



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Laboratoire LGPPTS

Spécialité

Génie des procédés et hautes technologies

Présentée par

M. ELIEZER Nir

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ANALYSE MULTIELEMENTAIRE DES IMPURETES DU SILICIUM PAR LIBS

CAS PARTICULIER DU BORE DANS LE SILICIUM DE QUALITE
METALLURGIQUE ET PHOTOVOLTAÏQUE

A soutenir le 7 février 2011

Encadrement :

M. Malek BENMANSOUR
M. D. MORVAN

Maître de Conférences, LGPPTS, UPMC-Sorbonne Universités
Professeur, LGPPTS, ENSCP-Chimie-ParisTech

Rapporteurs :

M. Bruno CHERON
M. Joost J.A.M. VAN DER MULLEN

Professeur, CORIA, Université de Rouen
Professeur, Université d'Eindhoven

Jury :

M. Siméon CAVADIAS
M. Vincent DETALLE
M. Jean-Paul GARANDET
M. Charles de IZARRA

Professeur, LGPPTS, UPMC-Sorbonne Universités
Docteur, IRMH, Ministère de la Culture
Docteur, CEA-INES, Chambéry
Professeur, GREMI, Université d'Orléans

Invitée :

Mme Florine BOULLE

Docteur, EMIX Company, Limoges

Table des matières

Table des matières	2
Introduction générale.....	5
Chapitre 1 Le silicium de qualité photovoltaïque.....	9
I Contexte mondial de l'industrie photovoltaïque	10
II Principe de la conversion photoélectrique	11
III La filière photovoltaïque à base de silicium cristallin	14
IV Le silicium photovoltaïque	17
Chapitre 2 Caractérisation physique et chimique du silicium.....	19
I Techniques d'analyse du silicium	20
II Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS).....	24
II.1 Les travaux sur la LIBS	24
II.1.1 Cas particulier du silicium.....	26
II.2 Principe et fonctionnement détaillé de la LIBS	27
II.2.1 Processus collisionnels	28
II.2.2 Processus radiatifs.....	29
II.2.3 Plasma créé par impulsion laser : description des temps caractéristiques.....	30
II.2.3.1 Interaction du rayonnement laser avec la surface	30
II.2.3.2 Interaction du rayonnement laser avec le plasma	32
II.2.4 Description de la cinétique chimique du plasma à partir de la fin de l'impulsion laser..	33
II.2.4.1 Processus d'expansion du plasma	33
II.2.4.2 Désexcitation émissive du plasma	35
II.3 Résolution temporelle de l'émissivité du plasma	35
III Conclusion	36
Chapitre 3 Protocole d'analyse du bore dans du silicium - Optimisation et Quantification.....	38
I Introduction.....	39
II Description du dispositif expérimental du LGPPTS	40
II.1 Le laser.....	40
II.2 La chambre d'analyse	42
II.3 Dispositif d'analyse et de collecte du signal.....	43
III Protocoles de l'analyse par LIBS.....	46
III.1 Exploitation des spectres – répétabilité et sensibilité	46
III.1.1 Détermination de la répétabilité de la mesure.....	46

III.1.2	Détermination de la sensibilité : limite de détection.....	47
III.2	Protocole de détermination des paramètres temporels	48
IV	Optimisation de la sensibilité dans le cas du bore	50
IV.1	Influence de l'atmosphère d'analyse	51
IV.1.1	Cas des gaz purs	51
IV.1.2	Mélanges d'argon et d'hélium	54
IV.2	Influence de la pression de travail	57
IV.2.1	Cas des gaz purs	57
IV.2.2	Mélanges d'argon et d'hélium	60
IV.3	Influence de la longueur d'onde du laser.....	62
V	Conclusion	65
Chapitre 4	Analyses quantitative et qualitative par LIBS	66
I	Introduction.....	67
II	Analyse qualitative d'un wafer de silicium photovoltaïque	67
III	Analyse semi-quantitative.....	71
III.1	Analyse des échantillons issus d'une solidification dirigée.....	71
III.1.1	Principe du procédé Polix exploité par Photowatt [117]	71
III.1.2	Résultats d'analyses	72
III.2	Analyse des échantillons issus d'une cristallisation continue en creuset froid	76
III.2.1	Principe du procédé 4C exploité par EMIX.....	76
III.2.2	Résultats d'analyses	77
IV	Analyse quantitative par LIBS.....	79
IV.1	Construction de droites de calibration en bore	81
V	Conclusion	83
	Conclusion Générale et perspectives	84
	Annexes	87
Annexe 1.	Phénomènes collisionnels dans un plasma atomique.....	88
I	Collisions élastiques	88
II	Collisions inélastiques	88
II.1	Excitation et désexcitation par collision électronique :	89
II.2	Ionisation et recombinaison par collision électronique :	89
Annexe 2.	Principe de la caractérisation électrique	91
I	Technique de Van der Pauw (4 pointes)	91
II	Effet Hall	92

III	Electron Beam Induced Current (EBIC).....	94
	Annexe 3. Principes des analyses physico-chimiques	96
I	La spectrométrie basée sur les plasmas inductif (ICP)	96
I.1	Principe de la technique.....	96
I.1.1	Les torches.....	96
I.1.2	Le gaz plasmagène.....	97
I.1.3	Echantillonnage, introduction de l'échantillon	97
I.2	La spectrométrie de masse (ICP-MS)	99
I.2.1	Extraction des ions.....	99
I.2.2	Séparation des ions selon leurs masses	101
I.2.3	Détection et comptage des ions.....	102
I.3	La spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES).....	103
II	La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).....	105
III	La photoluminescence (PL)	109
III.1	Fluorescence X (XRF)	109
III.2	Spectrométrie des photoélectrons (XPS)	112
IV	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	114
V	La spectrométrie de masse à décharge luminescente (GDMS)	116
	Annexe 4. Protocole de détermination de la densité électronique	119
	Bibliographie.....	121
	Curriculum Vitae.....	137

Introduction générale

Avec l'épuisement progressif des sources d'énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon) et des besoins énergétiques, tout comme les contraintes environnementales, toujours croissantes, les énergies renouvelables joueront à l'avenir un rôle de plus en plus important dans nos sociétés.

La plus forte croissance parmi les énergies renouvelables, 30% en moyenne par an sur les dix dernières années, est le fait de l'énergie éolienne et du solaire photovoltaïque (Figure 1). La conversion directe du rayonnement solaire en électricité étant le principal avantage du photovoltaïque tandis que son principal inconvénient est actuellement son coût.

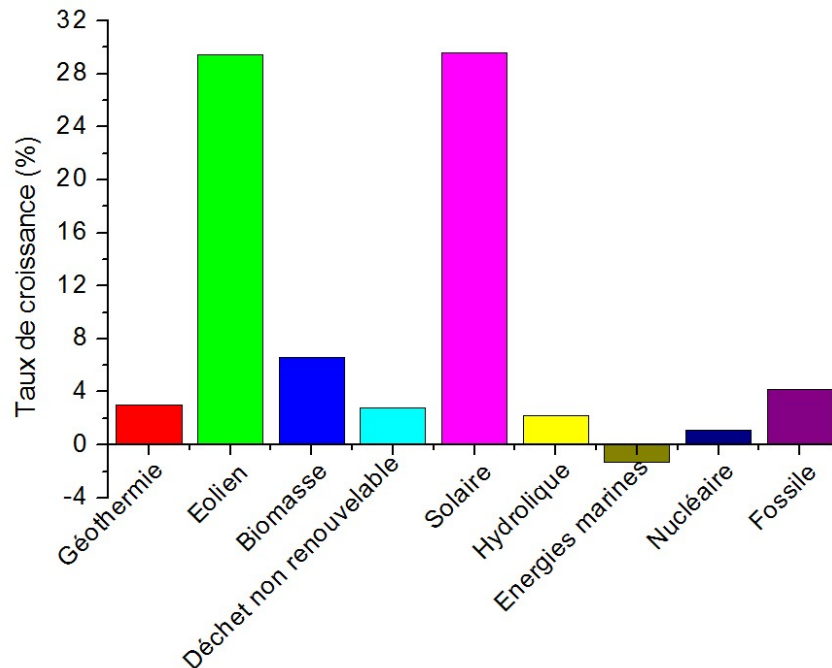


Figure 1 : Taux de croissance annuel moyen 1998-2008 [1]

En 2010, la capacité photovoltaïque mondiale cumulée devrait croître d'au moins 40%. Au cours de l'année 2009, l'Allemagne est restée le plus gros marché mondial, l'Italie se plaçant au second rang, suivie par le Japon et les Etats-Unis. L'Europe conservant donc le leadership du marché, avec une capacité installée cumulée de presque 9 GW, dont 3 GW installés en 2009. Malgré une croissance importante, l'énergie solaire ne fournit toujours que 0,3% de la capacité mondiale installée [1]. Actuellement cette industrie est donc soutenue par des politiques nationales, qui permettent aux pays de réduire leur dépendance énergétique et de respecter leurs engagements concernant leurs émissions de gaz à effet de serre.

L'augmentation de la production de cellules photovoltaïques (Figure 2) et l'amélioration des procédés existants devraient permettre à terme de réduire les coûts de cette technologie (le coût du watt « installé »), pour en faire une énergie plus rentable. Mais la croissance brutale de ce marché a provoqué, durant quelques années, une pénurie de matières premières, ainsi le matériau principal des cellules photovoltaïques, le silicium a vu son prix au kilo être multiplié par dix (passant de 50 \$ à 500 \$ le kg).

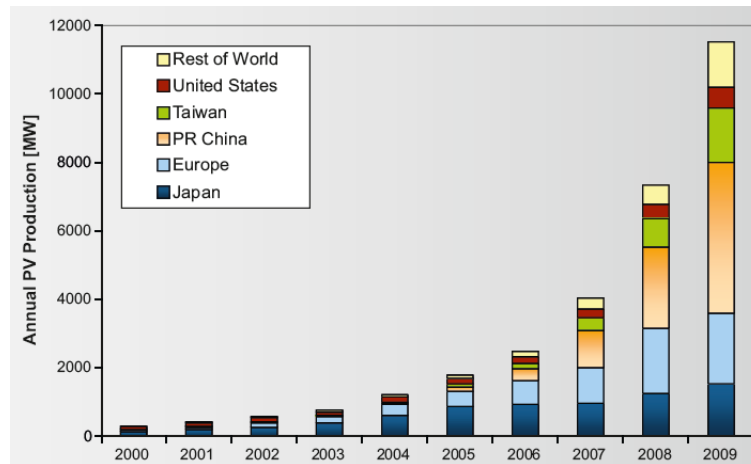


Figure 2 : Production mondiale de cellule/module photovoltaïque de 1990 à 2009 [2]

Le silicium est abondant dans la nature, combiné à l'oxygène sous forme d'oxydes (silice, silicates). La réduction de la silice (minerais de quartz) par le carbone (bois, charbon, houille, pétrole) produit un silicium bon marché mais de faible pureté (99%). Afin de respecter les critères de pureté du silicium de qualité solaire, le silicium métallurgique est actuellement purifié par voie chimique, cette technique est chère car très énergivore et nécessite des installations très lourdes.

Les critères de pureté pour l'industrie solaire étant moins contraignants que pour l'industrie électronique, certains fabricants de cellules photovoltaïques se tournent aujourd'hui vers la purification de silicium métallurgique (Timminco, Dow Corning, Elkem, JFE Steel...). La majorité des impuretés présentes dans le silicium métallurgique sont dites métalliques, elles peuvent être extraites par ségrégation (coefficient de ségrégation favorable). Ce n'est pas le cas des dopants (bore, phosphore), qui se révèlent difficiles ou impossibles à extraire du silicium par des techniques métallurgiques.

Le bore est l'élément qui paraît le plus critique dans la purification de silicium par des voies métallurgiques. Sa concentration finale doit se situer autour du $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ [3] dans le silicium solaire. Or le silicium métallurgique contient une concentration en bore comprise entre 5 et $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, c'est pourquoi la nécessité de quantifier l'élimination de cet élément est essentielle.

Le développement et l'utilisation de la LIBS, comme technique d'analyse de silicium cristallin nous a semblé pertinente au vu des résultats déjà obtenue sur l'analyse de gaz [4 - 6]. Cette technique multiélémentaire, rapide, compacte et ne nécessitant qu'une préparation minimale de l'échantillon, engendrerait ainsi un moindre coût sur les mesures du taux d'impuretés dans les wafers de silicium.

La faisabilité d'une solution LIBS pour la mesure des impuretés dans du silicium s'inscrivait pleinement dans la continuité des activités de l'équipe du Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surfaces (LGPPTS) de l'ENSCP et de l'Université Pierre et Marie Curie, sur la thématique « purification du silicium ». En effet, après avoir passé de

nombreuses années à sous-traiter les analyses d'échantillon, le temps est venu pour l'équipe de développer sa propre méthode d'analyse. J'ai donc effectué mon travail de thèse dans le cadre d'un projet financé par l'ANR. Le projet (SegSi), regroupait des industriels (Emix, Photowatt), un laboratoire académique (SIMAP), et un institut de recherche (CEA-INES).

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

- Le Chapitre 1 présente dans un premier temps les besoins énergétiques et la nécessité de satisfaire les obligations environnementales. L'énergie photovoltaïque, susceptible de répondre à ces contraintes, nous présenterons les caractéristiques d'un matériau photovoltaïque pour obtenir un bon rendement de conversion.
- Le Chapitre 2 est un récapitulatif des différentes techniques d'analyses de silicium, présentant leurs avantages et inconvénients. On y trouve aussi une présentation détaillée de la LIBS, ainsi que les différents paramètres expérimentaux et de leurs influences sur l'interaction laser-matière et sur la sensibilité du signal d'émission. Le chapitre se termine par une revue des applications LIBS rapportées dans la littérature sur l'analyse de silicium.
- Le Chapitre 3 est consacré à la mise au point d'un protocole d'analyse de l'émission du plasma résolue en temps. Les mécanismes d'ablation du matériau et d'émission du plasma y sont discutés.
- Le Chapitre 4, présente l'exploitation de la LIBS sur différents procédés de tirage de silicium. Ainsi qu'une comparaison entre la LIBS et les autres techniques d'analyse du silicium.

Chapitre 1 Le silicium de qualité photovoltaïque

I Contexte mondial de l'industrie photovoltaïque

Notre planète reçoit 15000 fois l'énergie solaire que l'humanité consomme. Chaque mètre carré reçoit en moyenne 2 à 3 kWh par jour en Europe du Nord, 4 à 6 kWh par jour en région PACA ou entre les tropiques. Les variations saisonnières été/hiver sont de l'ordre de 20 % entre les tropiques, mais peuvent atteindre un facteur 2,5 dans le nord de la France par exemple. L'exploitation de cette énergie peut se faire de trois manières.

L'énergie solaire est récupérable sous forme de chaleur par des capteurs plans à eau, ou parfois à air. On chauffe ainsi l'eau sanitaire, les maisons, les piscines, etc... Les rendements sont de 30 à 60 % et les températures atteignent 60 à 80°C. Il s'agit de la conversion dite thermique.

Avec des capteurs plans perfectionnés, des températures de 80 à 120 °C permettent d'alimenter des machines à absorption pour la climatisation ou même pour alimenter des turbines à vapeur. Les rendements sont d'autant meilleurs que l'écart de température avec la source froide est élevé (loi de Carnot). Aussi, des miroirs cylindriques concentrent 30 à 50 fois l'image du soleil pour obtenir des températures de 300 °C, et des miroirs paraboliques jusqu'à mille fois l'image du soleil pour atteindre 1000 °C. Il s'agit alors de la conversion dite thermodynamique.

Il est également possible de convertir 3 à 20 % de cette énergie en courant électrique continu. En 2009, Le marché mondial de l'électricité solaire photovoltaïque a enregistré une augmentation supplémentaire de sa capacité installée d'environ 6,4 GW atteignant ainsi une capacité totale de plus de 20 GW dans le monde. Cette performance est particulièrement impressionnante dans une période de grandes difficultés financières et économiques.

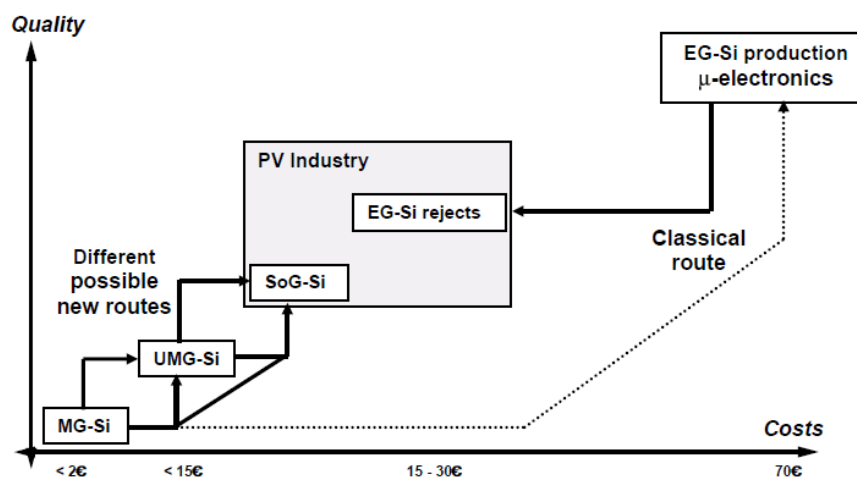


Figure 3 : Différentes voies de production de silicium de qualité solaire [3]

Actuellement, 80 % de l'électricité photovoltaïque est produite par des cellules solaires à base de silicium cristallin. Le bon rendement de la cellule photovoltaïque nécessite un silicium de haute pureté jusqu'à atteindre une qualité électronique. Pour subvenir à ses

besoins, l'industrie photovoltaïque a recyclée pendant de nombreuses années le silicium ne répondant pas à l'exigence de pureté de la micro électronique. Pour répondre à la forte demande et diminuer le coût de production du silicium de qualité photovoltaïque de nombreuses études ont été entreprises. D'une façon générale il s'agit d'utiliser des matériaux moins purs (silicium métallurgique purifié UMG). La Figure 3 présente de façon schématique les différentes qualités de silicium et les étapes possibles pour atteindre la qualité photovoltaïque (PV).

II Principe de la conversion photoélectrique

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (200 nm) à l'infrarouge lointain (2500 nm). On utilise la notion AM pour Air Mass afin de caractériser le spectre solaire en terme d'énergie émise [7 - 8]. L'énergie totale transportée par le rayonnement solaire sur une distance soleil-terre est de l'ordre de 1350 W.m^{-2} (AM0) dans l'espace hors atmosphère terrestre (Figure 4). Lorsque le rayonnement solaire traverse l'atmosphère, il subit une atténuation et une modification de son spectre, à la suite de phénomènes d'absorption et de diffusion dans les gaz, l'eau et les poussières. Ainsi, la couche d'ozone absorbe une partie du spectre lumineux provenant du soleil, et en particulier une partie des ultraviolets dangereux pour la santé. Le rayonnement solaire direct reçu au niveau du sol (à 90° d'inclinaison) atteint 1000 W.m^{-2} du fait de l'absorption dans l'atmosphère (AM1). Cette valeur change en fonction de l'inclinaison des rayons lumineux par rapport au sol. Plus l'angle de pénétration θ est faible, plus l'épaisseur atmosphérique que les rayons auront à traverser sera grande, d'où une perte d'énergie conséquente. Par exemple, l'énergie directe transportée par le rayonnement solaire atteignant le sol avec un angle de 48° avoisine les 833 W.m^{-2} (AM1.5).

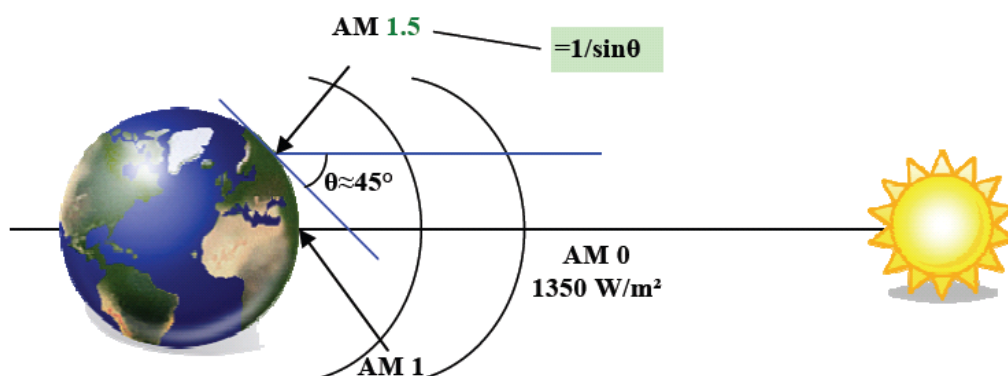


Figure 4 : Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention AM.

Pour connaître le rayonnement global reçu au sol, il faut ajouter à ce dernier le rayonnement diffus. Le rayonnement diffus concerne tout le rayonnement dont la trajectoire entre le soleil et le point d'observation n'est pas géométriquement rectiligne et qui est dispersé ou réfléchi par l'atmosphère ou bien le sol. En considérant ceci, on obtient une référence du spectre global notée AM1.5 avec une puissance de 1000 W.m^{-2} (Figure 5).

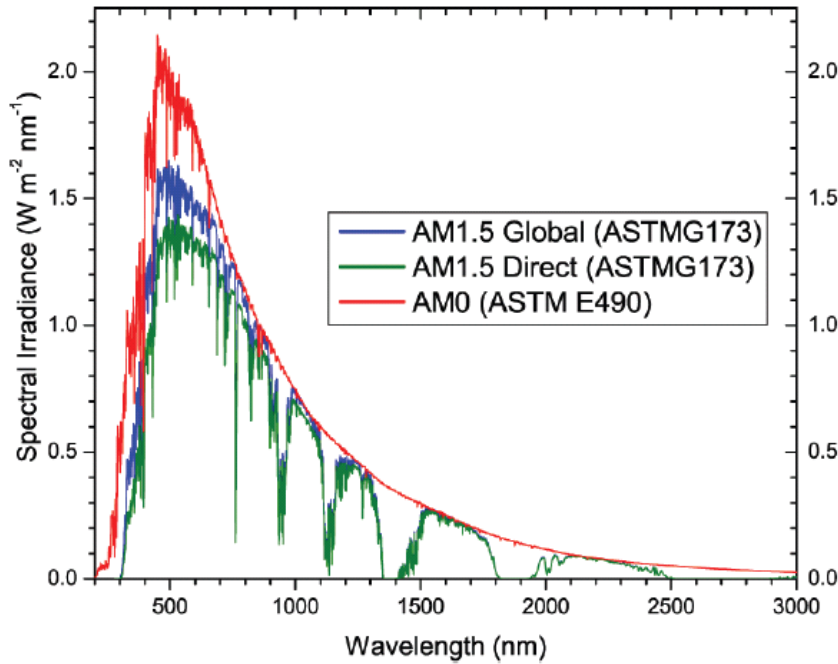


Figure 5 : Spectres Solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention AM (Source NREL solar spectrum).

La conversion photovoltaïque peut être simplement définie comme la transformation de l'énergie des photons en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière. Lorsqu'un photon est absorbé par le matériau, il transmet une partie de son énergie par collision à un électron l'arrachant de la matière. Ce dernier étant précédemment à un niveau d'énergie inférieur où il était dans un état stable passe alors vers un niveau d'énergie supérieur, créant un déséquilibre électrique au sein de la matière se traduisant par une paire électron-trou, de même énergie électrique. Généralement, la paire électron-trou revient rapidement à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique. De même, toute l'énergie des photons n'arrivant pas à se transformer en électricité est absorbée par le matériau sous forme thermique. Le matériau constituant les capteurs PV a alors sa température interne qui augmente proportionnellement à l'énergie solaire reçue. Le taux de conversion photon-électron est faible car un certain nombre de conditions doivent être réunies pour que ce phénomène se produise. L'effet thermique est donc majoritaire sur la plupart des capteurs détériorant d'autant plus les performances de ces derniers [9].

Même si le phénomène électrique est secondaire devant le phénomène thermique, récupérer tout ou partie de l'énergie électrique est le premier objectif des capteurs photovoltaïques sous forme de cellules ou de générateurs. Cela est possible grâce à un dispositif qui associe un matériau semi-conducteur dopé N¹ à un autre semi-conducteur dopé P² (Figure 6).

¹ Le dopage de type N consiste à avoir un excès d'électrons dans le matériau

² Le dopage de type P consiste à avoir un excès de trous dans le matériau

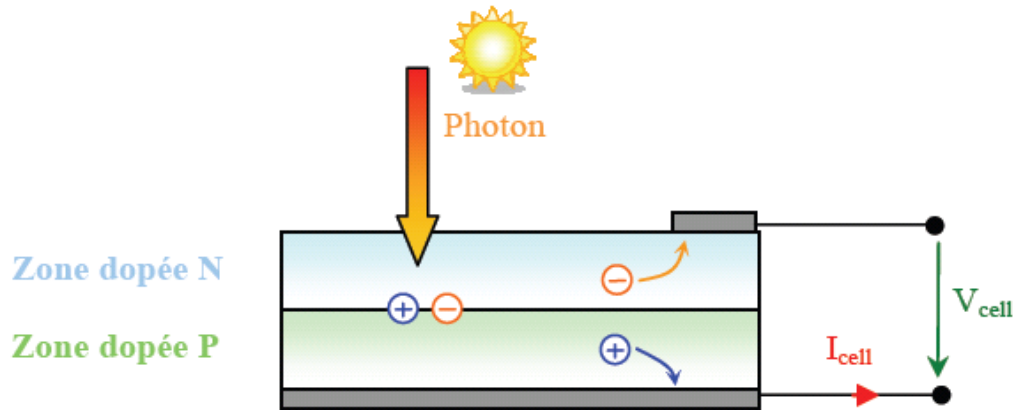


Figure 6 : Schéma de principe de la conversion photoélectrique

L'énergie produite par l'absorption d'un photon dans un matériau se traduit du point de vue électrique par la création d'une paire électron-trou. Cette réaction entraîne une différence de répartition des charges créant ainsi une différence de potentiel électrique, c'est l'effet photovoltaïque. Le fait d'avoir associé deux types de matériaux pour créer une jonction permet de pouvoir récupérer les charges avant que ces dernières ne se soient recombinées dans le matériau qui redevient alors neutre. La présence de la jonction PN permet ainsi de maintenir une circulation de courant jusqu'à ses bornes. Le nombre de photons par unité de longueur d'onde est une donnée à connaître pour les applications photovoltaïques pour estimer l'énergie totale disponible. La longueur d'onde correspondant au maximum de photons est de l'ordre de 650-670 nm.

