ensuite collectés par la sonde émettrice et transmis à un processeur d'acquisition PDA 58N10 de la Société Dantec puis traité à l'aide du logiciel Floware.

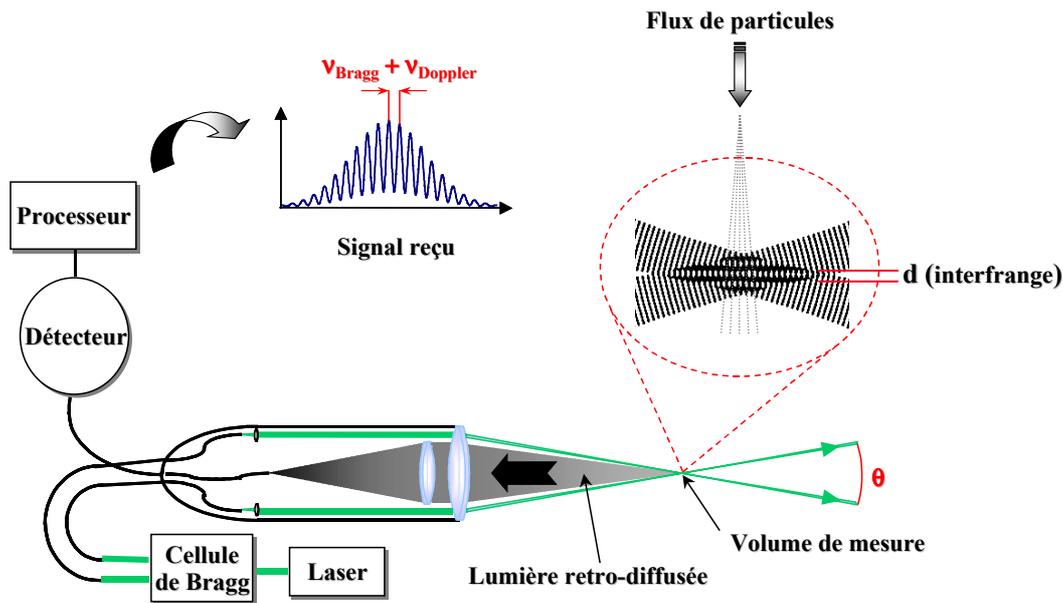


Figure 2: Principe de la mesure des paramètres de la particule en rétro diffusion (vitesse et concentration particulaire)

La vitesse des particules est reliée à la fréquence du signal Doppler par la relation suivante :

$$V_{part} = v_{Doppler} \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$$

Avec :

- $v_{Doppler}$: la fréquence des bouffées Doppler [s^{-1}]
- λ : Longueur d'onde du laser [m]
- θ : L'angle entre les deux faisceaux incidents [deg]

L'incertitude sur la mesure de la vitesse est évaluée en sommant les incertitudes sur la longueur d'onde, la fréquence Doppler et enfin celle sur l'angle θ :

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

- L'erreur sur la longueur d'onde λ est fournie par le constructeur : $\Delta\lambda/\lambda = 0,0001$
- L'erreur sur l'angle θ est de l'ordre de $0,001^\circ$
- L'erreur sur la fréquence Doppler est fournie par le constructeur : $\frac{\Delta v_{Doppler}}{v_{Doppler}} = \frac{1}{400}$

Ainsi l'incertitude sur la vitesse de la particule est de l'ordre de: $\frac{\Delta V_{Part}}{V_{Part}} = 0,35\%$.

Il est donc possible d'accéder à la vitesse d'une particule avec une excellente précision.

II.2 Mesures en diffusion avant : Granulométrie Laser Doppler (LDG)

La mesure par LDG permet d'accéder simultanément au diamètre, à la vitesse et à la concentration des particules dans le jet plasma. Le dispositif retenu pour cette mesure est présenté sur la figure-3-.

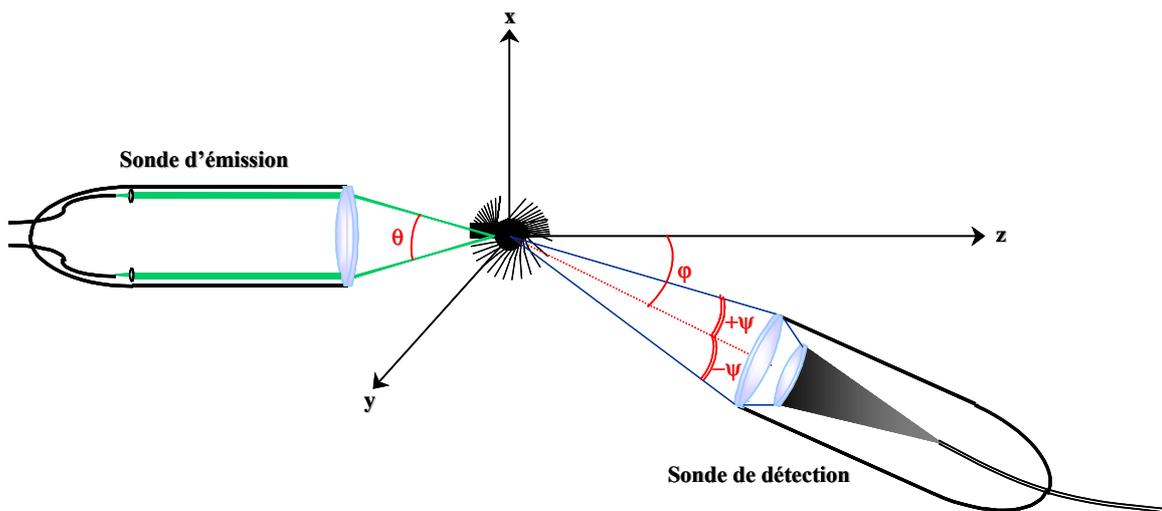


Figure 3 : Dispositif de mesure des paramètres de la particule en diffusion avant (diamètre, vitesse, concentration particulaire)

On remarque que cette configuration exige l'utilisation d'une sonde de détection qui vient compléter le montage précédemment décrit, et qui est indispensable pour collecter la lumière issue de la diffusion avant. La présence d'une deuxième sonde rend la mesure plus délicate à mettre en œuvre, puisqu'elle nécessite d'effectuer le réglage optique de deux sondes. Celles ci doivent être positionnées sur un même plan, et le réglage consiste à positionner la sonde de détection de manière à observer en permanence le volume d'analyse

défini par la sonde d'émission. Les deux sondes doivent également être séparées d'un angle de collecte φ , connu avec précision, et qui dépend de la géométrie et de l'optique du dispositif expérimental (réacteur, accès optiques, nature du matériau...).



Photo 1: Sonde de détection munie de trois photomultiplicateurs

La sonde de détection utilisée, présentée sur la photo-1-, est munie de trois photomultiplicateurs qui détectent les bouffées Doppler émises lors du passage d'une particule de silicium dans le volume d'analyse. Chacun de ces détecteurs reçoit le même signal Doppler mais avec un décalage dans le temps. C'est ce décalage de phase du signal reçu $\Delta\Phi$, présenté sur la figure-4-, qui permet le calcul du diamètre des particules d_{part} .

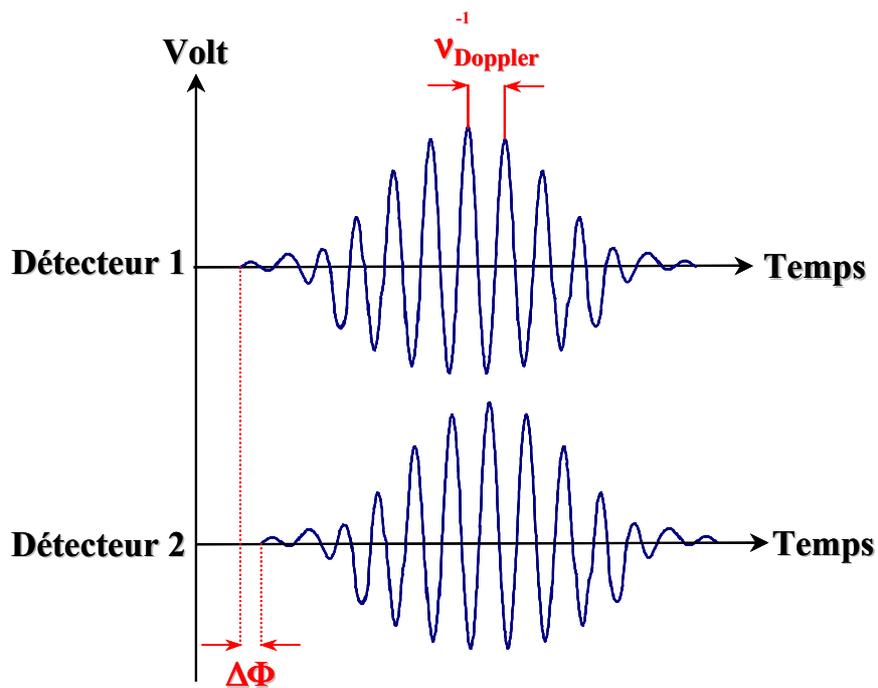


Figure 4 : Déphasage du signal Doppler reçu par les photomultiplicateurs

II.2.1 Relation déphasage – diamètre

L'expression de l'amplitude du signal Doppler reçu par un photomultiplicateur est de la forme :

$$\Phi = \alpha \cdot \beta \quad \text{Avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi : \text{amplitude du signal [-]} \\ \alpha : \text{le paramètre de Mie [-]} \\ \beta : \text{le facteur géométrique [-]} \end{array} \right.$$

Le paramètre de Mie α dépend des caractéristiques de la particule et de l'onde incidente et est exprimé par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\pi d_{part} n}{\lambda} \quad \text{Avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} d_{part} : \text{Diamètre de la particule [m]} \\ n : \text{Indice de réfraction de la particule [-]} \\ \lambda : \text{Longueur d'onde du rayonnement laser [m]} \end{array} \right.$$

Le facteur géométrique β est fonction du type de diffusion (réflexion pure, réfraction du 1^{er} ou du 2nd ordre) et des trois angles θ , φ et ψ dont la disposition dans l'espace est donnée sur la figure -3-. Les faisceaux incidents se trouvent dans le plan (XOZ) et font entre eux un angle θ ; l'optique réceptrice fait un angle φ avec l'optique d'émission dans le plan (YOZ); et les photomultiplicateurs sont espacés d'un angle $2\psi = 4,5^\circ$ par rapport au plan (YOZ).

Lors du passage de la particule dans le volume d'analyse, le déphasage $\Delta\Phi$ entre deux photomultiplicateurs, décrit sur la figure -4-, est de la forme :

$$\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2 = \alpha(\beta_1 - \beta_2) = \alpha \cdot \Delta\beta$$

La différence $\Delta\beta$ a été exprimée en fonction des trois angles θ , φ et ψ par M.Saffman^[9] pour différents modes de réflexion de la lumière incidente. Dans le cas des particules de silicium, la réflexion est totale et le facteur géométrique est décrit par la relation suivante :

$$\Delta\beta = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot \left[\left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \cdot \sin \varphi \cdot \sin \Psi - \cos \frac{\theta}{2} \cdot \cos \varphi \right)^{1/2} - \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \cdot \sin \varphi \cdot \sin \Psi - \cos \frac{\theta}{2} \cdot \cos \varphi \right)^{1/2} \right]^{1/2}$$

Connaissant le déphasage $\Delta\Phi$ et le facteur géométrique $\Delta\beta$, nous pouvons à présent obtenir le diamètre de la particule. Celui-ci dépend du déphasage $\Delta\Phi$ obtenu expérimentalement et du facteur géométrique :

$$d_{part} = \frac{\Delta\Phi \cdot \lambda}{\Delta\beta \cdot \pi \cdot n}$$

II.2.2 Précision de la mesure- rôle de l'angle de collecte φ

A partir de l'expression du diamètre de la particule, et en négligeant l'erreur sur la longueur d'onde du laser, l'incertitude sur la mesure s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{\Delta d_{part}}{d_{part}} \approx \frac{\Delta\Phi}{\Phi} + \frac{\Delta(\Delta\beta)}{\Delta\beta}$$

L'erreur sur le déphasage $\Delta\Phi$ est fixée par le constructeur et est égale à $\frac{1}{400}$. L'erreur commise sur le facteur géométrique $\Delta\beta$ dépend des angles θ , ψ et φ . Les angles θ , ψ sont fixés par le constructeur avec une importante précision, évaluée à 0,1%. Il en résulte que l'erreur sur le facteur géométrique dépend exclusivement de l'angle de collecte φ . Celle-ci a été évaluée en faisant varier cet angle de 1° autour de la valeur expérimentalement retenue. Le calcul montre que l'erreur relative $\frac{\Delta\beta}{\beta}$ vaut 3,9%, ce qui donne une erreur relative de 4% sur le diamètre. Il est donc important d'évaluer avec précision l'angle de collecte φ durant les mesures afin de minimiser l'erreur sur le diamètre.

III. Montage expérimental pour la mesure du diamètre en vol et de la vitesse des particules de silicium dans le plasma

La mesure du diamètre et de la vitesse des particules en vol se fait en deux étapes : le réglage optique des sondes émettrice et détectrice en l'absence du plasma, puis la mesure en ligne dans l'écoulement plasma.

III.1 Mise au point de l'appareillage de mesure- réglages optiques

La procédure de réglage optique des sondes est une étape essentielle pour la mesure de la taille et de la vitesse des particules en vol. En raison de l'importante luminosité du milieu plasmagène, la mise au point de l'optique de mesure doit se faire sans plasma. Cependant avant d'effectuer ces réglages, il est important d'une part d'assurer une parfaite stabilité mécanique des sondes de mesure et d'autre part de connaître avec précision l'angle de collecte ϕ entre ces sondes afin de minimiser l'erreur sur le diamètre. Pour ce faire, celles-ci sont disposées sur des tables micrométriques, elles mêmes fixées sur une plaque en acier inoxydable parfaitement plane assurant la rigidité et la stabilité du dispositif. Les tables micrométriques permettent des translations précises sur les trois axes x, y, z, facilitant la procédure de réglage. Enfin l'angle de collecte est mesuré à l'aide d'un support goniométrique et vaut $119,5^\circ \pm 1^\circ$. Ce dispositif est présenté sur la photo-2-.

Le réglage optique du dispositif se fait en deux phases :

- Réglage de la sonde émettrice : cette première phase consiste à fixer le volume d'analyse sur l'axe de la torche avant la mise en route du plasma. Ceci permet de définir la hauteur de mesure sur l'axe Z à partir du point d'injection des particules dans le plasma. Durant nos expériences, et à cause de l'indisponibilité d'accès optiques, seules deux hauteurs de mesures ont été étudiées : $Z=261\text{mm}$ et $Z=304\text{mm}$.
- Réglage de la sonde de détection : cette étape intervient lorsque la disposition de la sonde émettrice est parfaitement fixée. Elle consiste dans un premier temps à matérialiser le volume d'analyse à l'aide d'un nébulisât, puis à focaliser l'image obtenue sur la fente d'entrée de la sonde collectrice. Ceci se fait grâce aux déplacements des tables micrométriques sur lesquelles est disposée la sonde, et à un oscilloscope permettant de visualiser les bouffées Doppler lorsque le réglage est optimal. Dans ce cas là, les deux sondes regardent le même point en permanence et peuvent être translatées selon l'axe X afin d'établir une cartographie radiale de la vitesse et du diamètre des particules dans le plasma.

Enfin, il est nécessaire de reprendre cette procédure de réglage lorsque l'on change de hauteur de mesure dans le jet plasma.

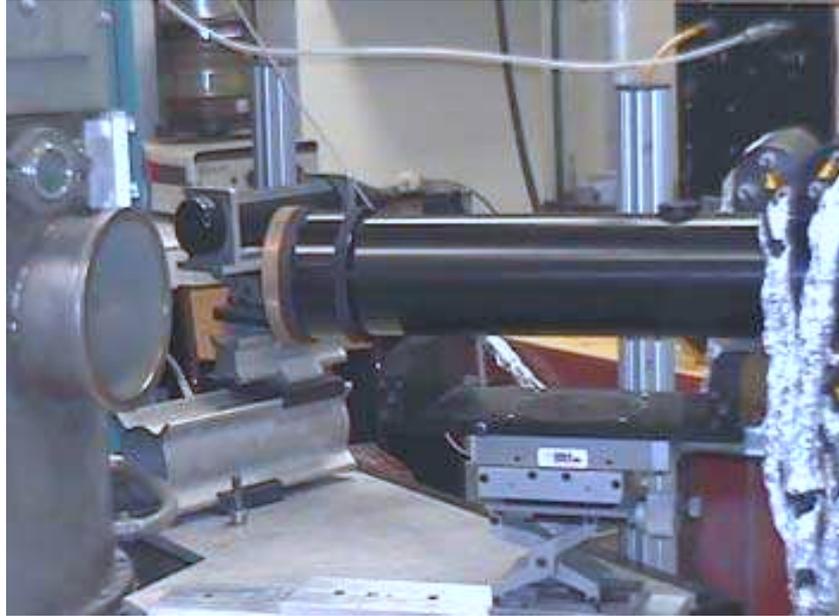


Photo 2 : Dispositif expérimental pour la mesure en PDA

III.2 Procédure et conditions expérimentales retenues pour les mesures

Une fois le réglage optique des sondes optimisé, il est possible d'effectuer la mesure par PDA en présence du plasma et des particules de silicium. L'écoulement plasmagène est généré au sein de l'applicateur utilisé pour la réalisation des dépôts de silicium et est constitué de trois flux d'argon : les flux périphérique Q_3 et plasmagène Q_2 fixés à 30 L.min^{-1} chacun, et un flux porteur $Q_1 = 5 \text{ L.min}^{-1}$ pour introduire les poudres de silicium dans le jet. Celles-ci sont acheminées à partir d'un distributeur de poudre à trémie vibrant qui permet de fixer leur débit massique à $0,3 \text{ g.min}^{-1}$ durant les acquisitions (figure-5-). Les particules injectées durant nos expériences ont une granulométrie comprise entre $53 \mu\text{m}$ et $63 \mu\text{m}$.

Toutefois, la mesure en présence du plasma exige de prendre des précautions supplémentaires dans le protocole opératoire, qu'il est nécessaire de rappeler. En premier lieu, il est important de minimiser la perturbation des signaux collectés par le champ électromagnétique du générateur et des spires inductrices. En effet, et malgré la présence d'une cage de Faraday, des fuites issues du générateur perturbent de façon significative l'appareillage de mesure. Nous avons dû donc envelopper l'ensemble des parties électroniques (calculateur PDA, photomultiplicateurs,...) et câbles électriques par une nouvelle cage de Faraday reliée à la masse du générateur.

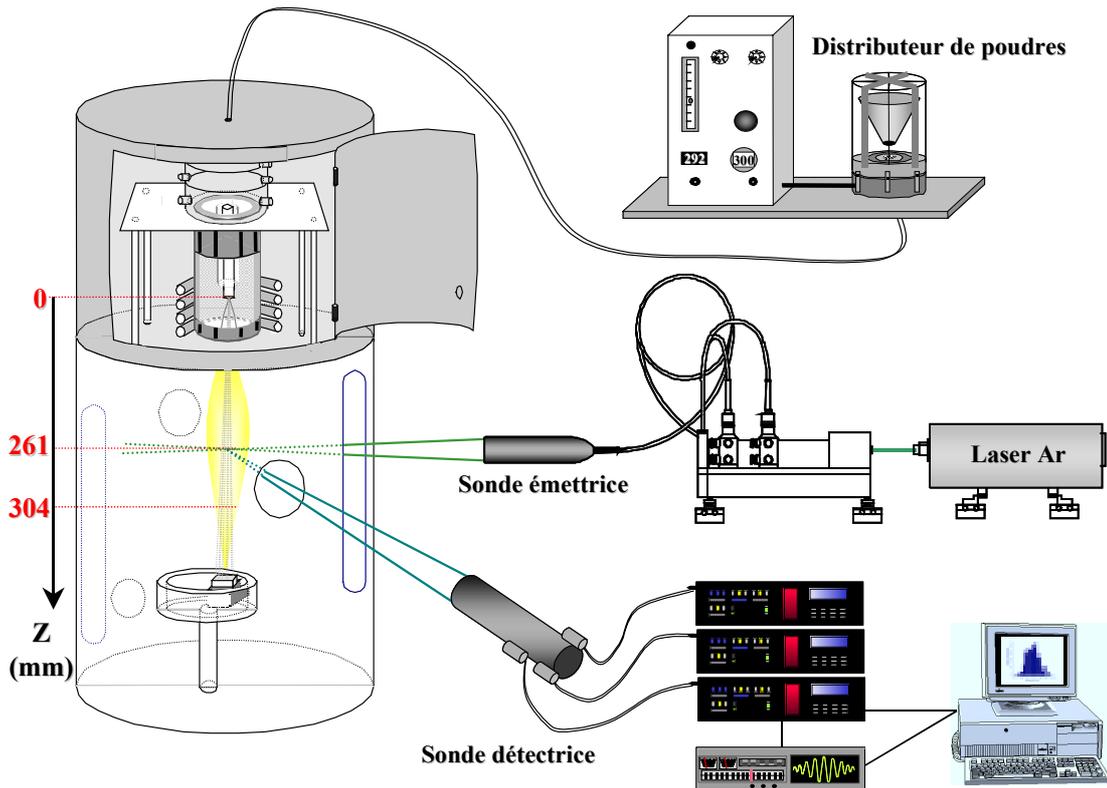


Figure 5: Schéma général du réacteur et du dispositif expérimental de mesure par LDA et LDG

Par ailleurs, les précédentes expériences effectuées au Laboratoire^[10] ont montré qu'il était nécessaire d'effectuer la mesure en l'absence des hublots de quartz qui sont présents sur l'enceinte de traitement. En effet, ceci permet de ne pas modifier le chemin optique des faisceaux laser incidents et des signaux collectés. Cependant, l'importante évaporation émise lors de la projection des particules de silicium, provoque l'apparition d'un nuage d'évaporat qui s'échappe de l'enceinte lors de l'ouverture des hublots, et qui se condense par la suite sur les lentilles des sondes optiques. Afin d'atténuer ce phénomène, nous avons mis en place un système de pompage au fond de l'enceinte de traitement permettant l'aspiration et l'évacuation de l'ensemble de l'évaporat.

Enfin, l'absence des hublots de quartz engendre l'apparition d'un important flux thermique provenant de l'écoulement plasmagène, par rayonnement et par convection, qui provoque un échauffement important de la surface des lentilles des sondes optiques. Afin d'éviter cela, nous avons mis en place un système de refroidissement par air comprimé, qui s'écoule en permanence sur la surface des sondes.

L'ensemble des conditions opératoires retenues pour le réglage des sondes optiques et pour l'écoulement plasma sont regroupées dans le tableau -1-.

Tableau 1 : Conditions opératoires retenues pour la mesure des vitesses et des diamètres de particules

Débits de gaz	$Q_2 = 30 \text{ L.min}^{-1}$	$Q_3 = 30 \text{ L.min}^{-1}$
Débit du gaz porteur	$Q_1 = 5 \text{ L.min}^{-1}$	
Puissance injectée au plasma	10 kW	
Granulométrie de départ	53 – 63 μm	
Débit massique de poudre	0,3 g.min^{-1}	
Hauteurs de mesure	261 mm et 304 mm	
Angle de collecte φ	$\varphi = 119,5^\circ$	
Temps d'acquisition	t = 360 sec	
Test de sphéricité	10% (écart toléré par rapport à la sphère)	

III.3 Analyse de la taille et de la forme des particules de départ

L'analyse de la morphologie des particules de départ a pour objectif la détermination de leur diamètre moyen. Ceci permet ensuite de réaliser un bilan matière du procédé de traitement. Les poudres à traiter, fournies par la société Elkem^[11], se présentent sous la forme de grains dont la taille est supérieure au millimètre, ce qui rend difficile leur injection et leur traitement thermique dans notre dispositif. Il est donc nécessaire de sélectionner une fraction granulométrique inférieure. Pour ce faire, nous avons effectué un broyage des grains, suivi d'un tamisage afin de séparer les particules obtenues en différentes classes granulométriques. Ces particules, observées par MEB et présentées sur la photo -3-, sont de forme allongée s'éloignant considérablement de la forme sphérique. Il est donc difficile de conclure sur leur diamètre moyen. Cette taille moyenne a néanmoins été déterminée par une méthode statistique qui consiste dans un premier temps à peser et à déterminer par comptage, à l'aide d'un microscope optique, le nombre de particules constituant un échantillon donné. La masse moyenne d'une particule s'écrit alors par la relation suivante :

$$m_{Part} = \frac{m_{Totale}}{N_{Part}} \quad \text{Avec : } \left\{ \begin{array}{l} m_{Totale} : \text{la masse totale des particules [g]} \\ N_{part} : \text{nombre de particules pesées [-]} \end{array} \right.$$

En assimilant les grains de silicium à des sphères, la masse de la particule s'exprime par la relation suivante :

$$m_{Part} = \rho_{Si} V_{Sphère} = \frac{4}{3} \pi \rho_{Si} r_{Part}^3$$

Le diamètre moyen équivalent des particules de départ s'obtient alors à partir de la relation suivante :

$$d_{Part} = \sqrt[3]{\frac{6m_{Part}}{\pi \rho_{Si}}}$$

Le calcul effectué à partir d'un nombre important de grains de silicium montre que le diamètre équivalent des particules injectées est de l'ordre de $57 \mu\text{m}$ ^[12].

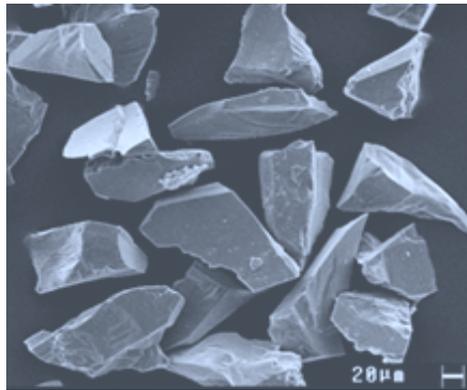


Photo 3 : Micrographie MEB de la poudre de silicium de départ (granulométrie 53-63 μm)

IV. Résultats expérimentaux

IV.1 Vitesse des particules dans le plasma

La mesure de la vitesse des particules en vol est une donnée indispensable pour le calcul du temps de séjour de la poudre dans l'écoulement plasmagène. Cette mesure a été effectuée pour des poudres de granulométrie comprise entre $53 \mu\text{m}$ et $63 \mu\text{m}$, à $Z=261 \text{ mm}$ et $Z=304 \text{ mm}$, et à différente distance r de l'axe du plasma. L'ensemble des enregistrements sont regroupés dans l'annexe-4.

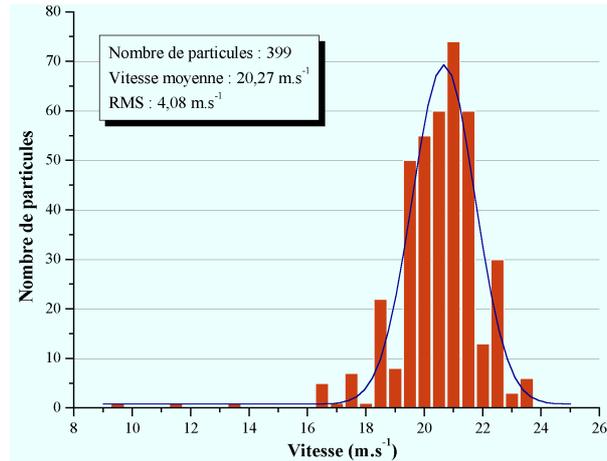


Figure 6 : Histogramme type représentant la répartition des vitesses des particules de diamètre initial [53 -63] μm

Comme présenté sur la figure-6-, le calculateur PDA permet de représenter le nombre de particules détectées en fonction de leur vitesse sous la forme d'un histogramme. On observe que la répartition des vitesses sur 400 particules est de type gaussienne. En chaque point, les histogrammes permettent de déduire une vitesse moyenne centrée dans ce cas à 20 m.s^{-1} .

Les vitesses des particules en fonction du rayon r et de la distance Z du plasma est représenté sur la figure-7-. On remarque que celle-ci diminue de façon continue le long de l'axe d'écoulement du plasma. Cette diminution de la vitesse des particules est principalement due à une chute de la vitesse du plasma le long du jet. De plus, les particules sont également freinées lorsque leur vitesse devient supérieure à celle du plasma.

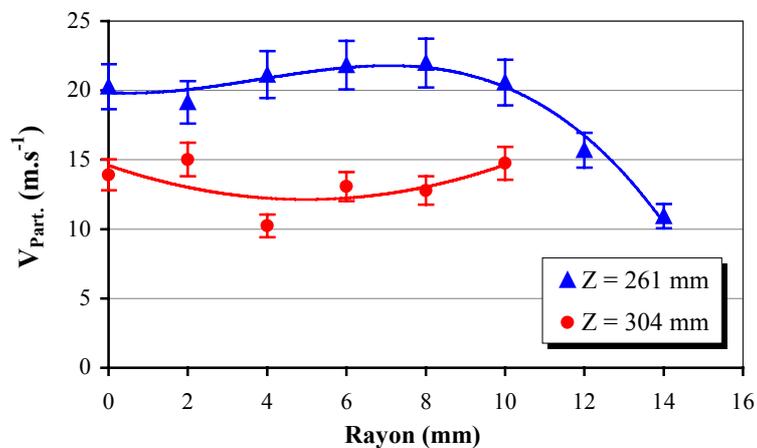


Figure 7: Profil de vitesse des particules de granulométrie initiale [53-63 μm] dans le plasma ($Q_1=5 \text{ l.min}^{-1}$, $Q_2=30 \text{ l.min}^{-1}$, $Q_3=30 \text{ l.min}^{-1}$; débit de poudre= $0,3 \text{ g.min}^{-1}$)

A une distance de 261 mm du point d'injection des poudres, on constate que la vitesse est maximale sur un rayon de 10 mm autour de l'axe du plasma et est de l'ordre de 22 m.s^{-1} . Cette vitesse chute de façon importante lorsque la mesure est réalisée à la périphérie de l'écoulement. Cette observation, obtenue également dans le cas de la projection de particules d'alumine dans un plasma d'arc^[13], est due à une baisse de la vitesse relative plasma-particule dans cette partie de l'écoulement, qui induit une diminution importante de la vitesse de la poudre.

A une distance Z de 304 mm du point d'injection, la vitesse des particules reste constante sur tout le volume du plasma et est de l'ordre de 14 m.s^{-1} . On note également l'absence de particules détectées à la périphérie de l'écoulement.

Le calcul du temps de séjour de la poudre de silicium dans le plasma est réalisé en appliquant les lois de la cinématique. Pour cela, on considère que les particules suivent deux étapes distincts : une phase d'accélération qui se situe entre le point d'injection et la première hauteur de mesure $Z= 26 \text{ cm}$, puis une phase de décélération entre cette dernière hauteur et $Z= 30 \text{ cm}$. Ce calcul montre qu'à $Z= 30 \text{ cm}$ le temps de séjour des particules dans le plasma est de l'ordre de 15 msec.

IV.2 Diamètre des particules en vol dans le plasma

La mesure du diamètre des particules en vol, réalisée par LDG, se fait en même temps que la mesure de la vitesse, aux hauteurs d'analyse précédemment retenues et pour une poudre de granulométrie de 53-63 μm . A partir du diamètre moyen des particules de départ, et des mesures par LDG on peut évaluer l'importance de la perte de matière par évaporation durant le traitement plasma.