La plupart des cellules photovoltaïques utilise des semi-conducteurs pour récolter les paires électron-trou créées par la collision des photons dans le matériau. Cependant, selon le matériau utilisé, le nombre de photons utiles (qui peuvent être absorbés) diffère. En effet, chaque matériau possède son propre gap énergétique (bande d'énergie interdite). Tout photon possédant une énergie inférieure à ce gap et arrivant à la surface du matériau n'aura pas assez d'énergie pour arracher un électron au matériau même s'il entre en collision avec un. Le courant produit par un capteur PV est donc beaucoup plus faible que la quantité de photons arrivant sur le matériau car plusieurs conditions doivent être réunies pour que réellement l'énergie d'un photon se traduise en courant (compatibilité du matériau avec les longueurs d'ondes du spectre solaire, énergie des photons à leur arrivée sur le matériau, probabilité de rencontre d'un photon avec un électron, incidence du rayonnement, épaisseur du matériau, ...). De plus, un autre compromis doit être fait par le concepteur de capteurs PV. Si le gap du matériau est grand, peu de photons auront assez d'énergie pour créer du courant mais aux bornes de la cellule, la tension en circuit ouvert sera grande et facilitera d'autant plus l'exploitation de l'énergie électrique. A l'inverse, un matériau avec un faible gap absorbe plus de photons mais présente une tension plus faible à ses bornes. Ce compromis a été quantifié par Shockley et Quessier [10] qui déterminent un rendement de conversion maximal théorique de 31 % pour un gap énergétique d'environ 1.4 eV. Le gap du silicium, qui est aujourd'hui le matériau le plus utilisé pour constituer des cellules dans les

capteurs PV terrestres, n'est pas très loin de cet optimum avec 1,12 eV. Ainsi, le maximum théorique pour une simple jonction Si est d'environ 29 %.

On parle souvent de rendement de conversion pour des cellules photovoltaïques, ce terme correspond à la capacité de la cellule à transformer l'énergie des photons qui la percutent. Ces mesures sont aujourd'hui normalisées. Les cellules solaires sont donc testées par les constructeurs sous un spectre lumineux artificiel correspondant à un spectre solaire typique AM1.5 (soit à l'irradiance totale reçue sur le sol terrestre à une altitude de 0 m avec un angle de 48°) sous une température fixe de 25°C. Pour simplifier, cette convention a permis de normaliser les rendements donnés dans les notices des capteurs afin de pouvoir les comparer. La puissance moyenne totale reçue lors des tests par les cellules assemblées en module PV est de 1000 W.m^{-2} sous 25°C.

De nombreux scientifiques travaillent sur l'augmentation des rendements de conversion des cellules photovoltaïques. Actuellement, les panneaux commerciaux ont pour la plupart d'entre eux, un rendement d'environ 14 %. Ceci peut se traduire par la production de 140 Watts crêtes (W_c) pour un module PV qui reçoit 1000 W.m^{-2} . Les recherches sur les matériaux qui constituent les cellules sont en plein essor de même que celles sur l'optimisation de fabrication de cellules et de panneaux PV. Pour mieux situer l'importance de nos travaux sur la mise au point d'une nouvelle technique d'analyse, il nous a semblé important de faire une synthèse des avancées actuelles accomplies sur la production de l'énergie PV, et notamment le silicium. Les sections suivantes de ce chapitre exposent ainsi les avancées et les innovations majeures apportées aux matériaux photovoltaïques dans la course au rendement énergétique.

III La filière photovoltaïque à base de silicium cristallin

Les modules photovoltaïques équipés de cellules en silicium cristallin dominent depuis toujours le marché avec plus de 90% des ventes. On distingue deux types de cellule en silicium cristallisé (c-Si) : celles à partir de silicium monocristallin (mc-Si) et celles à partir de silicium polycristallin (pc-Si). Le silicium monocristallin est plus cher que le silicium multicristallin mais permet d'obtenir un rendement plus élevé, avec près de 24,7% contre 19,8 % de rendement record sur petite cellule en laboratoire.

Toutes les étapes du processus de fabrication ne cessent de progresser régulièrement afin de viser le plus possible les rendements théoriques calculés tout en évitant d'augmenter le prix des modules. Il reste encore aujourd'hui un large potentiel d'optimisation. La première étape consiste à fabriquer des lingots à base de silicium pur pour les différents processus de fusion et de cristallisation du silicium. Le matériau de qualité supérieur est le silicium monocristallin, typiquement produit par la méthode de Czochralski, consistant à introduire un germe préformé monocristallin dans le lingot de silicium en fusion [11]. Le silicium se solidifie sur ce germe et garde la même organisation cristalline que celui-ci. Le matériau de

qualité inférieure est le silicium polycristallin, produit en lingots par le biais de différents procédés de fusion et de solidification du silicium. La qualité cristalline est conditionnée par la maîtrise de la vitesse de solidification c'est-à-dire un contrôle drastique des gradients de température à l'interface solide –liquide.

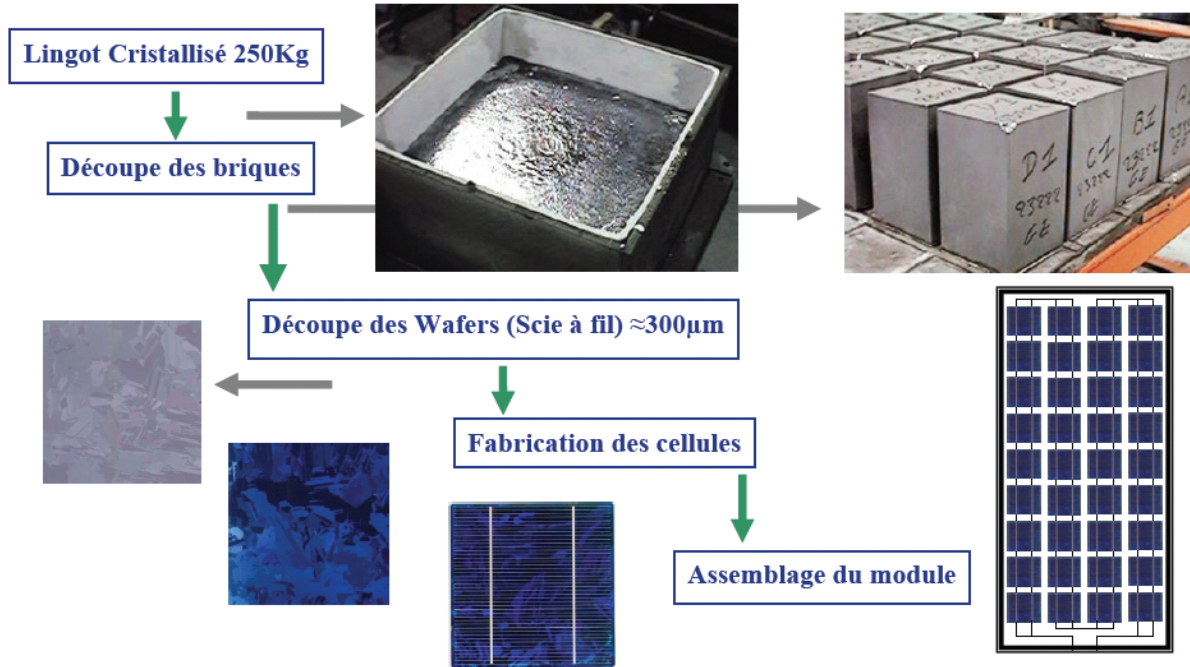


Figure 7 : Exemple de chaîne de production de cellules photovoltaïques en silicium

Ces dernières années, les dimensions des lingots ont évolué avec la technologie passant de 30 kg à 100 kg pour le monocristallin et de 150 kg à 250 kg pour le multi-cristallin. Des améliorations ont également été apportées par l'automatisation des processus qui s'est traduit par une meilleure gestion de la consommation d'énergie [12]. Un problème reste cependant constant concernant la découpe des lingots en plaquettes (wafers en anglais) qui entraîne une perte importante de matière. En effet, après la solidification, les lingots sont découpés en fines plaques d'environ 300 µm d'épaisseur grâce à un fil de diamant abrasif de 150 µm de diamètre [13]. Actuellement, les wafers ont une taille de 125 x 125, les industriels du photovoltaïque fabriquent des wafers de nouvelle génération de 210 x 210 mm² et plus larges encore, tout en réduisant leur épaisseur pour arriver à un objectif de 100 µm, et en réduisant la perte de silicium liée au sciage (Figure 8) [14]. Les cellules les plus performantes peuvent déjà fournir des courants de plus de 10 A sous une tension de 0,6 V.

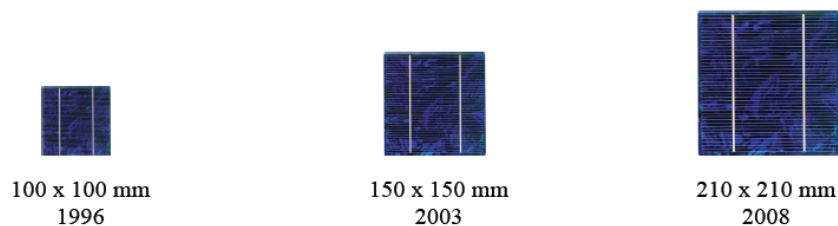


Figure 8 : Évolution de la taille des cellules photovoltaïques en silicium ces dernières années

Une troisième technologie utilise directement le tirage de rubans à partir de bains fondus [15]. Un ruban servant de substrat passe à travers un bain de silicium en fusion, une fine couche de silicium se dépose alors sur le substrat. Cette technique permet de réaliser des wafers plus minces (150µm) et évite la perte de silicium liée au sciage. Malgré la lenteur de déposition (quelques cm/min), la technologie ruban est un candidat prometteur à la réduction du prix du watt crête photovoltaïque.

Les wafers sont ensuite traités pour être dopés par diffusion dans l'épaisseur du matériau afin de constituer des jonctions PN. L'ajout d'une couche antireflet et la réalisation des contacts électriques en face arrière et en face avant (rainurage pour faciliter la collecte des porteurs) termine le processus de fabrication des cellules. Les cellules photovoltaïques ainsi finies sont assemblées entre elles (en série et/ou en parallèle) et encapsulées pour devenir un module solaire photovoltaïque pouvant fonctionner pendant plus de 20 ans. En fonction de l'agencement des cellules dans le module, on obtient la puissance désirée pour une tension de sortie optimale correspondant au point de puissance maximum de l'ensemble (12, 24, 48 V...). La grande majorité des panneaux actuels peuvent délivrer une puissance de 50 à 200 Wc.

Les analyses les plus récentes estiment qu'une installation solaire photovoltaïque rembourse en quelques années l'énergie nécessaire à sa fabrication et à son installation. Selon une étude de l'agence internationale de l'énergie, le temps de retour énergétique d'un système photovoltaïque est de 1,6 à 4,7 ans en France suivant l'irradiation solaire ainsi que le site et l'orientation. Pour le moment, aucune loi n'oblige les fabricants à récupérer ou à traiter les panneaux solaires en fin de vie. Cependant, avec la croissance fulgurante du marché, certains fabricants ainsi que des organismes de recherche se sont associés pour donner naissance à une association « PV Cycle » ayant pour objectif de recycler des déchets liés aux photovoltaïques. Ainsi, le processus de démantèlement des modules préconisés fait d'abord intervenir un traitement thermique, qui permet de séparer le verre des cellules. Une fois ces éléments détachés, les cellules sont décapées chimiquement pour ôter les contacts, la couche antireflet et la couche dopante. Une fois ces opérations terminées, l'aluminium, le verre et les métaux pourront facilement être recyclés alors que les wafers intacts pourront être réutilisés à l'intérieur d'un module comme nouveaux wafers. En effet, même après 20 à 30 ans de service, la qualité d'un wafer en silicium reste identique. Par contre, les wafers cassés peuvent être refondus pour produire à nouveau des lingots de silicium, qui serviront à fabriquer de nouveaux modules. Le financement actuel d'une telle opération de recyclage est estimé à environ 20 à 40 centimes d'euros par Wc (d'après PV Cycle Deutsche Solar) [16].

La filière silicium a connu initialement un grand essor grâce à l'expérience des industries du semi-conducteur qui utilisent depuis longtemps déjà les propriétés électriques du silicium. Il est également intéressant de noter que l'industrie photovoltaïque, qui utilisait comme source de silicium les rejets de l'industrie électronique, doit maintenant faire face à une pénurie croissante de matière première de silicium de qualité solaire du fait de

l'accroissement de la demande. Cette situation entraîne donc une mutation industrielle avec la mise en place progressive de nouvelles filières spécifiques de production de silicium photovoltaïque marquant une nouvelle phase de développement. Les modules photovoltaïques du commerce revendiquent aujourd'hui un rendement de 15 à 19,6 % pour les cellules les plus performantes (SunPower). Le prix de revient d'un module en silicium cristallin devrait passer sous la barre de 1€/Wc dès 2013. On prévoit même 0.75€/Wc en 2020 [17]. La technologie silicium a joué un grand rôle pour le développement photovoltaïque et restera encore pendant de nombreuses années la technologie dominante. Cependant, elle ne sera pas la seule technologie employée. En effet, pour baisser les prix et rendre abordable cette énergie, plusieurs tentatives de nouveaux développements technologiques existent actuellement.

IV Le silicium photovoltaïque

On différencie le silicium de qualité solaire du silicium de qualité électronique car celui-ci tolère une quantité plus élevée d'impuretés. Il n'existe cependant pas de réelle norme décrivant les spécifications du silicium de qualité solaire. Certaines études (Tableau 1) ne font qu'esquisser une définition.

Tableau 1 : Taux d'impuretés dans différents types de silicium en ppm

Impuretés	MG-Si	UMG-Si	SoG-Si	
	[3]	[3]	[3]	[18]
Fe	2000	<150	<10	0,1
Al	100-200	<50	<2	0,1
Ca	500-600	<500	<2	0,1
Ti	200	<5	<1	0,1
C	600	<250	<10	4
O	3000	<2000	<10	5
B	40	<30	<1	0,3
P	20	<15	<5	0,1

Ces différences de spécifications proviennent vraisemblablement du fait que dans le cas de Ceccaroli et Lohne [18], ils envisagent d'obtenir un rendement cellule comparable à celui du silicium de qualité électronique. Alors que Sarti et al. [3] semblent envisager un matériau acceptable au niveau industriel, même si les rendements de conversion des cellules photovoltaïques sont légèrement inférieurs à ceux des cellules solaires réalisées avec du silicium de qualité électronique.

Tableau 2 : Caractéristiques électriques du silicium intrinsèque

	Mobilité des électrons	Durée de vie	Longueur de diffusion
Silicium	$1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$0,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}$	$34 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$

L'impact réel des différentes impuretés métalliques sur la durée de vie des porteurs minoritaires et donc sur le rendement des cellules solaires en silicium monocristallin, a été examiné au Westinghouse Research and Development Centre [19]. Ces travaux font encore référence, même s'ils ne tenaient pas compte des étapes de fabrications actuelles de cellules photovoltaïques (getter Al-Si, hydrogénation) qui améliorent sensiblement l'efficacité du matériau lorsqu'il contient des impuretés métalliques avec un coefficient de diffusion élevé. Par ailleurs, toutes ces expériences ont été réalisées sur du silicium monocristallin, évitant alors la formation de précipités aux joints de grains comme dans le silicium multicristallin.

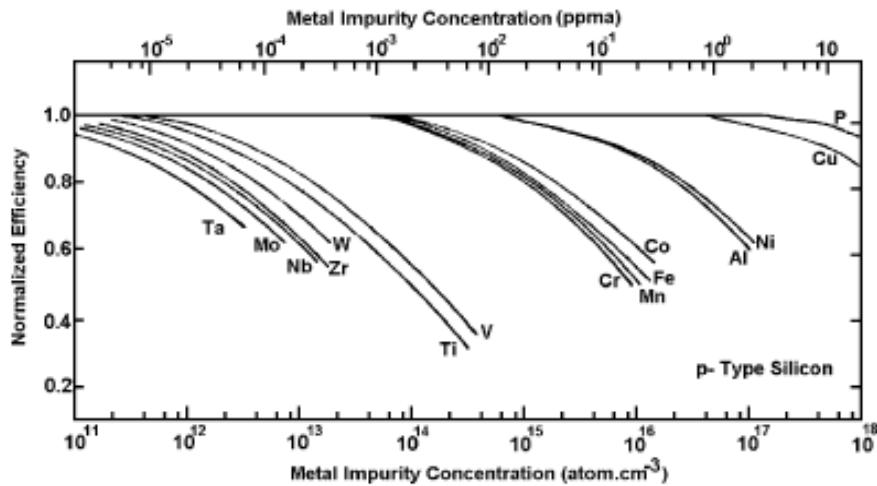


Figure 9 : Influence de la concentration des impuretés sur le rendement d'une cellule de type P [19]

Toutefois, il ressort que la mobilité des électrons décroît à $1200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une concentration en impureté de 0,1 ppm et chute à $320 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ si la concentration atteint seulement 10 ppm, une même évolution est observée sur l'efficacité des cellules produites (Figure 9).

Chapitre 2 Caractérisation physique et chimique du silicium

I Techniques d'analyse du silicium

La détection et la quantification des impuretés présentes dans le silicium est une étape essentielle lors de la production de silicium de qualité photovoltaïque. De nombreuses techniques ont été élaborées et développées au cours de ces dernières années, elles peuvent être classifiées en deux catégories : physico-chimiques et électriques.

La caractérisation électrique du silicium cristallin a initialement été développée pour l'industrie électronique et ses demandes de très haute pureté (99,999999 %). Elle est facile à mettre en œuvre et consiste à mesurer la résistivité d'un échantillon qui, par l'utilisation d'abaques (Figure 10), permet de déterminer la concentration en dopant [20 - 23].

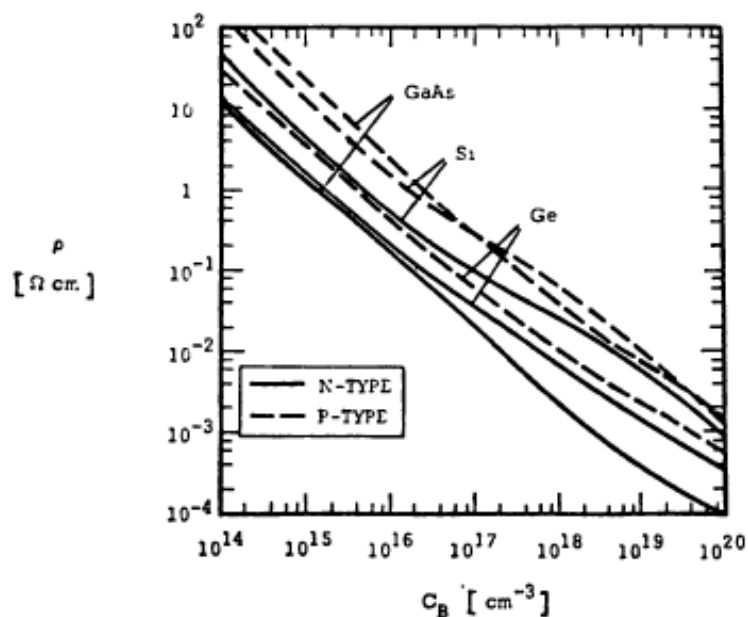


Figure 10 : Variation de la résistivité avec la concentration en bore [24]

Les principes décrits en Annexe 1 montrent certaines limitations, la principale étant la non-spéciation des différentes impuretés présentes dans le matériau. En effet, il est nécessaire de connaître au préalable le dopage du matériau, de type P ou N, pour pouvoir déterminer une concentration, à partir de la résistivité, de l'ordre de 10^{14} at.cm⁻³ pour le bore et 10^{13} at.cm⁻³ pour le phosphore. La longueur de diffusion des porteurs de charge et leur vitesse de recombinaison sont aussi des données électriques caractéristiques du silicium. Elles sont obtenues par des mesures du courant EBIC (Annexe 1) qui sont réalisées en volume sur des épaisseurs de l'ordre de 6 μm. Une longueur de diffusion forte permet de collecter un courant photoélectrique fort et donc un rendement important de la cellule. Là encore, la mesure n'est pas directe, et doit être calculée à l'aide de différents modèles [25].

La caractérisation physico-chimique du silicium permet une analyse plus fine de la quantité du matériau. Là encore nous pouvons classer ces méthodes en deux grandes catégories, d'une part les techniques dites « optique » basées sur l'enregistrement d'une émission radiative [26 - 28], et d'autre part les techniques dite « massique » ou l'identification est

basée sur une séparation en masse des différents composés [29 - 32]. Les sources plasma couplées par induction (sources ICP) sont exploitées de deux façons. Elles peuvent être associées soit à un spectromètre d'émission atomique (spectrométrie de rayonnements visibles), on parlera alors d'ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*), soit avec un spectromètre de masse, il s'agira alors d'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry*). Bien que l'ICP se soit répandue dans de nombreux laboratoires, elle est tout de même contrainte, par la nécessité de travailler en salle blanche, pour la détection d'ultra-trace (niveau ppt), et de plus, la mise en solution de l'échantillon, dans le cas du silicium, nécessite l'usage d'une solution tri-acides (HF-HNO₃-HCl). Les limites de détection de l'ICP ont été regroupées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Limites de détection dans du silicium par analyse ICP

Elément	ICP-MS	ICP-AES
Bore	$1.10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$	$3,2.10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$
Phosphore	$1.10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$	—
Cuivre	$5.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$	$1.10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$
Chrome	$5.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$	$1.10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$
Titane	$8.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$	$2,3.10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$
Calcium	$3.10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$	$2,8.10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$

Rostam-Khani *et al.* [33] ont exploité l'ICP-MS afin d'effectuer un suivi de l'extraction de différentes impuretés métalliques (Li, Na, Mg, Al, Ti, Fe, Cu, Zn, As, V, Co, Mo et W) présentes à la surface de wafers de silicium. Ils ont comparé cette technique à une autre méthode d'analyse, la spectrométrie de masse d'ions secondaires, SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*). Le principal avantage de cette technique est que tous les éléments peuvent être détectés. Toutefois, ses limites de détection dépendent de l'espèce recherchée, de son état de charge et de la matrice. Le Tableau 4 répertorie les limites de détection dans une matrice de silicium.

Tableau 4 : Limites de détection dans du silicium par analyse SIMS

Elément	Limite en ions + (O ₂ ⁺)	Limite en ions – (Cs ⁺)
Bore	$4.10^{13} \text{ at.cm}^{-3}$	
Phosphore	$1.10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$	$3.10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$
Carbone		$3.10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$
Oxygène		$2.10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$
Cuivre	$5.10^{14} \text{ at.cm}^{-3}$	
Chrome	$2.10^{13} \text{ at.cm}^{-3}$	

La SIMS est une méthode sensible présentant de bonnes résolutions latérales et en profondeur. C'est une technique destructive qui nécessite une calibration. Les isolants peuvent être difficiles à analyser.

Une autre technique d'analyse surfacique est la spectroscopie des photoélectrons (XPS). Le principe consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photo-émis lors de l'irradiation par un faisceau de rayon X. La spectroscopie des photoélectrons permet de détecter tous les éléments sauf l'hydrogène. La limite de détection est de l'ordre de 5×10^{18} at.cm^{-3} . La résolution latérale est typiquement de 150 μm alors que la résolution en profondeur est de l'ordre de 100 Å car les rayons X incidents sont peu pénétrants. L'XPS est une technique sensible aux liaisons chimiques. Il n'y a pas de problèmes de charge avec les matériaux isolants ou faiblement conducteurs. L'effet des liaisons chimiques sur les photoélectrons est illustré sur la Figure 11.

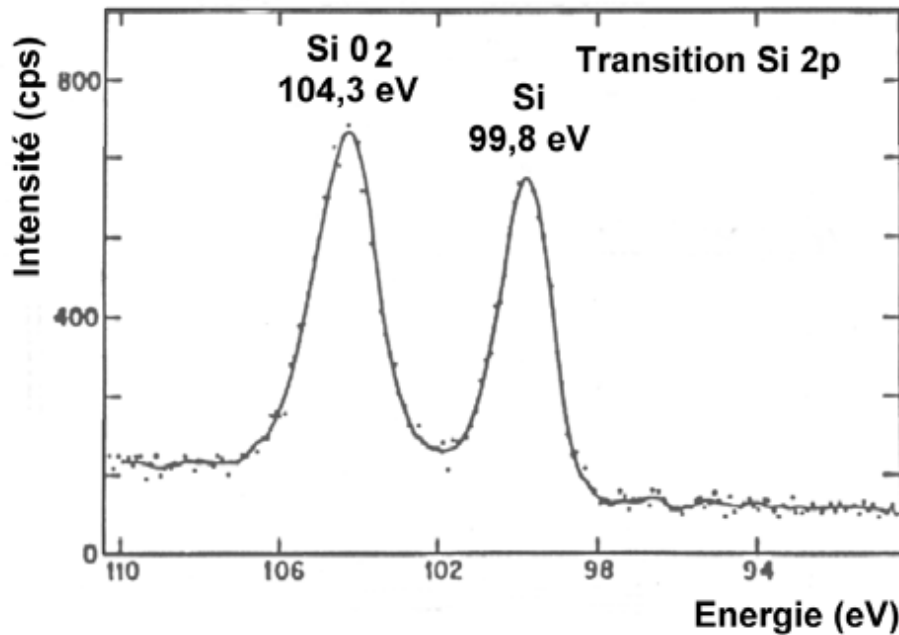


Figure 11 : spectre ESCA du silicium oxydé

Pavon *et al.* [34] ont exploité cette technique pour l'analyse de la composition de surface de carbure de silicium. Ils ont complété leurs analyses par une étude structurale de leur matériau en utilisant la spectroscopie infrarouge (FTIR). Cette technique, non destructive permet d'identifier les impuretés présentes dans un échantillon et, après calibration, de remonter à leurs concentrations. Une impureté dans un cristal parfait peut être considérée comme une pseudo-molécule et avoir un ou des nombres d'onde associés. Ainsi dans un cristal de silicium, un atome d'oxygène en position interstitielle est caractérisé par un nombre d'onde de 1106 cm^{-1} . Un atome de carbone en position de substitution est caractérisé par un nombre d'onde de 607 cm^{-1} . Le Tableau 5 répertorie les limites de détection de la FTIR pour différentes impuretés dans le silicium.

Tableau 5 : Limite de détection dans du silicium par analyse FTIR

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

Binetti *et al.* [35] ont combiné entre autres l'analyse infrarouge et des mesures de photoluminescence (PL) pour caractériser des wafers de silicium polycristallin. La photoluminescence permet d'analyser des matériaux semi-conducteurs, organiques ou inorganiques. En absorbant un photon, un électron de la bande de valence monte dans la bande de conduction. Lorsque l'électron se désexcite et redescend dans la bande de valence, il émet un photon qui est analysé pour déterminer la structure de bande, identifier des impuretés ou mesurer les forces d'oscillateur du matériau. Cette technique permet des mesures de l'ordre de 10^8 à 10^{14} at.cm⁻² qui est toutefois fortement dépendante de la température d'analyse et de la taille de l'échantillon. Afin d'accroître les limites de détection, Istartov *et al.* [36] ont employé la méthode de fluorescence X (XRF) qui est une extension de la photoluminescence. Le principe est décrit en Annexe 3. Cette technique leur a permis de détecter des impuretés dans du silicium de qualité solaire et de corrélérer la présence de ces impuretés à des variations de durée de vie des porteurs de charge.

La dernière technique de caractérisation physico-chimique que nous présenterons est la spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS). Elle constitue une des techniques de référence pour l'analyse des éléments à l'état de traces et d'ultra traces dans les échantillons solides (métaux, semi-conducteurs ...). Les processus physiques mis en jeu dans la décharge lumineuse, la pulvérisation cathodique et le transfert d'énergie par collisions, sont à l'origine de l'atomisation de l'échantillon et de l'excitation et l'ionisation des atomes (cf. Annexe 3). Jäger *et al.* [37] ont analysé un carbure de silicium et ont comparé les résultats avec de l'ICP-AES. Il ressort que pour certains éléments (Al, Ti, Zr), la GDMS a une meilleure limite de détection et permet de détecter la dizaine de ppm. Nous avons regroupé les avantages et inconvénients de ces différentes techniques dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Récapitulatif des différentes techniques physico-chimiques d'analyse du silicium

Méthode	Éléments analysés	Profondeur	Limite de Détection (at.cm ⁻³)	Avantages	Inconvénients
FTIR	Tous	0,1–2,5 µm	10^{11} - 10^{15}	Non destructive	Travail sous atmosphère contrôlée
GDMS	Tous	1-10 µm	10^{14} - 10^{17}	Indépendant de la matrice d'analyse	Travail sous vide
ICP-AES	Tous sauf H et C	-	10^{16} - 10^{18}	Justesse et précision de la mesure	Dissolution de l'échantillon
ICP-MS			10^{15} - 10^{17}		
SIMS	Tous	~10 Å	10^{12} - 10^{16}	Très sensible Analyse Z petits	Quantification difficile
XPS	Z>2	3–20 Å	10^{18} - 10^{20}	Information sur les liaisons chimiques	Peu sensible
XRF	Z>6	~1 µm	10^{18}	Peu destructive Analyse d'isolants	Peu sensible

Nous avons vu que la photoluminescence du silicium était fortement dépendante de la température d'analyse. L'analyse par spectroscopie infrarouge était limitée à l'analyse de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur. L'analyse par SIMS impose une préparation de la surface d'analyse extrêmement longue et précise pour finalement détruire l'échantillon analysé. Enfin les analyses ICP imposent une mise en solution, qui pour du silicium nécessite l'emploi d'acide fluorhydrique fortement toxique et dangereux pour la santé. A la vue de toutes ces différentes contraintes, l'investigation d'une nouvelle méthode d'analyse s'avère opportune, notre choix c'est porté sur la LIBS.

II Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

La LIBS appliquée au diagnostic a fait l'objet de nombreux travaux de recherche [38 - 44], et a même conduit à la commercialisation de dispositifs, mais ces instruments ainsi que bon nombre de techniques développées sont insuffisantes pour garantir à l'utilisateur des mesures quantitatives précises et reproductibles sans la mise en place d'un protocole de mesure rigoureux.

Cette technique a de nombreuses applications, comme par exemple le diagnostic de surfaces. Ainsi, en analysant le spectre rayonné par le plasma produit, il est possible de déterminer la composition chimique de la surface ablatée : chaque élément chimique possédant une « signature » spectrale bien connue. On conçoit que cette technique d'analyse s'étend à tous types de matériaux, la seule condition à la faisabilité d'une détermination de composition chimique étant que l'énergie apportée par le laser soit supérieure au seuil d'ablation du matériau, ce qui en pratique sera toujours le cas et même pour les matériaux réfractaires. En revanche, faire de la LIBS une technique d'analyse quantitative est une tâche complexe, du fait du caractère instationnaire du phénomène et de la très courte durée de vie du signal (quelques microsecondes seulement), mais aussi du fait de l'interaction du plasma créé avec le gaz ambiant, qui donne lieu à une cinétique chimique complexe. Nous avons donc comparé certaines caractéristiques entre la LIBS et les précédentes techniques (Tableau 7).

Tableau 7 : Atouts de la LIBS

	ICP	GDMS	SIMS	LIBS
Pas de préparation	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Analyse multiélémentaire	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Analyse sans contact	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Analyse rapide	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Quasi non destructive	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

II.1 Les travaux sur la LIBS

Parmi les nombreux travaux dédiés à l'analyse de surfaces, nous citerons quelques exemples d'applications qui ont retenu notre attention. En particulier, la NASA a choisi la LIBS comme

technique de diagnostic embarquée pour analyser le sol Martien. Ainsi, Sallé et al. [45] ont étudié et comparé différentes méthodes de détermination quantitative de composition de roches à partir de courbes de calibration. Ces courbes sont obtenues de la manière suivante : L'élément chimique (noté A) dont on désire connaître la concentration est inclus dans une matrice en concentration relative connue. En sélectionnant une raie spectrale, et en mesurant l'intensité émise, on associe à une concentration donnée un certain signal. Cette opération est répétée pour plusieurs échantillons contenant A en concentration croissante. L'évolution de l'intensité des raies détectées en fonction de la concentration relative de l'élément A dans l'échantillon constitue ainsi les courbes de calibration. La comparaison entre l'intensité émise par l'élément A en concentration inconnue dans un échantillon avec les courbes de calibration préalablement obtenues permet de déterminer la concentration relative de A dans l'échantillon étudié. Ainsi, cette technique a permis à Vieitez et al. [46] de déterminer des concentrations de cuivre inférieures à 200 ppm dans des échantillons d'acier ; Panne et al. [47 - 48] ont pu, par cette méthode, déterminer des rapports de concentrations entre SiO_2 , Al_2O_3 et CaO dans un plasma créé en ablatant du verre lors d'un processus de vitrification. La LIBS est aussi utilisée pour faire du diagnostic sur des particules fines (aérosols) [49 - 50], Cheung [51] a ainsi pu déterminer des concentrations de métaux inférieures à 10 ng.m^{-3} dans des particules nanométriques.

Cette technique d'analyse a l'avantage de pouvoir donner rapidement la proportion relative d'un élément dans un échantillon, mais la construction des courbes de calibration comme dans toutes les techniques est une opération fastidieuse. De plus, la détermination de concentrations relatives par cette méthode nécessite de faire des hypothèses concernant l'état d'équilibre thermodynamique local (LTE) du plasma qui, comme nous allons le constater par la suite, n'est pas toujours vérifié. En outre, cette détermination de concentration n'est possible que pour un seul élément chimique dans une matrice donnée. Pour faire une détermination de concentrations relatives de plusieurs éléments chimiques simultanément, il faut fixer les concentrations de tous les éléments chimiques sauf un, puis recommencer en faisant varier la concentration d'un autre élément... ce qui implique un nombre très important de manipulations comme nous le verrons par la suite.

D'autres méthodes ont aussi été développées afin d'améliorer le seuil de détection des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Tout d'abord, nous pouvons citer les travaux de Cheung et al [52 - 53] qui ont mis en œuvre une expérience de RE-LIPS (Resonance Enhanced Laser Induced Plasma Spectroscopy). Cette expérience consiste à créer un plasma à l'aide d'un premier laser, puis d'envoyer une deuxième impulsion laser dans le plasma créé (généralement un laser accordable à colorant) afin de ré-augmenter la température du plasma, ce qui leur a permis de détecter du plomb en très faible concentration (<20 ppb) dans des solutions aqueuses. Dans le but de diminuer le seuil de détection, bon nombre de travaux s'orientent à l'heure actuelle vers cette technique de double impulsion laser [54] (appelée Dual-pulse LIBS). Plusieurs études évaluent l'augmentation de température ainsi produite (plusieurs milliers de Kelvin), ce qui permet

l'augmentation de l'intensité du signal. Ces études concernent le retard entre les deux impulsions laser, leurs longueurs d'onde, le but étant d'atteindre des limites de détection très basses.

Du fait de la simplicité de la mise en œuvre du dispositif expérimental (une étude détaillée de celui-ci sera faite au Chapitre 3), il est possible d'étudier le plasma créé en le soumettant à un champ magnétique supplémentaire constant [55], ou variable [56]. Dans les deux cas, les auteurs ont constaté une augmentation des signaux optiques, une augmentation de la durée de vie du plasma, ceci permettant de diminuer la limite de détection. En revanche, l'addition de ces dispositifs rend la méthode coûteuse et lourde à mettre en place.

Une autre application très importante de la LIBS est le dépôt sous vide. Le principe de cette technique consiste à placer un substrat au dessus de la surface ablatée, les particules diffusent vers le substrat, et s'y condensent. Il est possible de cette manière de faire des couches minces [57], avec toutes les applications que l'on connaît dans le domaine de l'optique : couches antireflets, filtres interférentiels... l'électronique pour la fabrication de composants, pour la formation de nano structures comme par exemple les nano tubes de carbone, souvent utilisés comme absorbants saturables dans le développement des lasers à impulsions ultra brèves (femtoseconde).

La LIBS connaît d'autres domaines d'application. En médecine, l'ablation de tissus de cellules s'effectue avec des lasers à impulsions courtes. L'ablation laser peut aussi être utilisée pour la restauration d'œuvre d'art, en enlevant ainsi de très petites quantités de matières, typiquement quelques microgrammes par impulsion laser.

II.1.1 Cas particulier du silicium

A ce jour un certain nombre de travaux a déjà été publié sur l'exploitation d'un système LIBS sur diverses cibles de silicium. L'analyse de la dynamique d'expansion d'un plasma de silicium a été effectuée par Mao et al. [58]. Ils ont utilisé un système à double impulsion laser et se sont concentrés sur les propriétés physiques (température, densité électronique, pression) du plasma d'une part et sur le cratère d'ablation d'autre part. Ils ont noté un changement soudain lorsque le délai entre les impulsions laser est de l'ordre de 100 - 200 ns, c'est d'ailleurs à partir d'un délai de 200 ns entre les impulsions laser que la masse ablatée est significativement augmentée. Russo et al. [59 - 60] ont aussi investigué la résultante de l'interaction laser-silicium lors d'une analyse LIBS, notamment l'influence de la longueur d'onde du laser (266 nm ou 1064 nm) sur le cratère d'ablation. Ils ont montré qu'avec une longueur d'onde de 266 nm la morphologie du cratère est plus régulière même lorsque la fluence atteint des valeurs supérieures à 18 J.cm^{-2} . En revanche à 1064 nm, une non-uniformité du cratère est observée à partir de 2 J.cm^{-2} . Cette étude montre une différence d'absorption de l'onde laser par le silicium du fait de la réflectivité du matériau. De plus, ils ont montré que la profondeur du cratère d'ablation était égale à l'épaisseur de la couche de liquide en surfusion qui est obtenue entre 200 et 300 ns de délai. Ces différents travaux ont

été menés non pas pour analyser le silicium en tant que matériau mais plutôt comme substrat pour analyser le micro plasma formé.

En revanche, Romero et al. [61] ont investigué la capacité de la LIBS pour l'analyse de surface de wafers de silicium de qualité photovoltaïque. Ils ont réalisé des cartographies 2D (6 mm²) et 3D (profondeur de 2 µm) de la distribution de carbone dans du silicium. Ils ont ainsi pu déterminer une homogénéité de distribution en carbone à la surface de l'échantillon tandis qu'en profondeur il y a plutôt tendance à la formation de clusters. Milan et al. [62] ont suivi l'évolution de la diffusion du phosphore lors de la conception de jonction PN. Ils ont montré que seules les raies de phosphore excité pouvaient être exploitées du fait d'un fort continuum présent sous atmosphère d'air bien que la concentration de phosphore soit de l'ordre du pourcent. Or ces raies de phosphore excité apparaissent dans la même fenêtre spectrale que les raies de silicium les plus intenses, cette combinaison engendre donc une difficulté de détection simultanée du phosphore et du bore.

Enfin Laserna et al. [63 - 64] ont utilisé la LIBS comme méthode d'analyse multiélémentaire de silicium à visée photovoltaïque. Dans ces travaux les auteurs se sont concentrés sur la détection de plusieurs impuretés métalliques (cuivre, aluminium, calcium, titane, et argent). Des cartographies de ces différents éléments ont été effectuées, après avoir optimisé les paramètres de détection de la LIBS. La sélection de la fenêtre spectrale d'analyse entre 290 et 330 nm a permis l'identification de l'aluminium, du calcium et du cuivre en même temps qu'une raie de silicium. Il a aussi été démontré que l'influence de l'énergie du laser sur la détection des impuretés était limitée au delà de 5 mJ.

II.2 Principe et fonctionnement détaillé de la LIBS

La spectroscopie de plasmas induits par laser, communément appelée LIPS (Laser Induced Plasma Spectroscopy), LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), ou LPPS (Laser Produced Plasma Spectroscopy), consiste à focaliser un faisceau laser, généralement en régime impulsionnel, sur un échantillon [65]. Le rayonnement est absorbé par la cible, et les fortes densités d'énergie fournies par le laser ont pour effet de provoquer un échauffement local de la cible jusqu'à la température de vaporisation. Dans le cas des impulsions laser nanosecondes, la vapeur ainsi produite est soumise elle aussi au rayonnement du laser qui a pour effet de chauffer le gaz, puis de l'ioniser, créant ainsi un plasma chaud et dense, dont les espèces constitutives vont diffuser dans le gaz environnant. Cet aspect dynamique a beaucoup d'importance car il conditionne le refroidissement (la relaxation) du plasma, phase pendant laquelle se fera l'analyse. La Figure 12 représente les étapes caractéristiques de la « vie » d'un plasma induit par laser.

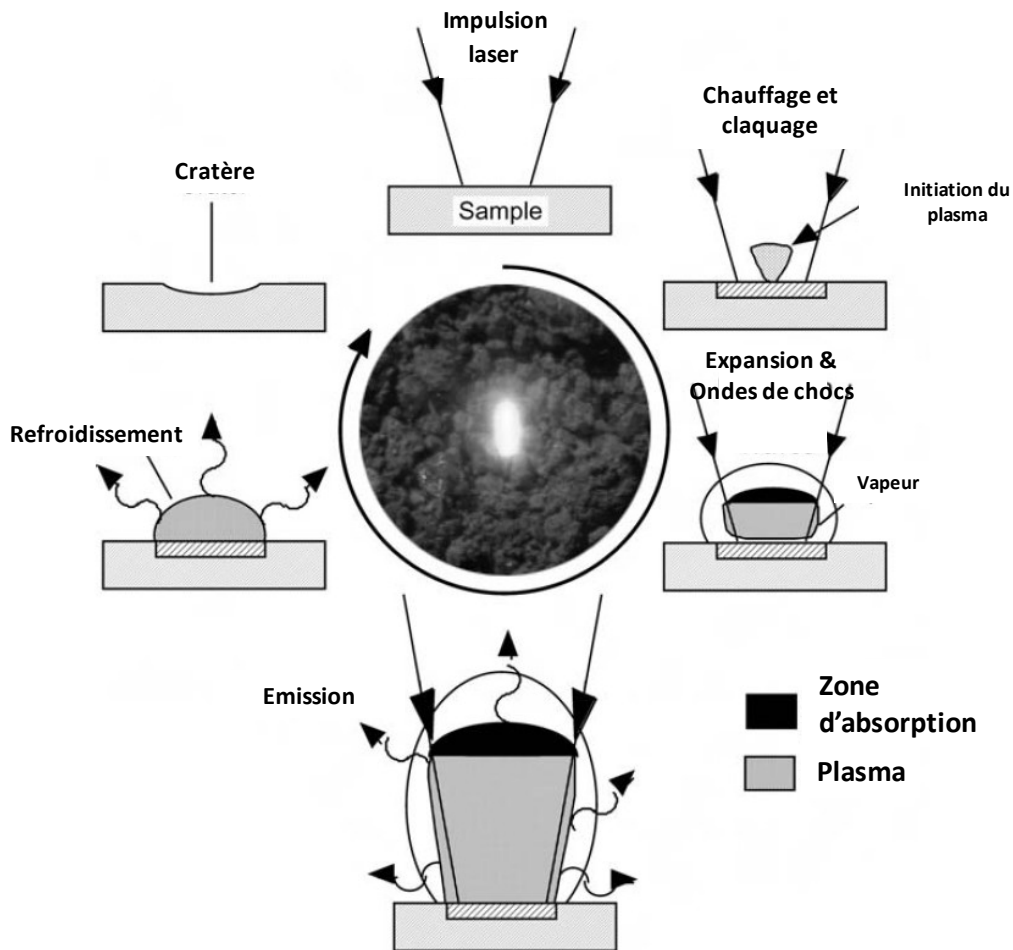


Figure 12 : Schéma de principe de l'analyse LIBS [66]

Le rayonnement émis par le plasma est collecté par un dispositif optique approprié (lentilles, fibres optiques) puis focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre, séparant les composantes spectrales du plasma qui sont enfin détectées par une caméra intensifiée.

Nous allons donc faire une description générale des processus collisionnels et radiatifs impliqués dans la cinétique chimique d'un plasma atomique, puis nous étudierons de façon chronologique les processus impliqués lors de la production d'un plasma créé par impulsion laser ainsi que leur temps caractéristique. Il est en effet nécessaire de s'intéresser aux phénomènes élémentaires de cet état transitoire du plasma qui sont à l'origine du processus d'émission dont l'intensité du signal impose la limite de détection de l'élément à doser.

II.2.1 Processus collisionnels

Les interactions que peuvent subir les différentes espèces présentes dans le plasma sont de deux sortes (Annexe 1):

- **les collisions élastiques :**

La quantité de mouvement est redistribuée entre les particules et l'énergie cinétique totale reste inchangée, et par conséquent son énergie interne.

- **Les collisions inélastiques :**

La quantité de mouvement est redistribuée entre les particules mais une fraction d'énergie cinétique initiale est transférée par énergie interne dans une ou plusieurs particules c'est-à-dire que des états excités peuvent être atteints et des ions peuvent être formés.

Contrairement aux collisions élastiques, les collisions inélastiques nécessitent un seuil ou un minimum d'énergie

II.2.2 Processus radiatifs

De manière générale, une particule chargée ou pas accélérée rayonne. Dans le cas d'un rayonnement dipolaire, on peut montrer que la puissance rayonnée par un volume contenant des particules chargées est reliée au moment dipolaire induit par leur mouvement selon la relation :

$$P = \frac{\mu_0}{6\pi c} \left[\frac{d^2}{dt^2} \vec{p}(t - r/c) \right]^2 \quad \text{Équation 1}$$

où $\vec{p} = \sum_i q_i \vec{\delta}_i$ est la somme des moments dipolaires induits lors du déplacement δ_i des charges, μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, c la vitesse de la lumière, et r la distance entre les charges et le point d'observation. Ainsi, lorsque l'accélération d'un électron libre ou lié à un atome varie, celui-ci émet du rayonnement. On distingue :

- **les transitions liés-liés :**

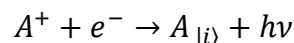
Elles correspondent au passage d'un électron d'une orbitale de l'atome à une autre. Deux cas de figure sont à considérer :

l'émission spontanée : $A_{|u\rangle} \rightarrow A_{|l\rangle} + h\nu_{ul}$; le processus inverse étant l'absorption

l'émission stimulée : $A_{|u\rangle} + h\nu_{ul} \rightarrow A_{|l\rangle} + 2h\nu_{ul}$

- **les transitions libres-liés (ou recombinaison radiative) :**

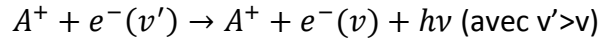
Ce rayonnement résulte de la capture d'un électron libre par un ion, l'atome ainsi formé pouvant être sur son état fondamental ou sur un état excité.



Le processus inverse étant la photo-ionisation.

- **les transitions libres-libres :**

Lorsque les électrons subissent des collisions avec les ions (où les neutres), ceux-ci émettent un photon du fait de leur décélération. Ce phénomène est appelé Bremsstrahlung (rayonnement de freinage).



Le processus inverse correspond à l'accélération d'un électron dans le champ d'un ion (où d'un neutre), il est appelé : Bremsstrahlung inverse.

Nous avons donc énoncé les principaux phénomènes collisionnels et radiatifs qui ont lieu dans les plasmas. Dans la suite, nous allons présenter une étude bibliographique des phénomènes résultant de l'interaction d'une impulsion laser avec une cible solide.

II.2.3 Plasma créé par impulsion laser : description des temps caractéristiques

Pour simplifier la compréhension du phénomène physique, nous allons diviser la production du plasma en deux étapes indépendantes, même si en pratique il existe un certain chevauchement entre elles.

II.2.3.1 Interaction du rayonnement laser avec la surface

Les mécanismes d'ablation laser représentent un champ de recherche en soi, et dépendent à la fois des propriétés du matériau et des caractéristiques de l'impulsion, en particulier sa durée qu'il faut comparer aux temps caractéristiques du comportement des électrons dans le matériau. Ces échelles de temps sont les suivantes [67] :

- 1 fs : absorption des photons par les électrons.
- 100 fs : thermalisation des électrons. C'est le temps nécessaire pour atteindre une distribution thermique d'énergie des électrons (distribution de Fermi–Dirac) après avoir absorbé l'énergie du laser.
- 1 ps : refroidissement des électrons et transfert d'énergie vers les atomes neutres et les ions. Une estimation détaillée de ce temps caractéristique est donnée dans le cas du cuivre et de la silice [68].
- 10 ps : diffusion thermique dans le matériau. C'est le temps nécessaire pour atteindre une distribution thermique d'énergie des phonons (distribution de Bose–Einstein).
- 100 ps : fusion du matériau et début de l'ablation.

Du point de vue temporel, le temps de relaxation électrons–neutres et électrons–ions étant très largement inférieur à la durée de l'impulsion, on peut considérer que les électrons et les atomes se comportent de manière adiabatique par rapport à l'excitation du laser. Ceci signifie que l'énergie du laser absorbée par les électrons est instantanément convertie en chaleur par le couplage électrons–réseau. Les températures des électrons et des particules plus lourdes sont alors égales et suivent instantanément les variations d'intensité de l'impulsion. Le matériau est donc successivement fondu puis vaporisé. Réciproquement, du point de vue spatial on peut dire que la longueur caractéristique de diffusion thermique $l_{th} = \sqrt{D\tau}$, où D est la diffusivité thermique de la cible et τ la durée d'impulsion, est bien supérieure à la profondeur de pénétration du laser $l_{abs} = 1/\alpha$ avec α le coefficient

d'absorption du matériau (m^{-1}) [69]. L'approche thermique offre ainsi un point de départ relativement simple pour comprendre l'ensemble du processus d'ablation, ce que font de nombreux auteurs [70 - 73]. Elle se résume à l'équation de conduction de chaleur à une dimension dans laquelle on néglige la contribution du couplage électrons-réseau :

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) + I(t) A \alpha \cdot \exp(-\alpha z) \quad \text{Équation 2}$$

avec ρ la densité de la cible ($kg \cdot m^{-3}$), C sa capacité thermique ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$), T sa température (K), κ sa conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), A le coefficient de transmission en intensité à l'interface et $I(t)$ la densité volumique de puissance du laser ($W \cdot m^{-3}$). La direction z étant normale à la surface.