Le calculateur PDA permet de représenter simultanément l'histogramme de vitesse et de diamètre des particules détectées en vol, dont un exemple est présenté sur la figure-8-. L'ensemble de ces histogrammes sont regroupés dans l'annexe-4-.

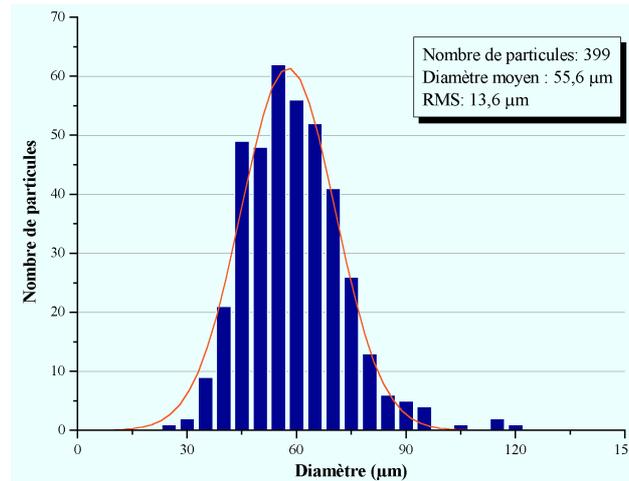


Figure 8: répartition du diamètre des particules initial [53-63 µm] dans le plasma

Dans un premier temps, ces histogrammes nous renseignent sur le nombre de particules répondants au critère de sphéricité imposé durant l’acquisition des données. Ainsi dans l’exemple décrit sur la figure ci-dessous, la mesure a permis de détecter 399 particules dont l’écart à la forme sphérique est inférieur à 10%. Ceci permet alors d’affirmer qu’au point de mesure, la poudre de silicium est bien fondue et sphéroidisée par le traitement plasma.

L’observation des ces histogrammes montre que la distribution des diamètres est de type gaussienne, centrée dans ce cas là sur une valeur moyenne de 55,6 µm. Cette valeur moyenne peut être confirmée par une observation au microscope électronique des particules après traitement (photo-4-). Cette micrographie confirme également la sphéroidisation des particules par le plasma, et permet d’observer les excroissances qui apparaissent lors de leur solidification. Ceux ci sont dus à l’expansion volumique de la particule qui suit la baisse de la densité lors du passage de l’état liquide ($d=2,53 \text{ g.cm}^{-3}$) à l’état solide ($d= 2,33 \text{ g.cm}^{-3}$).

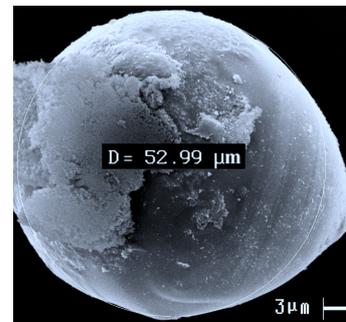
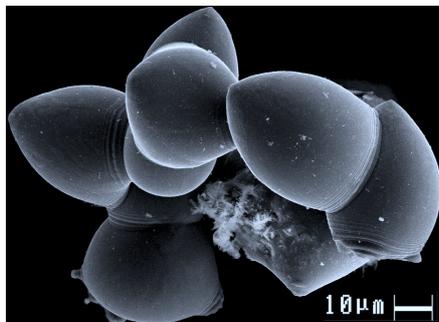


Photo 4 : Micrographie MEB des particules après traitement plasma; diamètre moyen 53 µm

Ces histogrammes montrent également la présence de grosses particules fondues dont la taille est comprise entre 90 et 120 μm . Bien qu'en faible nombre, ces particules jouent un rôle important sur le volume et la masse de silicium déposée sur la substrat.

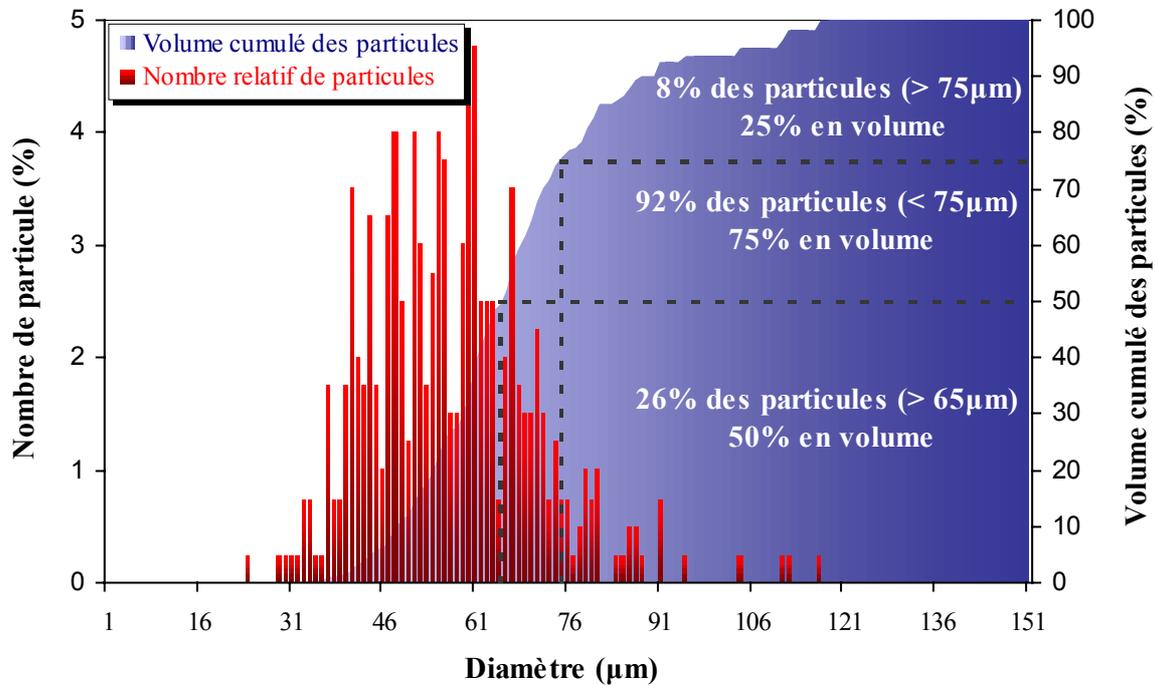


Figure 9 : Effet de la taille des particules sur le volume de silicium déposé

En effet, la figure -9- montre que les particules de diamètre supérieur à 75 μm ne représentent que 8% de celles détectées dans le plasma mais contribuent à 25% du volume de silicium déposé. Ainsi, bien qu'en faible nombre, elles ne doivent pas être négligées dans le bilan matière puisqu'elles représentent le quart de la matière déposée.

Les profils radiaux de diamètre des particules aux deux hauteurs de mesure dans le plasma, sont présentés sur la figure-10-. Pour ces deux séries de mesure, nous observons que le diamètre des particules augmente lorsque l'on s'écarte de l'axe de l'écoulement plasmagène vers la périphérie du jet. Ceci indique que le traitement par le plasma est plus efficace autour de l'axe du jet. Dans ce cas-là, les particules traversent les zones les plus chaudes de l'écoulement, caractérisées par des températures de l'ordre de 10000 K, ce qui induit un important transfert de chaleur du plasma vers la poudre de silicium provoquant une perte de masse par vaporisation et une diminution de leur taille. En revanche, lorsque les particules s'écartent de l'axe du jet, les échanges thermiques plasma – poudres de silicium

diminuent à cause de la chute de la température du plasma^[14], ce qui provoque une baisse de l'efficacité du traitement et une diminution de la perte de masse.

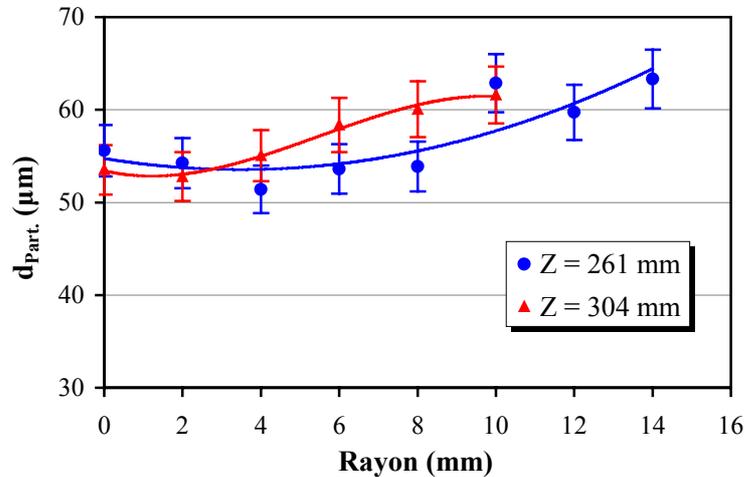


Figure 10: Profil radial du diamètre des particules le long du jet plasma ($Q_1=5 \text{ l.min}^{-1}$, $Q_2=30 \text{ l.min}^{-1}$, $Q_3=30 \text{ l.min}^{-1}$; débit de poudre= $0,3 \text{ g.min}^{-1}$)

Par ailleurs, et aux incertitudes de mesure près, nous n'observons aucune variation de diamètre des particules dans l'axe du jet, entre les deux hauteurs de mesure. Ceci montre alors que les propriétés du plasma (température, réactivité chimique) ne sont plus réunies pour entretenir l'évaporation des particules, ce qui nous permet d'affirmer que l'essentiel du traitement thermique de la poudre s'effectue au dessus des hauteurs de mesure, particulièrement au niveau de la zone d'induction. En revanche, lorsqu'on s'écarte de l'axe du plasma, nous remarquons une légère augmentation du diamètre des particules entre $Z=26,1 \text{ cm}$ et $Z=30,4 \text{ cm}$. Cette augmentation est due à la solidification des particules de silicium dans cette partie de l'écoulement suite à une importante diminution de la température du plasma. En effet, la solidification des particules traitées s'accompagne d'une diminution de la densité du silicium qui passe de $2,53 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'état liquide à $2,33 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'état solide, ce qui provoque une expansion volumique et une augmentation de leur taille.

Connaissant le diamètre des particules de départ et en vol dans le plasma, il est possible à présent de calculer la perte de masse due à l'évaporation. Ce calcul est réalisé à une hauteur de $Z=26,1 \text{ cm}$ en considérant les particules comme parfaitement sphériques. La perte de masse par évaporation est définie par l'équation suivante :

$$\Delta m\% = \left| \frac{m_i - m_f}{m_i} \right| \cdot 100$$

La masse des particules est calculée à partir du diamètre et de la densité. Les résultats du calcul sont regroupés dans le tableau-2- :

Tableau 2 : Paramètres des particules avant et après traitement plasma

	Particules de départ	Particules mesurée à Z=26,1 cm
Diamètre (μm)	57	55
Volume (m ³)	9,69 . 10 ⁻¹⁴	8,7 . 10 ⁻¹⁴
Masse (kg)	2,26 . 10 ⁻¹⁰	2 . 10 ⁻¹⁰

Dans ces conditions, la perte de masse calculée est $\Delta m\% = 11,5 \%$.

Le système d'acquisition permet de représenter la variation de la vitesse des particules en fonction de leur diamètre (figure-11-). On remarque qu'aucune corrélation ne peut être établie entre ces deux grandeurs, et qu'à 26 cm du point d'injection, la majorité des particules détectées possèdent une vitesse centrée autour de 20 m.s⁻¹.

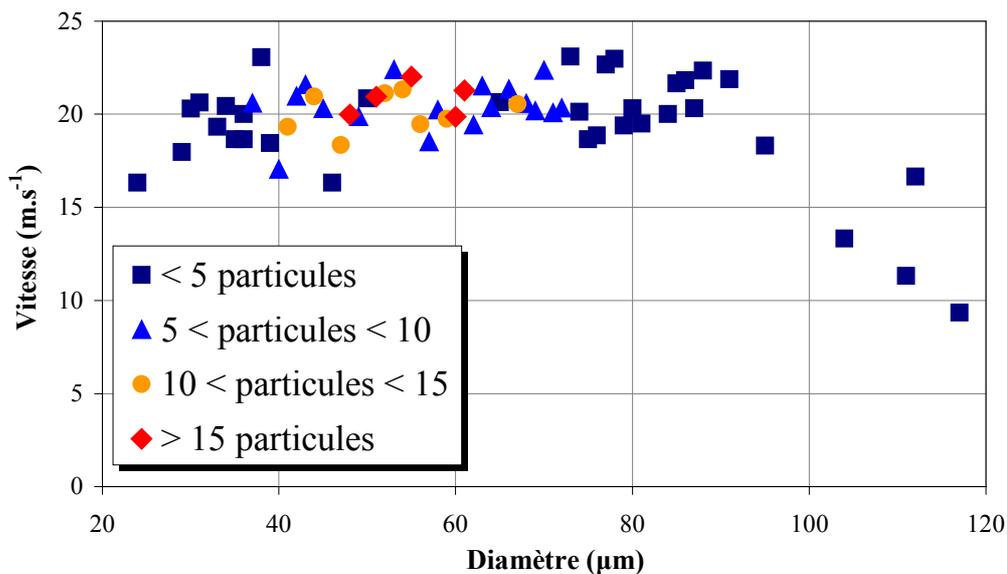


Figure 11 : Relation entre la vitesse et la taille des particules de silicium dans le plasma à Z= 26cm (Q₁=5 l.min⁻¹, Q₂=30 l.min⁻¹, Q₃=30 l.min⁻¹ ; débit de poudre= 0,3 g.min⁻¹)

Néanmoins, on peut noter la présence de quelques particules de diamètre supérieur à 100 μm dont la vitesse est inférieure à la majorité de la population. Malgré leur important temps de séjour dans le plasma, ces particules conservent leur taille et apportent au dépôt de silicium une quantité importante de matière.

L'interprétation des relations taille-vitesse peut être réalisée par un modèle numérique que nous nous proposons de présenter dans ce qui suit.

V. Modélisation des interactions plasma - particules

L'objectif de la modélisation des interactions plasma –particules est l'analyse des transferts de quantité de mouvement et de chaleur qui s'établissent entre le milieu plasmagène et la poudre de silicium durant son traitement. Ce travail nous permet de déterminer l'évolution de la vitesse et de la température des particules le long du jet plasma. Enfin, les résultats obtenus pourront être validés en les comparant aux résultats obtenus par la mesure expérimentale. Dans un premier temps nous allons analyser le transfert de quantité de mouvement puis dans un deuxième temps le transfert de chaleur entre le plasma et la particule de silicium.

V.1 Etude du transfert de quantité de mouvement plasma - particule

L'estimation du transfert de quantité de mouvement entre le plasma et la particule de silicium se fait par la résolution de la seconde loi de Newton^{[15],[16]}. Pour cela, il est nécessaire d'établir un bilan des forces qui agissent sur la particule durant son passage dans

l'écoulement:
$$\sum \vec{F} = m\vec{\gamma} = \vec{F}_D + \vec{F}_P + \vec{F}_a + \vec{F}_B + \vec{F}_{Th} + \vec{F}_r + \vec{F}_{ext}$$

Avec :

F_D : La force de traînée ou Drag force

F_P : La force due au gradient de pression

F_a : Force de masse ajoutée

F_B : Force de Basset

F_{Th} : Force de thermophorèse

F_r : Force due à la rotation de la particule dans le plasma

F_{ext} : Forces extérieures (gravité, champs électrique, magnétique...)

Pour résoudre l'équation de Newton et déterminer la vitesse des particules, il est nécessaire de décrire mathématiquement l'ensemble des forces présentées ci-dessus. Celles-ci ont fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis de les exprimer en fonction des paramètres de l'écoulement et des caractéristiques de la particule.

- **Force de traînée**

La force de traînée appelée aussi force d'entraînement visqueux, décrit l'effet exercé par le plasma en écoulement sur la particule de silicium. Celle-ci s'exprime en fonction des caractéristiques de la particule et de la différence de vitesse entre la particule et l'écoulement plasmagène :

$$F_D = \frac{1}{2} C_D \rho_g \frac{\pi d_p^2}{4} (V_g - V_p) \cdot |V_g - V_p| \quad \text{Avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} C_D : \text{coefficient de traînée} \\ \rho_g : \text{masse volumique du gaz [kg.m}^{-3}\text{]} \\ d_p : \text{diamètre de la particule [m]} \\ V_g, V_p : \text{vitesse du gaz et de la particule [m.s}^{-1}\text{]} \end{array} \right.$$

Ainsi selon la valeur de la différence de vitesse ($V_g - V_p$), cette force permet d'accélérer ou au contraire de freiner la particule :

Si $V_g > V_p$: la particule est accélérée

Si $V_g < V_p$: la particule est freinée

Le coefficient de traînée C_D intervenant dans l'expression de la force est exprimé en fonction du nombre de Reynolds local de la particule^[17] :

$$\left\{ \begin{array}{ll} C_D = 24/Re & \text{pour } Re < 0,2 \\ C_D = \frac{24}{Re} (1+0,187 Re) & \text{pour } 0,2 < Re < 2 \\ C_D = \frac{24}{Re} (1+0,11 Re^{0,81}) & \text{pour } 2 < Re < 20 \\ C_D = \frac{24}{Re} (1+0,189 Re^{0,62}) & \text{pour } 20 < Re < 200 \end{array} \right.$$

Le nombre de Reynolds local s'écrit par la relation :

$$Re = \frac{\rho_g \cdot (V_g - V_p) \cdot d_p}{\mu_g} \quad \text{Où} \quad \mu_g : \text{la viscosité dynamique du gaz [kg.m}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{]}$$

- **Force due au gradient de pression**

Cette force résulte du gradient de pression existant au niveau de la couche limite autour de la particule de silicium. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$F_p = \frac{\rho_g}{\rho_p} \cdot V_p \cdot \frac{\partial V_g}{\partial x} \quad \text{Avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho_g, \rho_p : \text{masse volumique du gaz et de la particule [kg.m}^{-3}\text{]} \\ V_g, V_p : \text{vitesse du gaz et de la particule [m. s}^{-1}\text{]} \end{array} \right.$$

- **Force de masse ajoutée**

Cette force intervient lorsque le phénomène d'évaporation de la particule débute. Ceci provoque une augmentation de la masse du nuage gazeux entourant la particule dans la couche limite, ce qui induit un accroissement de la vitesse du fluide dans cette zone. Cette force est exprimée par la relation suivante :

$$F_{MA} = \frac{1}{2} \frac{\rho_g}{\rho_p} \cdot \frac{d(V_g - V_p)}{dt}$$

- **Force de Basset**

La force de Basset traduit le régime transitoire du gaz entourant la particule pendant l'accélération de cette dernière. Son expression pour un fluide plasmagène est la suivante :

$$F_B = \frac{3}{2} \sqrt{\pi} \int_0^t d_p^2 \sqrt{\rho_g \cdot \mu_g} \left(\frac{dV_g}{dt'} - \frac{dV_p}{dt'} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{(t-t')}} \cdot dt'$$

- **Force de thermophorèse**

Cette force est due aux forts gradients de température présents dans le plasma. Ceux-là ont tendance à déplacer la particule de silicium de la zone de haute température vers les zones froides de l'écoulement. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$F_{th} = 12 \pi \cdot \mu_g \cdot v_g \cdot \frac{d_p}{2} C_s \frac{\left(\frac{\lambda_g}{\lambda_p} + C_t \frac{2\lambda}{d_p} \right)}{\left(1 + 3C_m \frac{2\lambda}{d_p} \right) \left(1 + 2 \frac{\lambda_g}{\lambda_p} + 2C_t \frac{2\lambda}{d_p} \right)} \cdot \frac{\nabla T}{T_g}$$

Avec :

- v_g : viscosité cinématique du gaz [$m^2 \cdot s^{-1}$]
- λ_g et λ_p : conductivités thermiques du gaz et de la particule [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
- λ : libre parcours moyen de la particule [m]
- T_g : température du gaz [K]
- ∇T : gradient de température dans le gaz [$K \cdot m^{-1}$]
- C_s, C_m et C_t : sont des constantes

V.1.1 Hypothèses et Procédure de calcul

La détermination de la vitesse de la particule de silicium le long du jet plasma est obtenue en résolvant la deuxième loi de Newton précédemment présentée. Pour ce faire, un certain nombre d'hypothèses sont retenues pour la réalisation du calcul :

- Le plasma considéré est un plasma d'argon pur
- Les particules injectées sont sphériques,
- La particule est inerte chimiquement et thermiquement. Ainsi les changements d'états (fusion, vaporisation, évaporation,...) de la poudre ne sont pas pris en compte.

Compte tenu de ces hypothèses de calculs, seule la force d'entraînement visqueux est prise en compte dans le bilan des forces agissant sur la particule. Dans ces conditions, le bilan de force se ramène à :

$$\frac{1}{2} K C_D \rho_{Ar} \frac{\pi d_p^2}{4} (V_{Ar} - V_p)^2 = m_p \gamma$$

où : K est une constante de forme des particules exprimant l'écart à la sphère parfaite

Cette relation peut également s'écrire :

$$\gamma = \frac{3}{4} K C_D \frac{\rho_{Ar}}{\rho_{Si}} \frac{(V_{Ar} - V_p)^2}{d_p}$$

Ainsi à partir de cette équation, il est possible de remonter par itérations successives à la valeur de l'accélération et de la vitesse instantanée de la particule le long du jet plasma. Pour cela, il est d'abord nécessaire de définir les conditions d'écoulement de la particule à savoir : sa vitesse initiale et sa trajectoire dans le plasma, ainsi que la vitesse et la température de l'écoulement plasmagène le long de cette trajectoire.

Les caractéristiques de l'écoulement plasma, à savoir le champ de vitesse et de température ont été déterminés, dans les conditions regroupées dans le tableau-1-, grâce au modèle développé par le professeur S.Dresvin^{[18],[19]} de l'Université Polytechnique de S^t Petersburg. Ces champs radiaux et longitudinaux sont présentés sur la figure-12-.

La vitesse initiale d'injection des particules de silicium de l'ordre de 6 m.s^{-1} a été mesurée expérimentalement par LDA lors des travaux effectués par F.Krayem^[10]. La trajectoire de la particule a été choisie à partir des observations expérimentales obtenues lors de la réalisation des dépôts de silicium (figure-12-), et correspond à une situation représentative de leur écoulement moyen dans le plasma.

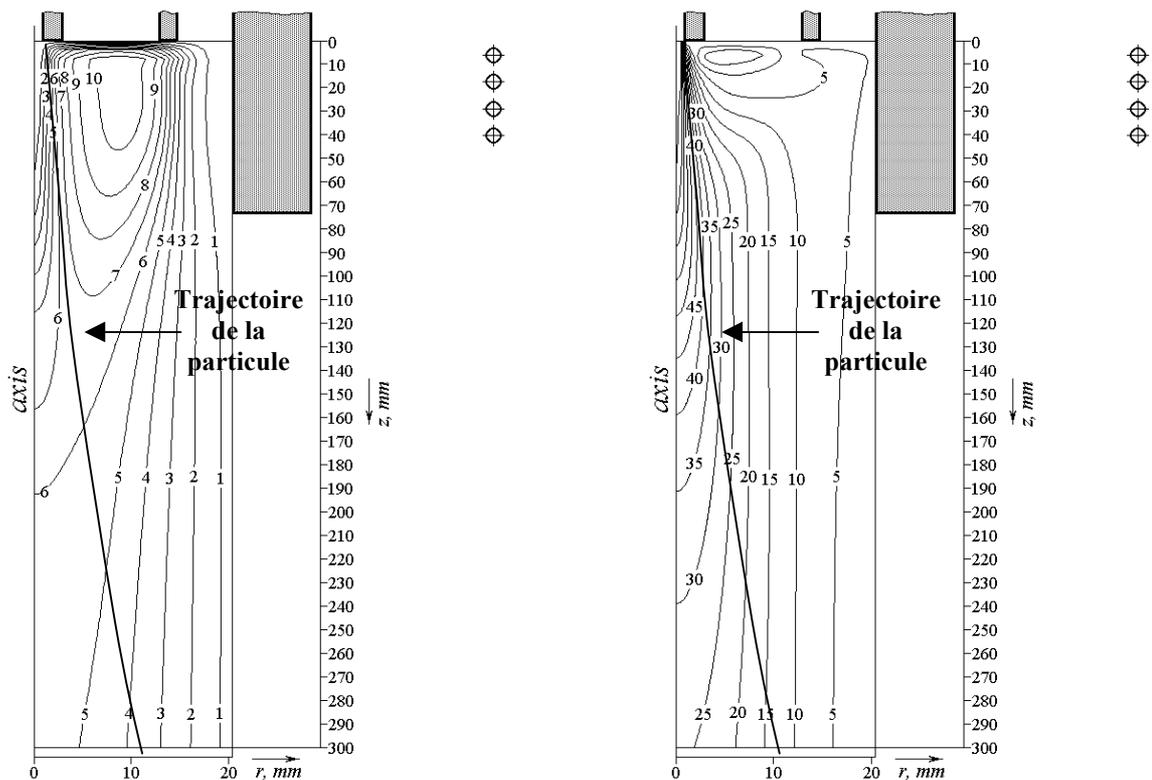


Figure 12 : Champs de température et de vitesse de l'écoulement plasmagène^[18]
($Q_1=5 \text{ l.min}^{-1}$, $Q_2=30 \text{ l.min}^{-1}$, $Q_3=30 \text{ l.min}^{-1}$)

Connaissant les caractéristiques de l'écoulement plasma et la trajectoire de la particule, nous avons établi un relevé précis de la vitesse et de la température du gaz environnant le grain de silicium le long de cette trajectoire. En fonction de la température, nous avons calculé en chaque point de la trajectoire la masse volumique et la viscosité du plasma, ainsi que le Reynolds local de la particule. Ce dernier calcul permet de déduire le coefficient de traînée C_D . L'ensemble de ces données permet de calculer l'accélération instantanée de la particule à une hauteur Z et de déduire sa vitesse à une distance Z' .

V.1.2 Résultats du calcul

Le calcul de la vitesse de la particule le long du jet plasma a été effectué en fonction de sa taille. Trois cas différents sont étudiés :

Particules de petite taille : $d_{\text{part}} \leq 35 \mu\text{m}$

Particules de moyenne taille : $d_{\text{part}} = 60 \mu\text{m}$

Particules de grande taille : $d_{\text{part}} \geq 85 \mu\text{m}$

La variation de la vitesse des particules le long du jet plasma est représentée sur la figure-14-. Dans les trois cas étudiés, les profils obtenus montrent que les particules subissent deux étapes distinctes :

- Une première étape, où elles sont fortement accélérées par le gaz plasmagène et voient leur vitesse augmenter de façon importante. Cette phase d'accélération s'achève lorsque la vitesse des particules devient égale à celle du plasma.
- Une deuxième étape, apparaît lorsque la vitesse du gaz devient inférieure à la vitesse des particules. Dans ce cas, celles-ci sont ralenties par le gaz plasma, et voient leur vitesse diminuer progressivement jusqu'à l'impact sur le substrat.

Par ailleurs, il est important de noter que la taille des particules joue un rôle important durant ces deux phases. En effet, on peut remarquer que les particules de faible diamètre sont plus fortement accélérées à cause de leur faible masse. Celles-ci atteignent rapidement une vitesse maximale de $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ après 10 cm de trajectoire, puis sont fortement ralenties jusqu'à

atteindre une vitesse de 5 m.s^{-1} à 30 cm du point d'injection. En ce point la vitesse des particules est quasiment égale à celle du gaz l'envoyant. En revanche, les particules de plus fort diamètre sont plus faiblement accélérées et n'atteignent qu'une vitesse maximale de 40 m.s^{-1} au bout de 13 cm de trajectoire. Celles-ci sont en revanche faiblement ralenties par l'écoulement plasmagène du fait de leur importante inertie.

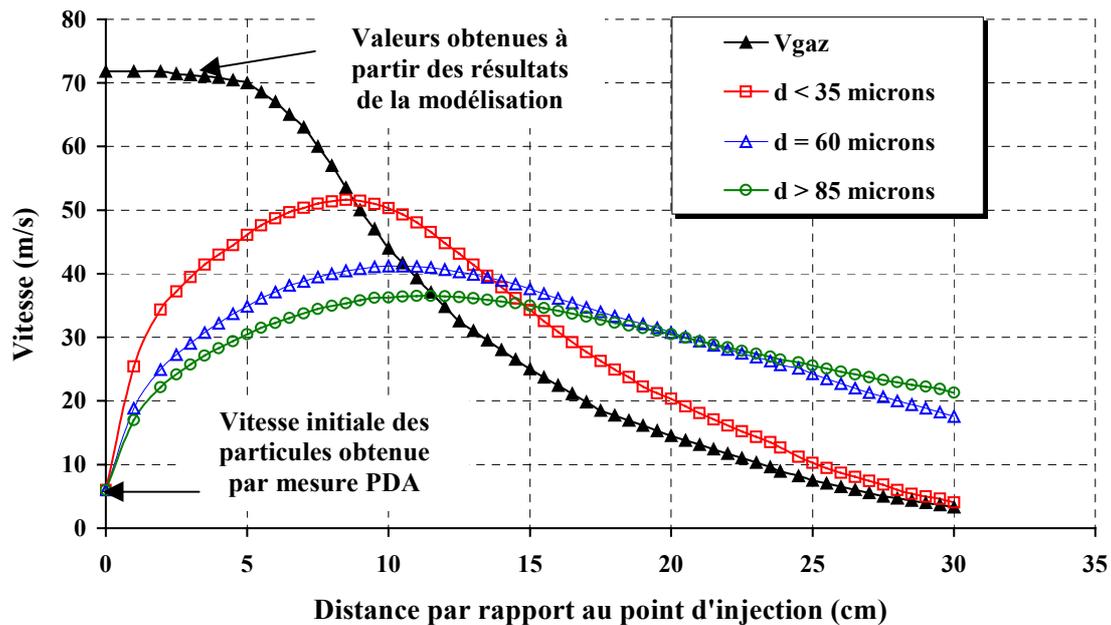


Figure 13 : Variations de la vitesse d'une particule de silicium le long de la trajectoire d'un plasma d'argon ($Q_1 = 5 \text{ l.min}^{-1}$, $Q_2 = 30 \text{ l.min}^{-1}$, $Q_3 = 30 \text{ l.min}^{-1}$) en fonction de sa taille

La comparaison entre les vitesses obtenues par le calcul et celles mesurées expérimentalement est présentée dans le tableau-3-. On remarque que dans le cas des particules de diamètre égale à $60 \mu\text{m}$, les vitesses calculées sont tout à fait comparables à celles mesurées par PDA. Ceci permet de valider la procédure de calcul et d'affirmer que les particules détectées ont bien une taille comprise entre $55 \mu\text{m}$ et $60 \mu\text{m}$.

Tableau 3 : Comparaison des vitesses obtenues par le modèle et l'expérience

Z (cm)	Modèle $d_{\text{part}} \leq 35 \mu\text{m}$	Modèle $d_{\text{part}} \approx 60 \mu\text{m}$	Modèle $d_{\text{part}} \geq 85 \mu\text{m}$	Expérience
26,1	$9,4 \text{ m.s}^{-1}$	$22,7 \text{ m.s}^{-1}$	25 m.s^{-1}	$20,3 \text{ m.s}^{-1}$
30	4 m.s^{-1}	$17,6 \text{ m.s}^{-1}$	$21,3 \text{ m.s}^{-1}$	$14,8 \text{ m.s}^{-1}$

Enfin, les valeurs de vitesse et d'accélération instantanées sont ensuite utilisées pour calculer le temps de séjour de la poudre dans le plasma. Celui-ci est obtenu en utilisant les lois de la cinématique qui décrivent un mouvement uniformément accéléré. Ainsi, le calcul montre que le temps de séjour d'une particule de taille moyenne ($d_{part} = 60 \mu\text{m}$), est de l'ordre de 13 ms, pour une distance parcourue de 30 cm, ce qui est conforme au résultat obtenu expérimentalement.

V.2 Etude du transfert de chaleur plasma particule

L'analyse du transfert de chaleur entre une particule et un milieu plasma a fait l'objet de nombreuses études^{[20],[21],[22]}. Ainsi, lors de son introduction dans le plasma, la poudre de silicium subie d'abord un chauffage, puis une fusion et enfin une évaporation partielle. Ces différents processus résultent des échanges de chaleur qui s'effectuent entre le plasma, milieu hautement enthalpique, et la particule en vol. Ces échanges se font par les trois modes de transmission de chaleur : la conduction, la convection et enfin le rayonnement.

- **Transfert de chaleur par conduction**

Le transfert de chaleur par conduction permet le chauffage au cœur de la particule. En régime permanent et dans le cas d'une particule sphérique, le flux de chaleur transféré par conduction s'exprime par la loi de Fourier :

$$\Phi_{\text{cond}} = \pi d_p^2 \lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r_p} \quad \text{Avec : } \left\{ \begin{array}{l} \Phi_{\text{cond}} : \text{flux de chaleur transférée par conduction [W]} \\ \lambda_g : \text{conductivité thermique du gaz [W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}] \\ \frac{\partial T}{\partial r} : \text{gradient de température [K.m}^{-1}] \end{array} \right.$$

- **Transfert de chaleur par convection**

Le transfert de chaleur par convection traduit les échanges entre le plasma et la particule de silicium en mouvement. Le flux de chaleur par convection s'exprime par la relation suivante :

$$\Phi_{\text{conv}} = hS(T_g - T_s) = \pi d_{part}^2 h(T_g - T_s)$$

$$\text{Avec : } \left\{ \begin{array}{l} \Phi_{\text{conv}} : \text{flux de chaleur transférée par convection [W]} \\ h : \text{coefficient de convection [W.m}^{-2}\text{.K}^{-1}] \\ T_g \text{ et } T_S : \text{températures du gaz et de surface de la particule [K]} \end{array} \right.$$

Dans le cas d'une particule sphérique immergée dans un gaz chaud, le coefficient de convection h peut être déduit de la définition du nombre adimensionnel de Nusselt, et de la relation de Ranz - Marshall :

$$h = \frac{Nu \cdot \lambda_g}{d_p} \quad \text{et} \quad Nu = 2 + 0,6 Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3}$$

Avec : Re et Pr les nombres adimensionnels de Reynolds et Prandtl

$$Re = \frac{\rho_g (V_g - V_p) d_p}{\mu_g}, \quad Pr = \frac{C_p \cdot \mu_g}{h}$$

- **Transfert de chaleur par rayonnement**

Le flux de chaleur transféré du plasma vers la particule par rayonnement s'exprime par la relation suivante :

$$\Phi_{\text{ray}} = \varepsilon S \sigma (T_g^4 - T_{\text{Part}}^4) \quad \text{Avec : } \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon : \text{Emissivité de la particule [-]} \\ S : \text{Surface de la particule [m}^2] \\ \sigma : \text{Constante de Stephan - Boltzmann : } 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}\text{.K}^{-4} \end{array} \right.$$

V.2.1 Hypothèses et procédure de calcul

L'objectif du calcul est de déterminer l'évolution de la température de surface de la particule dans le plasma, le long de la trajectoire précédemment décrite. Ce calcul repose sur un certain nombre d'hypothèses qu'il est important de rappeler :

- Le rayonnement du plasma, difficilement estimable, n'est pas pris en compte dans les calculs,

- Le phénomène de vaporisation de la particule par le plasma n'est pas considéré dans les calculs. Dans ce cas là, la composition du plasma reste inchangée et les propriétés physiques du milieu (conductivité thermique, viscosité, ...) ne dépendent que de la température,
- Les pertes de chaleur de la particule par rayonnement sont négligeables ,
- Seul le chauffage de la particule par convection est considéré dans les calculs.

La température de la particule en écoulement peut être obtenue en réalisant un bilan des échanges de chaleur qui s'établissent entre le plasma et la poudre. Ainsi durant un intervalle de temps dt et sur une distance parcourue dZ , la quantité de chaleur dQ reçue par la particule peut être exprimée par la relation suivante :

$$dQ = m_{part} C_p^{Si} dT_{Si} = \pi \frac{d_{part}^3}{6} \rho_{Si} C_p^{Si} dT_{Si}$$

Cette quantité de chaleur est transmise par convection forcée, ce qui permet d'écrire l'égalité suivante :

$$\pi \frac{d_{part}^3}{6} \rho_{Si} C_p^{Si} dT_{Si} = -h \pi d_{part}^2 (T_{Si} - T_{Ar}) dt$$

Soit :

$$dt = \frac{\rho_{Si} C_p^{Si} d_{part}}{6h} \cdot \frac{dT_{Si}}{T_{Si} - T_{Ar}}$$

Après intégration, la température de la particule après une distance Z et un temps de séjour $\tau_{séjour}$ s'exprime alors par la relation suivante :

$$(T_{Si} - T_{Ar})_{Sortie} = (T_{Si} - T_{Ar})_{entrée} \cdot e^{-\frac{6h\tau}{\rho_{Si} C_p^{Si} d_{part}}}$$

V.2.2 Résultats du calcul

Comme pour le calcul de la quantité de mouvement, la variation de la température de la particule de silicium le long de la trajectoire définie précédemment a été calculée pour des particules de différents diamètres : $d_{part} \leq 35 \mu m$, $d_{part} = 60 \mu m$, $d_{part} \geq 85 \mu m$, et est représentée sur la figure-15-

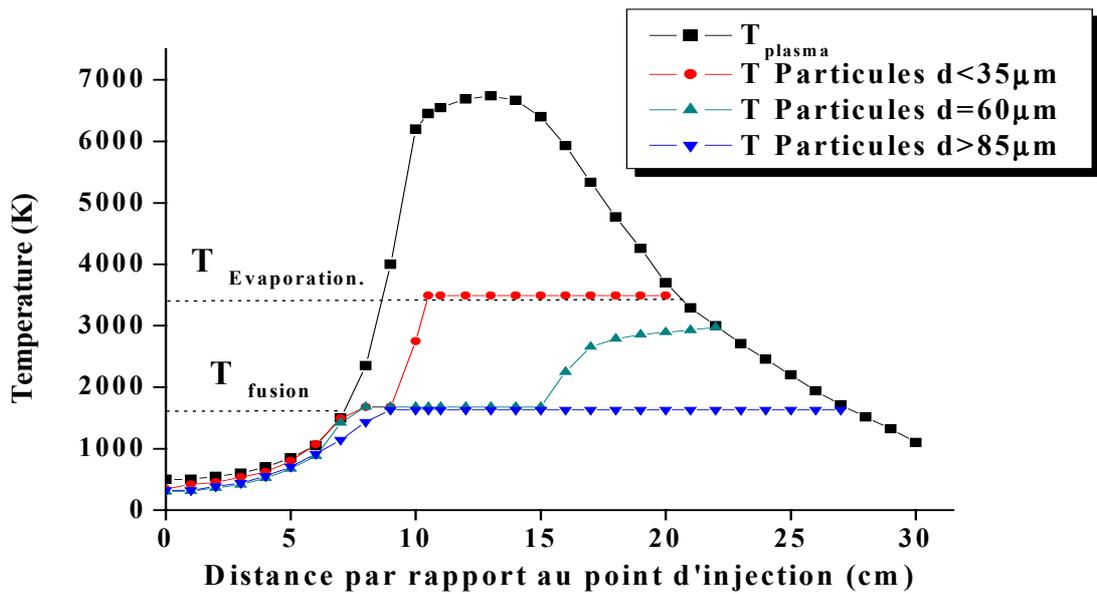


Figure 14 : Evolution de la température de la particule de silicium au cours de son écoulement dans le plasma d'argon ($Q_1=5 \text{ l.min}^{-1}$, $Q_2=30 \text{ l.min}^{-1}$, $Q_3=30 \text{ l.min}^{-1}$)

Dans un premier temps, et quel que soit leur taille, les particules sont chauffées par le plasma et leur température croît rapidement jusqu'à atteindre la température de fusion qui est de 1693 K. Durant le processus de fusion, la température des particules est supposée constante. La durée de cette transformation dépend du diamètre des particules. On remarque par exemple que pour les particules de diamètre inférieur à 35 μm le temps de fusion est très court comparé aux particules de plus fort diamètre. Ainsi seules les particules de diamètre inférieur à 60 μm seront totalement fondues au cours du traitement. Les particules de plus fort diamètre seront fondues en surface et partiellement solide à cœur. Néanmoins, ma sphéricité obtenue, elles sont tout de même mesurable expérimentalement par LDG comme nous l'avons vu précédemment. Lorsque les particules sont totalement fondues, leur température augmente de nouveau jusqu'à atteindre la température d'ébullition, située vers 3200 K. Comme pour le processus de fusion, cette transformation est supposée s'effectuer à température constante et sa durée dépend de la taille des particules et de la température du plasma. Enfin, les précédents travaux effectués par J.B.Lecoer^[23], montrent que lorsque la particule se retrouve dans les zones froides du plasma, proches du substrat, la température a tendance à diminuer provoquant la disparition du processus de perte de masse par évaporation.

V.3 Calcul de la concentration du silicium vapeur dans le plasma

La concentration de silicium vapeur dans l'écoulement plasma, précédemment déterminée à partir de mesures locales réalisées par spectroscopie d'émission, peut également être déduite à partir des mesures par granulométrie laser Doppler en effectuant un bilan global. Cette grandeur est définie par l'expression suivante :

$$X = \frac{n_{Si}}{n_{Ar}} \quad \text{Avec } n_{Si} \text{ et } n_{Ar} : \text{ le nombre de moles de silicium et d'argon dans le plasma}$$

Cette expression peut également s'écrire sous la forme :

$$X = \frac{m_{Si}}{M_{Si}} \cdot \frac{V_m}{V} \quad \text{Avec } \left\{ \begin{array}{l} m_{Si} : \text{ masse de silicium vapeur dans le plasma [g]} \\ V : \text{ volume du plasma d'argon [cm}^3\text{]} \\ V_m : \text{ volume molaire du gaz plasmagène [cm}^3\text{]} \end{array} \right.$$

- Estimation de la masse de silicium injectée

La masse du silicium vaporisée est calculée à partir de la masse de poudre injectée durant un temps de traitement de 10 ms et du taux d'évaporation. Celle-ci s'exprime par la relation suivante :

$$m_{Si} = Q_{Si} \tau \cdot \Delta m\% \quad \text{Avec } \left\{ \begin{array}{l} Q_{Si} : \text{ débit de poudres injectées,} \\ \tau : \text{ le temps de séjour des particules dans le plasma,} \\ \Delta m\% : \text{ le taux d'évaporation de la poudre dans le plasma} \end{array} \right.$$

- Détermination du volume de plasma

Les résultats obtenus lors des mesures par granulométrie montrent que le diamètre des particules ne varie plus au-delà d'une certaine hauteur. Ceci confirme que le processus d'évaporation de la poudre s'effectue essentiellement au niveau de la zone d'induction et s'interrompt dès qu'on s'éloigne de cette zone vers le panache du jet. Ce résultat est également confirmé par les mesures spectroscopiques, présentées dans le chapitre -3-, qui montrent une nette diminution de l'intensité d'émission des raies du silicium vapeur dans le plasma lorsque l'on s'éloigne des spires inductives. L'ensemble de ces résultats nous permettent d'estimer le volume du plasma dans lequel le processus de perte de masse par

évaporation a lieu. Le volume de plasma concerné se situe entre le point d'injection des gaz et la sortie de la torche plasma après les spires d'induction, à une distance de 20 cm de l'injecteur. D'autre part, le profil de débit massique du plasma obtenu par la modélisation de l'écoulement, présenté sur la figure-15-, montre que le plasma présente un diamètre de 3 cm dans la zone d'induction. Dans ces conditions, et en considérant que l'écoulement est de forme cylindrique, le volume du plasma s'écrit : $V = L \left(\frac{\pi d^2}{4} \right)$

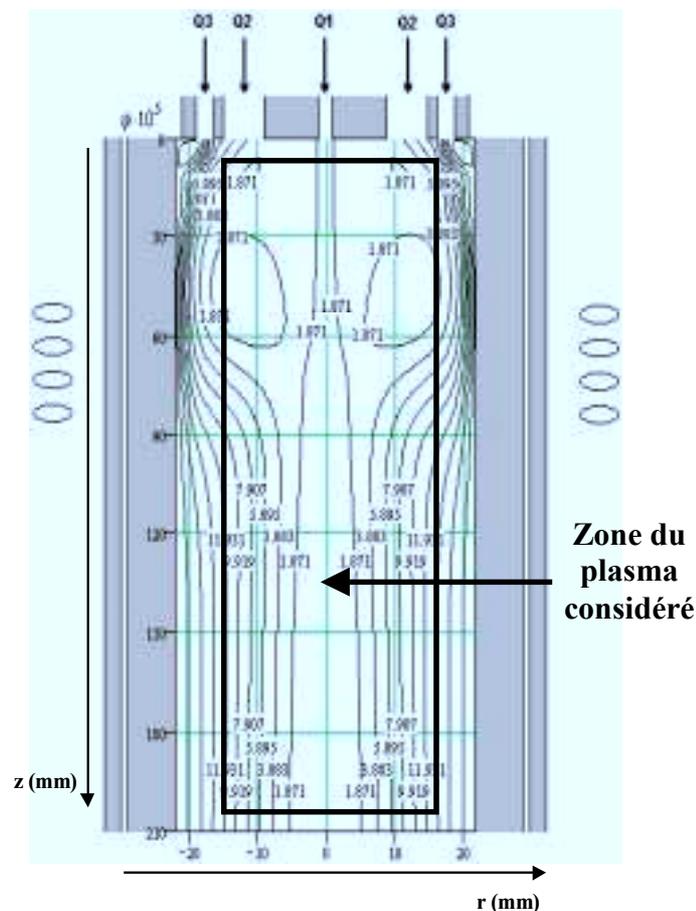


Figure 15: Champ de débits massiques du plasma ($10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$)
 ($Q_1= 5 \text{ L.mn}^{-1}$, $Q_2= 30 \text{ L.mn}^{-1}$, $Q_3= 30 \text{ L.mn}^{-1}$)

- Estimation du volume molaire du plasma

La variation de la température du plasma provoque une variation des débits massiques de l'écoulement, qui est clairement observable sur les profils présentés sur la figure-15-. Ces profils, obtenus par modélisation numérique de l'applicateur, montrent que le débit massique

des gaz vers les parois de la torche est 10 fois plus important que le débit des gaz dans la zone chaude située dans l'axe du plasma. Ceci montre que le volume molaire du gaz plasmagène dans la zone chaude est 10 fois plus important que le volume molaire des gaz proche de la paroi de la torche. Dans ces conditions, à une température moyenne de 2500 K le volume molaire du volume plasmagène considéré est de l'ordre de 224 L.mol⁻¹.

- Calcul de la fraction de silicium dans le plasma

A partir des précédentes définitions, la fraction de silicium dans le plasma s'écrit à l'aide de la relation suivante :

$$X = \frac{Q_{Si} \cdot \tau \cdot V_m \cdot \Delta m\%}{M_{Si} \cdot V}$$

Le taux d'évaporation $\Delta m\%$ précédemment calculé à partir des mesures expérimentales de granulométrie est de 11,5%, alors que le débit de poudre est fixé à 0,3g.mn⁻¹. Dans ces conditions, la fraction de silicium vapeur dans le mélange plasmagène est égale à :

$$X = 3,5 \cdot 10^{-4}$$

Ce résultat est en accord avec les mesures spectroscopiques qui montrent que la fraction de silicium vapeur est de $X=2 \cdot 10^{-4}$ à 10cm du point d'injection des particules. L'ensemble de ces résultats permettent alors d'affirmer que l'on a une perte de masse de l'ordre de 12% durant le traitement des poudres dans le plasma.

VI. Conclusion

L'étude des interactions plasma-particules permet la compréhension du processus de projection et de purification de la poudre de silicium par le milieu plasmagène. Cette étude a consisté à déterminer les paramètres des particules le long du jet plasma à savoir leur vitesse, leur diamètre et enfin leur température. Ces paramètres ont été expérimentalement obtenus par granulométrie laser Doppler, et par le calcul numérique.

Les mesures par granulométrie laser Doppler nous ont permis d'obtenir les profils de vitesse et de diamètre des particules dans le plasma. Par manque d'accès optique, ces mesures n'ont été réalisées qu'à $Z= 26\text{cm}$ et $Z= 30\text{cm}$ du point d'injection de la poudre. A ces deux hauteurs, les profils radiaux de vitesse montrent que celle-ci est maximale autour de l'axe du jet et a tendance à diminuer lorsque la mesure est effectuée à la périphérie du plasma. Les profils longitudinaux montrent que la vitesse axiale a également tendance à diminuer le long du jet. Celle-ci est de l'ordre de 20 m.s^{-1} à $Z= 26 \text{ cm}$ et atteint une valeur de 15 m.s^{-1} lorsqu'on se rapproche du substrat à $Z= 30 \text{ cm}$. Dans ces conditions le temps de séjour de la particule dans le plasma est de l'ordre de 15 ms . D'autre part, la mesure expérimentale du diamètre de la particule en vol nous a permis de mettre en évidence le processus de sphéroidisation de la poudre par le plasma, qui est également confirmé par les observations au microscope électronique. Les profils obtenus montrent que dans l'axe du jet, le diamètre ne varie pas entre les deux hauteurs de mesure, ce qui nous a permis de conclure que l'essentiel du traitement thermique de la particule s'effectue plus en amont du plasma, dans la zone d'induction. Le diamètre des particules après $26,1\text{cm}$ est de l'ordre de $55\mu\text{m}$. A partir de cette mesure, et connaissant le diamètre de départ des particules, nous avons pu démontrer que le taux d'évaporation de la poudre dans le plasma était de l'ordre de 12% .

Le calcul numérique, basé sur l'utilisation des propriétés du plasma, nous a permis d'évaluer les profils de vitesse et de température des particules le long d'une trajectoire thermique. Le profil de vitesse montre que la particule passe dans un premier temps par une phase d'accélération puis est freinée par le plasma lorsque sa vitesse est supérieure à celle de l'écoulement. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement par métrologie laser Doppler aux différentes hauteurs de mesure, et permettent de conclure que le temps de séjour des particules dans le plasma est de l'ordre de 15 ms . La détermination de la

température de la particule le long du jet nous a permis de déduire l'état de la particule de silicium le long de la trajectoire thermique. Les résultats montrent que selon sa taille, la particule est fondue plus ou moins rapidement, puis en partie vaporisée lorsque son diamètre est inférieure à 85 μm , et enfin refroidie lorsque la température du plasma diminue. Enfin le calcul de la fraction de silicium à partir des résultats obtenus par les mesures expérimentales montre que celle-ci est de l'ordre de $3,5 \cdot 10^{-3}$ et est tout à fait comparable au résultat obtenu par spectroscopie d'émission. Tous ces résultats permettent alors d'affirmer que le taux d'évaporation des poudres de silicium dans le plasma est de l'ordre de 12 %.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.Vardelle, P.Fauchais
Pure and Appl. Chem, Vol. 71, N° 10, pp. 1909-1918, 1999
- [2] J.R.Fincke, W.D.Swank, R.L.Bewley, D.C.Haggard, M.Gevelber, D.Wroblewski
Surface and Coatings Technology, 146-147, pp. 537-543, 2001
- [3] Kuan Fang Ren
Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen, France, 1995
- [4] S.Coulombe, M.I.Boulos, T.Sakuta
Measurement Science and Technology, Vol 6, pp. 383-390, 1995
- [5] G.Gouesbet
Plasma Chem. and Plasma Proc, Vol. 5. pp. 91, 1985
- [6] E.Francke, F.Krayem, D.Morvan, J.Amouroux, S.Dresvin, S.Nguen-Kuock-Shy
Progress in plasma processing of materials, pp. 343-349, 1998
- [7] E.Francke, M.Benmansour, D.Morvan, J.Amouroux
15th ISPC, Vol. III, pp. 1063-1068, Orléans, Juillet 2001
- [8] <http://www.dantecmt.com>
- [9] M.Saffman
Dantec Information, Vol. 05, pp. 8-13, Septembre 1987
- [10] F. Krayem
Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, France, 1999
- [11] <http://www.elkem.com>
- [12] D.Segher
Rapport de DEA de l'Université Pierre et Marie Curie, 2001
- [13] J.R.Fincke, W.D.Swank, C.L.Jeffery
IEEE Transactions On Plasma Science, Vol.18, N°6, pp. 948-957, 1990
- [14] J.R.Fincke, W.D.Swank, C.L.jeffery, C.A.Mancuso
Meas. Sci. Technol. Vol. 4, pp. 559-565, 1993
- [15] E.Pfender
Pure and Appl. Chem . Vol. 57, N° 9, pp. 1179-1195, 1985

- [16] K.Ramachandran, V.Selvarajan
Computational Materials Science, Vol. 6, pp. 81-91, 1996
- [17] R.Ramasamy, V.Selvarajan
Applied Surface Science, Vol 169-170, pp. 617-621, 2001
- [18] S.Dresvin
Physics and technology of low temperature plasmas
Edite par A.V.Donskoi, V.Donskoi, V.M.Goldfard, V.S.Klabnikin
Version anglaise traduite par T.Checon et édité par H.U.Eckeckt, Iowa state university
press, 1977
- [19] L.Ouvrelle
Rapport de microthèse, Université Pierre et Marie Curie, 2001
- [20] T.Yoshida, K.Akashi
Journal of Applied Physics, Vol. 48, N°6, pp. 2252-2260, 1977
- [21] X.Chen, E.Pfender
Plasma Chemistry and Plasma Proc, Vol.2, N°2, pp. 185-212, 1982
- [22] R.Ramasamy, V.Selvarajan
Comp Materials Science, Vol. 15, pp. 265-274, 1999
- [23] J.B.Lecoeur
Rapport de microthèse, Université Pierre et Marie Curie, 2000

CONCLUSION GENERALE

L'élaboration d'une couche mince de silicium à propriétés photovoltaïques a été réalisée par projection d'une poudre de silicium de qualité métallurgique par un plasma thermique de type inductif. Ce travail, financé par l'ADEME, s'inscrit dans les objectifs d'élaboration de matériaux à moindre coût pour la conversion photovoltaïque. Ce procédé consiste à injecter les particules de départ dans un plasma d'argon faiblement hydrogéné où elles sont fondues, partiellement évaporées et enfin déposées à l'état liquide sur un substrat. L'évaporation dans le plasma permet d'éliminer les impuretés de la poudre métallurgique, notamment les dopants comme le bore ou le phosphore. L'avantage de ce procédé est son importante vitesse de dépôt qui permet l'élaboration rapide des couches minces de silicium.

Les propriétés cristallographiques et la morphologie des dépôts dépendent du choix de la nature du substrat. Ce choix est dicté par les contraintes thermiques du procédé et des exigences retenues pour le matériau. Notre choix s'est porté sur des substrats de type céramique et particulièrement la mullite. Ce matériau présente une résistance mécanique et thermique adaptée aux températures élevées du plasma thermique. Il est également caractérisé par une faible conductivité thermique, ce qui permet d'accroître la température de surface et de maintenir le silicium à l'état liquide. Enfin, il présente un coefficient de dilatation thermique proche de celui du silicium, ce qui permet de minimiser les tensions interfaciales lors de la solidification du silicium liquide déposé en surface, limitant par conséquent le processus de formation des dislocations.

Les couches obtenues, réalisées avec une vitesse de dépôt de l'ordre de $100\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, sont denses en volume et en surface et ont une épaisseur de l'ordre du millimètre. Ces couches cristallines sont caractérisées par des tailles de grains de l'ordre de $200\mu\text{m}$ et un taux élevé de dislocations (10^6 cm^{-2}). Celles-ci, séparées d'une distance comprise entre $1\mu\text{m}$ et $5\mu\text{m}$, résultent de la solidification rapide du silicium liquide formé sur le substrat.

La purification des poudres de silicium de départ se fait en deux étapes distinctes : dans le plasma par évaporation des impuretés puis sur le substrat par ségrégation des impuretés à l'interface de solidification. Dans un premier temps, l'analyse du processus de purification

des particules de silicium dans le plasma a été étudiée sur une installation en collaboration avec l'équipe du Professeur S.Dresvin de l'Université de S^t Petersburg. Grâce à une injection des poudres à contre courant de l'écoulement plasmagène, il est possible de s'affranchir de la contamination par les matériaux de l'installation et les impuretés du substrat. L'analyse par ICP des poudres après traitement montre une diminution de la teneur en impuretés et notamment celle des dopants tel que le bore et le phosphore. Ces résultats confirment la purification des particules de silicium lors de leur passage dans l'écoulement plasmagène. Dans un deuxième temps, la pureté des couches de silicium obtenues sur le substrat de mullite a été analysée par ICP. Cette analyse volumique a révélé une pollution des couches de silicium par les impuretés provenant du système d'injection et du substrat de mullite. Toutefois, ces impuretés sont éliminées par le processus de ségrégation à l'interface de solidification. Cette deuxième étape de purification, réalisée par le déplacement du substrat sous le jet plasma, a été mise en évidence par une analyse locale par EDX. Celle-ci montre que contrairement à la première zone solidifiée, la dernière zone solide est fortement enrichie en impuretés. Cette zone peut être éliminée soit par une découpe mécanique soit par une attaque chimique.

L'hydrogénation des couches de silicium a été effectuée par ajout de 1% d'hydrogène dans le mélange gazeux d'argon, et s'effectue en même temps que le processus de purification des poudres : en vol dans l'écoulement plasmagène puis sur le substrat sous le jet plasma. Le suivi de l'hydrogénation des dépôts a été mesuré par exodiffusion. Ces mesures ont montré que l'hydrogène incorporé dans la matrice de silicium, à des teneurs de 2.10^{15} at.cm⁻³, présente une stabilité thermique jusqu'à 1100 K qui témoigne de la présence de liaisons de type Si-H-Si. Ces mesures montrent également que plus le taux d'hydrogène dans le plasma est élevé plus la teneur en hydrogène dans le silicium est importante. Il existe donc bien une relation étroite entre la composition du plasma et celle du silicium purifié.

Afin d'identifier le processus d'hydrogénation et de purification de la poudre de silicium par les espèces excitées du plasma, nous avons caractérisé par spectroscopie le plasma avec et sans l'ensemencement de poudre de silicium. Ces mesures ont nécessité la mise en place d'une nouvelle installation munie d'une torche de type cage froide permettant l'injection des particules et le diagnostic du plasma d'argon faiblement hydrogéné au niveau de la zone d'induction. L'analyse de la décharge dans cette zone révèle la présence de

radicaux d'hydrogènes hautement excités ($n=7$ de la série de Balmer) issus de la dissociation de l'hydrogène moléculaire, et responsables de l'hydrogénation de la poudre de silicium. Dans cette zone du plasma, le champ électromagnétique très intense empêche la recombinaison des radicaux d'hydrogène et aucun spectre moléculaire n'est observé. En présence des poudres métallurgiques, l'intensité des raies du silicium excités et ionisés souligne l'importance et la rapidité du processus d'évaporation de la poudre en vol. De plus, des raies d'émissions du calcium ionisé sont observées, ce qui confirme l'élimination en vol de cette impureté.

Les raies d'émissions de l'argon, de l'hydrogène et du silicium ont ensuite été utilisées pour le diagnostic énergétique du plasma. L'élargissement Stark et l'intensité des raies d'argon et d'hydrogène nous ont permis de calculer les profils axiaux de densité et de température électronique du plasma faiblement hydrogéné. Les résultats indiquent que la zone d'induction est la zone la plus réactive du plasma, caractérisée par une densité électronique de l'ordre de $N_e=10^{16}\text{cm}^{-3}$ et une température électronique de 10500K. La présence de vapeurs de silicium lors de l'ensemencement des particules ne modifie pas ces valeurs dans les conditions de traitement retenues.

Un calcul de la fraction de silicium vapeur dans le plasma a été effectué à partir des raies SiI, SiII et ArI. Les résultats montrent que la perte de masse par évaporation est assez faible mais maximal dans la zone d'induction, où la fraction de silicium vapeur dans le plasma est de l'ordre de $2,3 \cdot 10^{-4}$. Enfin, l'écart à l'équilibre thermodynamique local calculé au niveau des spires est de $T_e - T_L = 980\text{K}$.

La modélisation numérique du plasma, réalisée en collaboration avec l'équipe du Professeur S.Dresvin de l'Université de S^t Petersburg, a permis d'obtenir les profils radiaux et longitudinaux des propriétés du plasma d'argon. Les cartographies de température montrent la présence d'une zone toroïdale au niveau des spires d'induction caractérisée par une température de l'ordre de 10500 K et une importante viscosité. La présence du flux porteur engendre l'apparition, dans l'axe du jet, d'un canal de faible température et de faible viscosité, dans lequel sont injectées les particules à purifier. Ces informations tirées du modèle, difficilement quantifiables expérimentalement, ont été utilisées pour qualifier les transferts de quantité de matière et de chaleur entre la particule de silicium et le milieu plasmagène.

Afin d'établir un bilan matière du procédé, des mesures de vitesse et de diamètre des particules en écoulement ont été réalisées par métrologie laser Doppler. Les résultats obtenus montrent que les particules se déposent sur le substrat à une vitesse de 20 m.s^{-1} après avoir eu un temps de séjour de l'ordre de 15 ms dans le plasma. Les mesures de diamètre montrent que les particules de départ sont fondues et viennent s'étaler sur le substrat après avoir subi une perte de masse de l'ordre de 12%. Ces résultats sont également confirmés par un modèle numérique qui prend en compte les caractéristiques de l'écoulement plasma et des particules de silicium.

Finalement, ce travail a montré que la technique de projection par plasma permettait d'une part de purifier la poudre de silicium métallurgique et d'autre part d'élaborer une couche de silicium hydrogénée, caractérisée par des liaisons silicium – hydrogène stables à haute température.

I. L'industrie photovoltaïque

Aujourd'hui, près d'un tiers de la population mondiale (1,6 milliards de personnes) n'a pas accès à l'électricité, principalement dans les pays en voie de développement. Parallèlement, la prise en compte récente des contraintes environnementales dans l'approche énergétique mondiale conduit à relancer les recherches et les investissements dans les nouvelles technologies de l'énergie. Parmi celles-ci, l'énergie photovoltaïque issue de la conversion du rayonnement solaire en électricité, présente une alternative qui a démontré son intérêt économique pour l'électrification des sites isolés.

I.1 Avantages de l'énergie photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque présente de nombreux avantages justifiant son utilisation et son développement. Cette source d'énergie, relativement bien répartie géographiquement et donc disponible en de multiples endroits, permet la production d'électricité à proximité des lieux de consommation. Cet atout essentiel permet de réduire le coût de l'acheminement de l'électricité dans les zones rurales, difficiles d'accès, en évitant l'extension du réseau électrique jusqu'au lieu d'utilisation. Les systèmes photovoltaïques offrent également l'avantage d'être simples, modulables et ne nécessitent que très peu d'entretien. En effet, l'absence de toute pièce mécanique ou de circulation de fluide leur confère une importante fiabilité et une durée de vie supérieure à 20 ans. Ces systèmes étant non polluants, ils contribuent à la réduction des émissions des gaz à effet de serre.