De ce fait, si la fluence incidente est importante au voisinage de la surface du matériau, la densité d'électrons libres générés par Bremsstrahlung inverse et ionisation par avalanche peut atteindre la densité critique N_c . Celle-ci étant définie comme la densité électronique N_e pour laquelle la fréquence plasma $\omega_p = \sqrt{N_e e^2 / \epsilon_0 m_e}$ (SI) est égale à la fréquence du laser ω_l et donc elle est dépendante de la longueur d'onde d'excitation. Elle est de l'ordre de $10^{21} cm^{-3}$ à 800 nm, soit environ 100 fois moins que la densité du silicium solide et 10 fois plus que la densité de l'air. Lorsque $N_e \ll N_c$ ou $\omega_p \ll \omega_l$ — par exemple dans les plasmas dilués — la partie réelle de l'indice du milieu est très grande devant sa partie imaginaire et l'impulsion le traverse en étant partiellement absorbée et partiellement réfléchi. À l'inverse si $N_e \gg N_c$ ou $\omega_p \gg \omega_l$ — cas des plasmas denses — l'indice du milieu est imaginaire pur et la lumière est totalement réfléchi. Le plasma présentant un gradient de densité dans la direction du laser, la transition est progressive entre les situations où $N_e \ll N_c$ et $N_e \gg N_c$. Selon l'endroit où l'on se trouve dans la plume, l'énergie de l'impulsion est perdue avant d'atteindre la cible soit par absorption classique et Bremsstrahlung inverse dans les zones de faible densité, soit par réflexion totale dans les zones de forte densité. Bogaerts et al. [71] ont ainsi montré par des simulations d'ablation de cuivre que l'écrantage de la cible par le plasma apparaît pour des irradiances supérieures à $2 \cdot 10^8 W \cdot cm^{-2}$, et que pour des irradiances comprises entre 10^7 et $10^{10} W \cdot cm^{-2}$. La quantité d'énergie parvenant à la cible ne varie que très peu, malgré 3 ordres de grandeur d'écart sur l'intensité incidente.

Les mécanismes provoquant l'éjection de matière, sont quant à eux de nature thermique : l'échantillon localement chauffé par le laser fond, puis la vaporisation du matériau a lieu au niveau de la phase liquide. Celui-ci, soumis à une irradiation intense, est rapidement porté à une température supérieure à sa température de vaporisation. Il se trouve alors dans une situation d'instabilité thermodynamique dans laquelle de petites fluctuations de densité au sein de la couche liquide entraînent la formation de bulles de vapeur dont la taille, augmentant rapidement, provoque une expulsion violente de gouttelettes liquides hors de la surface sur une échelle de temps de quelques centaines de picosecondes. C'est ce qui est appelé l'explosion de phase [74 - 76]. L'ablation s'effectue donc à partir d'un milieu dynamique et instable, ce qui complique considérablement la reproductibilité du processus

global [77]. D'autres études basées sur des simulations de l'ablation au niveau microscopique contestent cependant cette interprétation et attribuent l'éjection de matière à un autre phénomène, la fragmentation [78]. Enfin, l'onde de choc provoquée par l'expansion du plasma, et l'expansion du plasma elle-même, entraînent également des instabilités hydrodynamiques à la surface de la couche liquide qui favorisent l'éjection de particules, toujours d'après Bogaerts et al. [71], la masse ablatée par vaporisation est faible (<5%) par rapport aux mécanismes d'éjection de liquide.

II.2.3.2 Interaction du rayonnement laser avec le plasma

Il apparaît que l'ablation du matériau est initiée alors que l'impulsion laser n'est pas terminée, en conséquence l'interaction laser-matière, en régime nanoseconde, entraîne aussi une interaction entre le plasma en formation et le laser. On a à la fois un transfert de chaleur et l'expansion du plasma lors de l'interaction avec le laser.

L'approche thermique, précédemment décrite, néglige l'interaction entre la fin de l'impulsion et le plasma en expansion ; elle n'est donc valable que lorsque l'on travaille près du seuil d'ablation. Ce seuil est défini comme étant la fluence minimale au-delà de laquelle on observe une éjection de matière [77] et que le plasma formé, peu dense, n'absorbe pratiquement pas la radiation incidente. On dit qu'il est optiquement mince. Dans notre cas il faut prendre en compte le couplage entre la cible, le laser et le plasma. L'interaction entre le laser et le plasma en expansion fait intervenir principalement trois mécanismes [70] :

- Le Bremsstrahlung inverse est l'absorption d'énergie de l'impulsion par un électron libre de l'échantillon de silicium au voisinage d'un atome neutre ou d'un ion. Cette énergie est convertie en énergie cinétique. La théorie montre que la section efficace d'absorption par Bremsstrahlung inverse varie comme λ^3 pour les électrons au voisinage des ions et comme λ^2 au voisinage des neutres, elle est donc beaucoup plus importante dans l'infrarouge que dans l'ultraviolet.
- La photoionisation correspond à l'absorption par un atome d'un photon laser d'énergie suffisante pour l'ioniser. Cette énergie n'est pas nécessairement égale au potentiel d'ionisation de l'atome si celui-ci se trouve dans un état excité. Ce processus, contrairement au précédent, est favorisé par les courtes longueurs d'onde.
- L'ionisation par avalanche ou en cascade est provoquée par un électron dont l'énergie cinétique est suffisante pour ioniser par collision un atome voisin. Par Bremsstrahlung inverse, le nouvel électron libre va à son tour gagner de l'énergie cinétique et peut ioniser de la même façon un atome voisin. Le nombre d'électrons libres ainsi créés croît alors exponentiellement pendant l'interaction avec le laser. Notons que ce processus démarre aléatoirement à partir d'un électron dont l'énergie de liaison est inférieure à celle des autres.

II.2.4 Description de la cinétique chimique du plasma à partir de la fin de l'impulsion laser

Nous venons de présenter tous les processus susceptibles d'augmenter le degré d'excitation et d'ionisation du plasma lors de sa phase de création. Nous avons vu que la cause principale de cette augmentation était liée aux collisions des atomes et des ions avec les électrons libres. Bien que les photons du laser soient responsables de la création des premiers électrons libres par ionisation multi-photonique, nous avons montré que ce sont les collisions électroniques qui sont responsables de l'augmentation du degré d'ionisation du plasma.

Nous allons maintenant décrire le processus d'expansion du plasma dans l'atmosphère ambiante ainsi que les processus collisionnels et radiatifs depuis la fin de l'impulsion laser jusqu'à son extinction.

II.2.4.1 Processus d'expansion du plasma

Après la fin du pulse laser, les électrons, les ions ainsi que les atomes ablatés forment ce que l'on appelle la « plume ». L'expansion de ces éléments dans le vide peut être décrite par les équations d'hydrodynamiques d'Euler, en conservant la densité massique, les moments, et l'énergie [71] :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v)}{\partial x} \quad \text{Équation 3}$$

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [p + \rho v^2] \quad \text{Équation 4}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(E_d + \frac{v^2}{2} \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\rho v \left(E_d + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \right) \right] + \alpha_{IB} I \quad \text{Équation 5}$$

où ρ est la densité massique, v est la vitesse, E_d est la densité d'énergie interne, et p la pression locale. α_{IB} étant le coefficient d'absorption du bremsstrahlung inverse défini par :

$$\alpha_{IB} = \left[Q N_e N_0 + \frac{4e^6 \lambda^3 N_e Z^2 N_i}{3hc^4 m_e} \times \left(\frac{2\pi}{3m_e k_B T_e} \right)^{1/2} \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T_e}\right) \right]$$

Où Q est la section efficace d'un photon absorbé par un électron durant la collision, c la célérité de la lumière, h la constante de Planck, et Z la charge portée par les ions. N_e , N_0 , et N_i sont respectivement la densité électronique, d'atomes et d'ions et T_e est la température électronique.

Dans le vide l'expansion de la plume du plasma a lieu de façon adiabatique, et sa vitesse peut être décrite par [79] :

$$v = \sqrt{\frac{4\gamma + 10}{3} \frac{E}{M_v}}$$

Équation 6

où γ est le ratio de chaleur spécifique, E correspond à l'énergie de l'expansion, et M_v est la masse de matière ablatée présente dans la plume. L'essentielle de cette énergie est cinétique.

L'interaction de l'atmosphère ambiante sur le plasma engendre un ralentissement de l'expansion. Or, au même moment, l'atmosphère ambiante entraîne une diminution de la température de vaporisation, du fait de la pression exercée, l'équilibre énergétique est maintenu par la génération d'ondes de choc qui peuvent être décrites par la théorie de Sedov [80].

$$H = \lambda_0 \left(\frac{E_0}{\rho_1} \right)^{1/(2+d)} t^{2/(2+d)}$$

Équation 7

où H est la distance d'expansion, d est la dimension de la propagation (pour une propagation sphérique $d=3$, pour une propagation cylindrique $d=2$). λ_0 est une constante adimensionnelle différente de zéro, et E_0 a comme unité celle d'une énergie par longueur dans le cas ou $d=2$ et d'une énergie dans le cas ou $d=3$. ρ_1 est la densité de l'air. Dans notre cas il s'avère que l'impulsion laser engendre une expansion de type sphérique proportionnelle à $t^{2/5}$

La résultante de ces équations sur la morphologie d'expansion du plasma en fonction de la longueur d'onde du laser est représentée Figure 13. On peut noter que le laser IR entraîne une génération de ventres et de nœuds lors de l'expansion du plasma et de ce fait oblige une collecte du signal orthogonale à l'impact laser. A contrario, avec un laser UV on observe que le plasma est confiné qui permet une collecte colinéaire à l'axe du laser.

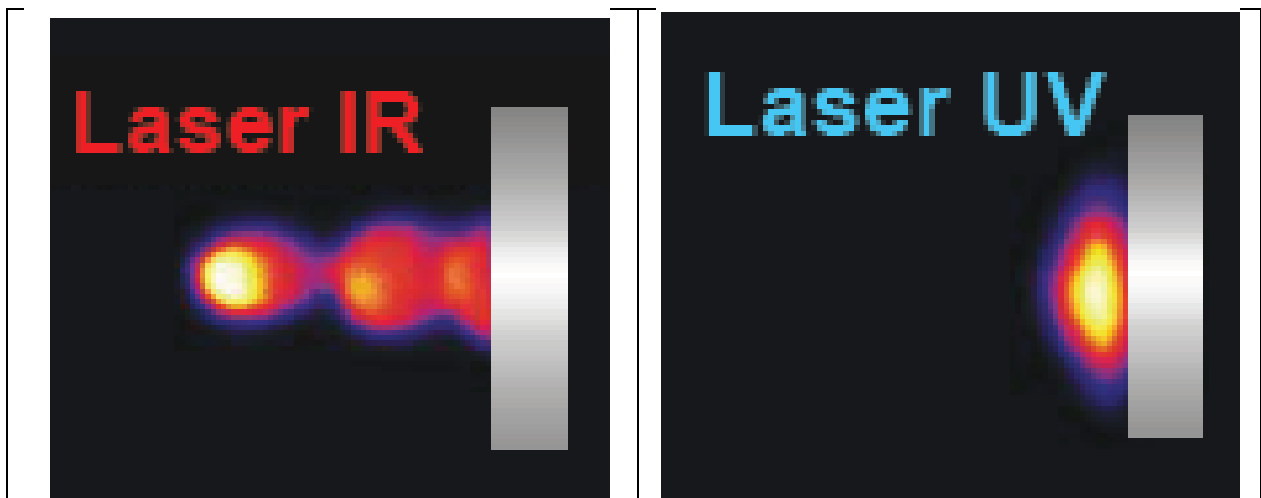


Figure 13 : Morphologie du plasma en fonction de la longueur d'onde du laser

II.2.4.2 Désexcitation émissive du plasma

Pendant cette phase de relaxation, les processus inverses à ceux décrits au paragraphe précédent (désexcitation, recombinaison...) vont dominer la cinétique du plasma, jusqu'à son extinction. Au cours du temps, le degré d'ionisation diminue et les transitions libre-liés laissent place aux transitions liées-liées : émission spontanée, émission stimulée, absorption. Ce sont ces différentes transitions qui vont permettre de caractériser la surface ablatée, car elles sont une signature des espèces émettrices, les raies d'émission étant liées à des longueurs d'onde caractéristiques d'une transition électronique d'un élément. Elles sont identifiables par l'intermédiaire de bases de données internationales de spectroscopie comme celles du National Institute Of Standards NIST [81]. Des informations quantitatives peuvent être extraites via les hauteurs (ou aire) de raies, selon des méthodes que nous expliquerons par la suite.

II.3 Résolution temporelle de l'émissivité du plasma

Afin de pouvoir enregistrer les émissions spectrales proprement, il est nécessaire de résoudre temporellement le signal plasma. Sur la Figure 14 nous avons regroupé les différents effets que nous avons énumérés jusqu'à présent.

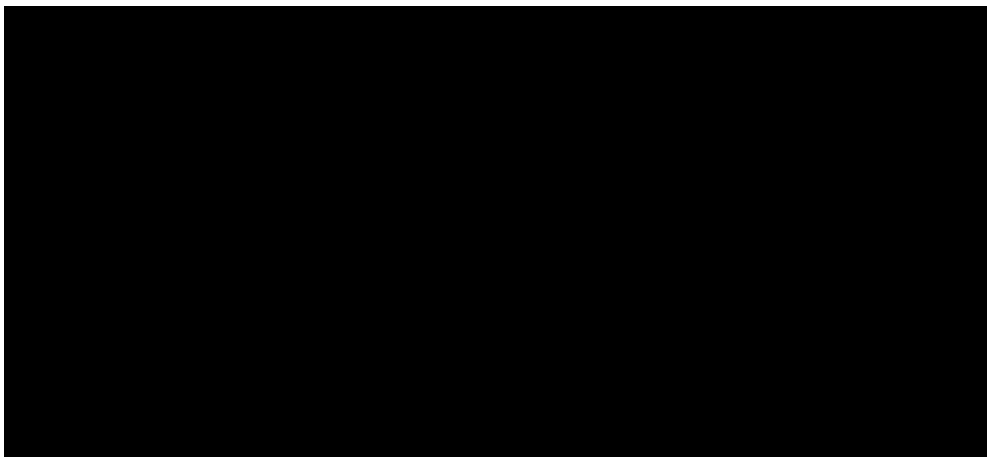


Figure 14 : Chronogramme de l'évolution du plasma

Il ressort deux temps caractéristiques lors d'une analyse LIBS, le temps à partir duquel on commence à enregistrer le signal, appelé délai (t_d), correspondant au temps nécessaire à respecter entre la fin de l'impulsion laser et l'ouverture du détecteur pour que les raies d'émission émergent du continuum et le temps durant lequel on enregistre le signal, appelé porte (t_p), correspondant à la durée pendant laquelle on enregistre le signal d'émission des différentes raies spectrales.

Dans les premiers instants qui suivent l'impulsion laser ($t_d < 50$ ns), le plasma est totalement ionisé, et le rayonnement qu'il émet est continu sur une très large gamme spectrale. Ainsi, Borghese et al. [82] ont étudié l'évolution spatio-temporelle d'un plasma d'air créé à la pression atmosphérique pour des temps inférieurs à 200 ns. Ils ont obtenu des spectres intenses et continus entre 180 et 850 nm, et ont mesuré des températures allant jusqu'à

100 000 K. Costello et al. [83] ont mis en évidence la production de rayons X pendant l'impulsion laser, et ont estimé la valeur de la densité électronique et de la température des électrons pendant la phase de création à 10^{21} cm^{-3} et 50 eV respectivement.

Au bout de quelques dizaines de nanosecondes après l'impulsion laser, l'intensité du fond continu diminue, les transitions libres-libres laissent place aux transitions libres-liés, puis aux transitions entre les états liés des ions, et enfin entre les états liés des atomes. Ainsi, Hermann et al. [84] ont mesuré des temps de vie de 75 ns pour les ions C(IV), 100 ns pour les ions C(III), et 160 ns pour les ions C(II) mettant en évidence la cascade de recombinaison du plasma.

Pour des applications de diagnostic de surface, on trouve dans la littérature des retards après l'impulsion laser de l'ordre de la microseconde. En effet, pour ce type d'application, les expérimentateurs choisissent souvent (voir II.2) d'enregistrer des spectres avec des formes simples et régulières (lorentzienne), c'est à dire lorsque les densités des espèces du plasma sont suffisamment faibles pour que les effets d'auto-absorption et les effets liés aux gradients des densités induisent des déformations négligeables sur les profils des raies spectrales. Pour ces raisons, il y a peu de travaux dans la littérature consacrés à l'étude des raies spectrales pour les instants proches de l'impulsion laser ($t_d < 1 \mu\text{s}$).

Nous verrons par la suite comment le délai et la porte ont été déterminés lors de nos différentes analyses afin d'ajuster le couple (t_d, t_p) de façon à optimiser le rapport signal sur fond : il faut suffisamment décaler la détection par rapport à l'impact de l'impulsion sur la cible de façon à ce que le Bremsstrahlung ait suffisamment décru, et en même temps il ne faut pas intégrer trop longtemps car le plasma ayant une durée de vie limitée, passée une certaine valeur de t_p on ne fait que rajouter du bruit.

III Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre les diverses méthodes de caractérisation du silicium, quelles soient électriques ou chimiques. Nous avons vu que la caractérisation électrique devait nécessairement être couplée à une autre caractérisation chimique afin de déterminer la nature des différentes impuretés (métaux, non-métaux, dopants).

Nous avons qualifié les limites de concentration en impuretés d'un wafer photovoltaïque, qui sont de l'ordre du ppm, indiquant la nécessité d'avoir des techniques d'analyses ayant de faibles limites de détection. Les deux techniques les plus employées pour faire ces analyses sont l'ICP et la GDMS. Elles ont toutes les deux des limites de détection extrêmement basses mais chacune à une contrainte importante, une mise sous vide pour la GDMS et une nécessaire dissolution pour l'ICP.

Une présentation détaillée du principe et du fonctionnement de la LIBS a été effectuée. Une attention particulière a été portée au caractère transitoire du plasma généré qui limite la

durée de vie du plasma à quelques centaines de microsecondes. Toutefois, cette courte durée de vie qui exige un équipement adapté permet une analyse rapide accompagnée par d'autres avantages comme l'absence de préparation de l'échantillon et le caractère non-destructif de cette technique.

Chapitre 3 Protocole d'analyse du bore dans du silicium - Optimisation et Quantification

I Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différentes optimisations, matérielles et de mesure, que nous avons effectuées afin d'effectuer des analyses qualitative et quantitative du silicium. Nous nous sommes concentrés plus particulièrement sur une impureté, le bore, dans des matériaux de pureté très différente : le silicium métallurgique et le silicium photovoltaïque.

Nous avons vu que les raies d'émission enregistrées correspondaient à une désexcitation émissive du plasma selon la longueur d'onde caractéristique d'une transition électronique d'un élément spécifique. Lors d'une transition d'un état supérieur i vers un état inférieur j , l'intensité I_{ij} d'une raie émise par un élément est donnée par l'Équation 8, en supposant une distribution des populations des niveaux excités dans le plasma selon la loi de Boltzmann.

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{ij}} \frac{Ng_i A_{ij}}{Z(T_{exc})} \exp\left(-\frac{E_i}{kT_{exc}}\right) \quad \text{Équation 8}$$

Où les caractéristiques spectroscopiques de la raie étudiée sont :

λ_{ij} : longueur d'onde de la transition [nm]

A_{ij} : probabilité de transition pour la raie considérée [s^{-1}]

g_i : poids statistique du niveau d'énergie de départ i de la raie d'émission [-]

E_i : énergie du niveau excité à partir duquel la transition a lieu [J]

Les autres paramètres étant :

$Z(T_{exc})$: fonction de partition [-]

k : constante de Boltzmann [$m^2.kg.s^2.K^{-1}$]

h : constante de Planck [$m^2.kg.s^{-1}$]

T_{exc} : température d'excitation [K]

c : vitesse de la lumière [$m.s^{-1}$]

N : densité d'espèce dans le plasma [cm^{-3}]

Il ressort de cette Équation 8, que l'intensité des raies (I), dépend du nombre d'émetteurs en phase plasma. La quantité de ces émetteurs dépend d'une part de l'efficacité du processus d'ablation (interactions laser-matière) et d'autre part de la température du plasma. Enfin la durée de vie des espèces excitées joue un rôle important et dépend du processus de relaxation du plasma induit intervenant à la fin de l'impulsion laser.

L'ensemble de ces paramètres, quantité ablatée, durée de vie du plasma et son énergie, dépend des différents composants de la chaîne d'analyse, comme l'énergie de l'impulsion, la longueur d'onde du laser ou plus particulièrement la nature du gaz ambiant et la pression de travail. C'est pourquoi une optimisation de la mesure en fonction de ces paramètres est nécessaire.

En premier lieu, un descriptif complet du dispositif expérimental conçu et mis au point au laboratoire sera présenté. Les différents composants de notre installation ainsi que les choix de matériels que nous avons retenus afin d'améliorer la détection d'une impureté majeure du silicium, le bore, seront exposés.

Le caractère transitoire du plasma LIBS nous contraint à développer un protocole de détermination des paramètres temporels de mesure, correspondant à la synchronisation entre l'impact laser et la mesure de l'émission radiative du plasma. Cette méthodologie sera décrite après avoir défini la sensibilité d'une mesure par LIBS.

En second lieu, nous chercherons à améliorer la sensibilité de nos mesures en modifiant l'atmosphère d'analyse. Nous présenterons dans un premier temps l'effet de la nature du gaz ambiant et dans un second temps celui de la pression de travail.

Enfin un changement de longueur d'onde du laser, induisant une modification de l'apport énergétique du laser au système a été investigué.

Ces résultats seront corrélés à des mesures de masses ablatées et de densité électronique afin d'identifier l'étape(s) clé(s) dans les processus d'émission des espèces excitées du plasma qui nous permettront ainsi de déterminer des conditions optimales d'analyse qualitative et quantitative des impuretés et dopants présents dans le silicium.

II Description du dispositif expérimental du LGPPTS

Le montage expérimental que nous avons mis au point au LGPPTS est composé d'une source laser, d'un système optique de focalisation et de collecte, d'un système d'analyse de spectre (Figure 15).

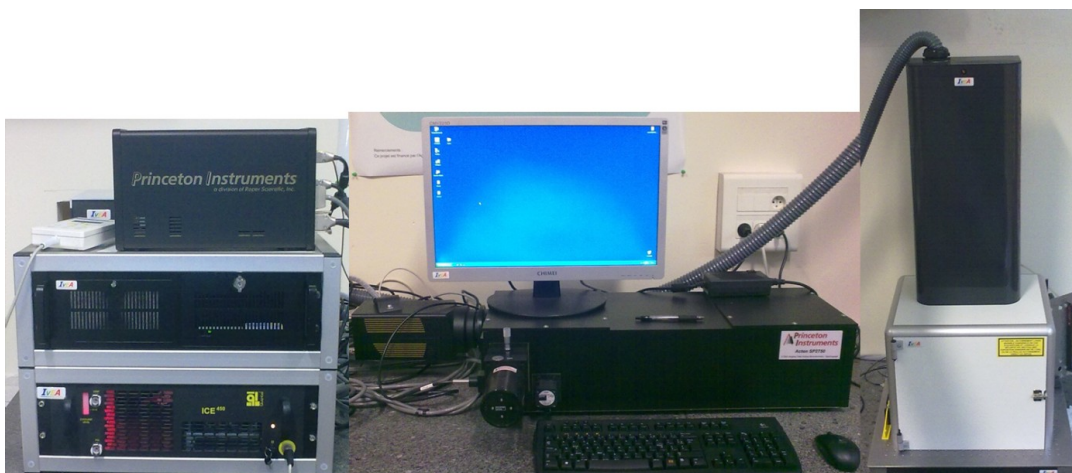


Figure 15 Vue d'ensemble du montage expérimental de l'ENSCP

II.1 Le laser

Un laser Nd:YAG standard, Brio de Quantel, a été utilisé pour la génération du plasma. Sa fréquence peut être doublée ou quadruplée, ce qui donne 3 longueurs d'onde disponibles :

1064, 532 et 266 nm. S'agissant d'un laser pompé par lampes flash, la synchronisation interne du laser nous permet d'avoir une fréquence de répétition de 20 Hz pour les tirs.

L'irradiance du faisceau laser, notée I , homogène à une densité de puissance (W.m^{-2}), est le rapport de la puissance instantanée P de l'impulsion sur sa surface S , et est définie par :

$$I = \frac{P}{S} \quad \text{Équation 9}$$

La puissance étant définie d'après l'énergie du pulse, notée E_{pulse}

$$E_{pulse} = \int P(\tau) d\tau \quad \text{Équation 10}$$

Un schéma de l'évolution temporelle de la puissance au cours d'un pulse laser est donné Figure 16. On définit τ_{FWHM} comme étant la durée du pulse à mi-hauteur, et P_{max} la puissance maximale atteinte dans le pulse.

La puissance maximale dépend de la répartition temporelle de l'énergie au cours du pulse, cette répartition étant, pour la plupart des lasers à impulsion, de forme gaussienne. On comprend déjà qu'il est plus intéressant de travailler avec des impulsions très courtes, car elles permettent une puissance instantanée plus importante pour une même énergie.

Connaissant l'énergie « E » de l'impulsion laser (J) ainsi que sa durée (s) nous pouvons calculer la puissance en considérant que la répartition temporelle de la puissance est une fonction purement gaussienne.