I.2 Marché économique du photovoltaïque

L'électricité photovoltaïque peut être utilisée de deux manières différentes : soit pour l'alimentation des sites isolés soit en connexion avec le réseau de distribution électrique.

Dans les années soixante, dans le cadre des applications spatiales et de l'alimentation des satellites, les modules photovoltaïques ont été choisis comme source d'énergie essentiellement pour des questions de poids et de fiabilité. Les applications terrestres ont débuté dans les années soixante-dix et concernent essentiellement des besoins professionnels tel que les relais de télécommunications, l'éclairage et le balisage maritime et aérien, la

protection cathodique des oléoducs, la télémétrie et l'électrification des zones rurales. Ce dernier point englobe particulièrement des besoins en éclairage domestique et public, l'audiovisuel et le pompage de l'eau pour la consommation des villages.

La deuxième catégorie d'applications est caractérisée par le couplage au réseau électrique de l'électricité produite par les systèmes photovoltaïques. Dans ce type d'applications, le courant continu produit par les panneaux photovoltaïques est transformé par un onduleur en courant alternatif, à 50 Hz et basse tension (220V), et injecté dans le réseau électrique. Parmi ces applications, on peut citer les centrales photovoltaïques de l'ordre du mégawatts en Europe et aux Etats-Unis. On peut également citer les réalisations domestiques de quelques kilowatts installées en façades ou de façon plus modeste en toits photovoltaïques. Ce type de réalisations a débuté vers la fin des années soixante-dix aux Etats-Unis et ce n'est que depuis quelques années que l'Europe a développé un programme d'expérimentation de maisons photovoltaïques (2 à 3 kWc par toit), en particulier en Suisse et en Allemagne. Actuellement, ce type d'installations connaît une importante croissance, notamment au Japon et en Europe du nord, avec une moyenne de l'ordre du millier de systèmes montés en toiture chaque mois.

I.3 Evolution du marché mondial des modules photovoltaïques

D'importants efforts scientifiques et techniques sont entrepris depuis une vingtaine d'années par les laboratoires de recherche et l'industrie pour améliorer les caractéristiques des générateurs photovoltaïques et diminuer leur coût de fabrication afin d'en faire une source d'énergie compétitive. Les principaux producteurs de systèmes photovoltaïques dans le monde sont des grands groupes industriels pétroliers (Shell, BP Amoco) ou de l'électronique (Sharp, Sanyo, Kyocera,) ou des sociétés d'autres secteurs industriels comme la société d'origine française Photowatt, isofoton et RWE.

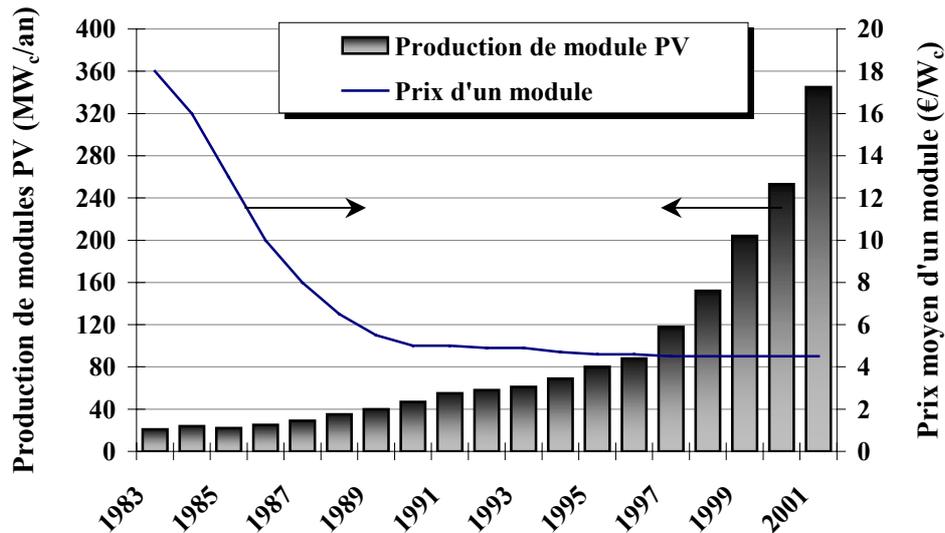


Figure 1 : Evolution de la production mondiale et du prix des modules photovoltaïques^{[1],[2]}

Les efforts ont permis d'aboutir à une croissance annuelle de 20% de la production mondiale de modules photovoltaïques et une baisse significative du prix des modules (figure-1-). Au cours des trois dernières années, l'évolution de la production a atteint 35% par an. Cette évolution s'est accompagnée d'une baisse des prix des modules; en vingt ans il a été divisé par quatre pour atteindre moins de 3 €/W_c en 2003.

La puissance totale opérationnelle dans le monde a particulièrement augmenté durant les dix dernières années (figure-2-). En 2001, elle est évaluée à 982 MW dont 668 MW connecté au réseau^[2], et se concentre essentiellement dans les principaux pays producteurs de cellules et modules photovoltaïques, à savoir le Japon avec 452 MW, l'Allemagne avec 195 MW et enfin les Etats-Unis avec 168 MW. En France, la puissance installée a également connu une forte croissance, estimée à 20% par an (figure-3-). Ainsi, à la fin de l'année 2001, la puissance du parc opérationnelle français est évaluée à 14 MW, et se retrouve en grande partie dans les départements d'Outre Mer qui sont les lieux privilégiés pour le développement de l'énergie solaire. Cette solution permet en fait d'éviter une dépendance par rapport aux groupes électrogènes.

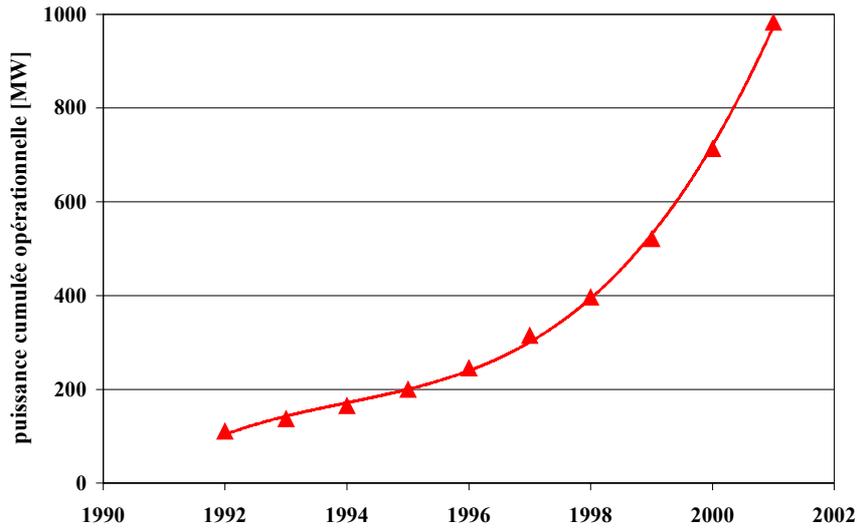


Figure 2 : Evolution de la puissance totale opérationnelle dans le monde^[1]

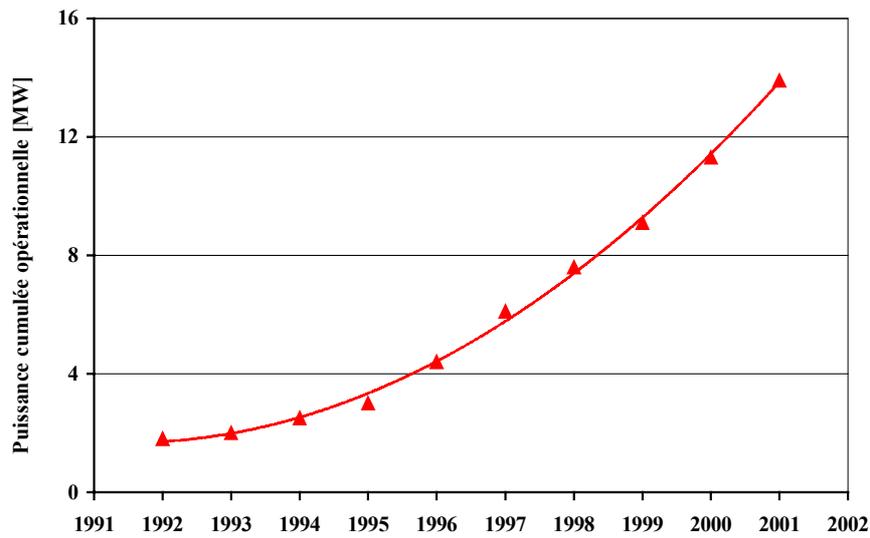


Figure 3 : Evolution de la puissance totale opérationnelle en France^[1]

II. Procédés d'élaboration du silicium massif de qualité solaire

II.1 Procédé Czochralski

Ce procédé de croissance mis au point par Czochralski ^[3] permet l'élaboration d'un silicium monocristallin à partir des résidus de l'industrie électronique (figure-4-). Le silicium charge est fondu par induction électromagnétique, sous une atmosphère d'argon, dans un

creuset en silice ou en graphite qui est animé d'un mouvement de rotation afin d'homogénéiser la température du bain. Un germe de silicium dont l'orientation cristallographique est définie, est ensuite mis en contact avec le bain de silicium liquide. Ce germe est animé d'un mouvement de rotation (30 tr. min^{-1}) dans le sens inverse du creuset, et d'un déplacement vertical (1 mm. min^{-1}) qui permet d'amorcer la cristallisation du silicium liquide. Sous des conditions optimales, il est possible d'obtenir un monocristal d'une longueur qui peut atteindre deux mètres pour un diamètre de 400 mm. Néanmoins, il existe une contamination du silicium liquide par les constituants du creuset, notamment par le carbone et l'oxygène.

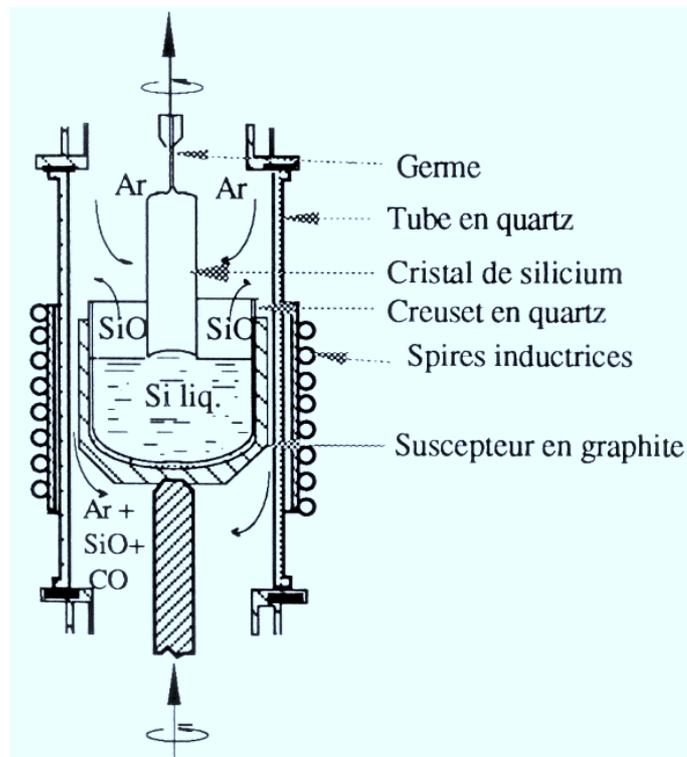


Figure 4 : Elaboration de silicium monocristallin par le procédé Czochralski[1]

II.2 Procédé de fusion de zone

Ce procédé a été mis au point dans le but de s'affranchir des problèmes de contaminations observés dans le procédé Czochralski. Il permet l'obtention de lingots de silicium de grande dimension et de haute pureté^[4]. Dans ce procédé, un barreau de silicium polycristallin, placé à l'intérieur d'une enceinte sous une atmosphère de gaz neutre, est fondu localement à l'aide d'une boucle d'induction (figure-5-). Le déplacement de cette boucle

($0,2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) entraîne celui de la zone fondue, et les impuretés plus solubles dans la phase liquide sont concentrées dans la dernière zone fondue. Celles-ci sont donc drainées au fur et à mesure du déplacement de la boucle d'induction le long du barreau. La cohésion entre le silicium fondu et les deux parties solides du barreau est obtenue par capillarité. Un germe cristallin, placé à l'une des deux extrémités du barreau, permet de contrôler la cristallisation du silicium fondu et l'obtention d'un monocristal. Contrairement au procédé Czochralski, le principe de fusion évitant tout contact de la zone liquide avec une surface solide (paroi, creuset,...) permet de s'affranchir des sources de pollution du silicium.

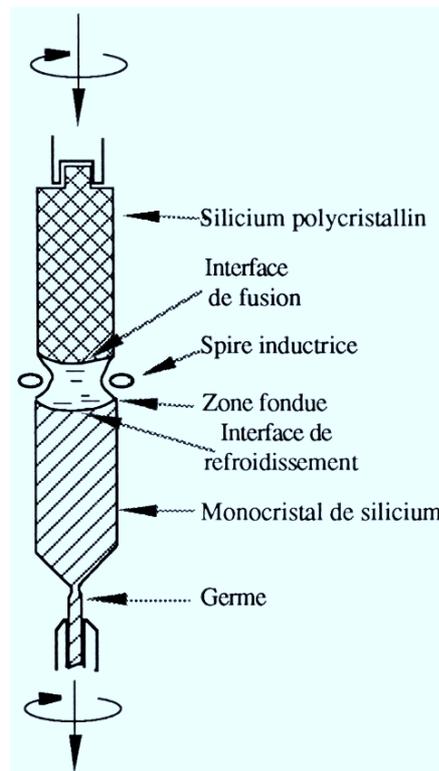


Figure 5 : Procédé de fusion de zone[4]

Le principe de la fusion de zone a également été utilisé dans un procédé de purification du silicium massif par plasma thermique^[5]. Ce procédé, développé au Laboratoire LGPPTS (figure-6-), consiste à déplacer un barreau de silicium sous le jet plasma afin de le fondre localement. L'avantage de cette technique est qu'elle permet une ségrégation des impuretés à l'interface de solidification avec des vitesses élevées de l'ordre de $20 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. De la même façon que le procédé de fusion de zone, les impuretés sont déplacées dans la zone liquide où elles se concentrent. De plus, l'action chimique du plasma en présence de gaz réactifs comme l'hydrogène et l'oxygène permet l'élimination des dopants comme le bore et le phosphore.

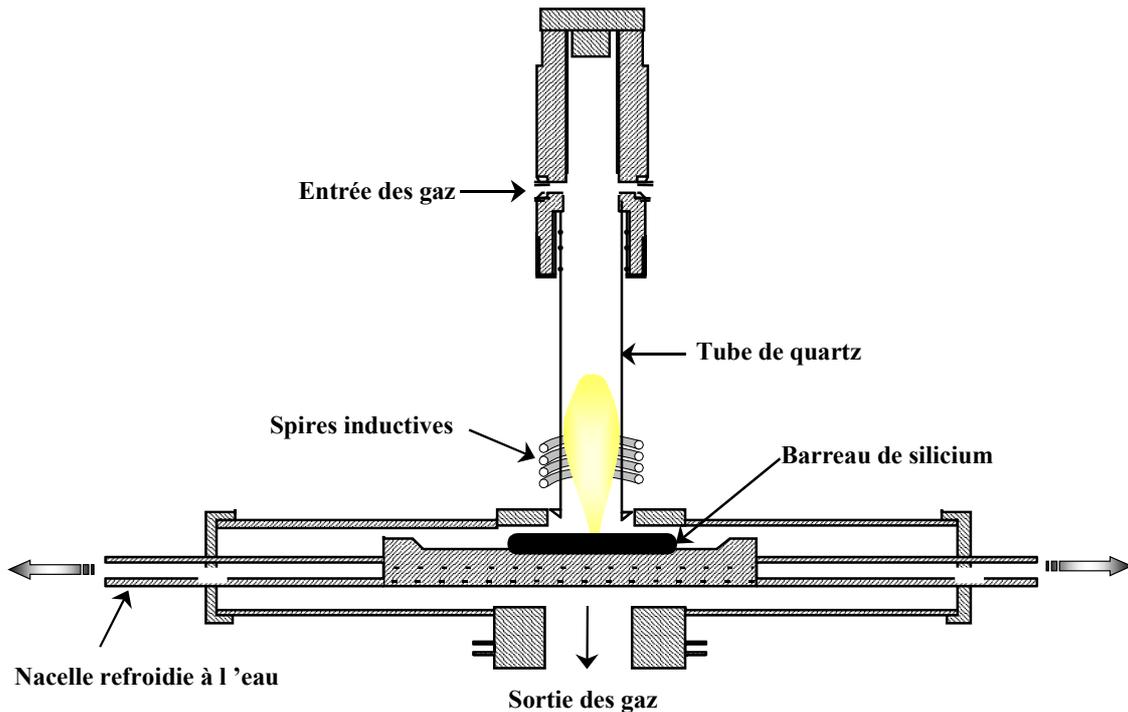


Figure 6 : Procédé de purification du barreau de silicium par plasma thermique[5]

II.3 Procédés de moulage du silicium multicristallin

Ce type de technique, utilisée dans les procédés SILSO de Wacker ou POLIX de Photowatt, permet l'élaboration de blocs de silicium multicristallin de taille 40x40x17cm avec une vitesse de solidification de l'ordre de 2 kg.h^{-1} . Le silicium charge est fondu et versé dans un creuset en graphite préchauffé dans lequel est réalisée une solidification directionnelle du bain liquide. Les lingots de silicium sont ensuite débités en plaquettes de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur de l'ordre de $200 \text{ }\mu\text{m}$. Cette étape de découpe et de sciage des blocs de silicium conduit à un rendement de production compris entre 25% et 50% selon la technique utilisée pour la découpe des plaquettes.

Les propriétés du matériau obtenu dépendent de la qualité du silicium charge et de la nature du creuset utilisé. En effet, les creusets réfractaires en graphite entraînent une pollution significative du silicium fondu. Les contraintes mécaniques introduites au cours de la cristallisation engendrent l'apparition de fissure dans le lingot de silicium.

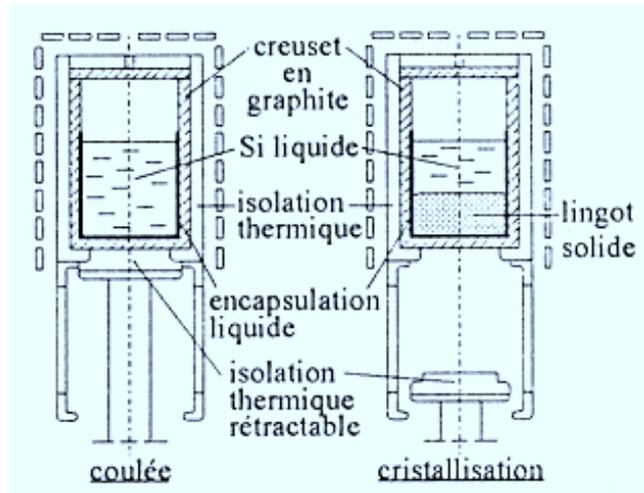


Figure 7 : Principe du procédé POLIX de Photowatt^[6]

Afin d'éviter les problèmes de contamination par les constituants du creuset, des procédés utilisant des creusets froids inductifs ont été mis au point^{[7],[8],[9]}. Dans ce type d'installation, le creuset, la charge et l'inducteur sont disposés à l'intérieur d'une enceinte sous atmosphère neutre (figure-8-). Le champ magnétique induit par l'inducteur permet d'une part le chauffage et le maintien à l'état liquide du silicium par effet Joule, et d'autre part le confinement de la charge empêche ainsi tout contact avec le creuset. Ceci permet alors de s'affranchir de la pollution due aux creusets et de l'étape de recyclage des lingotières, nécessaire dans le cas des moulages en creusets réfractaires. De plus, l'effet de brassage électromagnétique du silicium liquide permet l'amélioration des transferts thermiques.

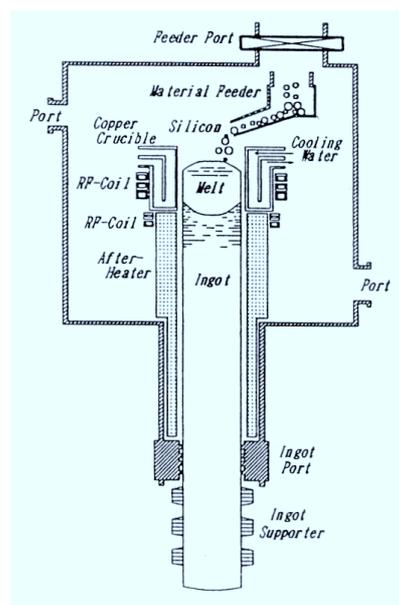


Figure 8: Principe du procédé de moulage en creuset froid inductif

Ce procédé permet l'obtention de lingots de près de 2 m de longueur et de 350 mm de diamètre à une vitesse de tirage de l'ordre de 3 mm.min⁻¹. Néanmoins, la rapidité de croissance du lingot et le refroidissement brutal du matériau engendrent l'apparition de contraintes qui se traduisent par la création de défauts cristallographiques comme les joints de grains et dislocations.

-
- [1] International Energy Agency, Photovoltaic Power Systems Program
<http://www.iea.pvps.org>
- [2] A. Claverie
Rencontres et journée techniques ADEME, Sophia Antipolis, 20-21 novembre 2001
- [3] J.Czochralski
J., Z.Phys. Chemis, Vol. 92, pp. 219, 1977
- [4] W.Keller
Preparation and properties of solid state materials, Vol. 5, Marcel Dekker Inc., 1981
- [5] D.Morvan, J.Amouroux, M.C.Charpin, H.Lauvray
Revue de Phys. Appl. , Vol.18, pp.239-251, 1983
- [6] <http://www.photowatt.com>
- [7] T.F.Ciszek
J. Electrochem. Soc, Vol. 132, N°4, pp.963, 1985
- [8] K.Kaneko, K.Sasatani, M.Ohnishi, N.Kimura
Technical Digest of the international PVSEC-11, PP. 119-122, Sapporo, Japon, 1999
- [9] F.Durand
Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.72, pp. 125-132, 2002

Il existe différentes procédures d'allumage des plasmas d'induction. L'initiation de la décharge peut se faire soit par l'application d'un effluveur sur la paroi extérieure de l'applicateur, soit par une électrode métallique reliée à un potentiel électrique et introduite à l'intérieur de la torche, ou encore à basse pression par allumage d'un plasma froid qui dégénère en plasma thermique à la pression atmosphérique. Dans notre cas, le plasma est initié à basse pression sous une atmosphère d'argon afin de s'affranchir de toute pollution provenant de l'air et des constituants d'une électrode métallique. Le dispositif (enceinte et applicateur) est mis en dépression ($P=10^2$ Pa) grâce au système de pompage. Lorsque le courant provenant du générateur Radio-fréquences (CFEI type 18 TS, 4-5 MHz, 25 kW) parcourt les spires inductives, des effluves apparaissent entre les différents doigts de cuivre (photo-5-). Ces effluves dégénèrent ensuite en plasma froid lorsque la puissance et les débits des gaz augmentent. Durant cette phase d'allumage c'est le champ électrique qui est responsable de la préionisation de l'argon présent dans l'enceinte.

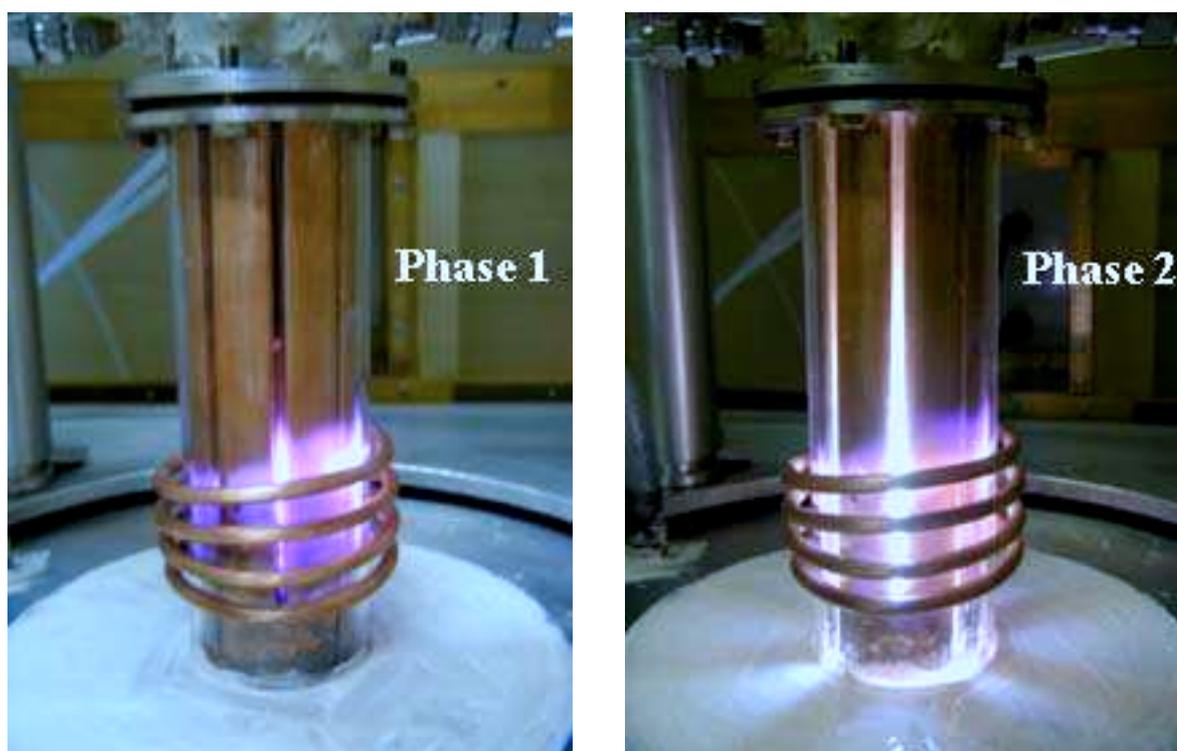


Photo 1: Initiation du plasma. Phase 1: Apparition d'effluves entre les doigts de cuivre; Phase 2: Amorçage en plasma froid par augmentation de la puissance.

Le passage du plasma froid vers le plasma thermique se fait par une élévation de la pression dans le réacteur obtenue par l'introduction continue d'argon. Ce passage doit se faire très rapidement afin d'éviter la formation d'un plasma secondaire entre les

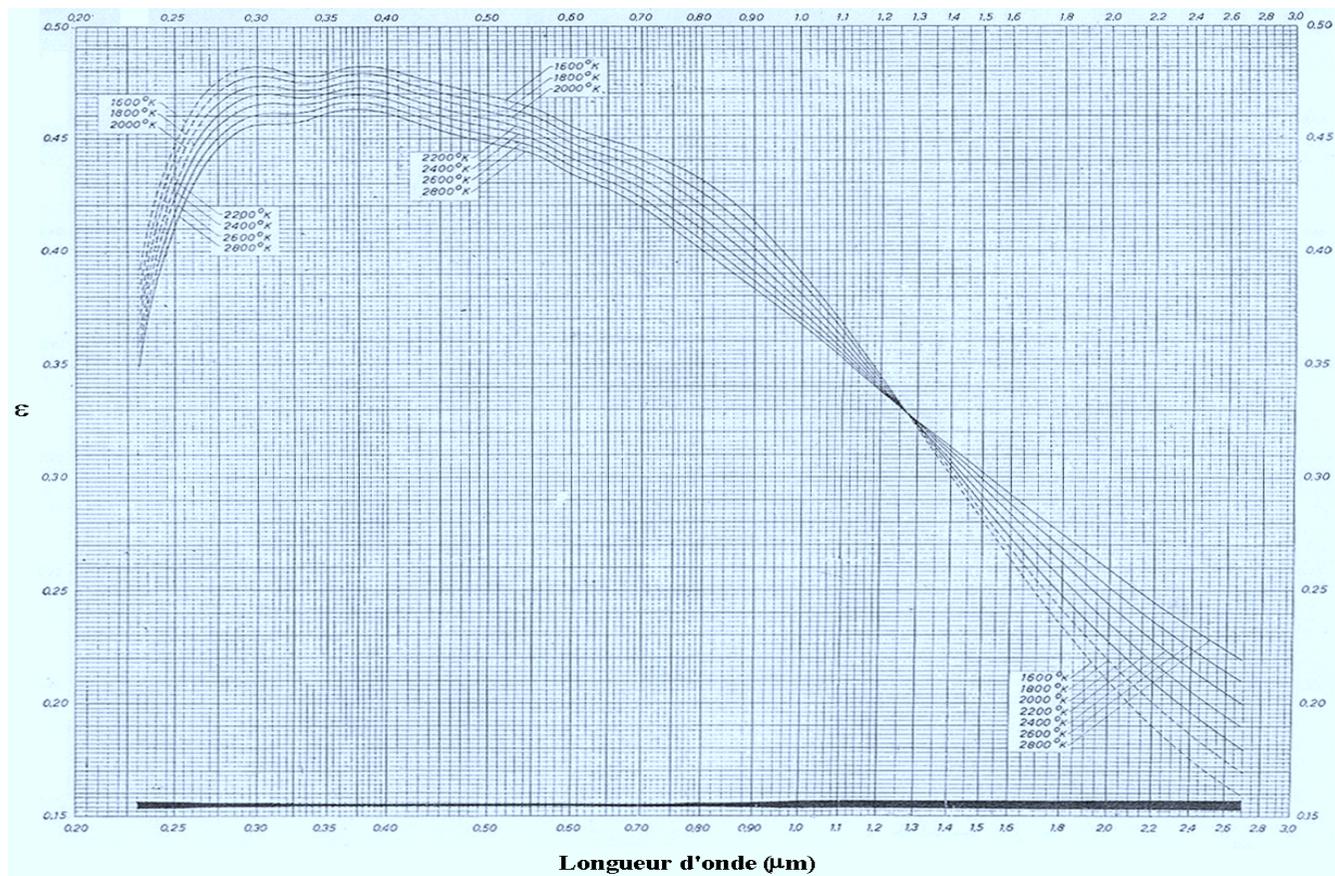
doigts de cuivre et le tube de quartz extérieur. En effet celui-ci a une action destructrice sur les composantes de la torche et en particulier sur le tube de quartz enveloppant la structure métallique. Le régime thermique est établie lorsqu'on atteint la pression atmosphérique (photo-6-).



Photo 2: Le plasma thermique à P=1atm ; Phase 3: Régime permanent

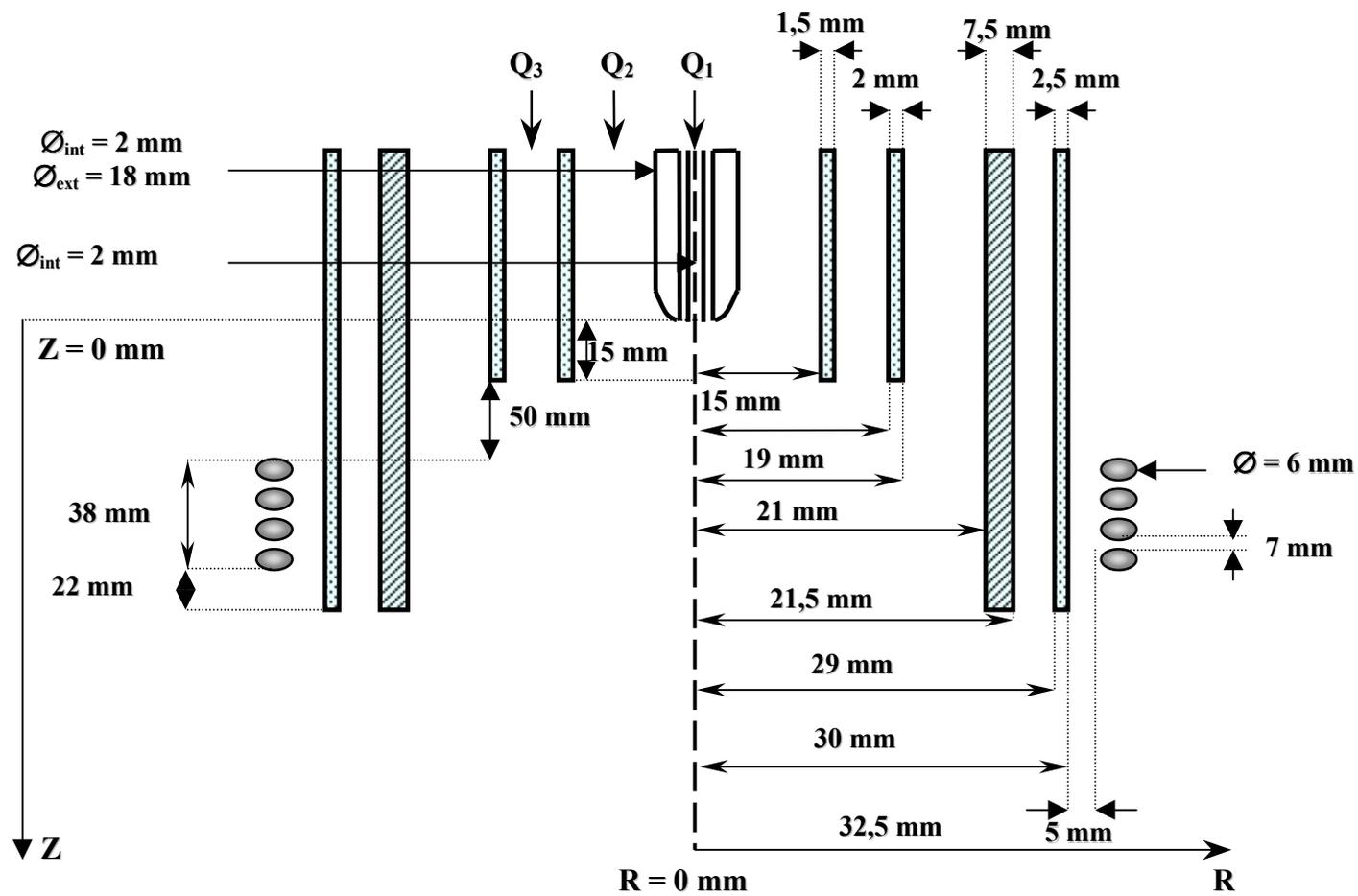
Une vanne trois voies permet ensuite l'évacuation des gaz pour éviter une surpression à l'intérieur du réacteur. En régime permanent, le flux périphérique Q_3 est fixé à 25 L.min^{-1} alors que le flux plasmagène Q_2 est maintenu à 15 L.min^{-1} . Un troisième flux d'argon Q_1 de débit fixé à 5 L.min^{-1} , appelé gaz porteur, est introduit axialement dans l'injecteur de poudres. L'hydrogène, nécessaire pour l'hydrogénation des poudres de silicium, est mélangé au gaz plasmagène Q_2 . Son introduction doit se faire de façon progressive à l'aide d'un débitmètre à bille à réglage fin, afin d'éviter l'extinction du plasma. Son débit est fixé à 1% du débit total des gaz. Enfin les particules de silicium, présentes dans un distributeur de poudres, sont véhiculées puis introduites dans l'axe du plasma à l'aide du gaz porteur Q_1 .

Variation de l'émissivité du ruban de tungstène en fonction de la longueur d'onde et de la température [1]



[1] J.C De Vos, Physica, 20, p 690, 1954

Configuration Double flux



$Q_1 = 0 \text{ L.min}^{-1}$
 $Q_2 = 15 \text{ L.min}^{-1}$
 $Q_3 = 25 \text{ L.min}^{-1}$
 Fréquence = 4,9 MHz
 Intensité efficace = 120 A
 Puissance utile = 10 kW

Schéma représentatif de la torche plasma et conditions opératoires

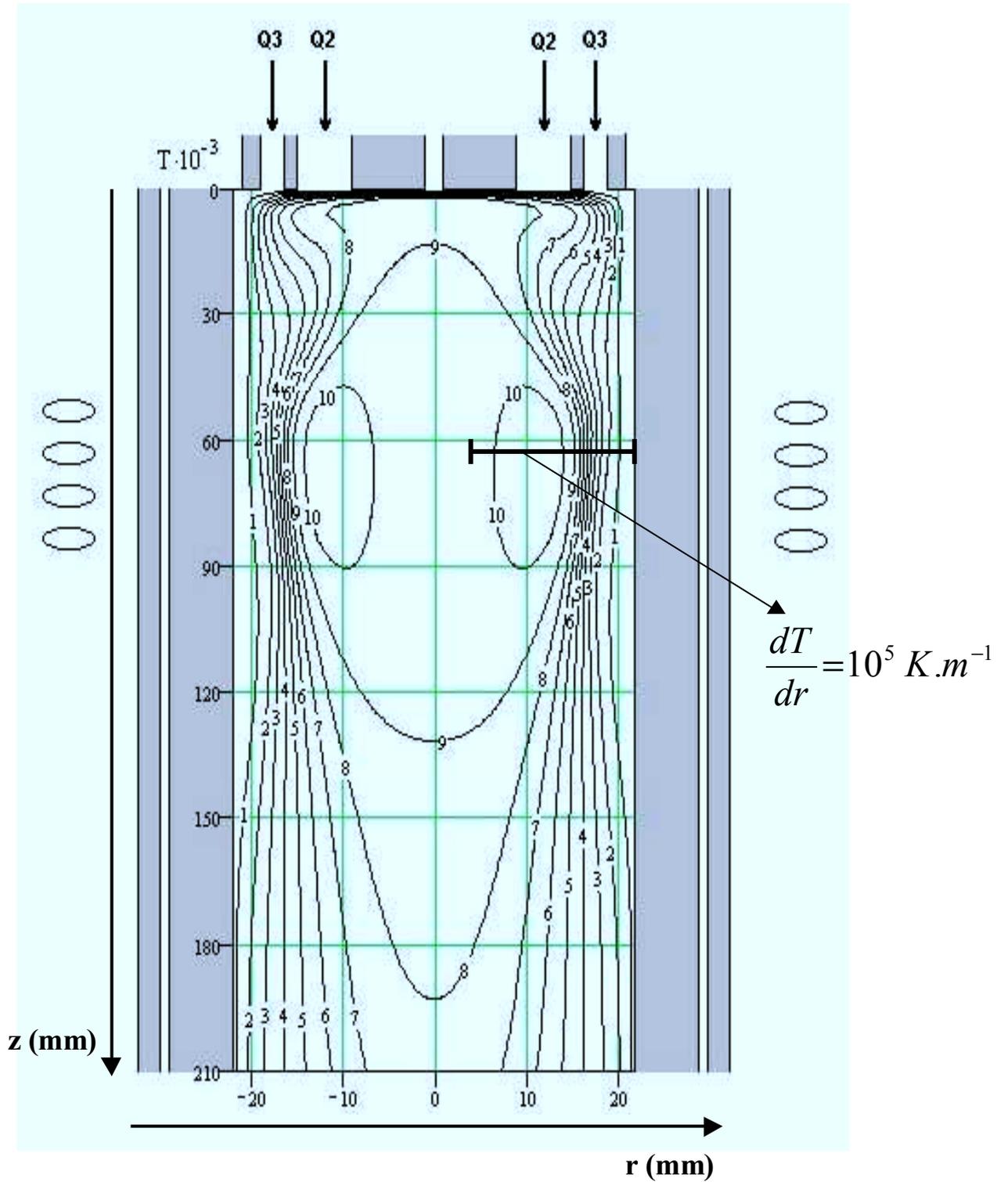


Figure 1: Champ de température du plasma (10^3 K)
 ($Q_1= 0 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2= 15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3= 25 \text{ L.min}^{-1}$)

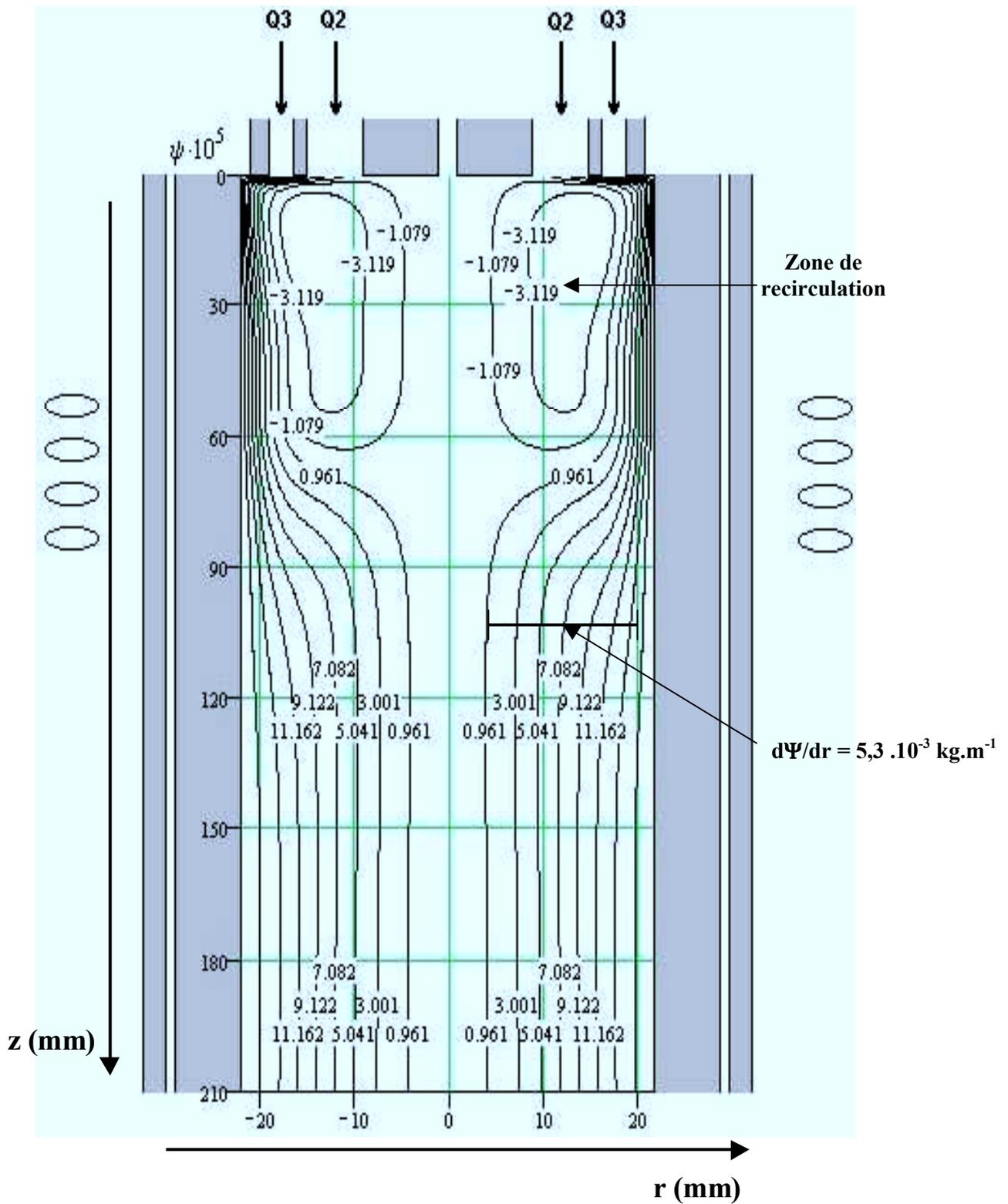


Figure 2 : Champ de débits massiques du plasma Ψ ($10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$)
 ($Q_1 = 0 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2 = 15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3 = 25 \text{ L.min}^{-1}$)

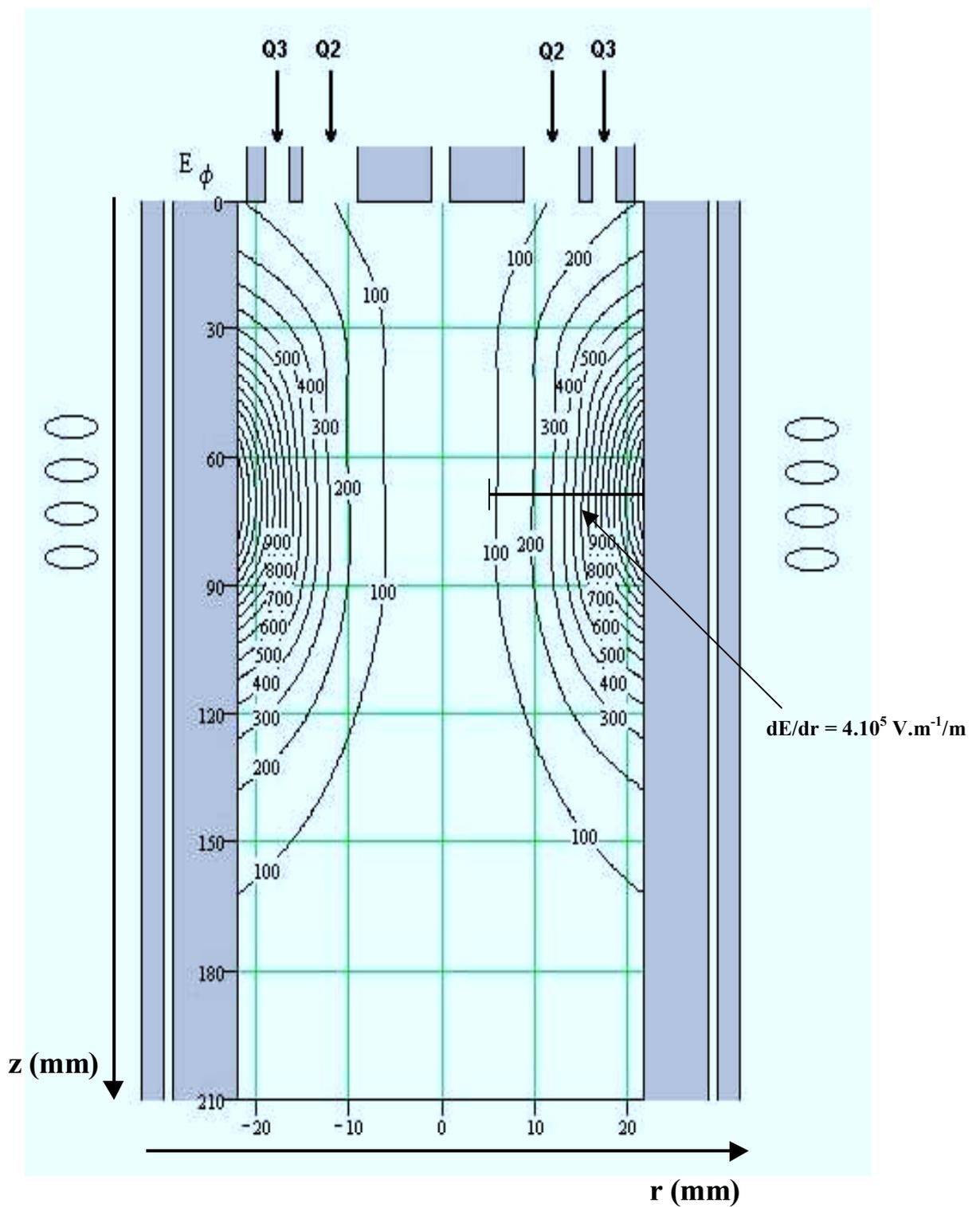


Figure 3 : Profil du champ électrique dans le plasma (V.m^{-1})
 ($Q_1 = 0 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2 = 15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3 = 25 \text{ L.min}^{-1}$)

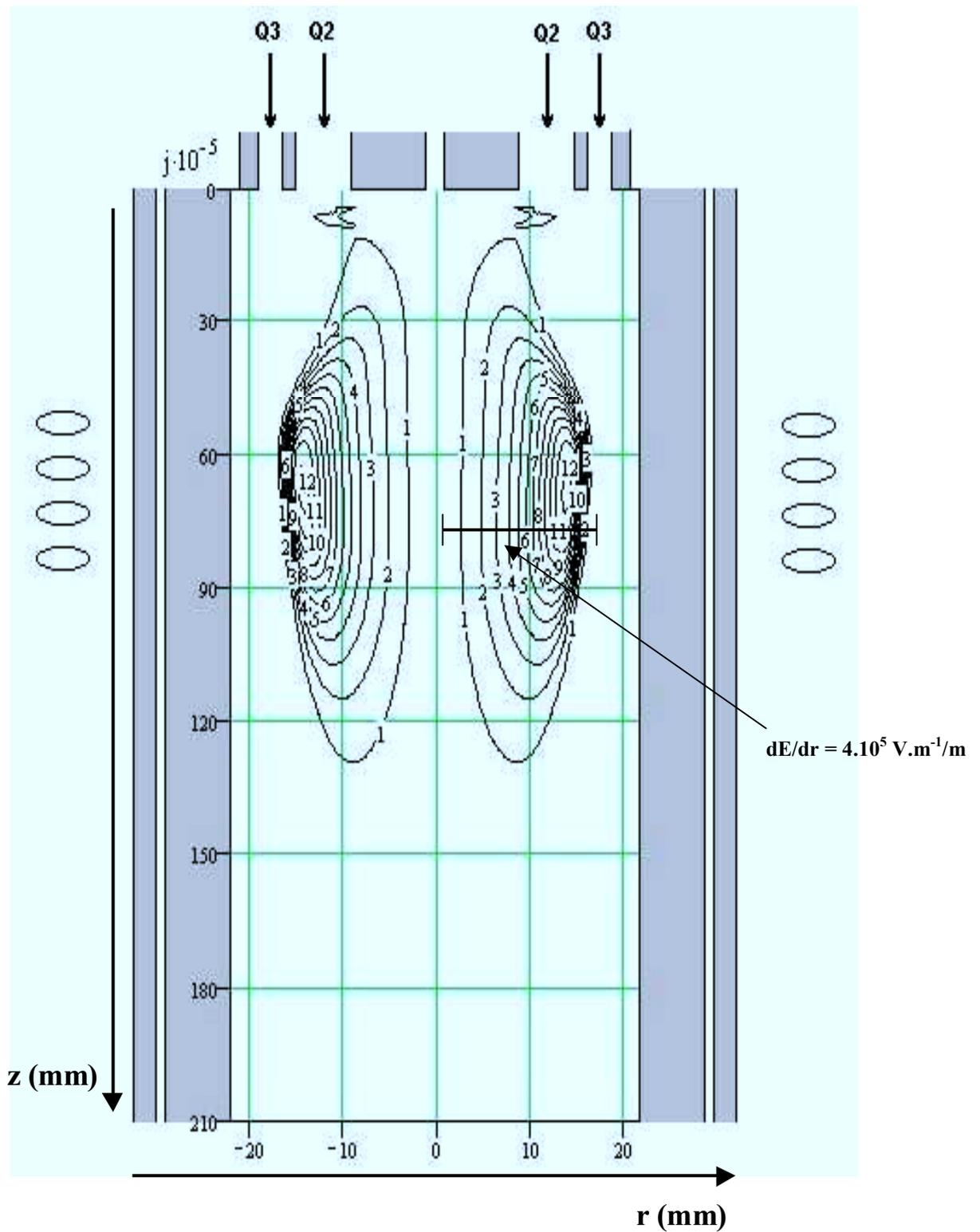


Figure 4 : Profil de densité de courant dans le plasma ($10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$)
 ($Q_1 = 0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $Q_2 = 15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, $Q_3 = 25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)

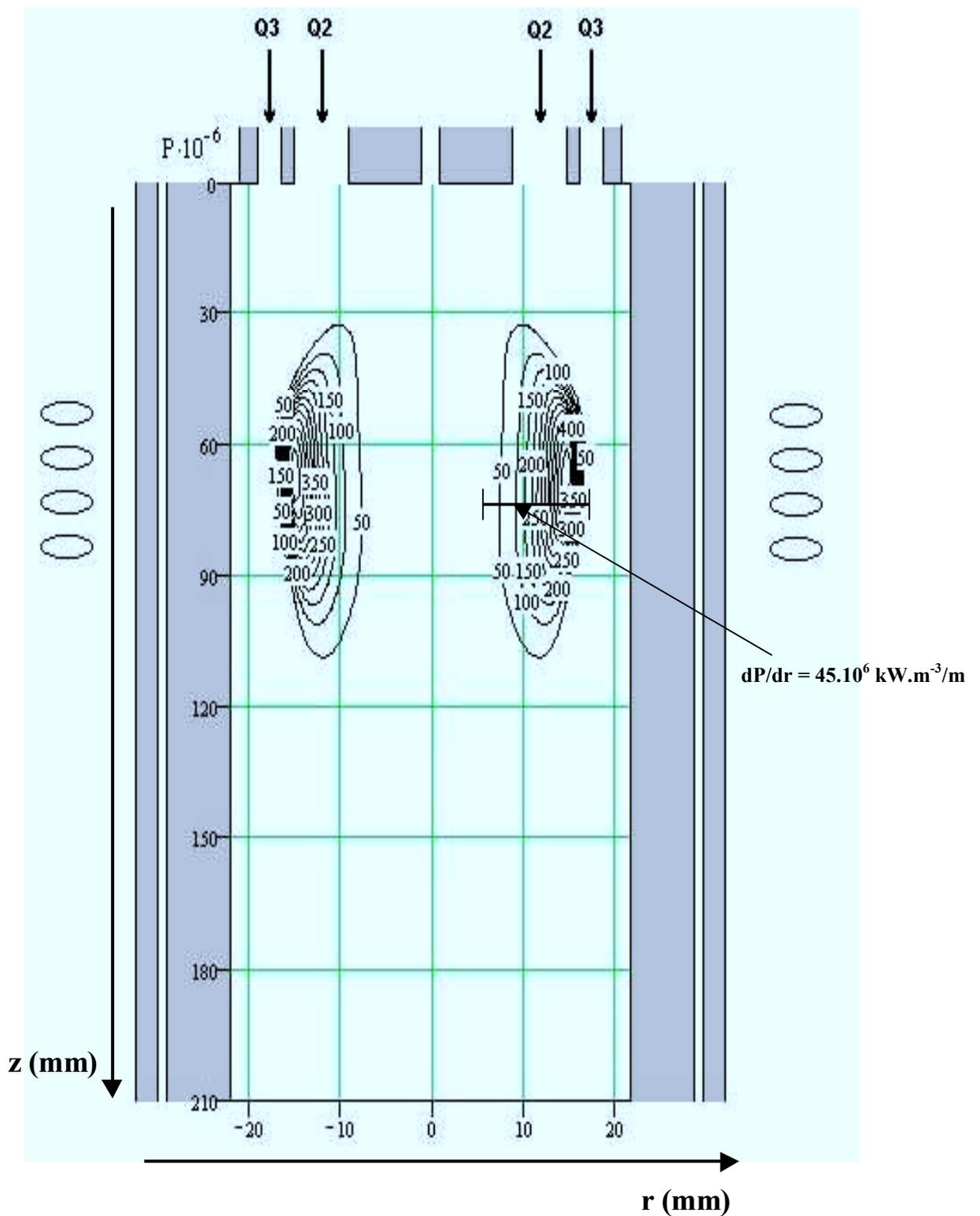


Figure 5 : Puissance utile dans le plasma (10^6 W/m^3)
 ($Q_1= 0 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2= 15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3= 25 \text{ L.min}^{-1}$)

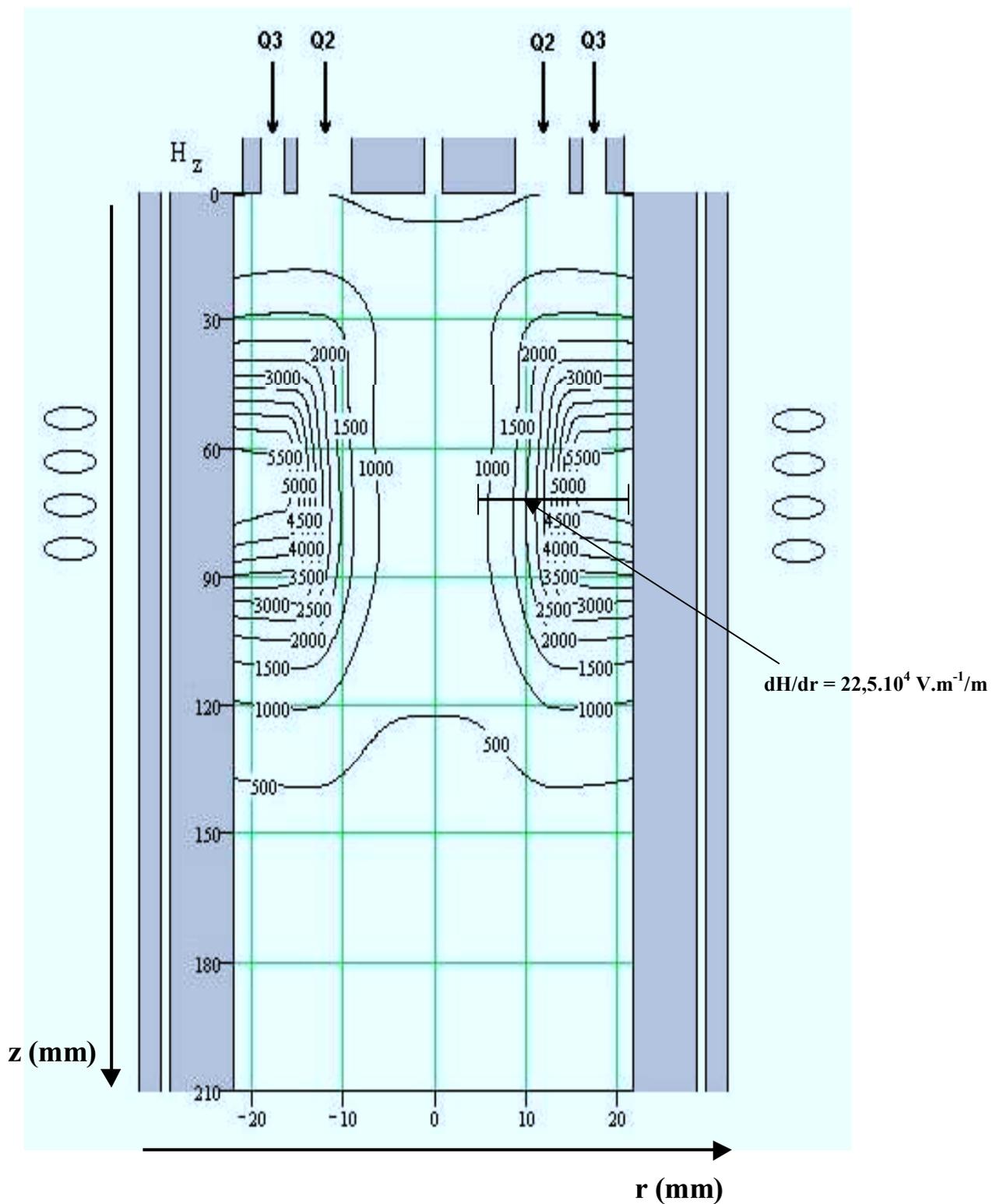
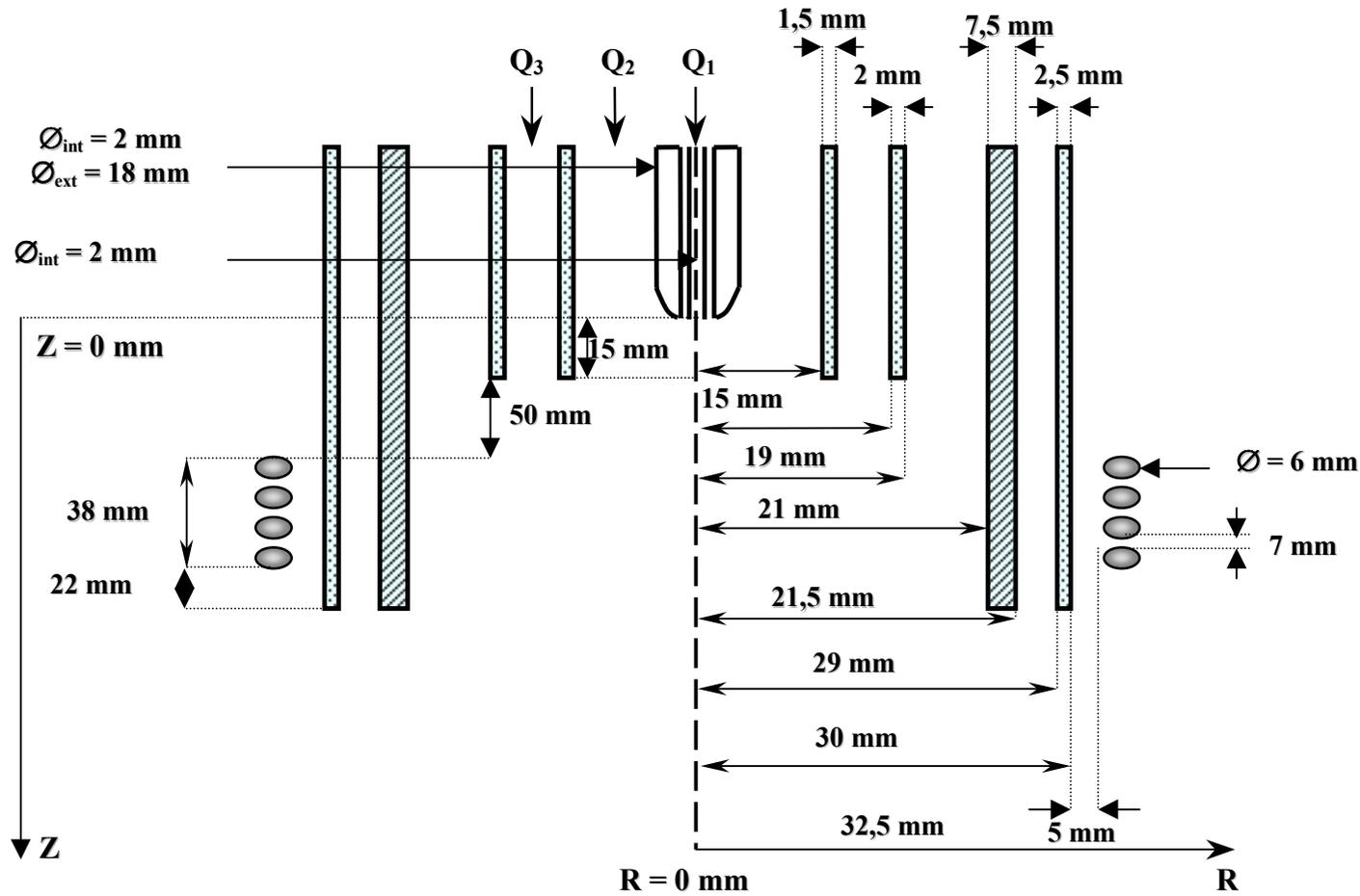