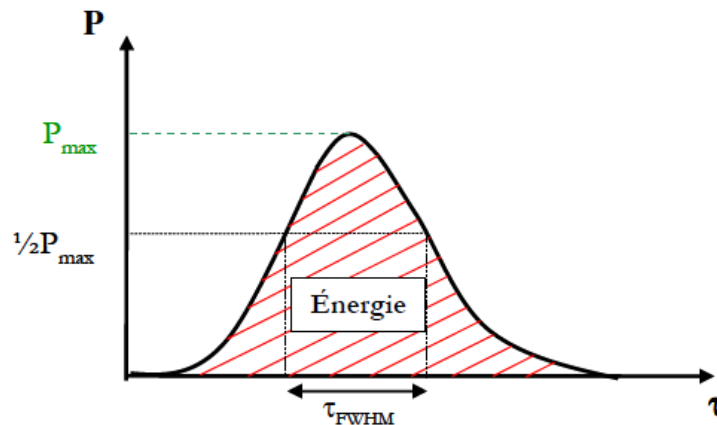


Figure 16 : Représentation schématique de la variation de puissance pendant la durée du pulse, son intégrale donnant l'énergie totale du pulse laser

On obtient donc :

$$P(\tau) = P_{max} \times e^{-\tau^2/\tau_0} \quad \text{Équation 11}$$

Avec $P=P_{max}$ lorsque $\tau=0$. De plus, il est préférable de travailler avec la durée d'impulsion correspondant à la largeur à mi-hauteur du pic gaussien (τ_{FWHM}), qui est une caractéristique connue du laser utilisé, on a pour cela la relation suivante

$$\tau_0 = \frac{\tau_{FWHM}}{2\sqrt{\ln 2}}$$

En intégrant $P(\tau)$ pour remonter à l'énergie totale de l'impulsion on a :

$$P_{max} = \frac{E_{pulse}}{1,0644 \times \tau_{FWHM}} \quad \text{Équation 12}$$

Nous pouvons ainsi calculer l'irradiance de notre système à chaque longueur d'onde de travail de notre laser. Le faisceau laser, initialement de 4 mm de diamètre en sortie, est ensuite travaillé par le système optique de focalisation développé par la société IVEA®. Pour un faisceau de longueur d'onde 1064 nm, avec une énergie de 94 mJ et une durée d'impulsion de 5 ns, la focalisation concentre le rayonnement sur 250 μm à la surface de l'échantillon qui conduit à une irradiance de 9 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

II.2 La chambre d'analyse

Le montage est conçu de façon à ce que l'analyse de surface soit facilitée. L'échantillon est positionné à l'aide d'un système de déplacement automatisé dans les trois dimensions X, Y, Z. Ces platines motorisées (OWIS), pilotées par le logiciel Analibs de la société IVEA, sont précises au dixième de millimètre près. Le contrôle du positionnement étant ajusté à l'aide d'une caméra placée à la verticale de la surface à analyser.

La Figure 17 présente l'intérieur de la chambre d'analyse. On y voit les platines motorisées, et le hublot en quartz qui permet le passage du laser pour l'analyse LIBS, ainsi que le contrôle du positionnement via la caméra. On peut noter le positionnement orthogonal de la fibre optique de collecte par rapport à l'axe optique du laser.



Figure 17 : Chambre d'analyse



Figure 18 : Chambre de contrôle d'atmosphère et de pression

De plus, nous avons construit une chambre de confinement en aluminium (Figure 18), que nous avons équipé de deux hublots en quartz, Spectrosil® 2000 de 3 mm d'épaisseur, permettant d'une part le passage du faisceau laser (partie supérieure) et d'autre part la collecte du signal d'émission du plasma par le bundle de fibre optique. Le Spectrosil® 2000 a été choisi pour sa transmittance qui, dans notre gamme de longueur d'onde, est supérieure

à 90 % (Figure 19). La chambre de confinement est reliée d'une part à quatre débitmètres massiques (Bronkhorst Hightech allant de 0,01 à 2 L_n.min⁻¹), permettant le contrôle de l'atmosphère d'analyse, et d'autre part à une pompe à vide à palettes (Edwards E2M1.5) qui maintient la pression de travail au sein de l'enceinte entre 700 mbar et 60 mbar.

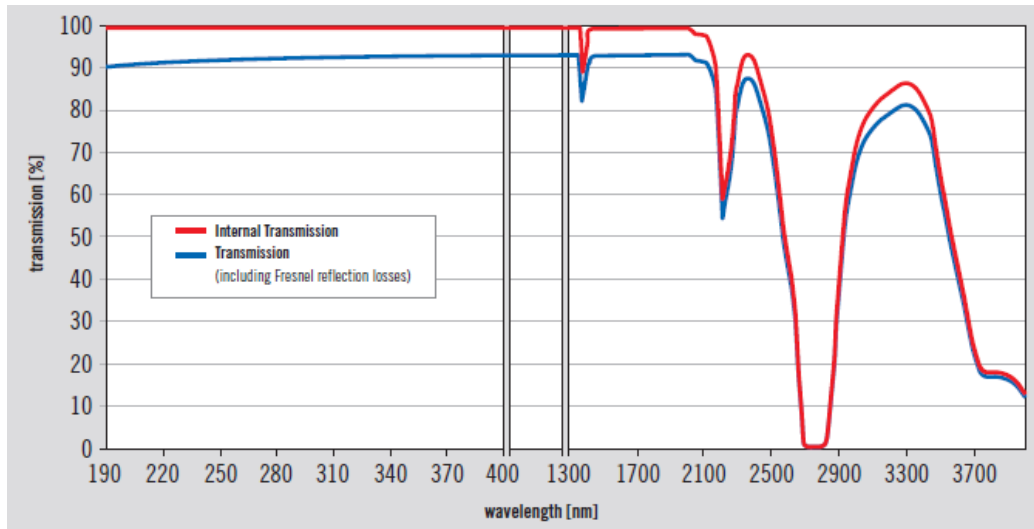


Figure 19 : Spectre de transmission du Spectrosil® 2000

II.3 Dispositif d'analyse et de collecte du signal

L'objectif est d'avoir accès à un nombre suffisant de raies d'émission et que celles-ci soient suffisamment bien définies. Nous avons donc cherché à obtenir simultanément la plus large bande spectrale d'observation et la meilleure résolution. Pour ce faire, nous avons donc testé deux types de spectromètre, le Mechelle 5000 d'Andor Technology (Echelle) et l'Acton SP2756i de Princeton Instruments (Czerny-Turner).

Les spectromètres Echelle contiennent un prisme dont le rôle est de séparer les ordres de diffraction du réseau dans la direction orthogonale au plan de diffraction. Le signal de sortie est donc une image à deux dimensions enregistrée par une matrice iCCD à partir de laquelle un algorithme calcule le spectre. Les systèmes Echelle associent ainsi large bande passante et haute résolution.

Les spectromètres Czerny-Turner, sont composés d'une fente d'entrée, d'un premier miroir qui collimate le faisceau en direction du réseau, après lequel un second miroir image la fente dans le plan de sortie. Le détecteur est un capteur iCCD à une ou à deux dimensions. Ces systèmes ont comme atout majeur de faire réellement l'image de la fente d'entrée et ainsi ils permettent de sommer le signal afin d'améliorer le rapport signal sur bruit.

La Figure 20 présente un des spectres obtenus à l'aide du Mechelle 5000 sur un monocristal de silicium dopé au bore. Nous pouvons voir l'avantage de ce type de spectromètre qui permet d'obtenir en une seule mesure un spectre couvrant toute la gamme de longueur d'onde (200 à 800 nm) et permettant ainsi une identification rapide de l'ensemble des éléments présents. Cependant plusieurs inconvénients existent. L'impossibilité de

s'affranchir des raies les plus intenses empêche de maximiser la dynamique des raies les plus faibles et entraîne une rapide saturation de la caméra. Cette saturation génère l'apparition de raies fantômes, n'ayant aucune signification physique, et perturbant l'identification des différentes espèces.

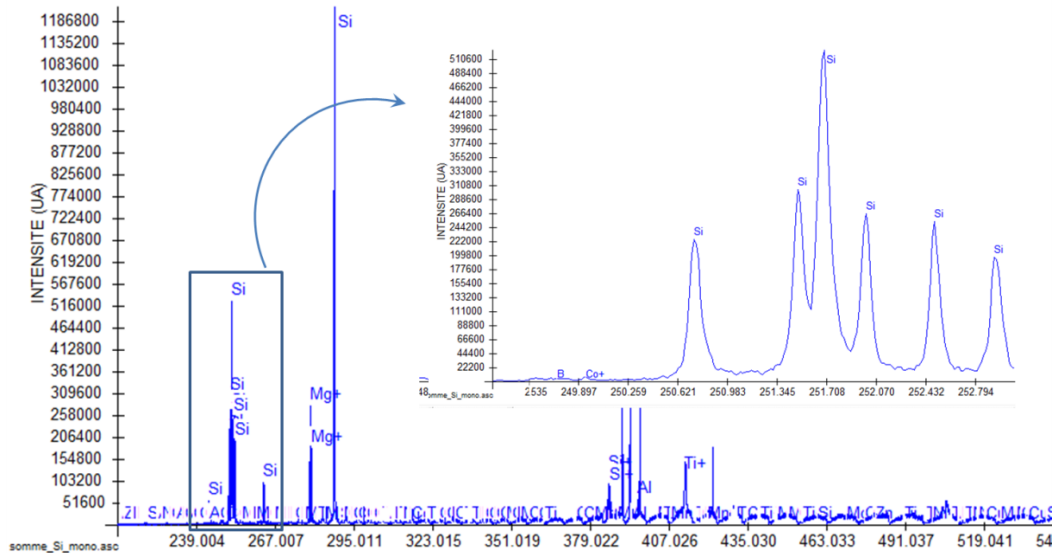


Figure 20 : Spectre d'un échantillon de silicium obtenu avec un spectromètre Echelle

De plus, la réponse d'un réseau Echelle est fortement non-linéaire car il peut exister des zones du spectre totalement aveugles qui correspondent aux « interstices » entre les ordres de diffraction du réseau. Nous avons comparé (Figure 21) les spectres résultants, de l'analyse de l'échantillon de silicium dopé au bore, des deux spectromètres. Nous notons l'absence du doublet, à 249,6 et 249,7 nm, caractéristique du bore lors de l'utilisation du spectromètre Mechelle. Il semblerait que le positionnement du doublet de bore se situe juste à la jonction de deux ordres, expliquant ainsi la difficulté de sa détection.

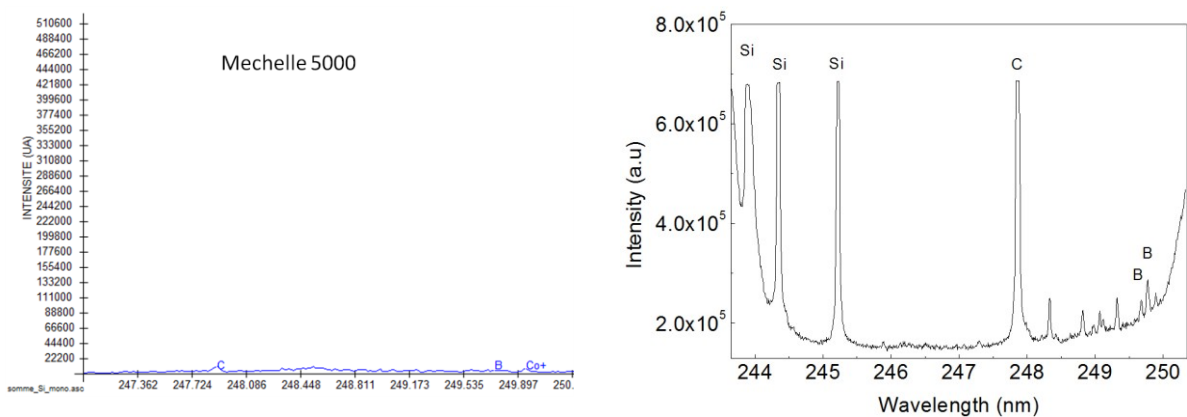


Figure 21 : Comparaison d'un spectromètre Echelle et Czerny-Turner pour la détection du bore

C'est pourquoi nous avons retenu pour notre étude le monochromateur Acton SP2756i de Princeton Instruments. Sa distance focale est de 750 mm. Il est muni de trois réseaux de diffraction dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 8 lui conférant ainsi une excellente résolution spectrale de 0,03 nm (données constructeur).

Tableau 8 : Caractéristiques des réseaux du spectromètre

Réseaux	blazes	Fenêtre spectrale
1200 traits/mm	300	14 nm
2400 traits/mm	240	7 nm
3600 traits/mm	240	4 nm

L'entrée du spectromètre est munie d'une fente dont la hauteur est de 14 mm et la largeur ajustable par vis micrométrique de 10 μm à 3 mm. La collecte des émissions radiatives du plasma se fait par un bundle de 3 mètres de long, composé de 19 fibres optiques ayant un diamètre de cœur de 200 μm et une ouverture numérique de 0,22. Elles sont disposées, dans une gaine de 4,6 mm de diamètre, de façon concentrique côté collecte du signal et de façon colonnaire le long de la fente d'entrée du spectromètre (Figure 22).

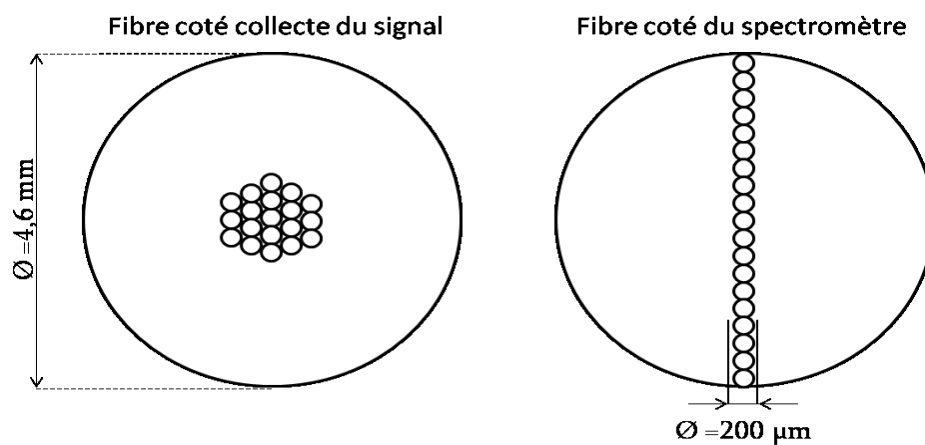


Figure 22 : Coupe des extrémités du bundle de fibres optiques

Le positionnement de ce bundle dépend de la longueur d'onde de fonctionnement de notre laser (voir chapitre II.2.3.2). Travaillant à une longueur d'onde de 1064 nm, il est nécessaire de collecter le signal orthogonalement à l'axe de l'impulsion laser (voir position du bundle de fibre Figure 17).

Nous avons donc déterminé expérimentalement la position de ce bundle de fibre, correspondant à la position où l'éclairement des différentes fibres est maximal (Figure 23). Pour obtenir un éclairement homogène de l'ensemble des 19 fibres, l'optimum de la distance extrémité de la fibre optique- axe du plasma, a été déterminé expérimentalement, il est de 5,7 cm.

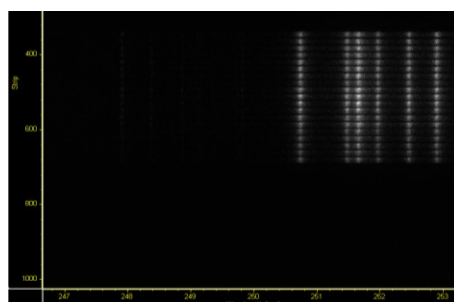


Figure 23 : Eclairement des fibres par le plasma

Le détecteur que nous avons couplé à notre monochromateur est une caméra ICCD PI-MAX 2 de Princeton Instruments. Elle est équipée d'un générateur de synchronisation programmable (PTG) qui nous permet un contrôle de l'acquisition dans la gamme de temporalité requise pour l'analyse LIBS (échelle nanoseconde). Les caractéristiques sont données dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractéristiques de la PI-MAX

CCD		Amplificateur	
Format CCD	1024x1024 pixels	Couplé à la CCD par fibre optique	
Température de fonctionnement	-20°C	Porte minimale	100 ns

III Protocoles de l'analyse par LIBS

III.1 Exploitation des spectres - répétabilité et sensibilité

III.1.1 Détermination de la répétabilité de la mesure

La répétabilité qualifie la « qualité d'une mesure qui donne le même résultat si on la répète dans des conditions identiques et dans un court intervalle de temps » [85]. Afin de valider la répétabilité de notre outil métrologique, nous avons enregistré le signal de réponse sur plus de 150 mesures successives d'une raie de silicium à 245,21 nm. La Figure 24, montre que 72 % des mesures sont comprises dans un intervalle de confiance autour de la valeur moyenne de l'ensemble des mesures.

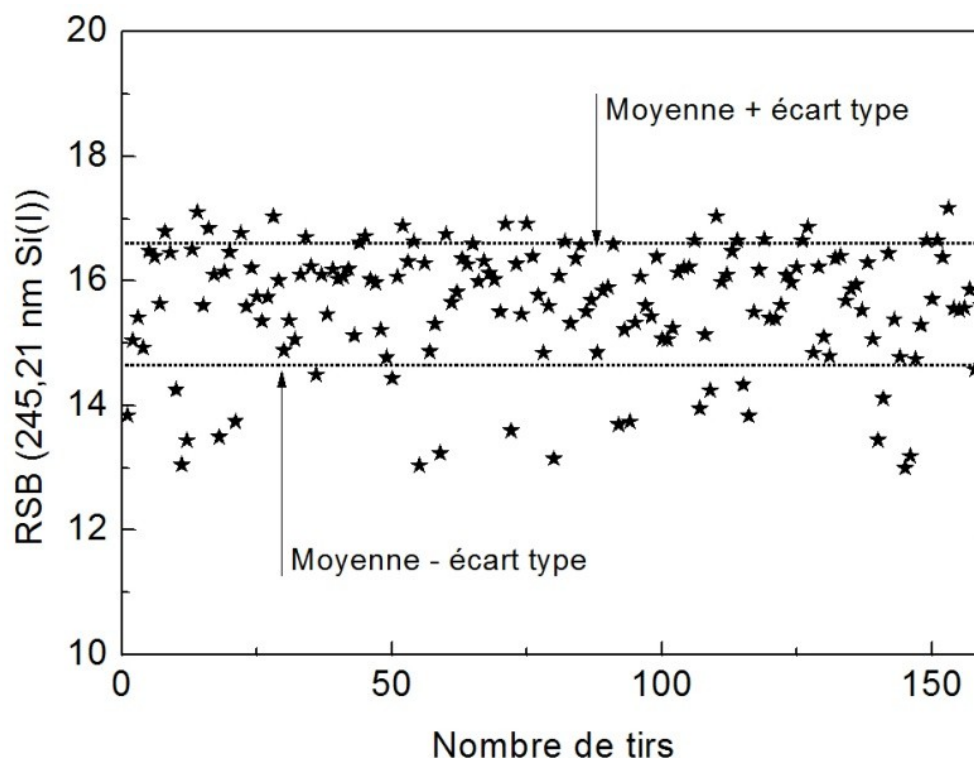


Figure 24 : Evolution du rapport signal sur bruit (RSB) d'une raie de silicium - Validation de la répétabilité

III.1.2 Détermination de la sensibilité : limite de détection

Il est important de rappeler la définition suivante : « La limite de détection d'une méthode est la plus basse concentration pour un composé, analysé dans une matrice réelle, qui produit un signal détectable avec une fiabilité définie, statistiquement différent de celui produit par un «blanc» dans les mêmes conditions » [86].

Afin de déterminer la limite de détection, dans notre cas celle du bore, nous centrons notre réseau de 2400 traits/mm à 247 nm. Nous enregistrons une série de 100 acquisitions sur un échantillon de concentration connue en bore.

Le spectre résultant, Figure 25, est traité de la manière suivante : nous calculons l'écart type des valeurs sur la zone la plus uniforme possible, matérialisé par le rectangle noir sur la Figure 25, c'est-à-dire entre 246,5 nm et 247 nm. Ceci correspond au bruit de fond.

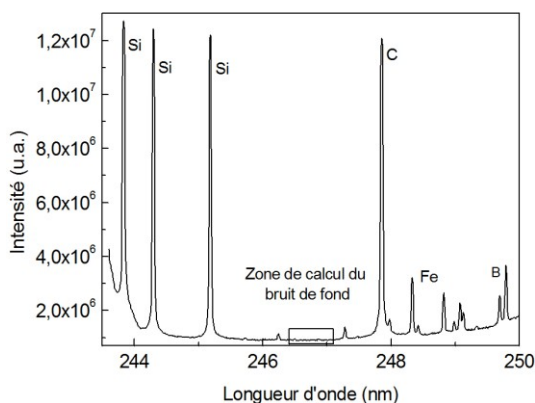


Figure 25 : Enregistrement d'un spectre avec le doublet du bore. Zone retenue pour la détermination du bruit de fond.

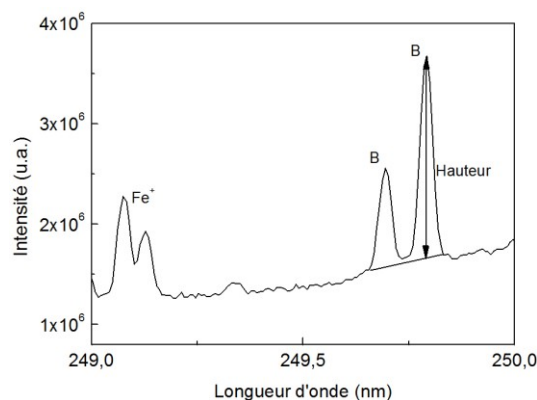


Figure 26 : Calcul du rapport signal sur bruit pour la limite de détection du bore

Ensuite nous repérons le maximum de la raie de bore (Figure 26). Celle-ci n'étant pas sur une ligne de base horizontale mais sur la montée d'un multiplet de silicium, nous calculons la pente de la droite représentée Figure 26, ainsi nous pouvons calculer le rapport hauteur, H, de la raie sur écart type du bruit que nous appelons Rapport Signal sur Bruit (RSB).

Par définition, la limite de détection est égale à 3 fois l'écart type [87]. Sachant à quelle concentration en bore correspond notre hauteur de raie nous obtenons l'Équation 13 suivante :

$$LDD = \frac{[B] * 3}{RSB_B} \quad \text{Équation 13}$$

Nous avons vu précédemment que le silicium photovoltaïque avait une composition assez variable en impuretés, notamment la concentration en bore, qui peut varier de 0,1 à la centaine de ppm. Le bore étant l'un des atomes les moins émissifs du tableau périodique, nous allons donc chercher à augmenter la sensibilité de la technique de mesure LIBS pour la détection de la raie du bore à 249,7 nm.

III.2 Protocole de détermination des paramètres temporels

Nous cherchons à suivre la variation de l'intensité du signal des raies d'émission atomiques lors de leurs désexcitations. Notre matrice étant du silicium, c'est par l'étude des raies d'émission de cet élément que nous allons débiter.

Nous avons vu que l'identification d'un multiplet de silicium était aisée entre 250 et 253 nm lors du positionnement de la fibre de collecte, pourtant ce n'est pas ce multiplet que nous avons retenue pour notre étude. Notre choix s'est porté sur la raie à 390,55 nm, pour deux raisons : d'une part cette raie ne peut être confondue avec un autre élément potentiellement présent dans du silicium, d'autre part cette transition spectrale n'est pas auto-absorbée, puisqu'elle ne correspond pas à une relaxation vers l'état fondamental de l'atome de silicium ($E_{sup} : 5,08 \text{ eV} \rightarrow E_{inf} : 1,91 \text{ eV}$).

La détermination expérimentale du délai est effectuée en fixant arbitrairement la porte à $0,1 \mu\text{s}$ et la fente d'entrée du spectromètre à $10 \mu\text{m}$. Le réseau 1200 traits/mm du spectromètre est centré à la longueur d'onde de 388 nm. La Figure 27 ci-après représente l'évolution du signal spectral enregistré à différents délais (pour chaque délai nous avons accumulé 10 mesures).

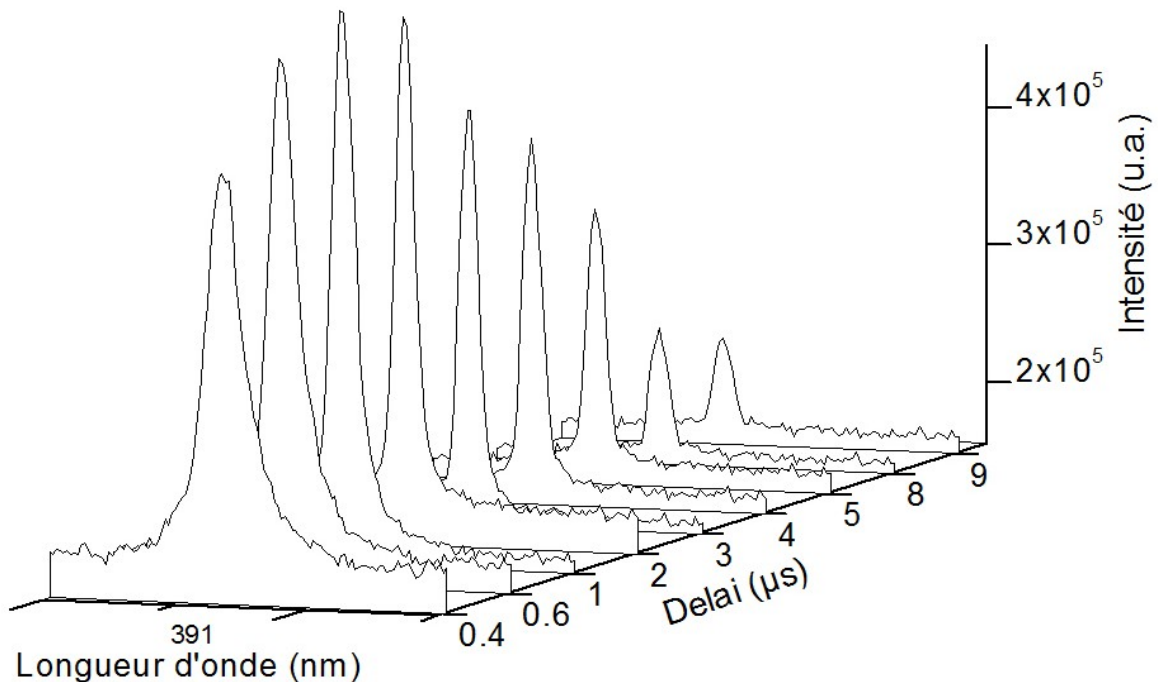


Figure 27 : Profil de la raie du silicium ($\lambda_{SiI} = 390,55 \text{ nm}$) en fonction du délai ($t_p = 0,1 \mu\text{s}$)

Afin de tenir compte des variations de bruit de fond que l'on observe sur la Figure 27, on intègre la raie de Si (I) à 390,55 nm et nous calculons le rapport surface de la raie sur intensité du bruit (RSB). L'évolution de ce rapport en fonction du délai (Figure 28) nous permet de déterminer un maximum correspondant au délai optimum pour l'analyse.