Figure 6 : profil du champ magnétique dans le plasma (A.m)
 ($Q_1 = 0 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2 = 15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3 = 25 \text{ L.min}^{-1}$)

Configuration Triple flux



$Q_1 = 5 \text{ L.min}^{-1}$
 $Q_2 = 15 \text{ L.min}^{-1}$
 $Q_3 = 25 \text{ L.min}^{-1}$
 Fréquence = 4,9 MHz
 Intensité efficace = 120 A
 Puissance utile = 9 kW

Schéma représentatif de la torche plasma et conditions opératoires

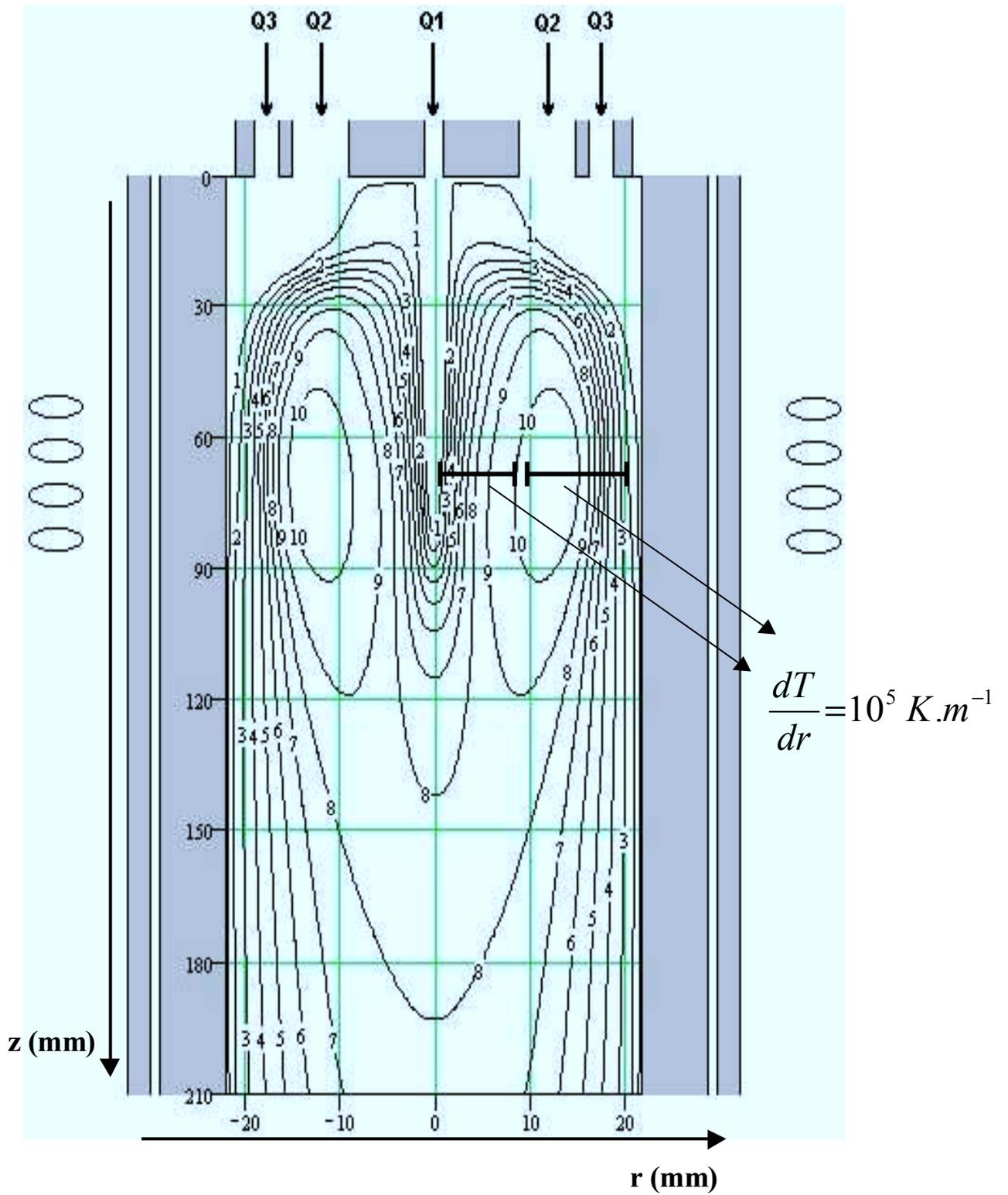


Figure 7 : Champ de température du plasma (10^3 K)
 ($Q_1 = 5 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2 = 15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3 = 25 \text{ L.min}^{-1}$)

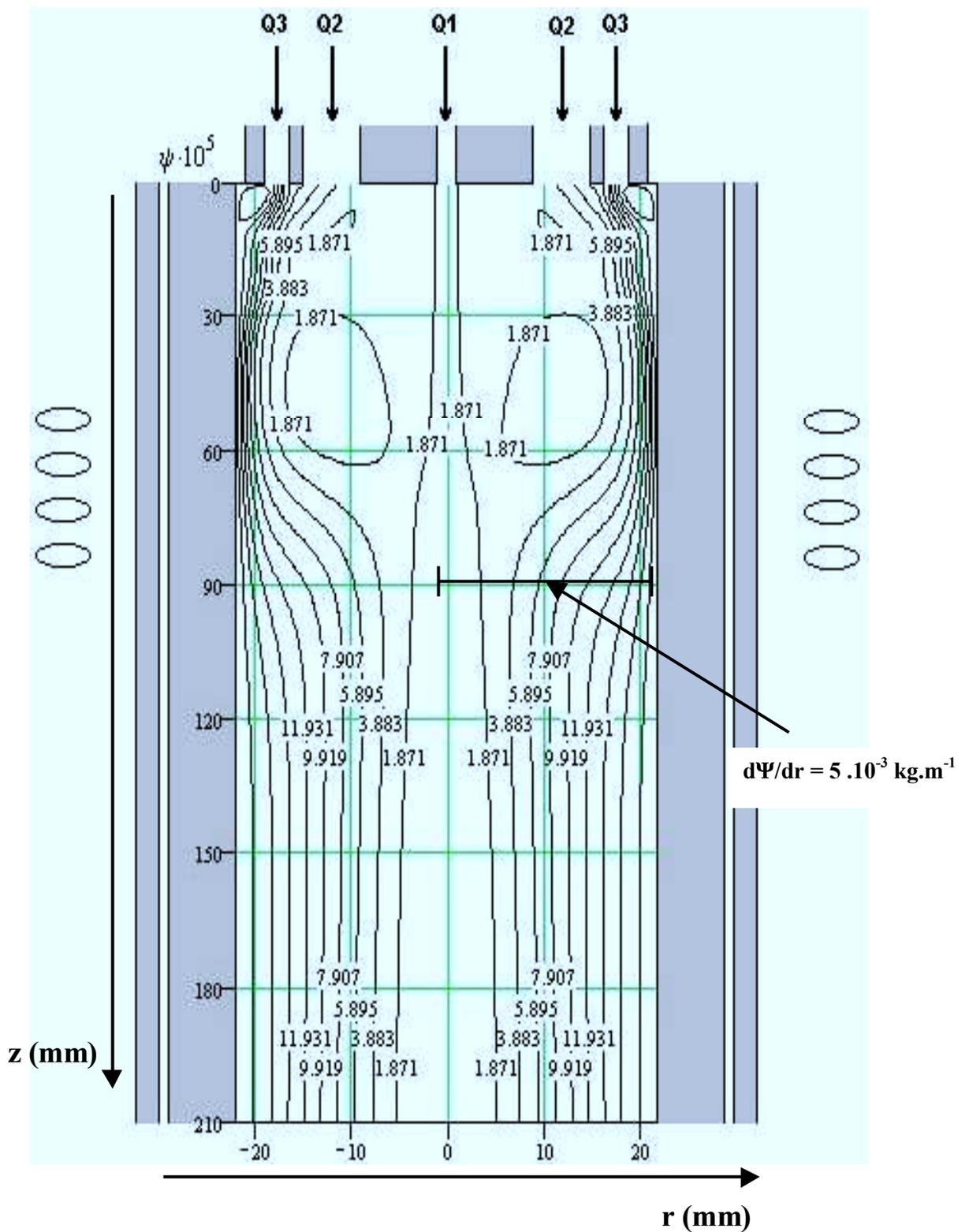


Figure 8 : Champ de débits massiques du plasma ($10^{-5} \text{ kg.s}^{-1}$)
 ($Q_1 = 5 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2 = 15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3 = 25 \text{ L.min}^{-1}$)

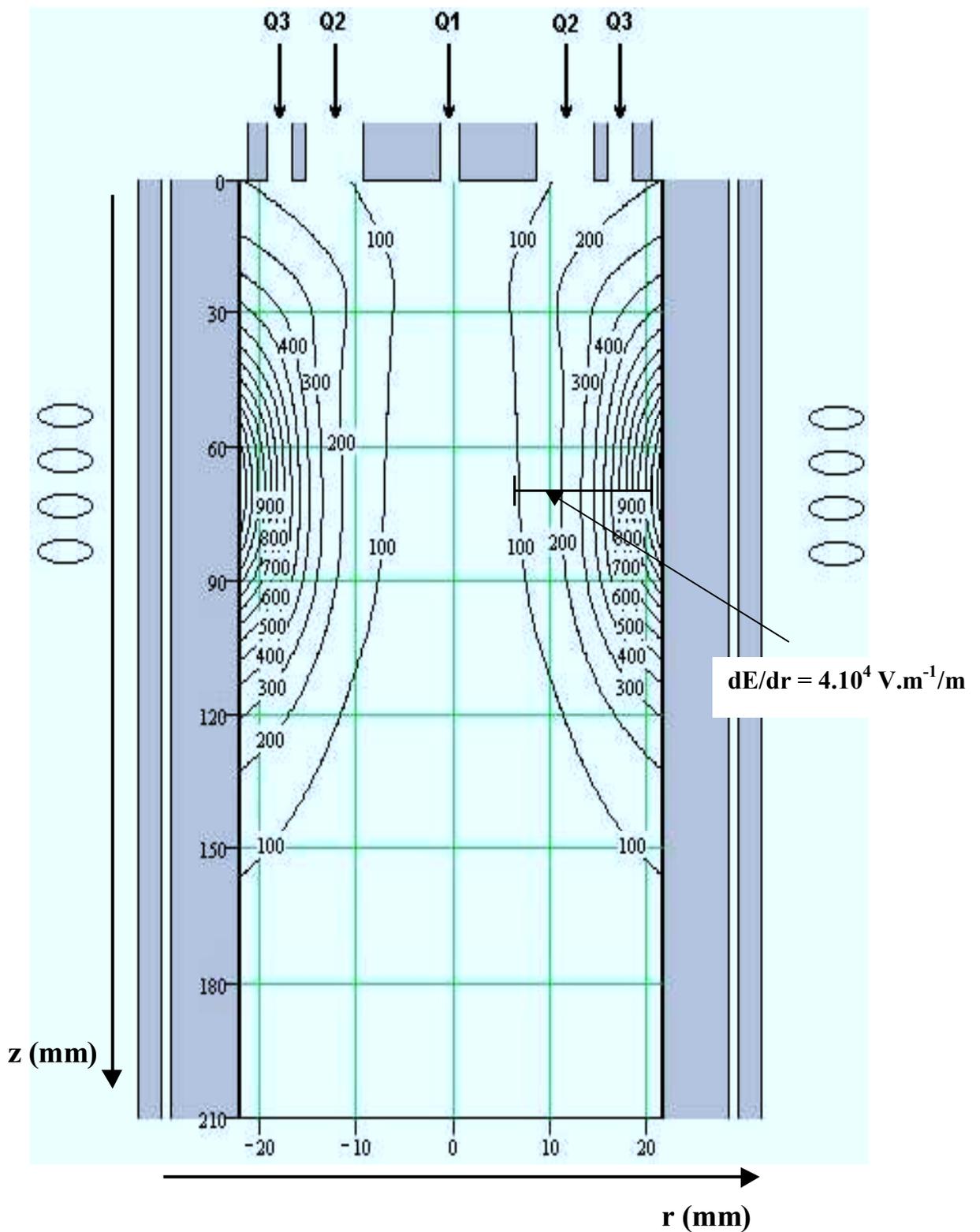


Figure 9 : Profil du champ électrique dans le plasma ($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$)
 ($Q_1= 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_2= 15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_3= 25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$)

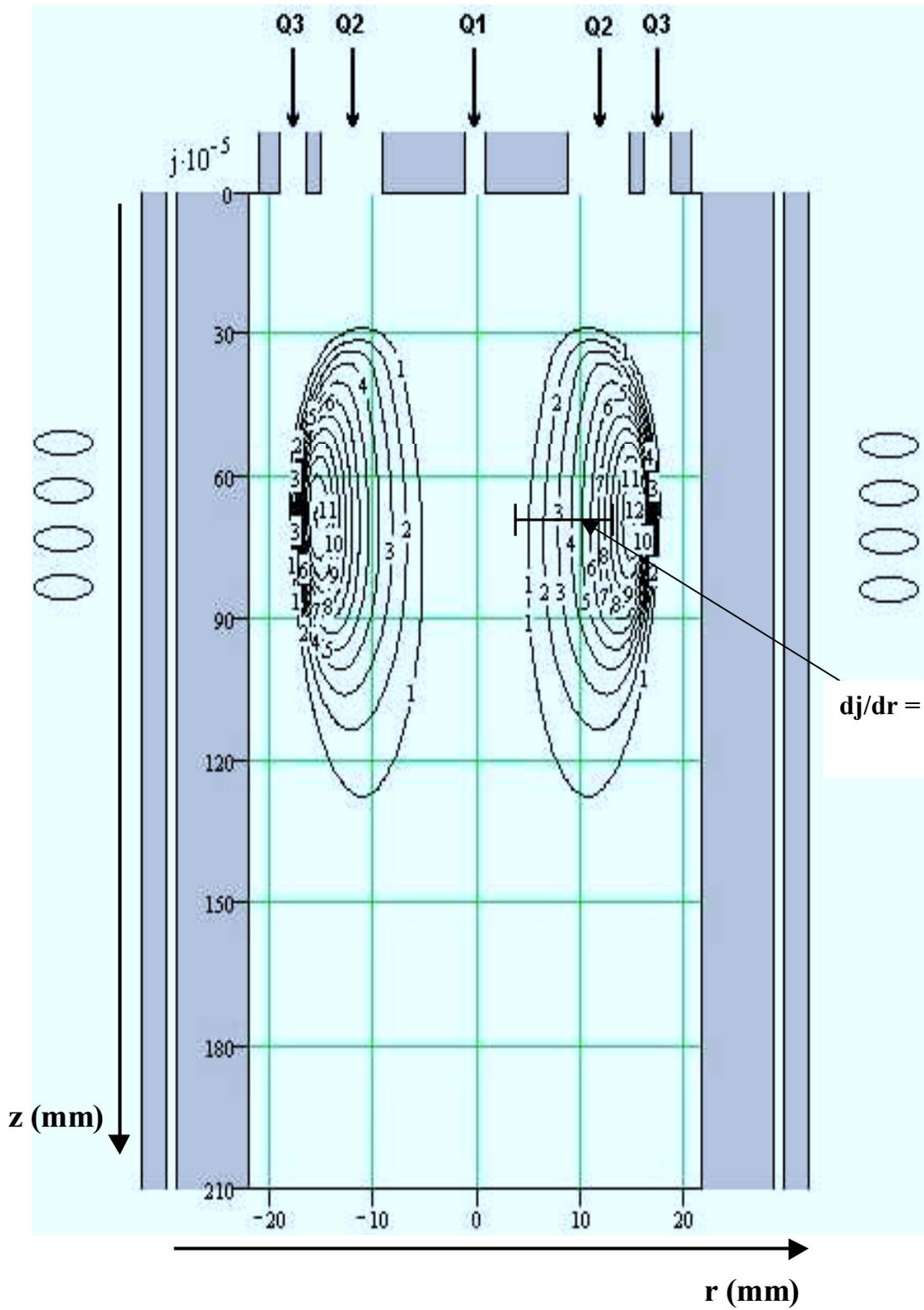


Figure 10 : Profil de densité de courant dans le plasma (10^5 A.m^{-2})
 ($Q_1 = 5 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2 = 15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3 = 25 \text{ L.min}^{-1}$)

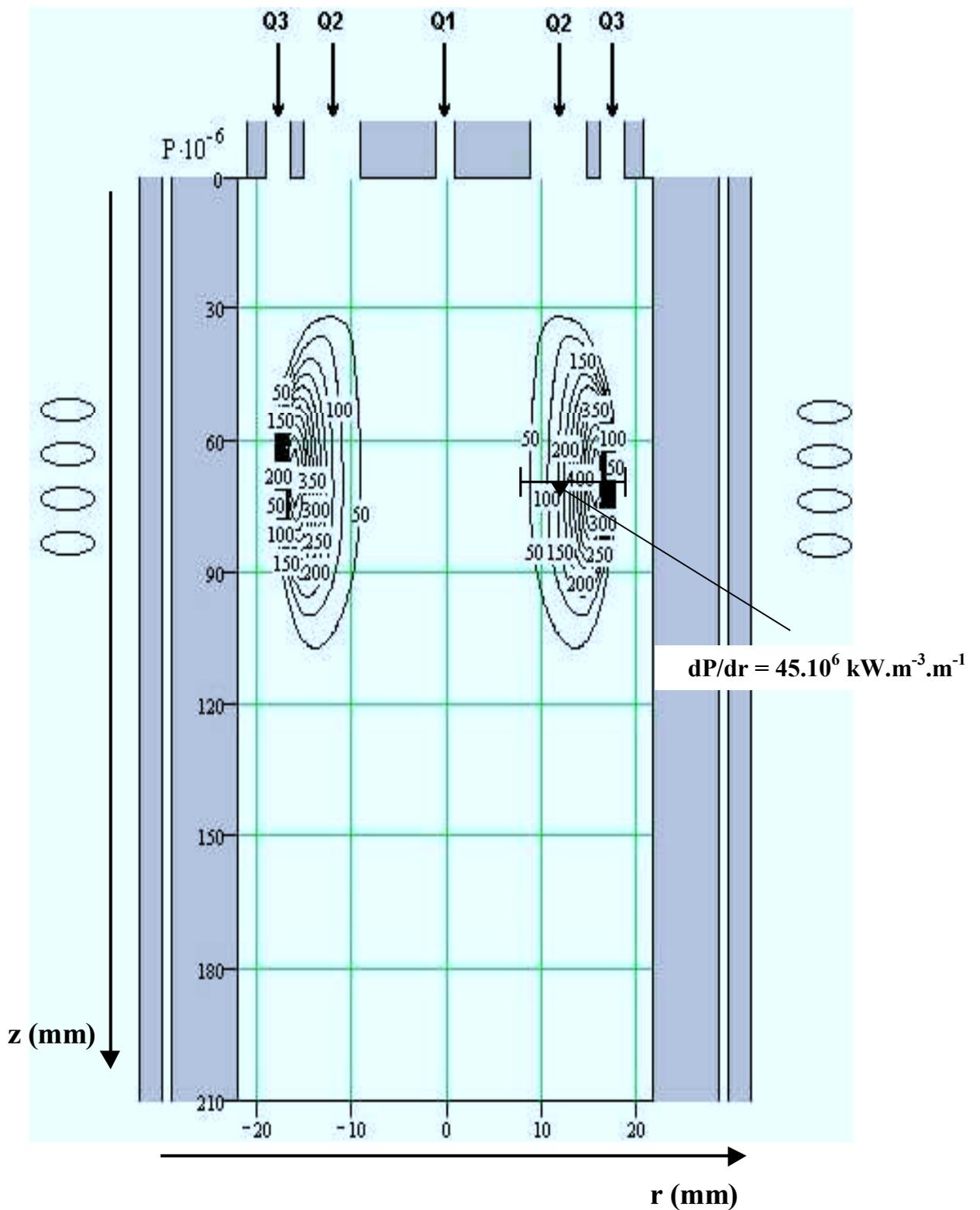


Figure 11 : Puissance utile dans le plasma (10^6 W/m^3)
 ($Q_1= 5 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_2= 15 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_3= 25 \text{ L.min}^{-1}$)

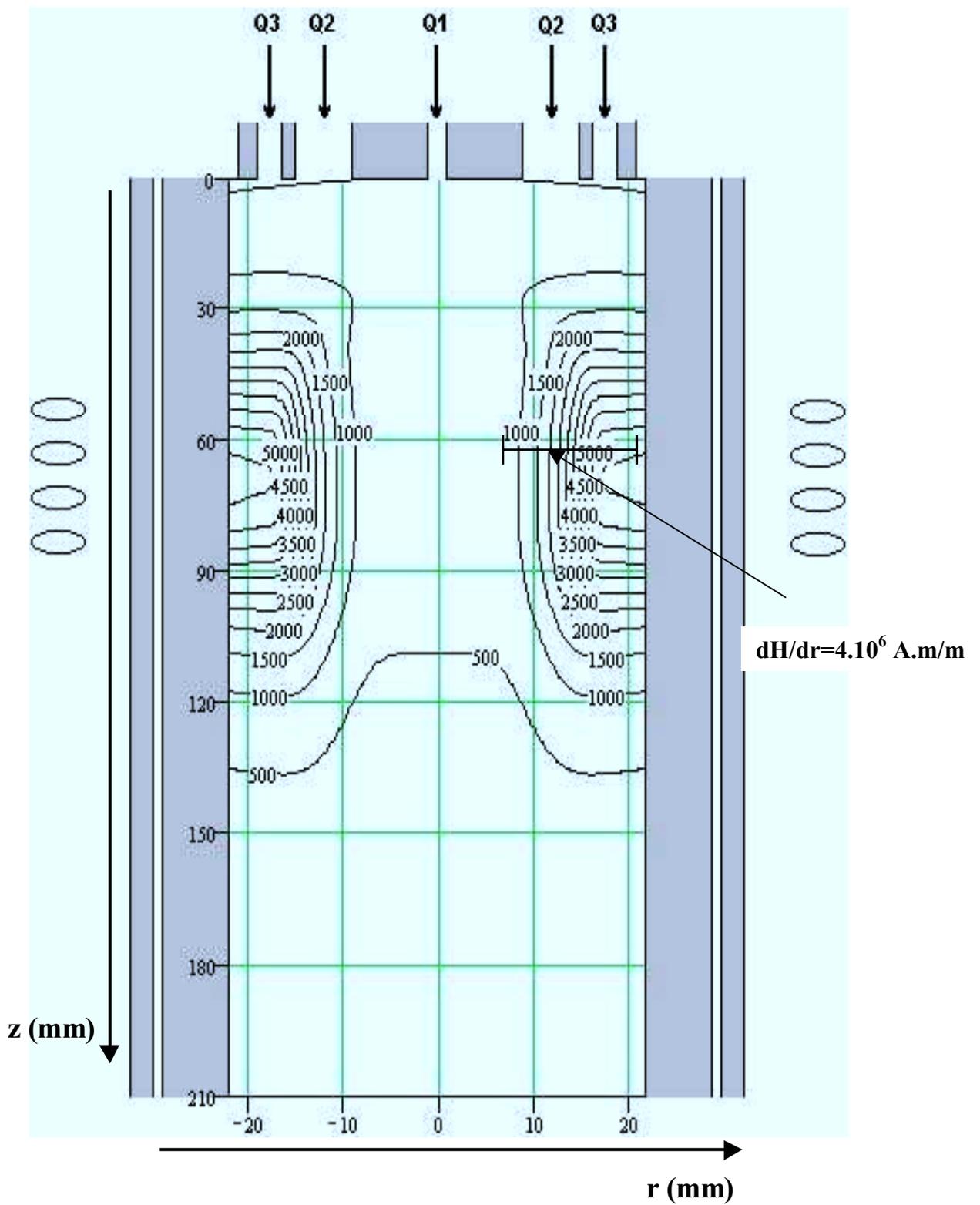
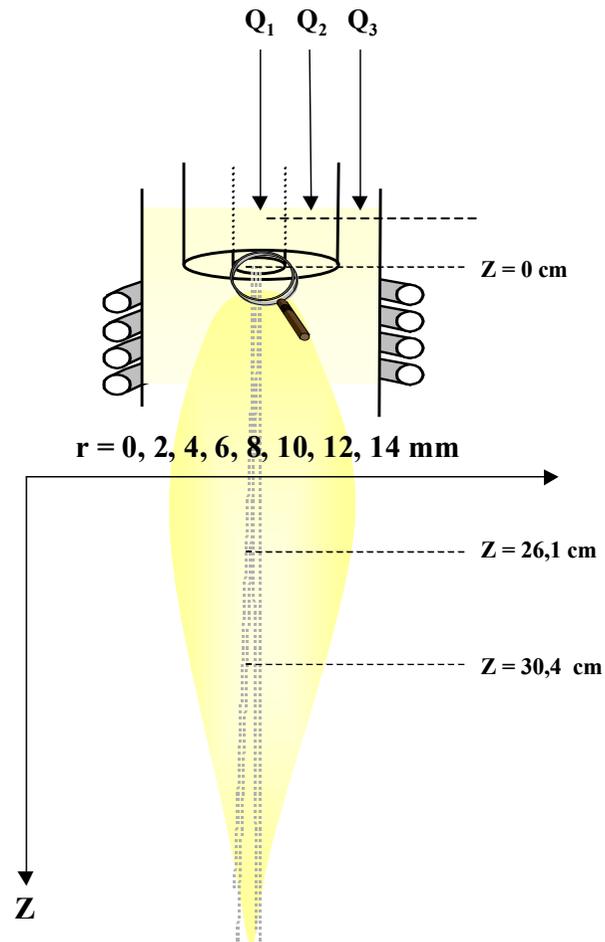


Figure 12 : profil du champ magnétique dans le plasma (A.m)
 ($Q_1 = 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_2 = 15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $Q_3 = 25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$)

Conditions expérimentales et hauteurs de mesure réalisées par PDA (Phase Doppler Anemometry)



Débits de gaz	$Q_2 = 30 \text{ L.mn}^{-1}$	$Q_2 = 30 \text{ L.mn}^{-1}$
Débit du gaz porteur	$Q_1 = 5 \text{ L.mn}^{-1}$	
Puissance injectée au plasma	10 kW	
Granulométrie de départ	53 – 63 μm	
Débit massique de poudre	0,3 g.mn^{-1}	
Hauteurs de mesure	261 mm et 304 mm	
Angle de collecte φ	$\varphi = 119,5^\circ$	
Temps d'acquisition	$t = 360 \text{ sec}$	
Test de sphéricité	10% (écart toléré par rapport à la sphère)	

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 26,1 cm et r = 0 mm

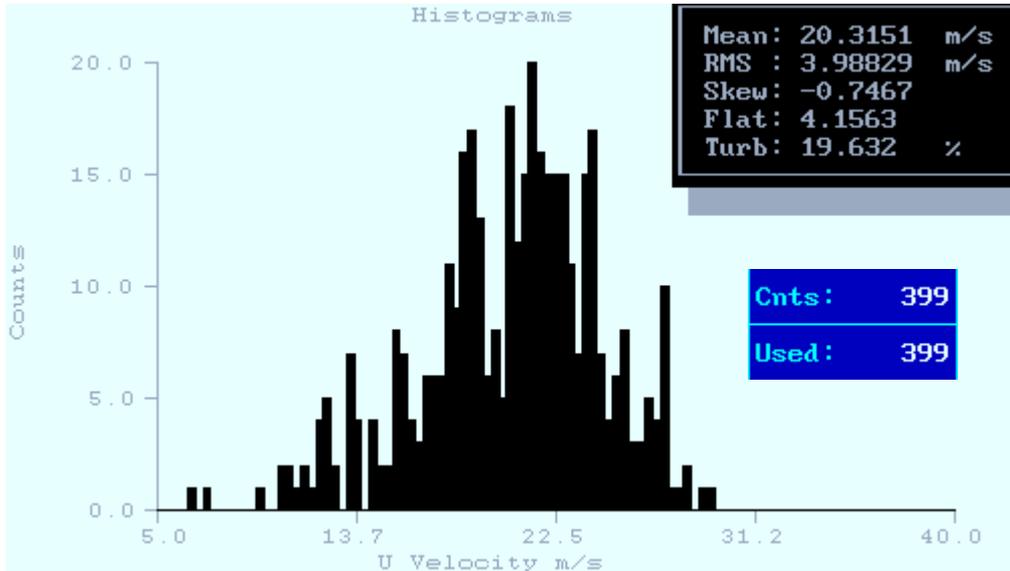


Figure 1: Histogramme de vitesse à Z= 26,1 cm et r = 0 mm

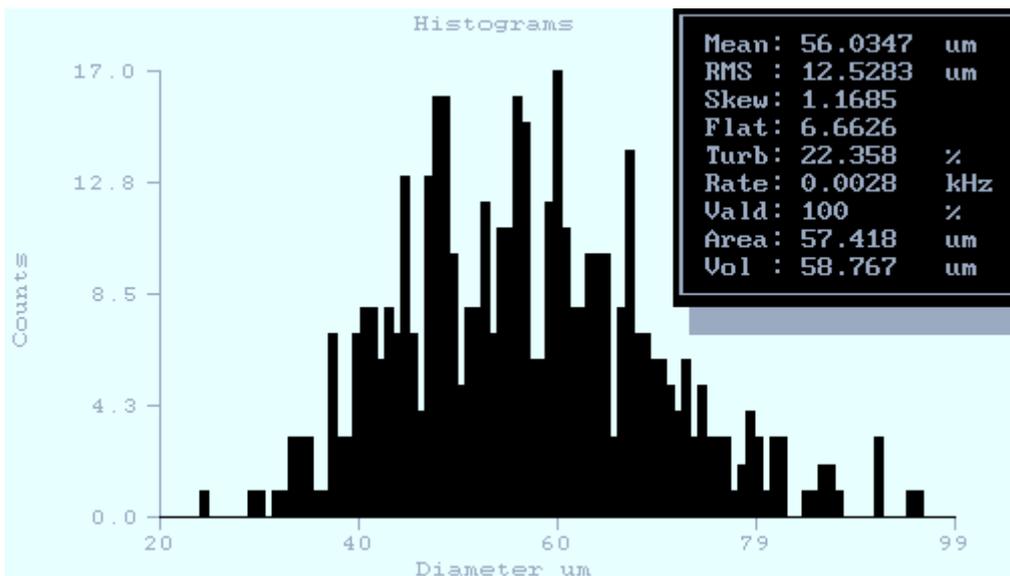


Figure 2 : Histogramme de diamètre à Z= 26,1 cm et r = 0 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 26,1 cm et r = 2 mm

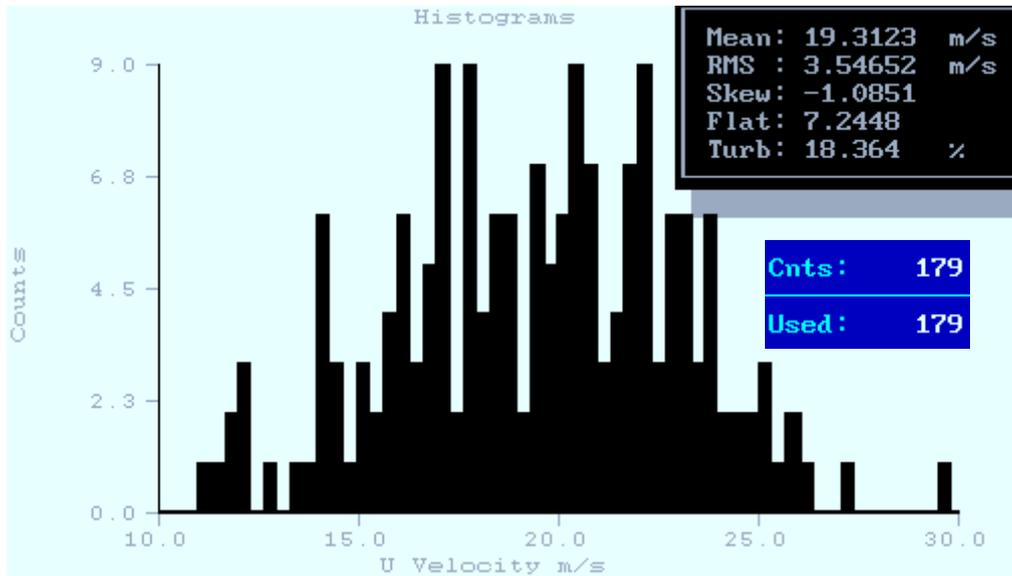


Figure 3 : Histogramme de vitesse à Z= 26,1 cm et r = 2 mm

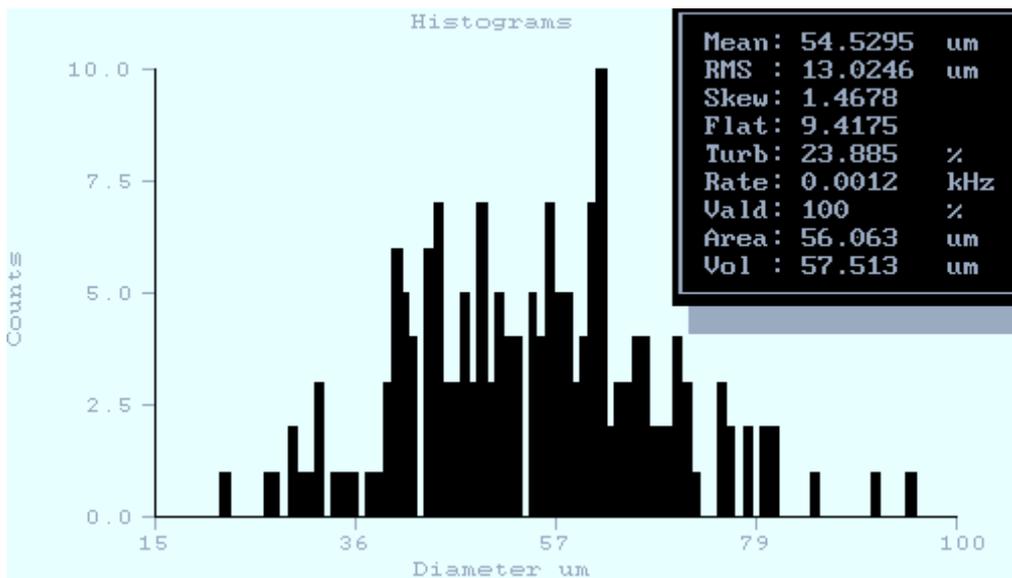


Figure 4 : Histogramme de diamètre à Z= 26,1 cm et r = 2 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 26,1 cm et r = 4 mm

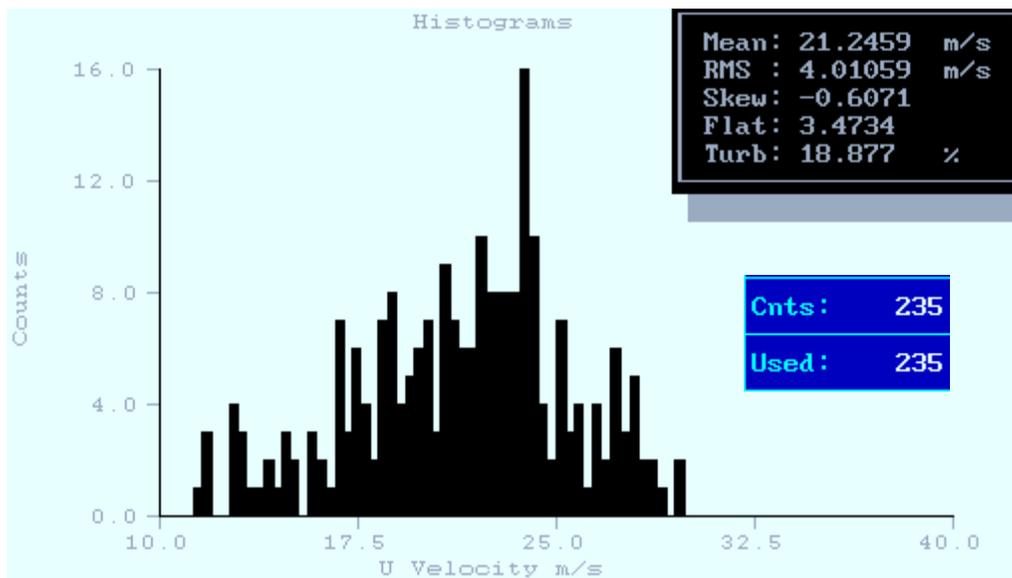


Figure 5 : Histogramme de vitesse à Z= 26,1 cm et r= 4 mm

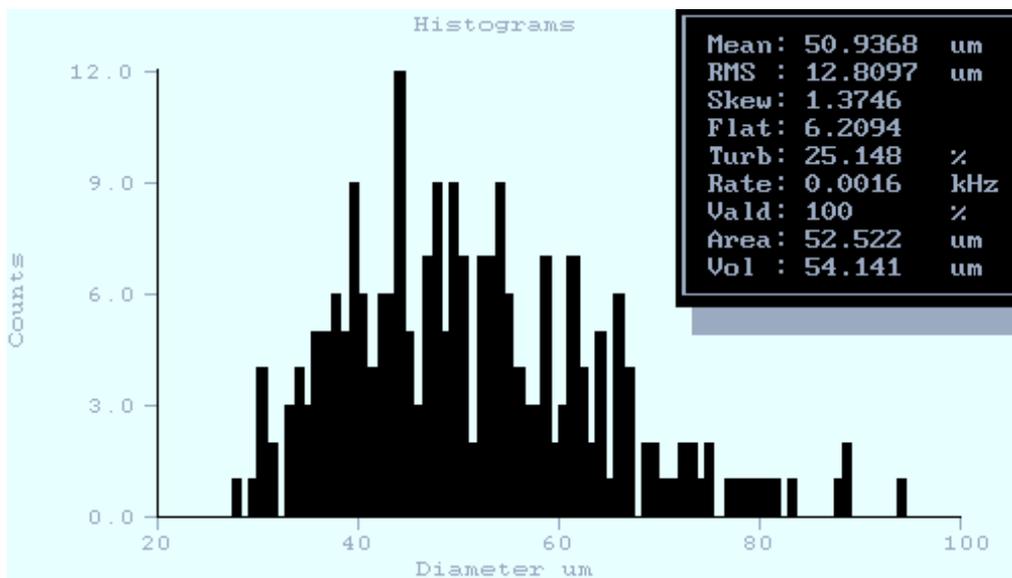


Figure 6 : Histogramme de diamètre à Z= 26,1 cm et r= 4 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 26,1 cm et r = 6 mm

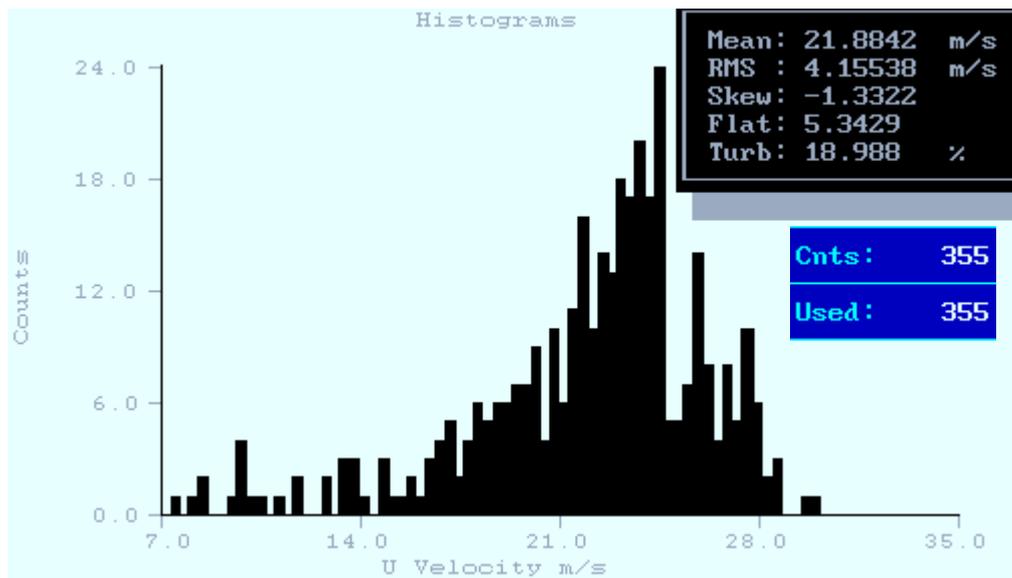


Figure 7 : Histogramme de vitesse à Z= 26,1 cm et r = 6 mm

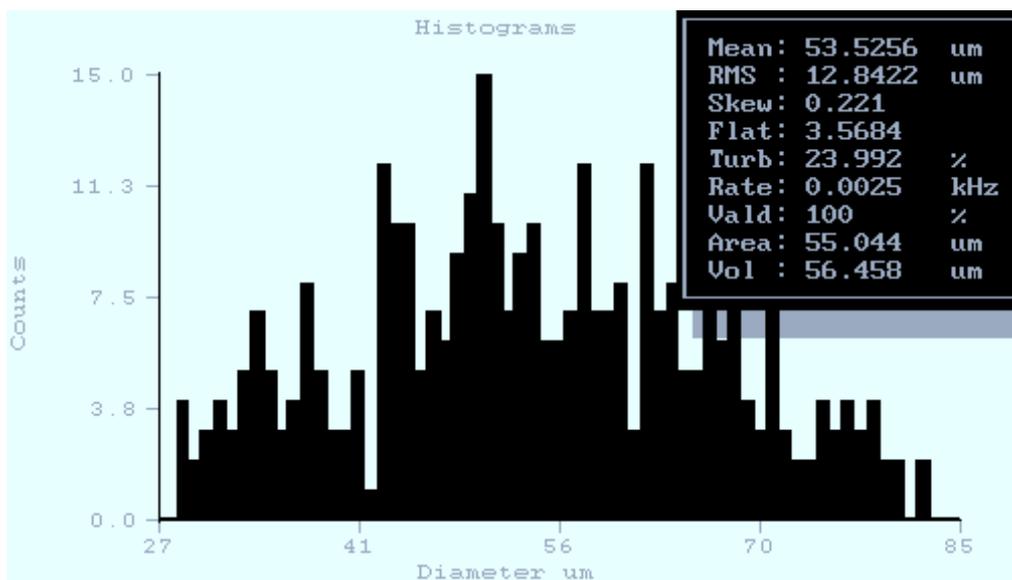


Figure 8 : Histogramme de diamètre à Z= 26,1 cm et r = 6 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 26,1 cm et r = 8 mm

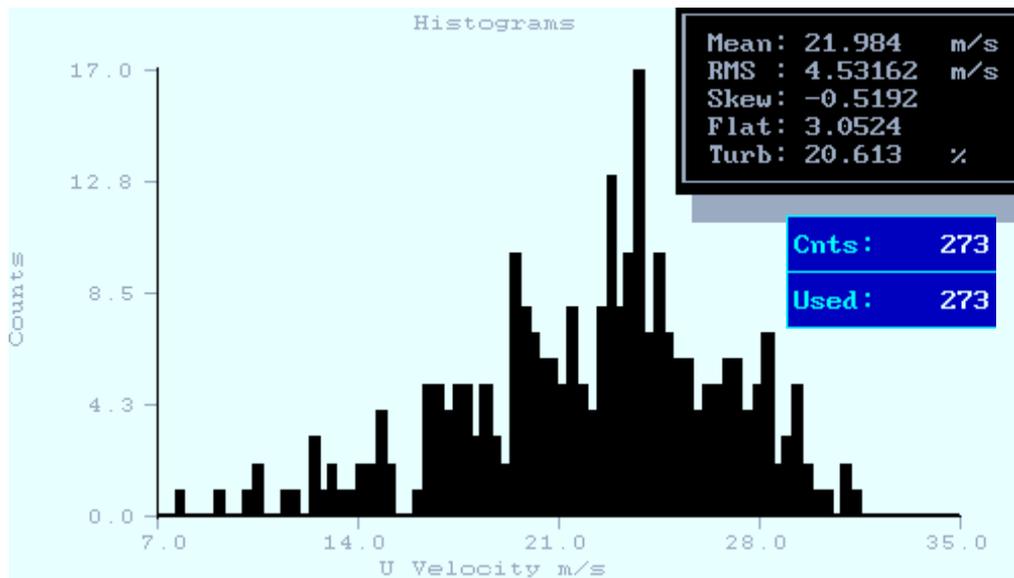


Figure 9 : Histogramme de vitesse à Z= 26,1 cm et r = 8 mm

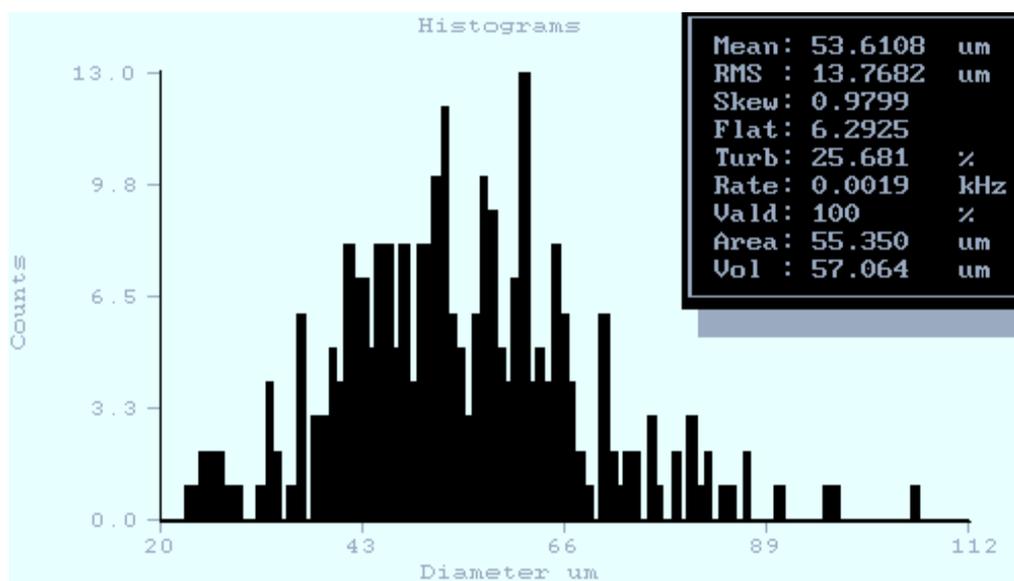


Figure 10 : Histogramme de diamètre à Z= 26,1 cm et r = 8 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 26,1 cm et r = 10 mm

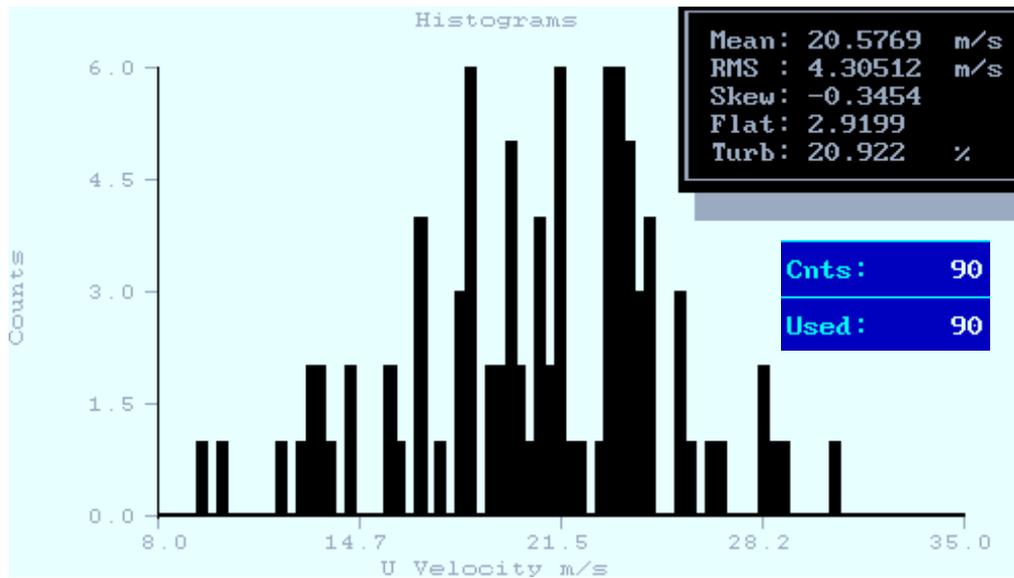


Figure 11 : Histogramme de vitesse à Z= 26,1 cm et r = 10 mm

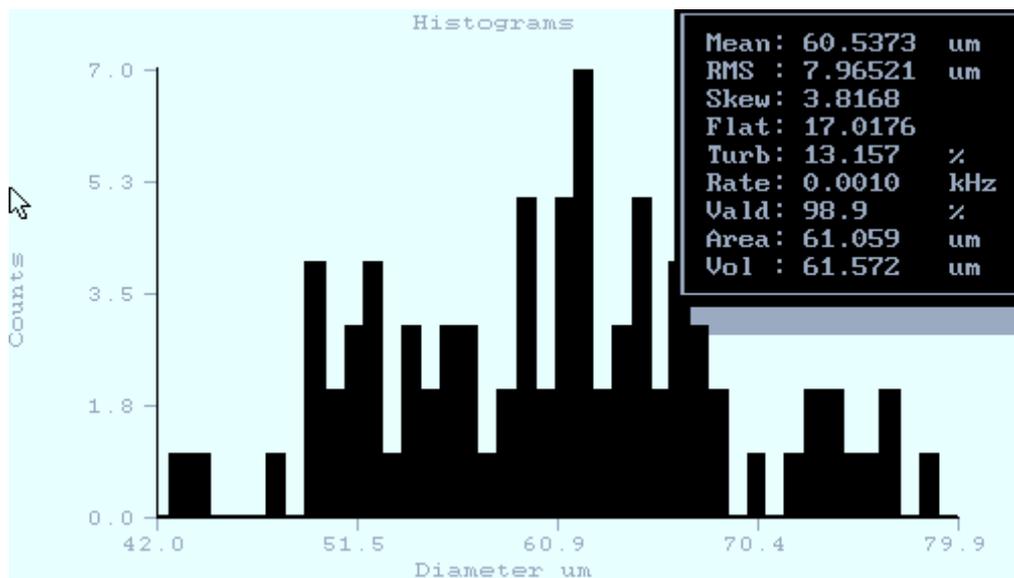


Figure 12 : Histogramme de diamètre à Z= 26,1 cm et r = 10 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 26,1 cm et r = 12 mm

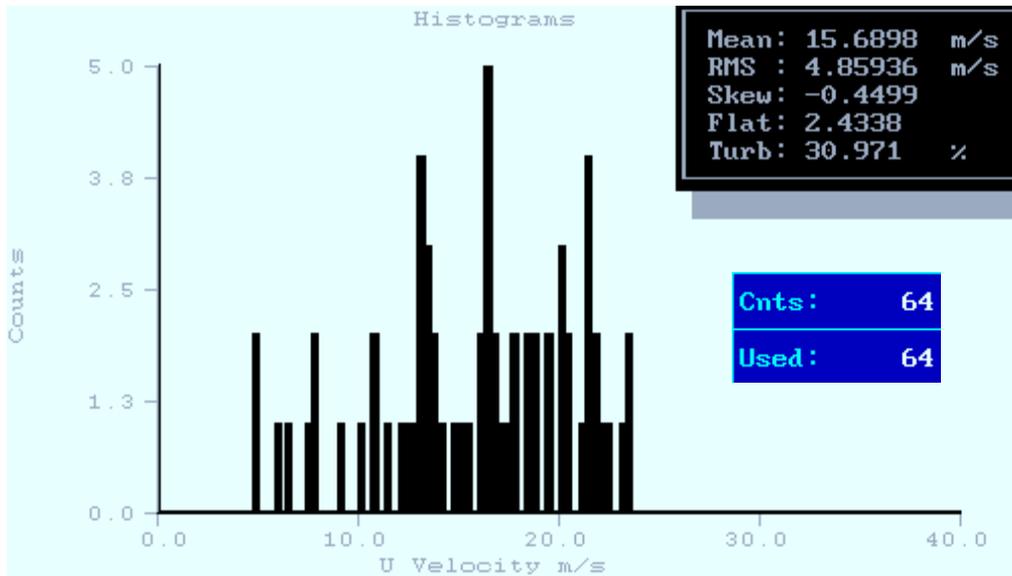


Figure 13 : Histogramme de vitesse à Z= 26,1 cm et r = 12 mm

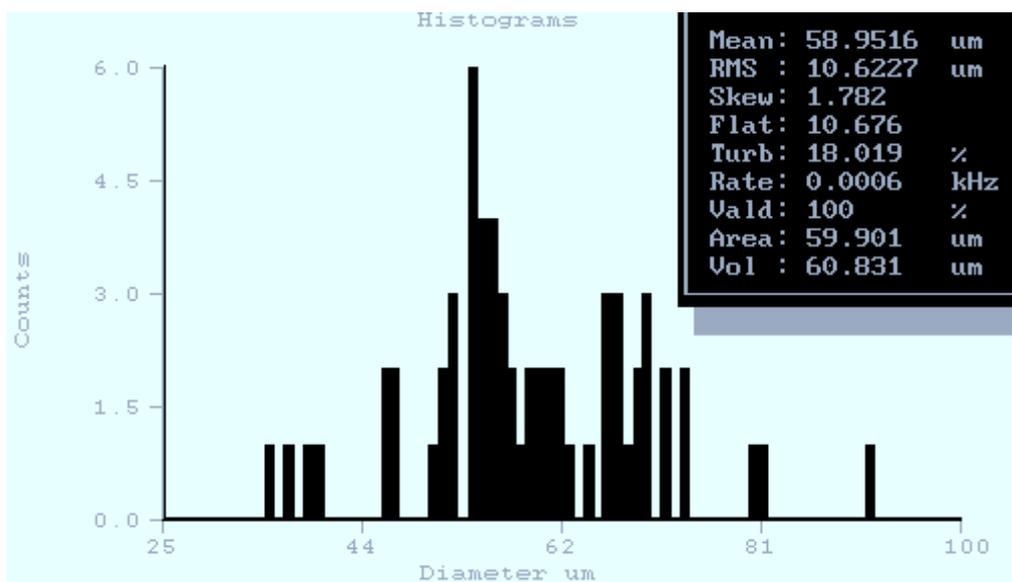


Figure 14 : Histogramme de diamètre à Z= 26,1 cm et r = 12 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 26,1 cm et r = 14 mm

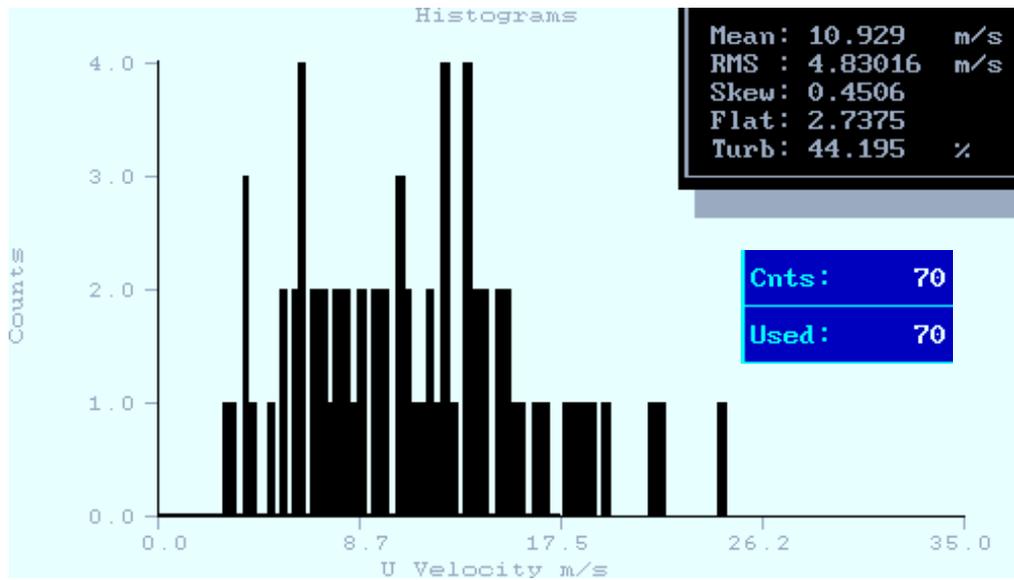


Figure 15 : Histogramme de vitesse à Z= 26,1 cm et r = 14 mm

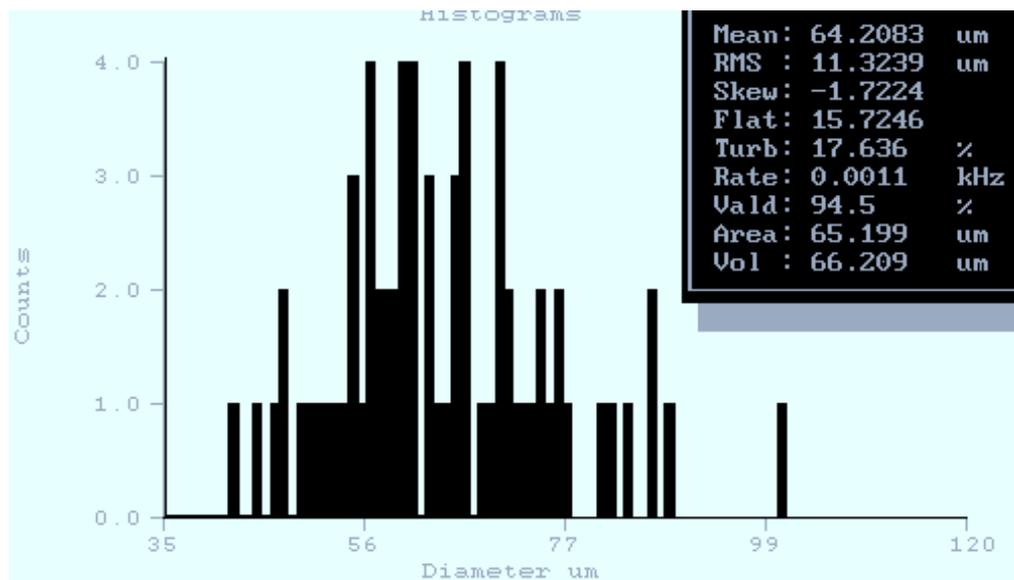


Figure 16 : Histogramme de diamètre à Z= 26,1 cm et r = 14 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 30,4 cm et r = 0 mm

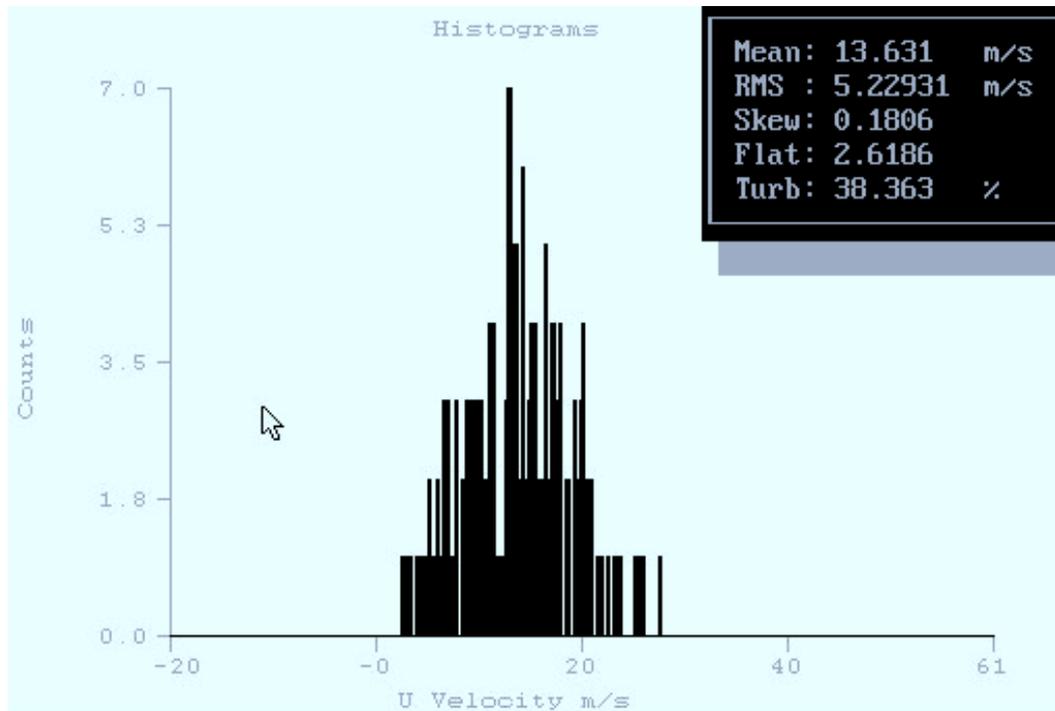


Figure 17 : Histogramme de vitesse à Z= 30,4 cm et r = 0 mm

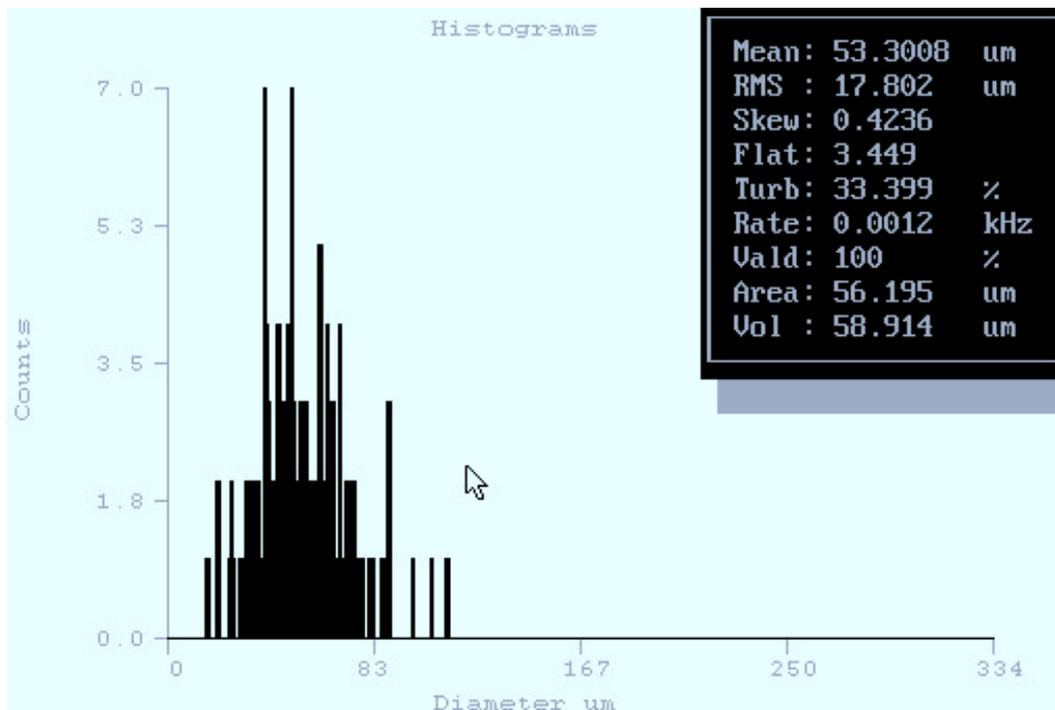


Figure 18 : Histogramme de diamètre à Z= 30,4 cm et r = 0 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 30,4 cm et r = 2 mm