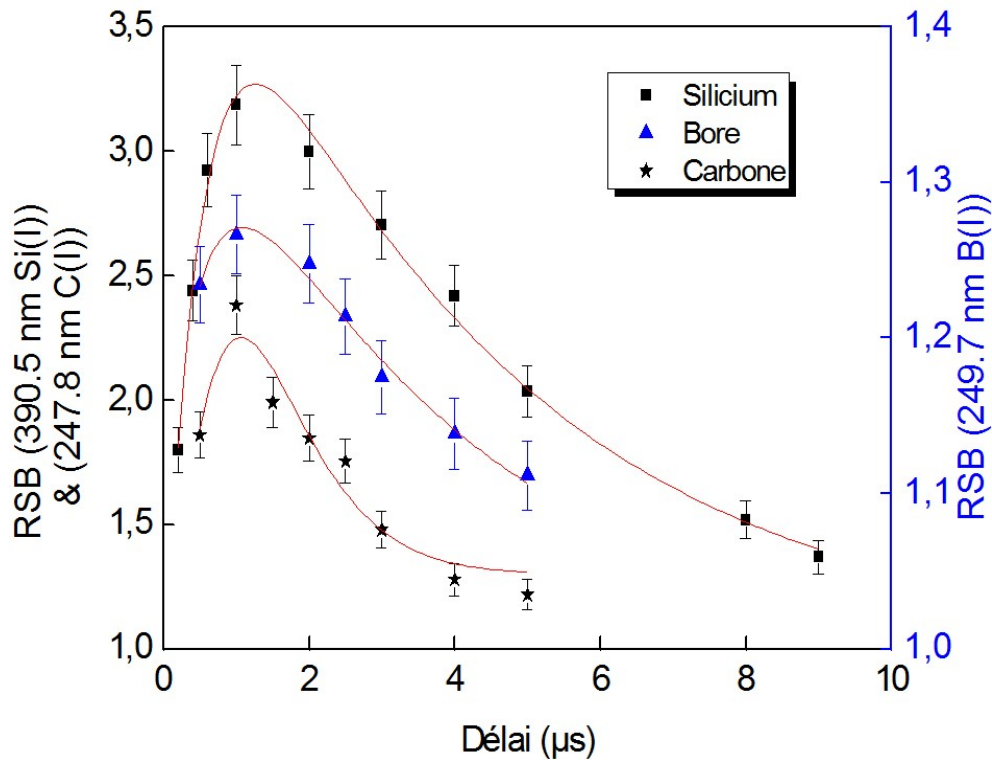


Figure 28 : Variation du RSB en fonction du délai pour le silicium ($t_p = 0,1 \mu s$), le bore ($t_p = 0,5 \mu s$), et le carbone ($t_p = 0,1 \mu s$)

Afin de valider que le délai optimal peut être déterminé à partir d'une raie d'émission de la matrice, nous avons cherché à observer la désexcitation d'éléments présents à l'état de traces. Nous avons donc enregistré de la même manière le signal d'une raie de carbone à 247,8 nm, ainsi qu'une raie de bore à 249,7 nm. Signalons que l'acquisition de la raie de bore a été effectuée avec une porte de mesure fixée à 0,5 μs, afin d'amplifier la détection du signal. Le résultat représenté montre bien que le délai à partir duquel l'acquisition doit s'effectuer est imposé par la matrice du substrat que l'on cherche à analyser.

Ces différentes courbes de désexcitation sont toutes ajustées par une seule et même fonction d'équation :

$$y = y_0 + A(1 - e^{-\frac{x-x_0}{t_1}})^p * e^{-\frac{x-x_0}{t_2}} \quad \text{Équation 14}$$

Où y_0 , le rapport signal sur bruit à un temps infini et x_0 , le temps initial, valent respectivement 1 et 0, t_1 et t_2 correspondent à des coefficients caractéristiques des temps d'excitation et de désexcitation du plasma. Le maximum étant lui défini par :

$$x_1 = x_0 + t_1 * [\ln(p * t_2 + t_1) - \ln(t_1)] \quad \text{Équation 15}$$

Une fois le délai optimal obtenu d'après l'Équation 15, la détermination de la porte est recherchée sur la détection du doublet de bore à 249,6 et 249,7 nm sur un échantillon contenant 678 ppm de bore certifié par la société Siltronic®. Le choix de ces raies est dû au fait qu'elles soient des raies de résonance, et donc leurs émissivités sont représentatives de

la quantité totale de bore puisqu'elles ne sont pas auto-absorbées. Le spectromètre est cette fois centré à 247 nm avec un réseau de 2400 traits/mm, et de même que précédemment nous effectuons une série de 10 mesures pour chaque valeur de porte. L'évolution du signal de la raie du bore la plus intense B(I) à 249,7 nm en fonction de la porte est représentée sur la Figure 29.

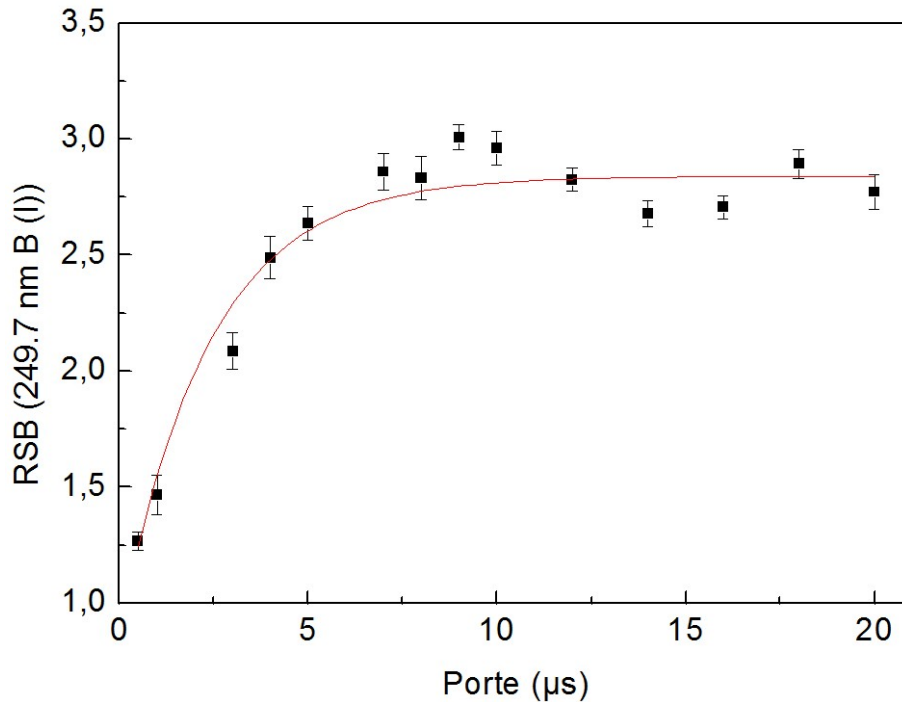


Figure 29 : Détermination de la porte d'analyse

Nous observons que l'intensité du signal croît avec l'augmentation de la durée de la porte jusqu'à atteindre un plateau. Ce plateau nous indique que l'accumulation de signal n'est plus nécessaire puisque le maximum a été atteint. Cette méthodologie nous a ainsi permis de déterminer les paramètres temporels optimaux d'acquisition du signal de désexcitation du plasma avec notre dispositif expérimental. Ce protocole est celui que nous avons suivi à chaque fois que nous avons changé les conditions expérimentales (atmosphère, pression et longueur d'onde du laser).

IV Optimisation de la sensibilité dans le cas du bore

L'objectif du travail que nous allons présenter, est d'accroître au maximum l'intensité de la raie de bore à 249,7 nm. Pour ce faire, nous allons faire varier trois paramètres fondamentaux lors de la génération de plasma par laser : l'atmosphère d'analyse, la pression de travail ainsi que la longueur d'onde du laser. Nous allons présenter les différents résultats obtenus et ainsi déterminer les meilleures conditions de détection du bore dans une matrice de silicium solide.

IV.1 Influence de l'atmosphère d'analyse

Le rôle de l'atmosphère d'analyse est prépondérant lors d'une analyse par LIBS. En effet, le gaz ambiant influence les émissions radiatives du plasma ainsi que le couplage laser-matière. Nous avons donc cherché à déterminer la meilleure atmosphère d'analyse pour le silicium et la détection du bore. Pour ce faire, nous avons mené une campagne de mesure sous trois différentes atmosphères air, argon et hélium, afin de réduire le bruit de fond et d'augmenter l'intensité des raies observées.

IV.1.1 Cas des gaz purs

La méthodologie décrite précédemment nous a permis de déterminer les paramètres temporels optimaux d'acquisition du signal de désexcitation du plasma (délai et porte), pour chacun des trois gaz ambiant. Les résultats sont reportés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Délais et portes optimaux sous différentes atmosphères à pression ambiante pour l'analyse du bore

Atmosphère	Délai (μs)	Porte (μs)
Air	0,50	non discernable
Argon	1,30	15
Hélium	1,20	7

Il est à noter que la porte n'a pu être déterminée sous atmosphère d'air. La raie d'émission du bore lors de la détermination de la porte était indiscernable du bruit de fond. Une explication plausible réside dans le fait que sous atmosphère d'air, une recombinaison entre les atomes de bore et les atomes d'oxygène peut avoir lieu suivant les réactions présentées dans le Tableau 11 et conduit à la formation d'oxydes de bore stables [88]. La présence d'eau dans l'air (humidité) provoque également la présence d'hydroxyde OH réputés très oxydants également.

Tableau 11 : Réactivité du bore en présence d'oxygène à 2200 K

Réactions	ΔG (kJ)
$\text{B(l)} + \text{O}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{BO}_{(\text{g})}$	-304,975
$\frac{1}{2} \text{B(l)} + \text{O}_{(\text{g})} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{BO}_{2(\text{g})}$	-271,115
$\text{B(l)} + \text{O}_{(\text{g})} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_{2(\text{g})}$	-360,725

Nous tenons à préciser que cette théorie est bien évidemment difficilement concevable du fait que les températures que nous atteignons sont supérieures à 10 000 K. Toutefois plusieurs équipes ont pu observer des bandes moléculaires dans un plasma LIBS [89 - 91]. Notamment Baudalet *et al.* [92] qui ont pu identifier des molécules CN et C₂ par LIBS, malgré une irradiance de 110 GW.cm⁻².

Toutefois afin de comparer ces atmosphères, la Figure 30 représente l'évolution de l'intensité de la raie de silicium en fonction de l'atmosphère d'analyse au délai optimal

déterminé, en ayant sommé non pas 10 mais 100 mesures dans le but d'augmenter le rapport signal sur bruit.

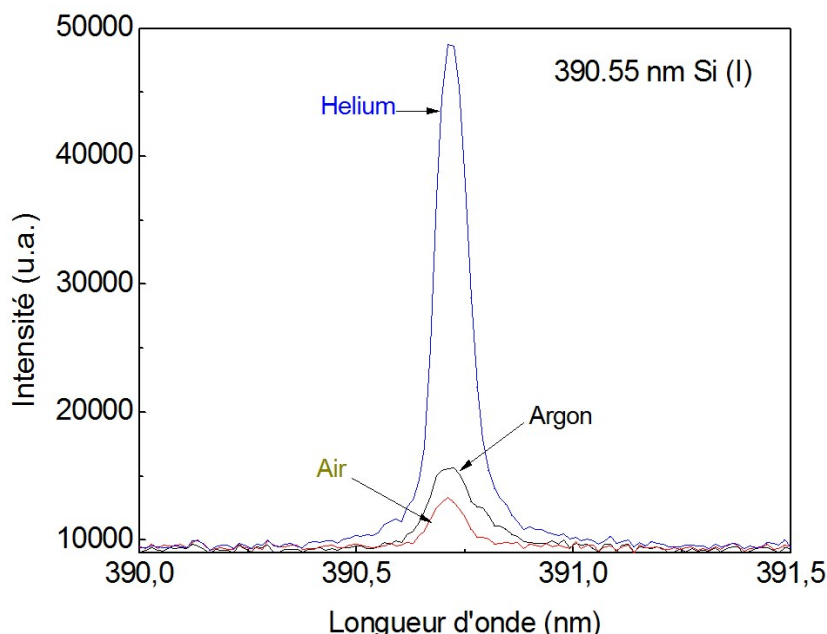


Figure 30 : Evolution de l'intensité d'une raie de silicium en fonction de l'atmosphère d'analyse

Il ressort que le meilleur signal est obtenu sous atmosphère d'hélium bien que la durée d'émission (7 μ s) du plasma soit deux fois plus courte que sous atmosphère d'argon (15 μ s). Nous notons aussi que le signal sous atmosphère d'air est le moins exploitable. L'oxydation du silicium sous la forme d'oxyde de silicium (SiO_2) est dans ce cas tout à fait probable.

Nous avons vu précédemment que l'intensité du signal LIBS dépendait de la quantité d'atomes émetteurs, nous avons donc déterminé la quantité de matière ablatée dans les différentes atmosphères d'analyse par mesure de variation de masse, après 2000 tirs laser, sur des wafers de silicium intrinsèque. Pour mesurer ces variations, nous avons utilisé une balance de précision 0,01 mg/0,1 mg (Metler Toledo AG135). L'ensemble des résultats est reporté dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Détermination des masses ablatées sous atmosphères d'hélium et d'argon

	Masse ablatée par tir (μ g/tir)
Hélium	1,8
Argon	0,1

Nous observons que la masse ablatée sous atmosphère d'hélium est 18 fois supérieure à celle sous argon. Ce résultat concorde avec les travaux de Russo *et al.* [93 - 95], qui montrent une plus forte ablation sous hélium que sous argon, et confirme le fait que le nombre d'émetteur est plus important sous atmosphère d'hélium.

Nous avons vu, au paragraphe II.2.3, que l'interaction entre le laser et la surface était dépendante de l'interaction entre le laser et le plasma en formation, et notamment que l'évolution de la densité électronique était l'un des facteurs prépondérants. Nous avons

donc calculé l'évolution de la densité électronique au sein du plasma, en fonction du temps pour ces deux atmosphères d'analyse (Figure 31).

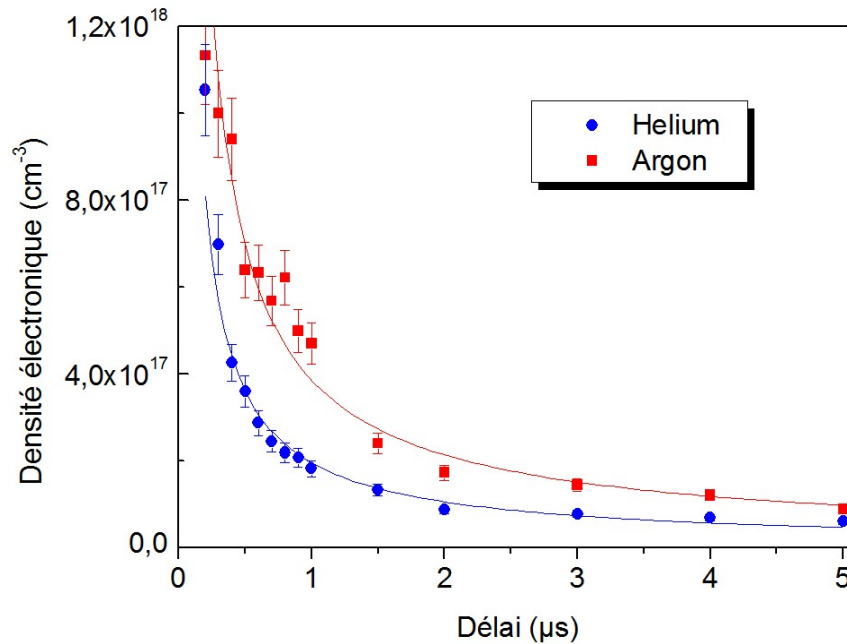


Figure 31 : Evolution de la densité électronique sous atmosphère d'argon et d'hélium

Il apparaît qu'initialement la densité électronique est plus élevée sous atmosphère d'argon, signifiant que l'interaction laser plasma est plus importante sous cette atmosphère. Nous pensons que ce phénomène est dû à la différence de potentiel d'ionisation entre ces deux gaz. En effet, le fort potentiel d'ionisation de l'hélium, 24,58 eV, empêche son ionisation, en revanche les atomes d'argon, eux peuvent être ionisés, son potentiel d'ionisation n'étant que de 15,75 eV. D'ailleurs Lida [96] retrouve ce résultat, et observe une plus forte interaction laser-plasma sous argon que sous hélium. Dans le cas de l'argon, et contrairement à l'atmosphère d'hélium, l'énergie apportée par le laser sert en partie au chauffage du plasma et à l'ionisation des atomes d'argon.

Une autre information nous est accessible à l'aide de cette Figure 31 : la corrélation entre la durée de vie du plasma et la vitesse de décroissance de la densité électronique. Cette dernière peut-être due à deux effets, une consommation des électrons par le plasma ou bien une relaxation des électrons par émission radiative. Nous avons déterminé que la durée d'analyse sous argon est près de deux fois plus longue que sous hélium (Tableau 10), or sur la Figure 31 il ressort que la décroissance de la densité électronique sous atmosphère d'argon est plus lente que sous atmosphère d'hélium. Ce phénomène peut être expliqué par la différence de conductivité thermique des deux gaz $17,72 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour l'argon et $152 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour l'hélium. Cette différence confirme le fait que les électrons sont refroidis plus rapidement sous hélium, par effet thermique et non par collision, contribuant au fait que le plasma émette moins longtemps que sous argon.

Nous avons donc observé deux caractéristiques essentielles à la suite de notre étude. La meilleure ablation sous atmosphère d'hélium ainsi que la longue durée de vie du plasma

sous atmosphère d'argon. Il semble alors judicieux de combiner ces deux gaz. La question étant, l'ajout d'argon dans une atmosphère d'hélium va-t-il permettre l'augmentation de la durée de vie du plasma tout en gardant une forte ablation et ainsi améliorer la sensibilité de notre mesure ?

IV.1.2 Mélanges d'argon et d'hélium

Afin d'étudier l'effet de la composition de l'atmosphère d'analyse, nous avons déterminé les paramètres temporels pour différents mélanges gazeux d'argon et d'hélium en volume. L'ensemble des résultats sont reportés Tableau 13. Il ressort bien que l'ajout d'argon dans l'hélium entraîne un allongement de la durée de vie du plasma, tandis que l'évolution du délai indique une variation de la vitesse de désexcitation du plasma, qui n'est pas linéaire.

Tableau 13 : Paramètres temporels d'acquisition sous mélange d'Ar-He

Atmosphère	Délai (μ s)	Porte (μ s)
Hélium	1,20	7
90 % He 10 % Ar	1,20	8
85 % He 15 % Ar	1,40	8
75 % He 25 % Ar	1,40	8
60 % He 40 % Ar	1,50	10
50 % He 50 % Ar	1,30	12
25 % He 75 % Ar	1,30	12
Argon	1,30	15

Nous avons reporté Figure 32 l'évolution du rapport signal sur bruit de la raie de bore à 249,7 nm, de l'analyse d'un échantillon de silicium de référence contenant 38 ppm de bore.

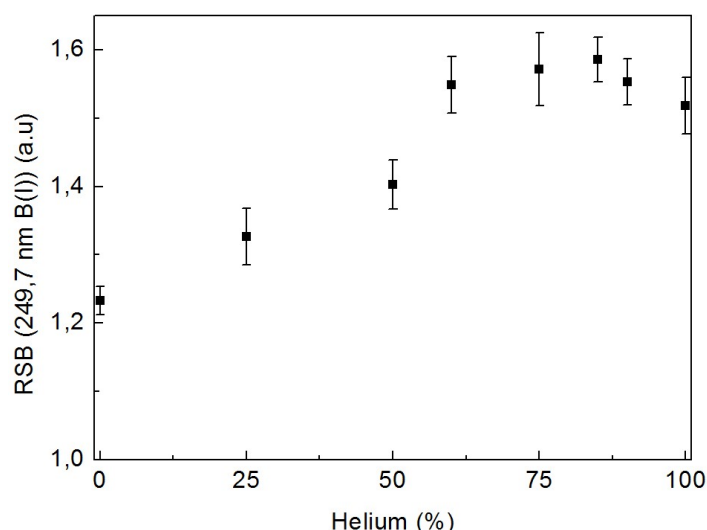


Figure 32 : RSB de la raie du bore en fonction du pourcentage d'hélium par rapport à l'argon

Il apparaît que l'ajout d'argon dans l'atmosphère d'hélium entraîne une amélioration du signal de réponse, celui-ci étant optimal pour une composition autour de 85 % hélium 15 % argon en volume. Afin d'interpréter ce résultat, nous avons suivi la même démarche que

précédemment. Nous avons donc déterminé les masses ablatées, en fonction des différentes compositions gazeuses (Figure 33).

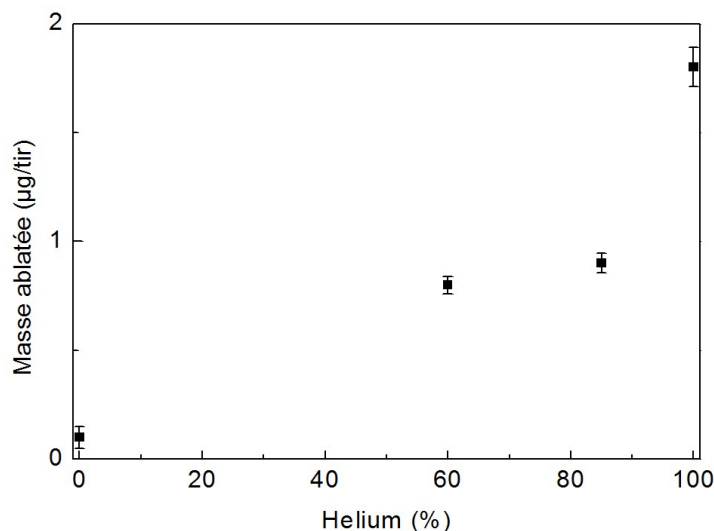


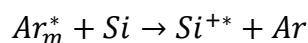
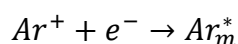
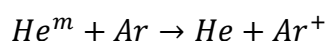
Figure 33 : Evolution de la masse ablatée en fonction du pourcentage d'hélium par rapport à l'argon

Il ressort que la masse ablatée diminue avec l'ajout d'argon dans le mélange gazeux. Or, nous avons vu que l'intensité du signal de réponse était meilleure avec l'ajout d'argon, signifiant que d'autres facteurs sont probablement responsables de cette amélioration. Le premier facteur est la modification de la conductivité thermique du gaz ambiant, qui est responsable de la cinétique de refroidissement du plasma. L'allongement de la durée de vie du plasma, donc de la durée de vie des espèces excitées, permet l'enregistrement d'un signal plus intense. Le second facteur est l'effet Penning qui induit une amélioration du signal. Celui-ci se produit lors du mélange d'un gaz avec un gaz rare. Pour ce faire, le gaz de dilution doit avoir un potentiel d'ionisation plus bas que le premier état excité du gaz rare. Dans notre cas le gaz de dilution est l'argon, et le gaz rare est l'hélium, les différents niveaux d'énergie de ces gaz sont donnés Tableau 14.

Tableau 14 : Niveaux d'énergies des métastables et de première ionisation de l'hélium et de l'argon [97]

Elément	He	He ^m	He ^m	Ar	Ar ^m	Ar ^m
I ou E ^m (eV)	24,58	20,61	19,82	15,75	11,55	11,72

La théorie de l'effet Penning indique que l'ionisation d'un atome neutre, a lieu par transfert de charge, suite à une collision avec un atome métastable. Les réactions possibles dans notre cas [98] :



Ces réactions contribuent donc à consommer les électrons du plasma tout en continuant à exciter les différentes espèces présentes par l'intermédiaire des métastables. Afin de valider

cette hypothèse nous avons suivi l'évolution de la densité électronique dans les différentes compositions gazeuses. Nous avons reportés dans le Tableau 15 les coefficients de corrélation ainsi que les paramètres de convergence de chacune des courbes de type allométrique ($y = ax^b$), déterminés à l'aide du logiciel ORIGIN®, qui représentent cette évolution. Nous pouvons donc calculer, par extrapolation, la densité électronique à la fin de l'impulsion laser (5 ns) pour les différentes atmosphères.

Tableau 15 : Paramètres et coefficients de corrélation R^2 des courbes de variations de la densité électronique dans les différentes atmosphères

Atmosphère	Paramètres		R^2
	a	b	
Hélium	2,13E+17	-0,87	0,97269
90 % He	2,28E+17	-0,95	0,99579
85 % He	4,07E+17	-0,89	0,99061
75 % He	3,92E+17	-0,78	0,99133
60 % He	4,38E+17	-0,8	0,98079
50 % He	4,69E+17	-0,85	0,98699
25 % He	4,20E+17	-0,8	0,9694
Ar	4,35E+17	-0,65	0,93771

Puisque nous cherchons à observer la consommation d'électrons par effet Penning, nous avons reporté Figure 34 la variation de la densité électronique entre 5 ns (extrapolée) et 200 ns (mesurée) pour nos différentes atmosphères d'analyse.

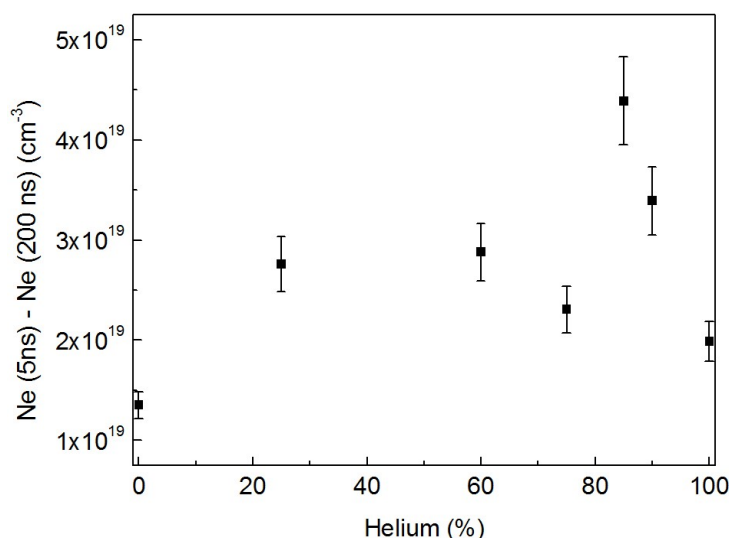


Figure 34 : Evolution de la consommation électronique, entre 5 et 200 ns, sous différentes atmosphères

Il ressort bien que la décroissance de la densité électronique est plus importante lorsque la proportion d'argon est limitée, les mélanges contenant entre 10 et 15 % d'argon ont la consommation la plus élevée d'électrons, d'ailleurs Henry *et al* [99] retrouvent ce résultat dans leurs analyses de gaz pur par LIBS.

L'étude de l'atmosphère d'analyse a donc montré que la détection du bore était améliorée par l'utilisation d'un mélange gazeux de 85 % hélium – 15 % argon. Une limite de détection

de 0,05 ppm a été calculée, toutefois expérimentalement nous avons des difficultés à détecter moins de 1 ppm de bore. Nous avons confirmé le fait que ce mélange permettait un meilleur couplage entre le laser et le matériau que sous argon. De plus, ce mélange induit une meilleure excitation des espèces composants le plasma par rapport à l'hélium pur dû à l'effet Penning et au changement de conductivité thermique du gaz ambiant.

IV.2 Influence de la pression de travail

Nous avons vu précédemment (II.2.4.1 du Chapitre 2) que l'expansion du plasma dépendait de la pression à laquelle les mesures sont effectuées. Cowpe *et al.* [100] ont enregistré l'évolution de la morphologie du plasma en fonction du délai à différentes pressions (Figure 35).

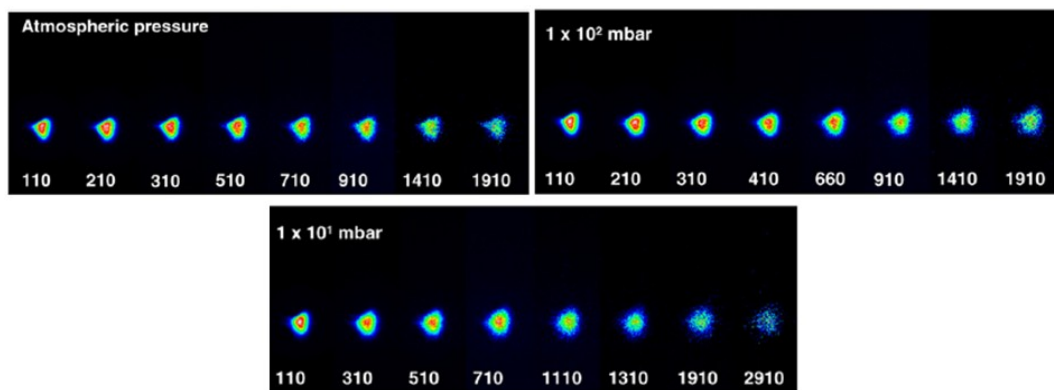


Figure 35 : Evolution de la morphologie du plasma en fonction du délai d'acquisition (ns) [100]

Il apparaît qu'au début de la formation du plasma (à 110 ns), celui-ci a la même luminosité et la même taille quelque soit la pression.

Yalcin *et al.* [101] quant à eux, ont montré, sous atmosphère d'air, qu'une augmentation de l'intensité du signal avait lieu sous très basse pression et qu'elle était très fortement dépendante du délai choisi pour effectuer les mesures. Ils notent un allongement de la durée de vie du plasma, sous basse pression qu'ils attribuent à des variations morphologiques du plasma. De plus, ils notent une baisse de l'intensité lumineuse du plasma lorsque la pression est inférieure à $1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Nous avons donc investigué dans cette partie l'influence de la pression de travail sur la sensibilité de la mesure par LIBS et tenter d'accroître la sensibilité de notre mesure pour la détection du bore.

IV.2.1 Cas des gaz purs

Nous avons déterminé les paramètres temporels de mesures pour l'analyse de silicium à différentes pressions pour différents gaz (air, argon et hélium) selon le protocole décrit auparavant. Nous avons reporté Figure 36 l'évolution du rapport signal sur bruit de la raie de bore dans ces différentes conditions opératoires.

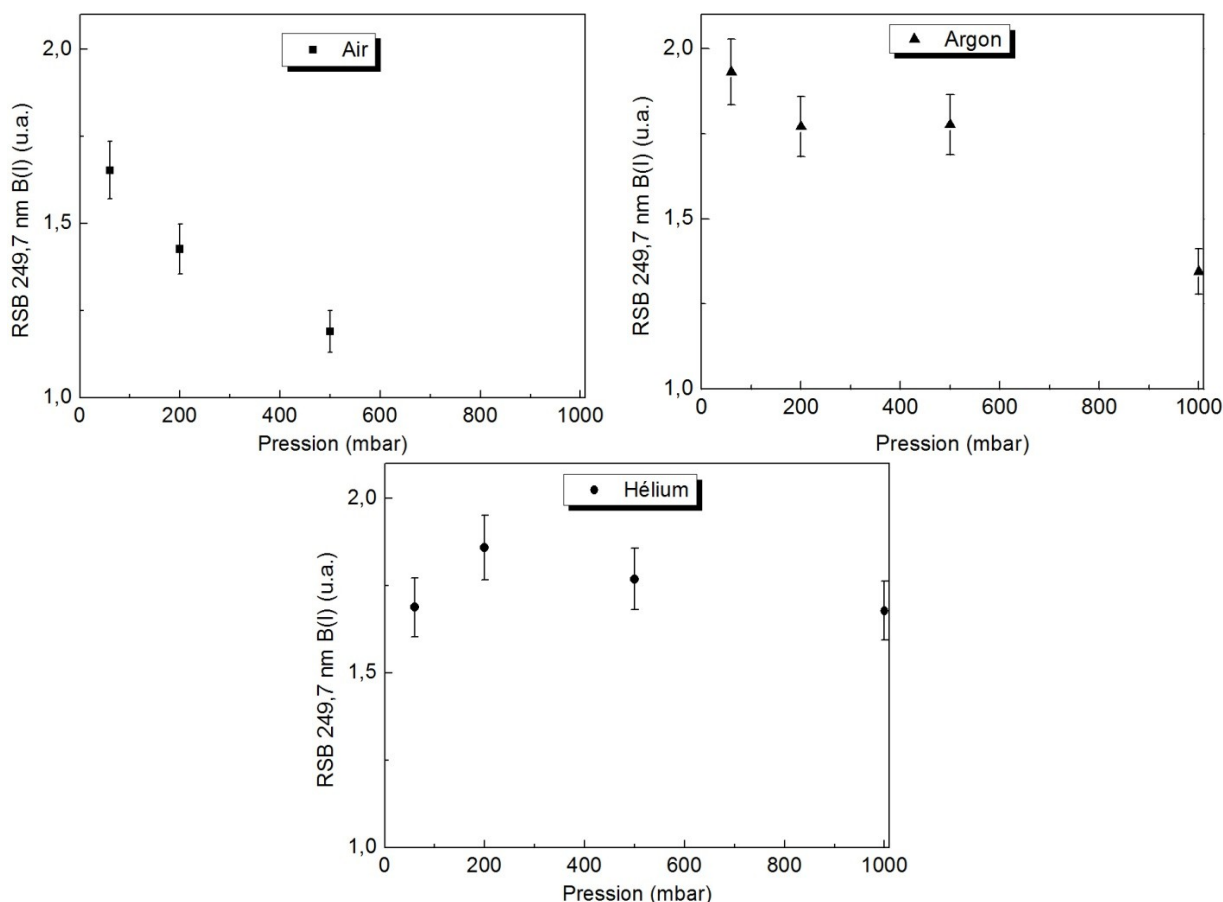


Figure 36 : RSB de la raie de bore en fonction de la pression de travail sous différentes atmosphères

Il apparaît que le rapport signal sur bruit s'améliore avec la diminution de la pression de travail sous atmosphères d'air et d'argon tandis que sous atmosphère d'hélium le signal est quasi stable. Sous atmosphère d'air, nous notons que le signal est exploitable et la détection des atomes de bore devient réalisable probablement due à la limitation des recombinaisons oxydantes. L'étude du taux d'ablation dans ces différentes conditions opératoires a été menée afin d'interpréter ces résultats, nous avons donc tracé son évolution sous différentes pressions (Figure 37).

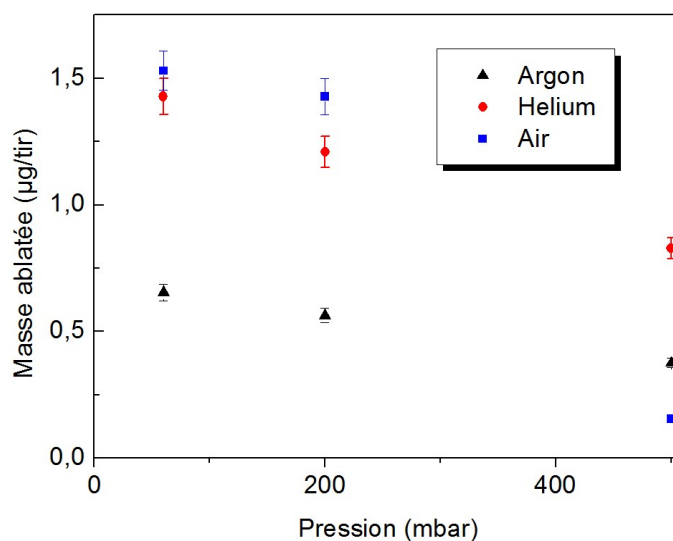


Figure 37 : Evolution du taux d'ablation en fonction de la pression à différentes atmosphères

Une tendance générale se dégage : une augmentation du taux d'ablation a lieu lorsque la pression diminue. Le cas de l'atmosphère d'air décrit plutôt bien la situation. Nous observons que la quantité de matière ablatée à une pression de 60 mbar est 10 fois plus importante qu'à une pression de 500 mbar. Cette augmentation de quantité ablatée, entraîne une augmentation du nombre d'atomes émetteurs présents dans le plasma induisant un meilleur signal d'émission. D'ailleurs les mesures de densité électronique, effectuées à 5 ns, représentant l'interaction laser-plasma, confirment une diminution du phénomène d'absorption de l'impulsion laser par Bremsstrahlung inverse (Figure 38).

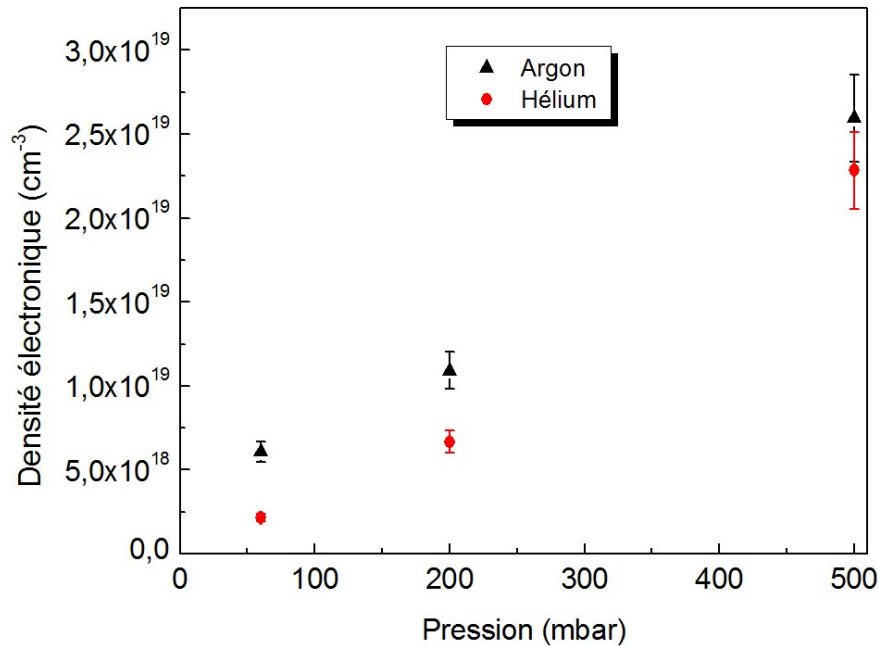


Figure 38 : Evolution de la densité électronique à 5 ns pour les différentes atmosphères et pressions

De plus, la diminution de pression qui se traduit par une augmentation du libre parcours moyen des espèces dans le volume gazeux, entraîne une diminution de la conductivité thermique. Cette diminution d'influence est amplifiée sous atmosphère d'air et d'argon qui ont des conductivités thermiques comparables mais plus faibles que celle de l'hélium. Nous pouvons noter que la durée de vie du plasma sous atmosphère d'hélium, qui était très courte à pression atmosphérique (influence de la forte conductivité thermique), s'allonge avec la diminution de pression (Tableau 16).

Tableau 16 : Paramètres temporels d'acquisition sous dépression d'hélium

Pression (mbar)	Délai (μs)	Porte (μs)
500	1,30	9
200	0,60	13
60	0,45	15

Un meilleur rapport signal sur bruit de la raie du bore a donc été obtenu en travaillant à 60 mbar sous une atmosphère d'argon. Il est clair que la dépendance de l'intensité d'émission du plasma au regard de sa pression et de la nature du gaz ambiant est extrêmement complexe [38][100]. D'ailleurs une étude menée par Cowpe et al. [102]

montre que le signal LIBS dépend essentiellement du délai à basse pression alors que le signal dépend de deux paramètres, le délai et la porte, à pression atmosphérique. Précédemment l'utilisation de mélange argon-hélium, s'est avéré bénéfique, c'est pourquoi nous avons décidé d'investiguer l'effet de la pression sur des mélanges de différentes compositions gazeuses.

IV.2.2 Mélanges d'argon et d'hélium

A pression atmosphérique, le mélange gazeux donnant le meilleur signal est 85 % He – 15 % Ar. Nous avons donc entrepris l'étude de ce mélange gazeux, à différentes compositions en fonction de la pression. Nous avons reporté Figure 39 l'évolution du RSB de la raie de bore de notre échantillon témoin de silicium dopé avec 38 ppm de bore.

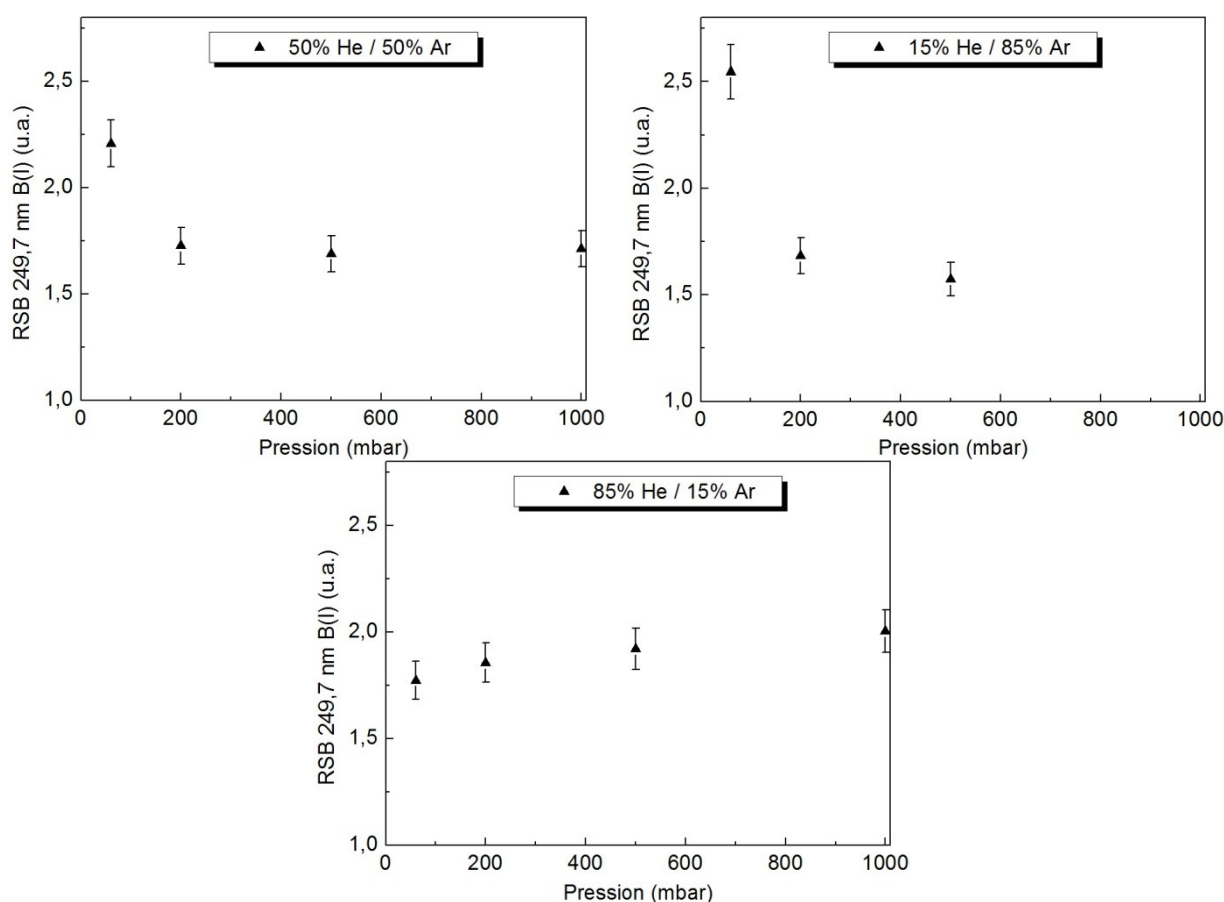


Figure 39 : RSB de la raie de bore en fonction de la pression de travail sous différents mélanges gazeux

Sur cette figure, nous observons deux tendances. D'une part les atmosphères riches en argon, qui ont la même évolution que sous les atmosphères d'argon pur, à savoir une augmentation du rapport signal sur bruit avec la diminution de la pression. D'autre part, il ressort qu'avec une forte proportion d'hélium dans le mélange gazeux le rapport signal sur bruit de la raie de bore reste relativement stable avec la diminution de pression. Nous avons donc essayé de comprendre ce résultat.

Nous avons vu qu'à pression atmosphérique le signal était en partie amplifié grâce à l'effet Penning, pour une composition de 85 % He - 15 % Ar. Nous avons donc tracé l'évolution de

la densité électronique (Annexe 4) à cette composition gazeuse pour différentes pressions de travail ainsi que la variation de la densité électronique entre la fin de l'impulsion laser (5 ns) et 200 ns (Figure 40). Nous observons que la densité électronique et la consommation des électrons diminuent avec la pression. Ceci nous amène à penser que deux phénomènes coexistent pour cette composition (85 % He - 15 % Ar). D'une part une augmentation de l'intensité des raies d'émission due à la baisse de densité électronique et d'autre part un affaiblissement de l'effet Penning du à la baisse de pression. Ces deux phénomènes concourent ainsi à la stabilité du signal [103].

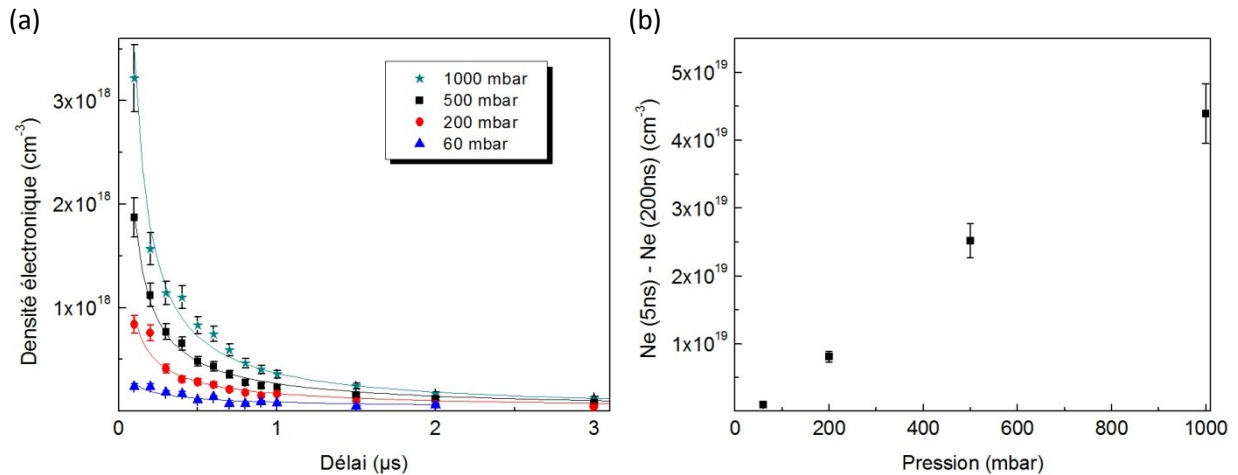


Figure 40 : Evolution de la densité électronique en fonction du délai pour différentes pressions (a), Evolution de la consommation des électrons par effet Penning en fonction de la pression (b), pour une atmosphère de 85 % He – 15 % Ar

La meilleure sensibilité de détection de la raie de bore étant obtenue sous 60 mbar, nous avons tracé l'évolution du RSB de cette raie en fonction du pourcentage d'hélium présent dans le mélange gazeux (Figure 41).

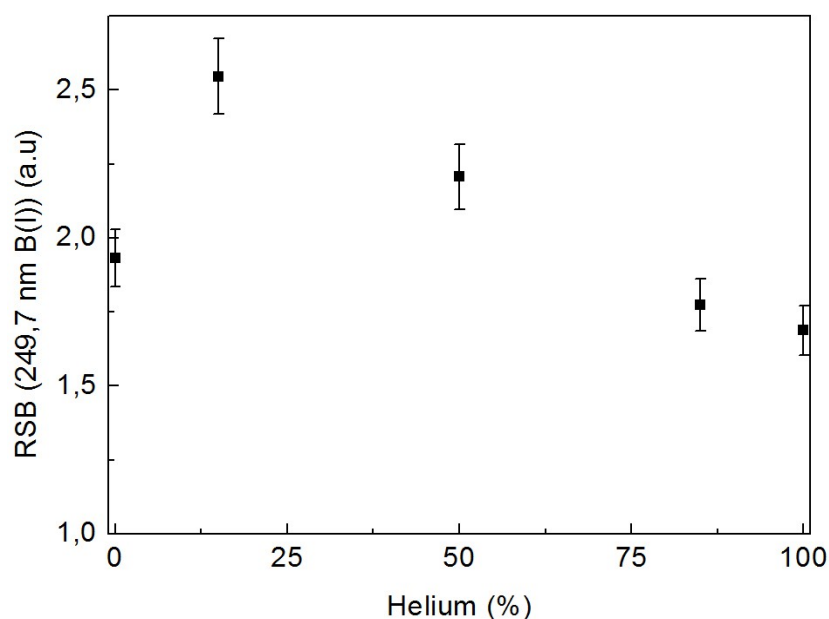


Figure 41 : RSB de la raie de bore en fonction de l'atmosphère d'analyse sous 60 mbar

Nous observons qu'à cette pression, le RSB de la raie du bore diminue avec l'augmentation de la quantité d'hélium, en passant par un maximum pour une composition de 15 % He – 85 % Ar. Ce changement de composition induit un changement de conductivité thermique du gaz ambiant. Nous avons donc reporté les valeurs des portes de mesure déterminées lors de l'étude temporelle des différents mélanges gazeux (Tableau 17).

Tableau 17 : Paramètres temporels d'acquisition sous 60 mbar pour des mélanges argon-hélium

	Délai (μ s)	Porte (μ s)
15 % Argon 85 % Hélium	0,45	10
50 % Argon 50 % Hélium	1,05	9
85 % Argon 15 % Hélium	1,00	12

Conformément aux conductivités thermiques des deux gaz, Il apparaît que la durée de vie du plasma augmente avec la diminution de la quantité d'hélium présente dans le mélange gazeux. Le meilleur signal de réponse est obtenu pour la composition gazeuse donnant la plus longue durée de vie au plasma (15 % He – 85 % Ar).

IV.3 Influence de la longueur d'onde du laser

L'ensemble des expériences et mesures a été obtenu en utilisant la longueur d'onde fondamentale de notre laser (1064 nm). Pourtant une majorité de la communauté LIBS emploie des lasers UV [104 - 111] car à cette longueur d'onde le laser génère un plasma homogène et confiné (voir chapitre II.2.4.1 du Chapitre 2). Wang *et al.* [108] ont noté une augmentation monotone de l'intensité des raies et du rapport signal sur bruit avec l'irradiance. La sensibilité de l'appareillage étant directement liée au rapport signal sur bruit des raies d'émission, l'investigation de l'effet d'un changement de longueur d'onde (augmentation de l'irradiance) a donc été entreprise.

Afin de réduire la longueur d'onde de notre laser à 266 nm, nous l'avons équipé d'un doubleur et d'un quadrupleur de fréquences. Cet ajout a plusieurs conséquences sur les caractéristiques physiques de notre laser, l'ensemble des variations est reporté Tableau 18.

Tableau 18 : Différents paramètres laser IR/UV

Longueur d'onde (nm)	1064 (IR)	266 (UV)
Diamètre du faisceau (μ m)	250	50
Energie (mJ)	94	9
Durée d'impulsion (ns)	5	4
Irradiance ($\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	9	27

Le plasma étant maintenant plus confiné, une collecte colinéaire à la direction de l'impulsion laser est donc possible (Figure 42). Pour ce faire quelques aménagements du dispositif expérimental ont été réalisés. Nous avons ajouté en collaboration avec la société IVEA un télescope de collecte, entraînant un désencombrement de la chambre d'analyse, facilitant ainsi la prise de mesure.