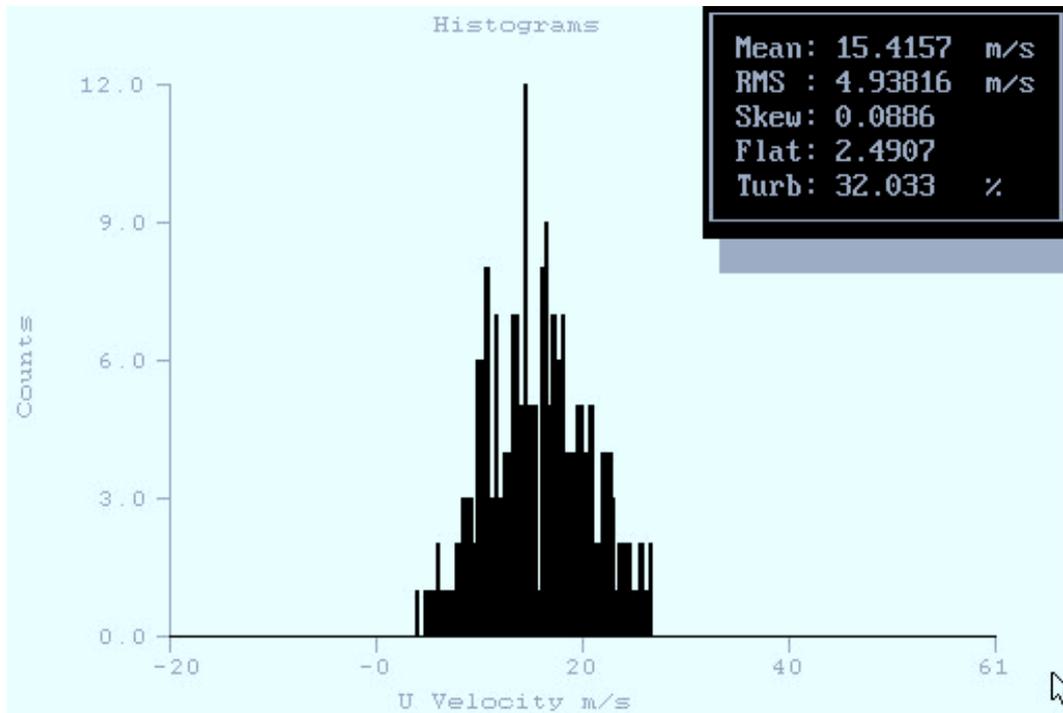


Figure 19 : Histogramme de vitesse à Z= 30,4 cm et r = 2 mm

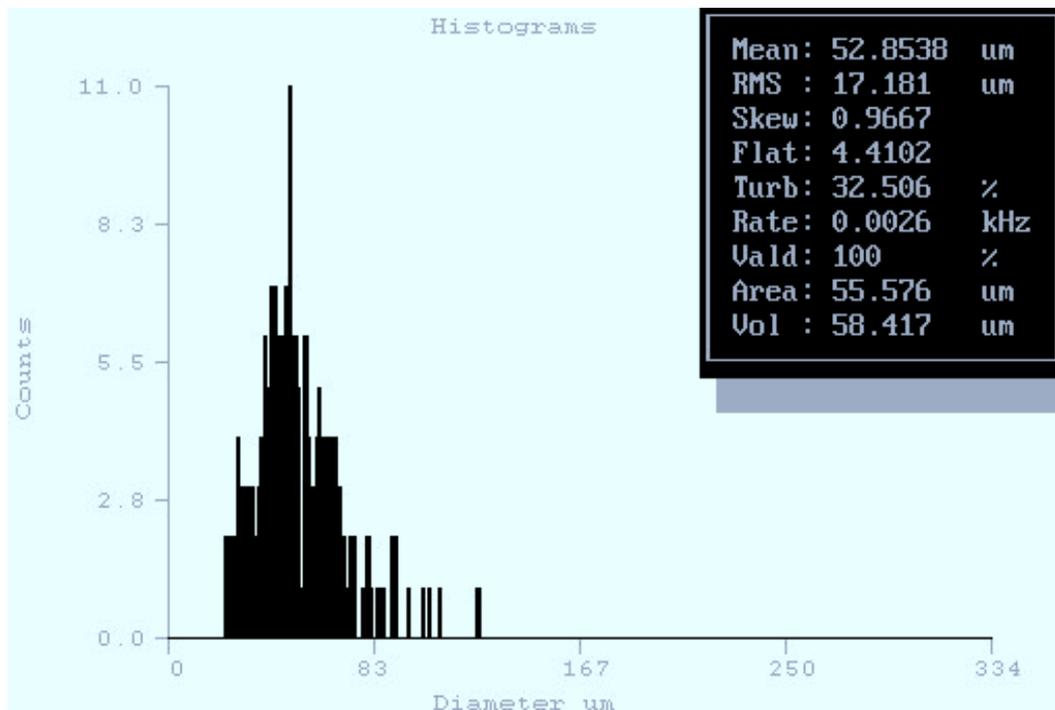


Figure 20 : Histogramme de diamètre à Z= 30,4 cm et r = 2 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 30,4 cm et r = 4 mm

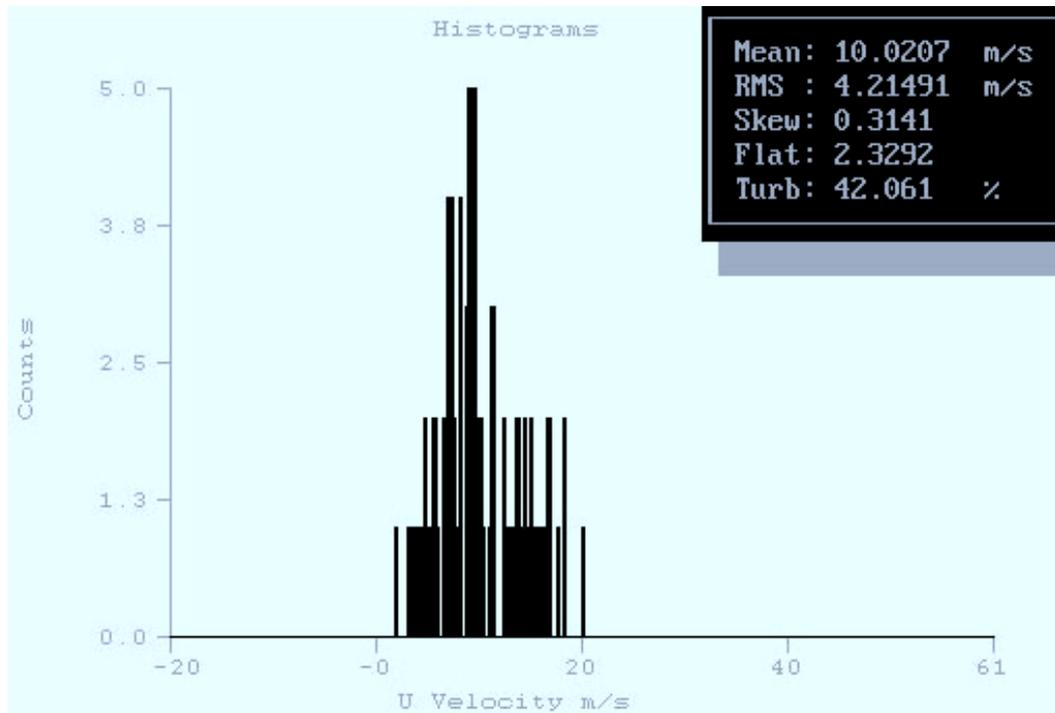


Figure 21 : Histogramme de vitesse à Z= 30,4 cm et r = 4 mm

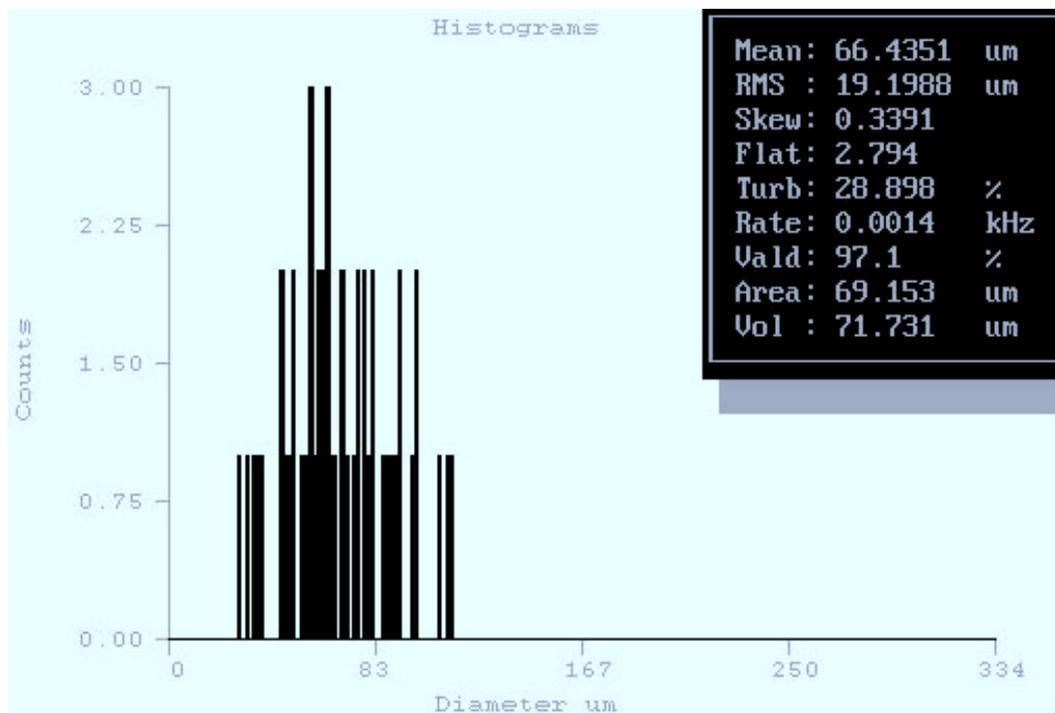


Figure 22 : Histogramme de diamètre à Z= 30,4 cm et r = 4 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 30,4 cm et r = 6 mm

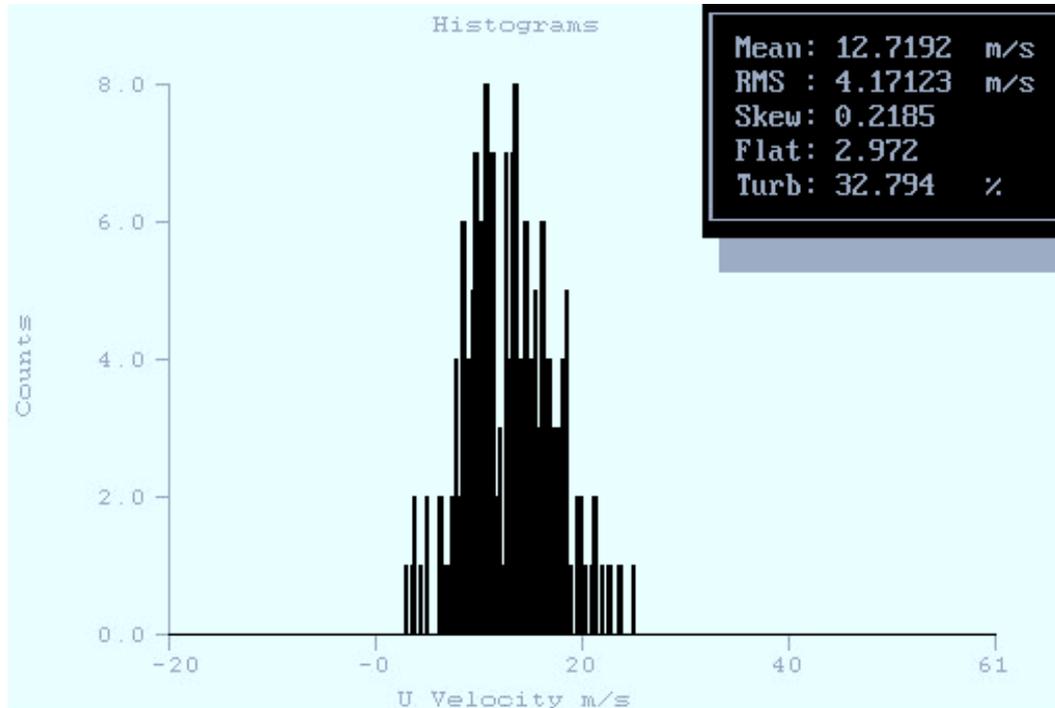


Figure 23 : Histogramme de vitesse à Z= 30,4 cm et r = 6 mm

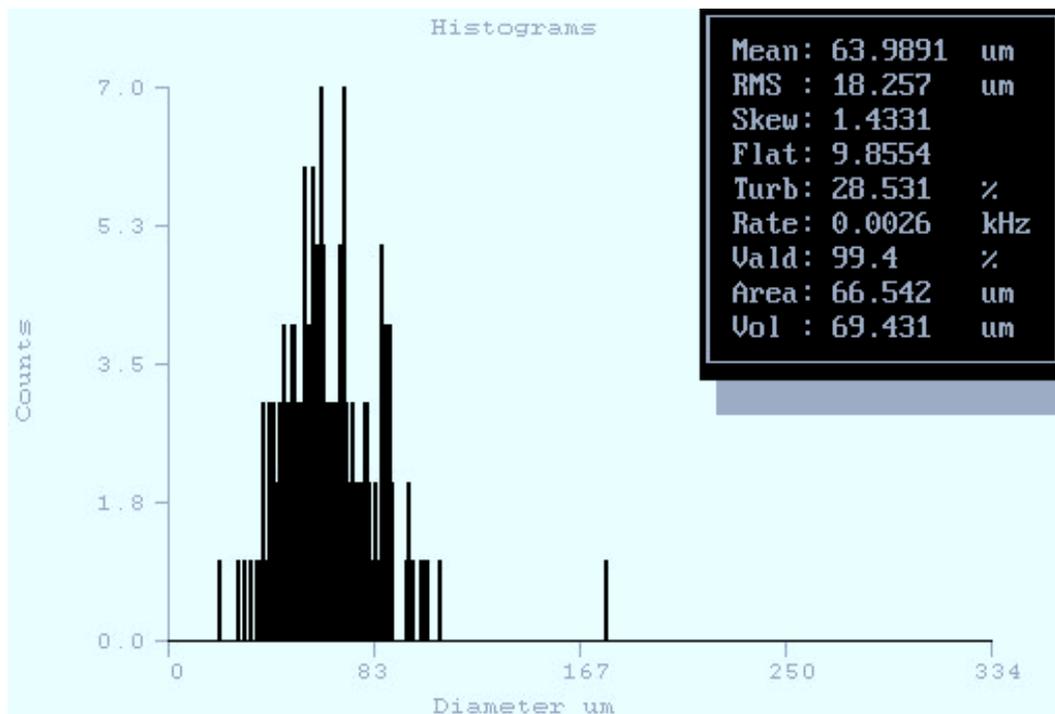


Figure 24 : Histogramme de diamètre à Z= 30,4 cm et r = 6 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 30,4 cm et r = 8 mm

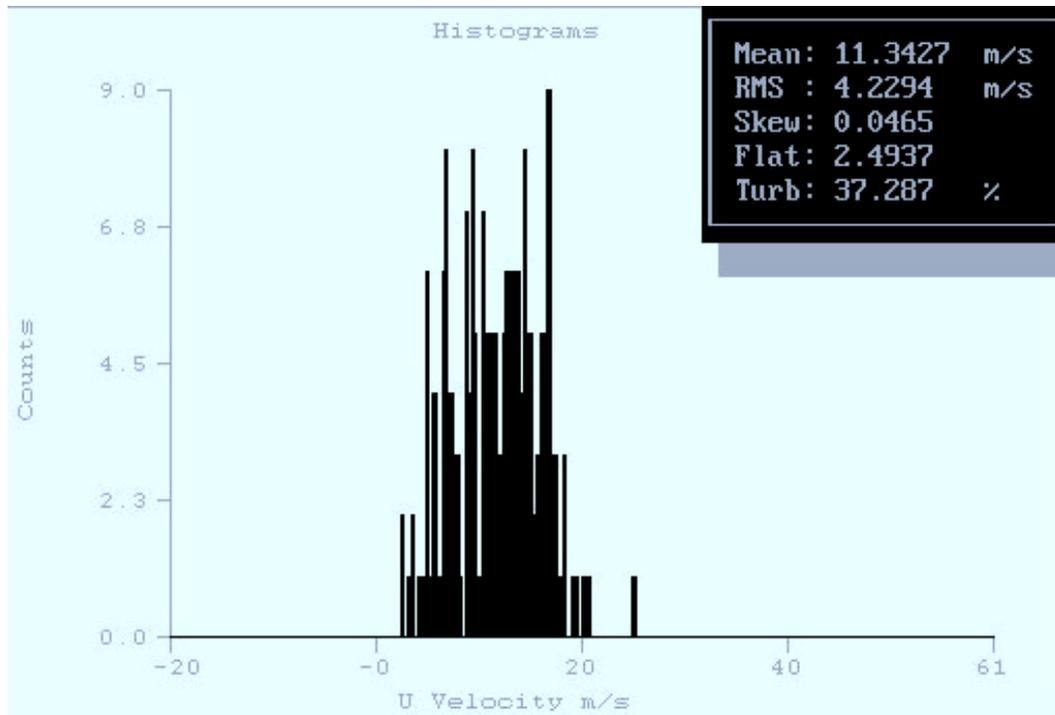


Figure 25 : Histogramme de vitesse à Z= 30,4 cm et r = 8 mm

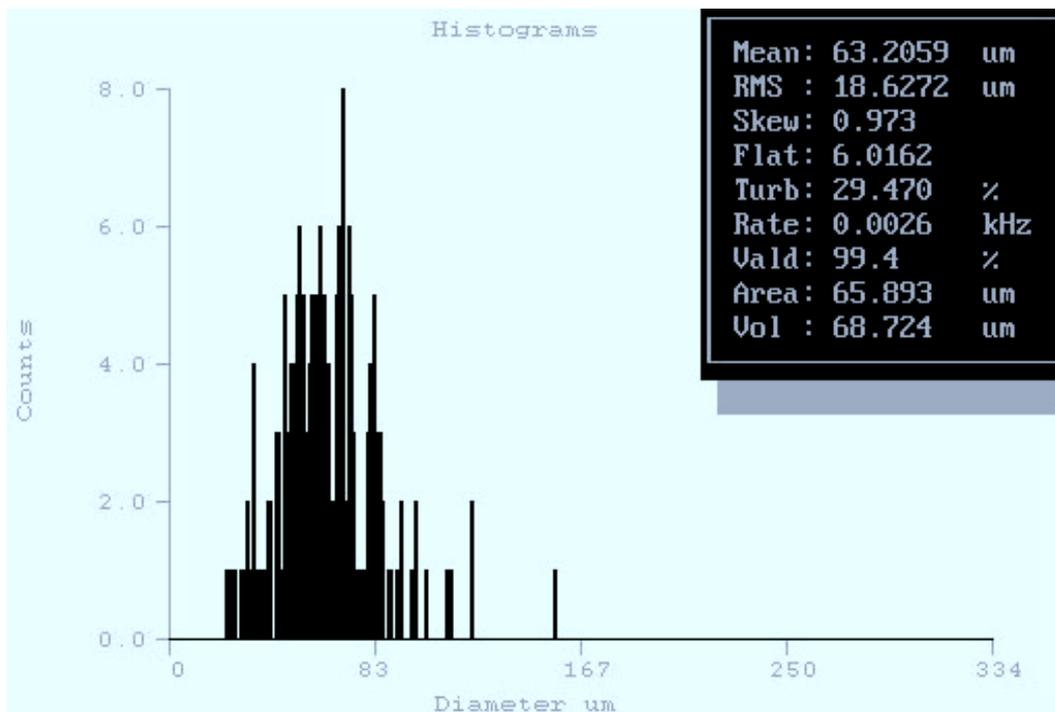


Figure 26 : Histogramme de diamètre à Z= 30,4 cm et r = 8 mm

Histogrammes de vitesse et de diamètre enregistrés à Z = 30,4 cm et r = 10 mm

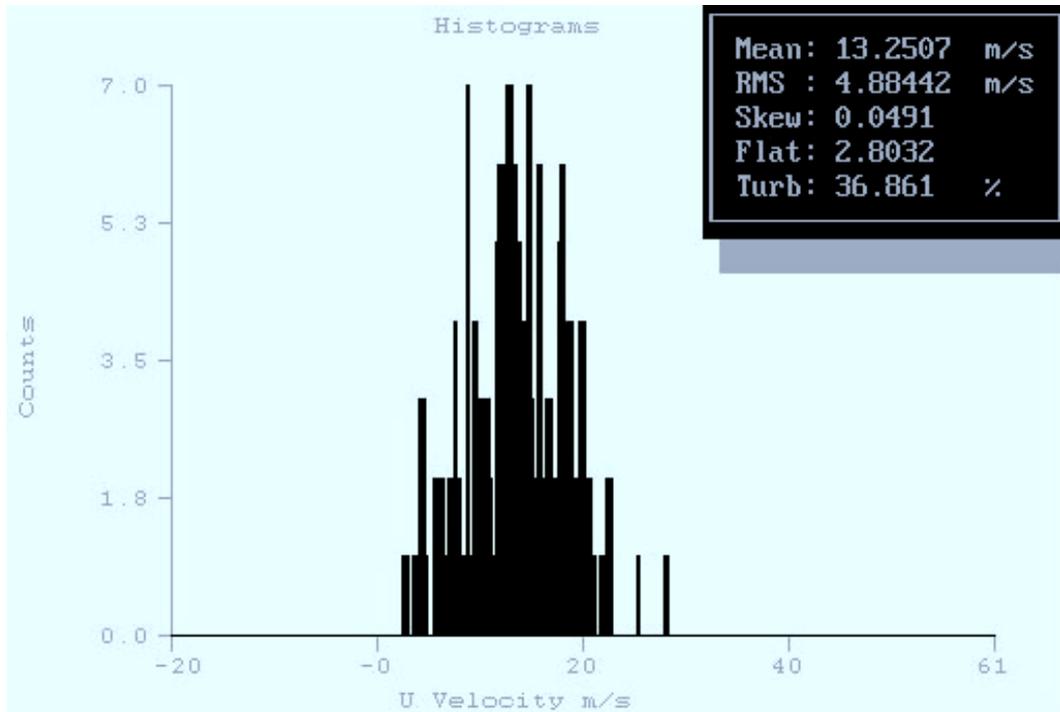


Figure 27 : Histogramme de vitesse à Z= 30,4 cm et r = 10 mm

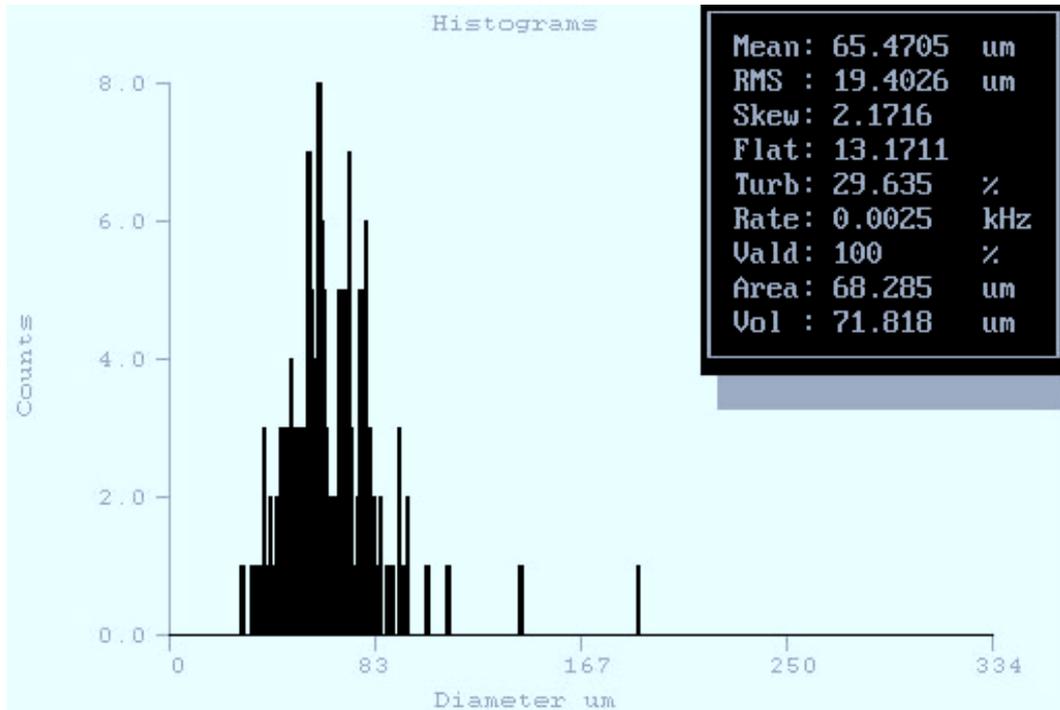


Figure 28 : Histogramme de diamètre à Z= 30,4 cm et r = 10 mm

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

- In flight treatment of metallurgical silicon powder by RF thermal plasma. Elaboration of hydrogenated silicon deposit on a substrat
M. Benmansour, E. Francke, D. Morvan, J. Amouroux, D. Ballutaud
Thin solid film, Vol 403-404, pp 112-115, 2001
- Purification and hydrogenation of metallurgical silicon powder by RF thermal plasma. Characterization of the deposit
M. Benmansour, M. Nickravech, E. Francke, D. Morvan, J. Amouroux
7th Thermal Plasma Processes, Strasbourg, Juin 2002
- Optical spectroscopic diagnostic of an Argon-Hydrogen RF inductive thermal plasma torch
M. Benmansour, M. Nickravech, S. Darwiche, D. Morvan, J. Amouroux
Présentation orale, 7th Thermal Plasma Processes, Strasbourg, Juin 2002
- In flight treatment of metallurgical silicon powder by RF thermal plasma. Elaboration of hydrogenated silicon deposit on a substrat
M. Benmansour, F. Bourg, E. Franck, M. Nickravech, D. Morvan, J. Amouroux, D. Ballutaud
17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp.360-363, Munich, 2001
- Hydrogenation and purification of in flight silicon particles by rf thermal plasma. Elaboration of silicon deposit.
M. Benmansour, F. Bourg, E. Francke, D. Ballutaud, D. Morvan, J. Amouroux
15th International Symposium on Plasma Chemistry, Orléans, Juillet 2001
- On line diagnostic of silicon particles diameter by pda method in a RF thermal plasma torch during evaporation phenomena
M. Benmansour, E. Francke, D. Morvan, J. Amouroux
15th International Symposium on Plasma Chemistry, Orléans, Juillet 2001
- Physico-chemical conditions study for deposition of silicon layer on a substrate by RF plasma
D. Morvan, F. Krayem, F. Bourg, **M. Benmansour**, E. Francke, J. Amouroux
6th Thermal Plasma Processes, Strasbourg, Juin 2000
- Hydrogenation and purification of in flight silicon particles by rf thermal plasma. Control of the deposition process for photovoltaic crystalline silicon cells elaboration."
F. Krayem, F. Bourg, **M. Benmansour**, E. Francke, D. Morvan, J. Amouroux
16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp.1638-1642, Glasgow, 2000

RESUME

L'objectif de cette étude est le développement et la mise au point d'un procédé de projection de poudres de silicium par plasma thermique inductif, afin d'élaborer des couches minces à finalité photovoltaïque. Les particules sont injectées dans l'écoulement où elles sont fondues, purifiées par évaporation partielle puis déposées à l'état liquide sur un substrat de type céramique. Le processus de purification des poudres dans le plasma ainsi que la pureté des dépôts obtenus ont été observés par des analyses chimiques ICP et EDX.. L'hydrogénation des couches de silicium a également été analysée par des mesures d'exodiffusion et corrélée avec les différents paramètres du procédé. L'analyse des propriétés du plasma d'argon faiblement hydrogéné en présence des poudres de silicium a été réalisée par spectroscopie d'émission afin de mettre en évidence les espèces excitées présentes dans la décharge et réaliser un diagnostic énergétique de l'écoulement. Les mesures ont montré la présence d'hydrogènes radicalaires hautement excités, à l'origine de la passivation des dépôts de silicium. De plus, la détection de raies d'émissions du silicium et d'impuretés confirme le processus de purification de la poudre par évaporation. Le diagnostic du plasma a montré que la densité et la température électronique étaient maximales au niveau de la zone d'induction. Les propriétés du plasma ont également été déterminées par modélisation numérique. Les profils obtenus permettent d'interpréter les processus de transfert de masse et de chaleur entre le plasma et la particule de silicium en écoulement. Les interactions plasma – particules ont été analysées expérimentalement par des mesures de vitesse et de diamètre par métrologie laser Doppler. Les résultats indiquent que les particules subissent une perte de masse d'environ 12% pour un temps de séjour de 15 ms dans le plasma.

Mots clés : Dépôt de silicium, Projection plasma, Spectroscopie d'émission, Hydrogénation, Métrologie laser Doppler.

ABSTRACT

The aim of this work is the development of a plasma spraying process of metallurgical silicon powder in order to elaborate a thin silicon layer with photovoltaic properties. In this process, particles are injected in the axis of the plasma flow, melted and purified in flight before depositing on a ceramic substrate as liquid droplet. The silicon deposit has been characterised by ICP and EDX analysis, and the hydrogenation phenomena has been analysed by the exodiffusion technique. Excited species and energetic characterisation of the argon + 1% H_2 plasma flow have been studied by optical emission spectroscopy. Measurements showed highly excited states of hydrogen atoms which are responsible of the passivation of the crystallographic defects. Moreover, the detection of silicon and impurities emission lines confirms the in-flight purification of the silicon powder. The energetic diagnostic of the plasma flow showed that the density and the electronic temperature were maximum on the inductive zone. The properties of plasma were also determined by numerical modelling. The profiles obtained permit to interpret the heat and mass transfer phenomena between the silicon particles and hydrogenated plasma flow. These interactions have been analysed by laser Doppler metrology measurements. Results show that the particles undergo a loss of 12% of mass after a residence time of 15 ms in the plasma.

Keywords : Silicon deposit, Plasma spraying, Optical emission spectroscopy, hydrogenation, laser Doppler metrology