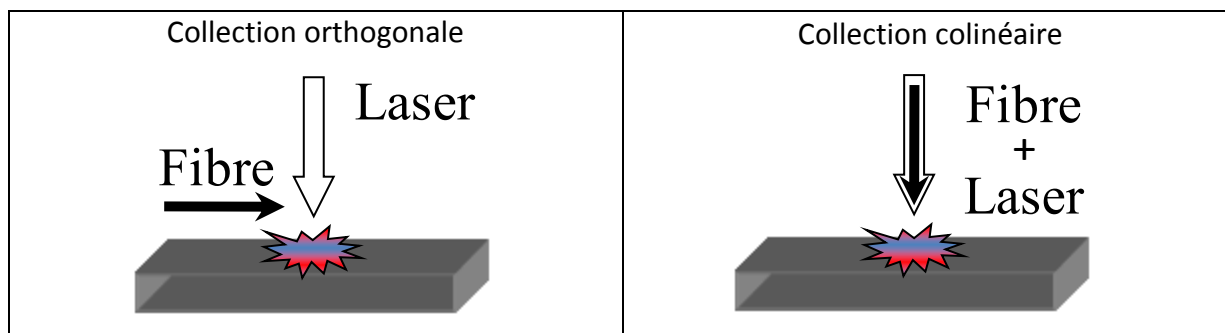


Figure 42 : Représentation schématique des deux différents types de collecte

Les modifications du dispositif expérimental étant réalisées, nous avons suivi l'effet de la longueur d'onde du laser sur la détection du bore dans du silicium. Comme lors de l'utilisation du laser IR nous avons déterminé l'ensemble des paramètres temporels de mesures, pour les trois différentes atmosphères que nous avons regroupé dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Paramètres temporels d'acquisition sous différentes atmosphères (Laser UV)

Atmosphère	Délai (μ s)	Porte (μ s)
Air	0,5	2
Argon	1,3	6
Hélium	0,4	2

Il ressort que la porte a pu être déterminée sous atmosphère d'air à pression atmosphérique contrairement à ce que l'on avait lors de l'utilisation du laser IR. Le doublet du bore était alors indiscernable du bruit de fond en raison de la recombinaison des atomes de bore avec l'oxygène. Le fait que ces recombinaisons n'ont plus lieu, puisque nous détectons le bore, est certainement dû à une augmentation de la température du plasma [112], en effet l'irradiance a été multipliée par un facteur trois.

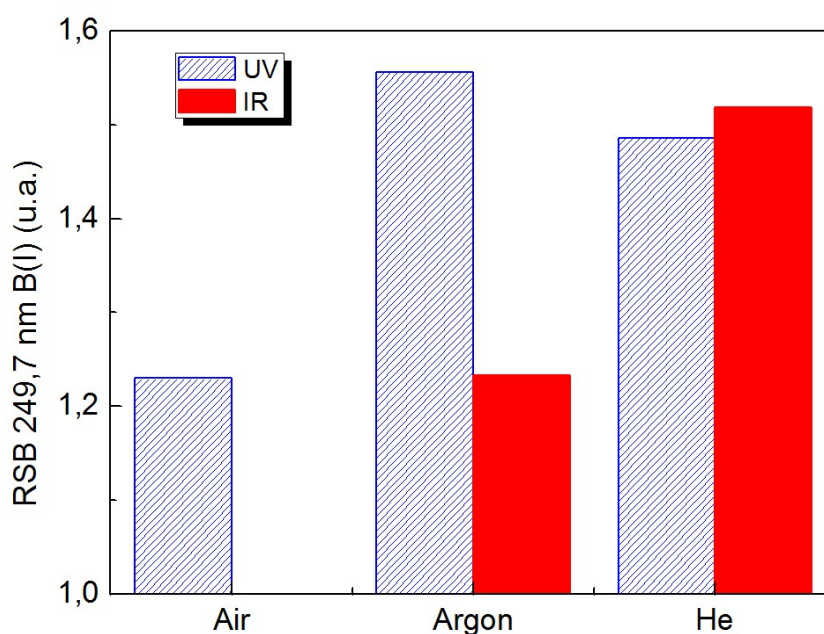


Figure 43 : Comparaison de la réponse de détection de bore fonction de la longueur d'onde du laser

Nous avons donc reporté Figure 43 le rapport signal sur bruit de réponse de la raie de bore à 249,7 nm pour les deux longueurs d'onde du laser, sous les trois différentes atmosphères. Il apparaît que comparativement à la mesure sous atmosphère d'argon à l'aide d'un laser IR, le signal a été amplifié de près de 30 %. Nous avons calculé la densité électronique pour les deux longueurs d'onde du laser, en IR elle est de $3,7 \cdot 10^{17}$ électrons.cm⁻³ tandis que sous UV elle est de $2,3 \cdot 10^{17}$ électrons.cm⁻³ au délai optimal. Cette baisse de densité électronique (près de 40 %) montre que le laser UV interagit moins avec le plasma [76].

En revanche, nous notons que le signal de réponse sous atmosphère d'hélium, n'est pas modifié par le changement de longueur d'onde. Deux phénomènes concourent à ce résultat, d'une part la quantité de matière ablatée et d'autre part l'apport énergétique du laser (irradiance) [113]. Ces deux paramètres ont une évolution inverse avec le changement de longueur d'onde du laser. L'irradiance, qui est multipliée par un facteur trois permet une intensification du signal du fait que le plasma est plus chaud, plus dense et plus lumineux [114]. L'ablation qui, comme l'ont montré Sdorra *et al.* [115] sur des échantillons de cuivre, était maximale sous atmosphère d'hélium avec un laser IR, devient indépendante du gaz ambiant sous laser UV. Malheureusement nous n'avons pas été capables de quantifier cette masse ablatée, même après 2000 impacts laser. Toutefois nous pouvons citer les travaux de Torrisi *et al.* [109] qui ont montré que le diamètre du cratère coïncidait avec le diamètre du faisceau laser UV. De plus, Yoo *et al.* [76] ont tracé la profondeur d'ablation en fonction de l'irradiance et ont trouvé une dépendance logarithmique sur deux domaines, l'un inférieur à 10 GW.cm^{-2} entraînant une profondeur de l'ordre de $2 \text{ }\mu\text{m}$ et l'autre entre 20 et 30 GW.cm^{-2} menant à une profondeur de l'ordre de $10 \text{ }\mu\text{m}$, tandis qu'en IR la profondeur du cratère est indépendante de l'irradiance. Nolte *et al.* [116] ont montré que la profondeur ablatée par tir varie comme le logarithme de l'irradiance et dépend des propriétés thermiques de la cible. Les auteurs mettent en évidence l'existence de deux régimes : à basse irradiance la profondeur d'ablation est déterminée par la profondeur de pénétration optique $l_{abs} = 1/\alpha$, au-delà de 2 GW.cm^{-2} elle dépend de la profondeur de pénétration thermique $l_{th} = \sqrt{D\tau_a}$ avec D la diffusivité thermique de la cible et τ_a le temps caractéristique de l'ablation. Au-delà, la profondeur d'ablation augmente beaucoup plus rapidement avec l'irradiance.

L'ensemble de ces résultats confirme notre observation sur le fait que le signal d'émission ne soit pas amplifié sous atmosphère d'hélium. L'augmentation de l'irradiance engendre d'une part une intensification de l'excitation des espèces présentes dans le plasma, et d'autre part une réduction du diamètre du faisceau laser, entraînant une diminution de la surface d'interaction (25 fois plus petite) et donc de la masse ablatée.

Le laser UV apporte donc un flux énergétique supérieur au laser IR améliorant ainsi les propriétés énergétiques du plasma. Les mesures sous atmosphère d'air sont alors possibles. Celles sous argon et hélium sont comparables. Toutefois une nette amélioration du signal est

observée sous atmosphère d'argon comparativement au signal détecté lors de l'utilisation du laser IR.

V Conclusion

Une nouvelle technique d'analyse de silicium a été mise en place au sein du laboratoire. Les différents choix technologiques ont été expliqués, en particulier l'utilisation d'un monochromateur en lieu et place d'un spectromètre Echelle.

Un protocole de mesure pour la détection d'impuretés, en particulier le bore, dans des wafers de silicium a été mis au point. Afin d'amplifier le signal d'émission des espèces présentes dans le plasma, nous avons analysé l'influence de la modification de la nature de l'atmosphère ambiante et de sa pression puis l'effet du changement de la longueur d'onde du laser. Les mesures ont été analysées et interprétées.

A la pression atmosphérique, une atmosphère d'air a montré ces limites pour la détection du bore. En revanche l'emploi d'argon et/ou d'hélium, comme gaz ambiant, permet d'augmenter simultanément la durée de vie du plasma et/ou la quantité de matière ablatée. Un optimum de mesure pour la détection du bore a été obtenu par l'utilisation d'un mélange gazeux de 15 % argon - 85 % hélium. A basse pression, 60 mbar, nous avons amplifié la sensibilité de détection de la technique pour une composition gazeuse de 85 % argon – 15 % hélium.

Enfin, nous avons travaillé avec la quatrième harmonique de notre laser dans l'UV. Le signal est devenu exploitable sous atmosphère d'air. Dans le cas de l'argon les propriétés cumulées du gaz et l'apport énergétique du laser UV permet d'améliorer le signal par rapport au laser IR. Sous atmosphère d'hélium aucune amélioration n'a pu être observée.

Bien que l'utilisation du laser UV semble plus avantageuse pour la détection du bore dans du silicium (possibilité de travailler sous air et amélioration du signal sous argon), la suite de notre travail sera réalisée essentiellement avec le laser IR, car la modification de l'installation entraînait un coût supplémentaire. Toutefois des courbes de calibration en bore ont été réalisées et seront présentées.

Chapitre 4 Analyses quantitative et qualitative par LIBS

I Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les exploitations possibles de la technique LIBS lors d'analyses de différents échantillons de silicium issus de différents procédés industriels.

Ayant déterminé les paramètres temporels d'acquisition (délai et porte), en émettant l'hypothèse de conservation de la composition chimique lors du processus d'ablation, l'Équation 8 devient pour chaque élément :

$$I_{\lambda} = k_{\lambda} C_s^a N_{vap} \frac{g_i A_{ij}}{Z(T_{exc})} \exp\left(-\frac{E_i}{kT_{exc}}\right) \quad \text{Équation 16}$$

Où C_s^a est la concentration de l'espèce a dans le solide et N_{vap} le nombre d'émetteurs en phase vapeur.

Comme pour toute technique analytique le but d'une procédure de quantification est de relier l'intensité du signal d'émission LIBS d'un élément que nous observons à sa concentration. Pour ce faire, deux méthodologies différentes existent. La première, dite calibration-free LIBS ou LIBS sans étalonnage externe, permet de calculer la composition totale d'un échantillon à partir d'un unique spectre à condition que soit vérifiée l'hypothèse de l'Équilibre Thermodynamique Local et que l'identification complète de l'ensemble des raies de l'analyte soit effectuée. La deuxième regroupe les traitements des spectres dits supervisés reposant sur un étalonnage préalable à partir d'un lot d'échantillons de concentrations connues (étalons), étalonnage à partir duquel il est ensuite possible de prédire la concentration d'un échantillon inconnu. L'exemple le plus répandu est celui de la courbe de calibration, qui représente le signal d'une raie d'émission en fonction de la concentration.

L'étalonnage de chaque élément n'est pas aisé dans une matrice de silicium, notamment du fait de la difficulté d'obtention des étalons. C'est pourquoi l'analyse semi-quantitative s'est avérée être une solution acceptable pour nos partenaires industriels. Il suffit alors de repérer une fenêtre spectrale où l'élément que l'on cherche à identifier émet.

L'identification de plusieurs impuretés présentes dans le silicium sera réalisée (analyse qualitative). Les éléments ainsi identifiés seront ensuite exploités pour qualifier la ségrégation des impuretés dans différents procédés de tirage. Enfin nous quantifierons un dopant, le bore, dans différentes qualités de silicium.

II Analyse qualitative d'un wafer de silicium photovoltaïque

Nous avons vu au Chapitre 1 que le silicium de qualité photovoltaïque était caractérisé par de faibles teneurs en impuretés. Nous avons donc énuméré Tableau 20 les principales raies d'émission des impuretés potentiellement présentes dans un wafer de silicium de qualité photovoltaïque.

Ces impuretés peuvent être classées selon trois familles, les métalliques qui ont des concentrations inférieures à 0,1 ppm, les non-métaux inférieurs à 5 ppm ainsi que les dopants dont la concentration est au plus de 0,3 ppm.

Tableau 20 : Principales raies d'émission des impuretés potentiellement présentes dans du silicium photovoltaïque

	Eléments	Etat	Longueur d'onde (nm)	Concentration limite (ppm)
Métalliques	Aluminium	I	394,40	0,1
		I	396,15	
	Calcium	II	396,85	0,1
		II	393,37	
		II	373,69	
		II	370,60	
		II	317,90	
	Chrome	I	360,53	0,1
		I	359,35	
		I	357,87	
	Cuivre	I	327,73	0,1
		I	324,75	
		II	248,96	
	Fer	I	248,33	0,1
		I	373,71	
Molybdène		379,83	0,1	
Nickel	I	356,64	0,1	
Sodium		330,23		
		781,02		
Titane	II	376,13	0,1	
Dopants	Bore		249,77	0,3
			249,67	
	Phosphore		255,49	0,1
			255,33	
			253,56	
		253,40		
Non-métaux	Carbone	I	247,86	4
	Oxygène	I	777,54	5
		I	777,42	
		I	777,19	

Il apparaît que certaines impuretés peuvent être observées simultanément en centrant judicieusement les réseaux du spectromètre. Pour rappel nous avons à notre disposition un réseau de 2400 traits/mm qui permet l'enregistrement d'une fenêtre spectrale de 7 nm, et un de 1200 traits/mm qui enregistre une fenêtre spectrale de 14 nm. La première fenêtre spectrale que nous avons exploitée est celle centrée à 247 nm avec le réseau de 2400 traits/mm qui a été utilisée précédemment pour déterminer les paramètres temporels

d'analyses. Dans cette fenêtre spectrale (Figure 44 en haut à gauche) nous distinguons parfaitement les deux raies de bore, des raies de fer, une raie de cuivre, ainsi qu'une raie de carbone dans les conditions expérimentales données dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Conditions expérimentales pour l'analyse des wafers de silicium

Laser	Atmosphère	Pression	Délai	Porte	Fente
1064 nm	85 % Ar -15 %He	60 mbar	1 μ s	12 μ s	50 μ m

Nous avons donc cherché à identifier les différentes impuretés métalliques potentiellement présentes dans un matériau de type « SOLAR Grade », pour ce faire nous avons centré le réseau 1200 traits/mm à 324, 354, et 376 nm afin d'essayer de détecter les éléments cités précédemment. Le résultat est reporté Figure 44, ces spectres ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites Tableau 21.

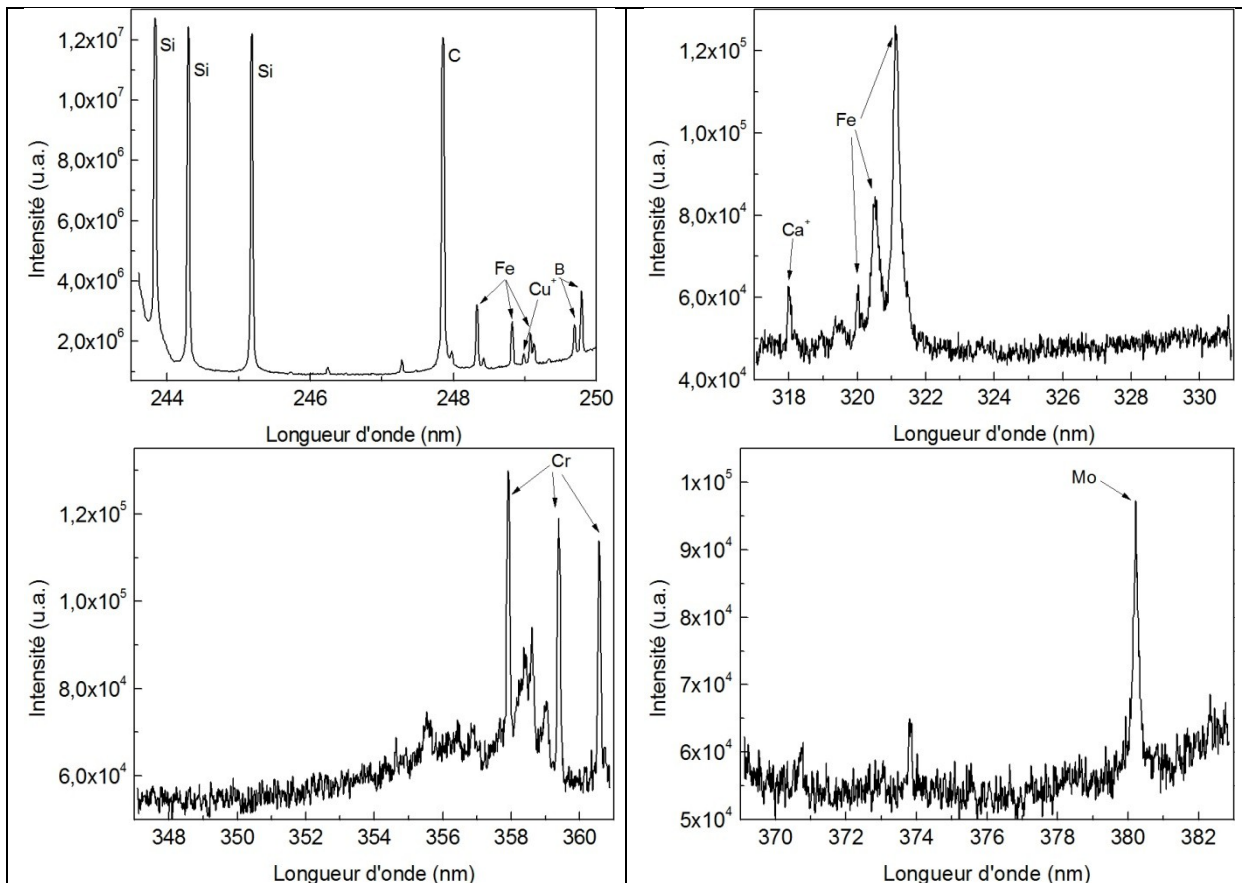


Figure 44 : Fenêtre spectrale centrée à 247 nm (réseau 2400 traits/mm) et spectres d'analyse d'un wafer de type "Solar grade" (réseau 1200 traits/mm)

On observe que nous sommes capables de détecter du chrome, du molybdène ainsi que du fer dans un matériau de type solaire.

Par ailleurs, nous avons analysé un matériau de type « métallurgique ». Il s'avère que la distinction est flagrante, les mêmes impuretés sont toujours présentes mais d'autres font leurs apparitions comme l'oxygène, l'aluminium, le nickel, le cuivre, le sodium ou bien encore le titane (Figure 45).

Nous pouvons noter que même dans un échantillon de qualité métallurgique nous ne discernons pas les raies d'émissions du phosphore (253-255 nm). Nous avons essayé différentes atmosphères ainsi que différentes pression de travail mais malheureusement la concentration en phosphore est plus faible que la limite de détection de cet élément par notre installation LIBS. Une investigation plus approfondie devra être effectuée dans le cas de cet élément.

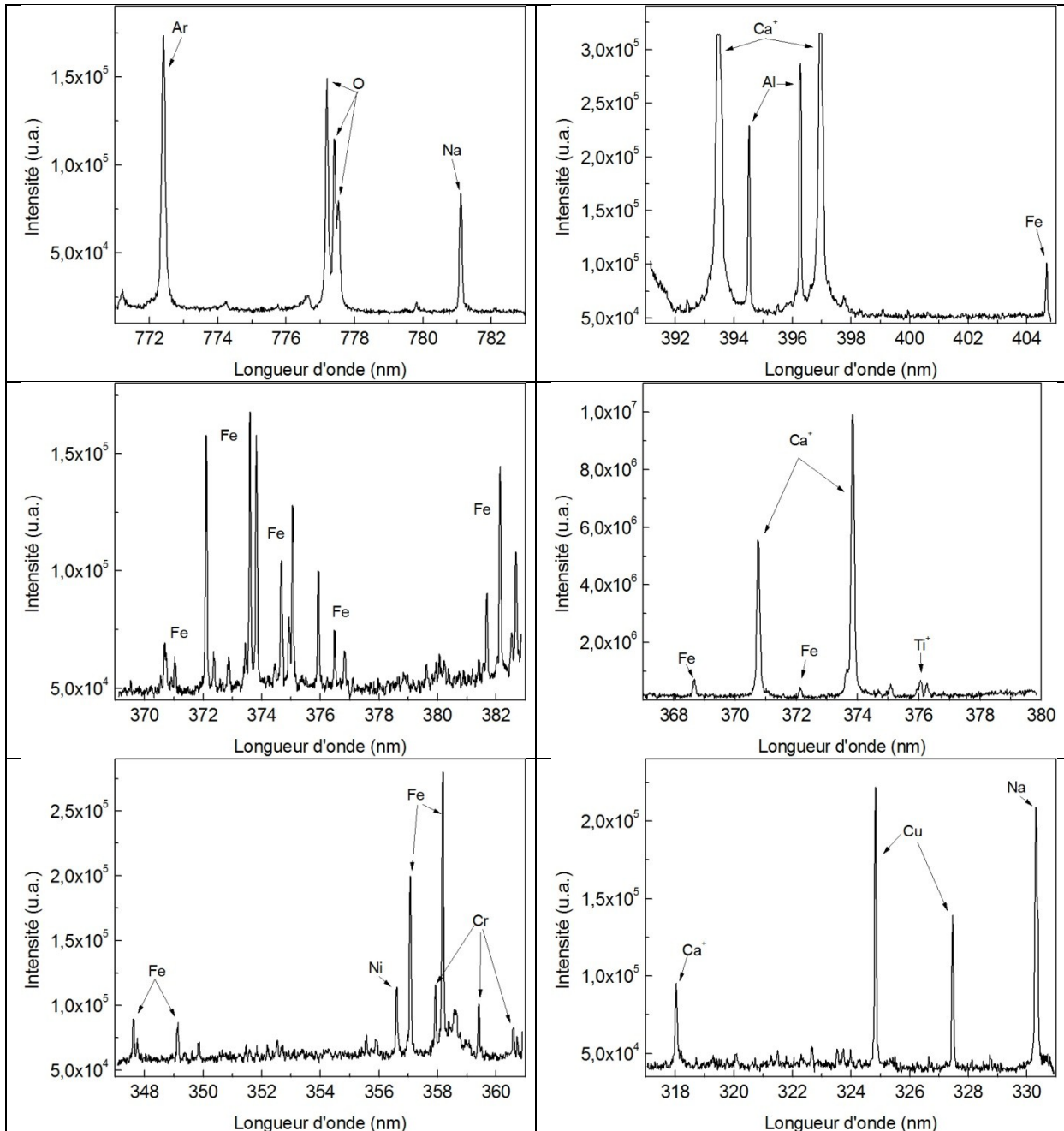


Figure 45 : Spectres d'analyse d'un wafer de type "métallurgique" (réseau 1200 traits/mm)

III Analyse semi-quantitative

Nous allons profiter de la forte sensibilité de la LIBS pour caractériser les différents procédés de tirage et de purification du silicium exploités par nos partenaires du projet ANR SegSi. En effet le moyen actuel le plus employé pour purifier le silicium est de tirer avantage du phénomène de ségrégation des impuretés lors de la solidification dirigée du silicium.

La plupart des éléments ont une solubilité dans le silicium solide C_S bien plus faible que celle dans le silicium liquide C_L , ce qui se traduit par un coefficient de partage $k = C_S/C_L$ très inférieur à l'unité. De ce fait, les impuretés non retenues dans le solide sont concentrées dans la phase liquide et s'accumulent à l'interface. Lorsque la composition du liquide interfacial atteint C_∞/k , où C_∞ représente la composition du liquide volumique, un régime stationnaire de croissance est obtenu, dans lequel on forme un solide de composition constante. La variation de composition du solide formé le long du lingot suit une loi de Scheil :

$$C_s = kC_0(1 - g)^{k-1} \quad \text{Équation 17}$$

où g est la fraction de lingot solidifiée et C_0 la concentration initiale. En effet la plupart des impuretés ont une solubilité dans le silicium solide bien plus faible que celle dans le silicium liquide, ce qui se traduit par un coefficient de ségrégation k très faible (Cu : $4 \cdot 10^{-4}$, Fe : $8 \cdot 10^{-6}$, C = 0,06...).

Nous caractériserons la ségrégation des différentes impuretés le long d'un lingot de tirage de silicium à l'aide de la LIBS. Ensuite nous exploiterons la rapidité de ces mesures pour cartographier des matériaux issus des différents procédés de tirage et ainsi pouvoir observer les points de concentrations en impuretés à la surface de ces échantillons.

Il apparaît aussi que la LIBS est un moyen complémentaire d'analyse du silicium, notamment en contrôle qualité, cette technique permet de déterminer si un matériau est conforme aux spécifications requises.

III.1 Analyse des échantillons issus d'une solidification dirigée

Nous avons employé notre système LIBS pour analyser des wafers de siliciums issus d'un procédé industriel de fabrication de silicium polycristallin nommé POLIX exploité par un de nos partenaires dans le projet ANR SegSi : la société Photowatt®.

III.1.1 Principe du procédé Polix exploité par Photowatt [117]

Le principe d'élaboration des lingots de silicium polycristallin est basé sur une méthode de cristallisation orientée dans un creuset fixe soumis à un écoulement de chaleur unidirectionnel. La fusion de la charge de silicium est réalisée dans un creuset en graphite calorifugé sur toute sa surface. L'ajout d'un agent encapsulant à la charge permet d'éviter la contamination du silicium par le carbone et les impuretés du creuset et facilite la

récupération du lingot. La température du bain est stabilisée à une valeur légèrement supérieure à celle de fusion du silicium (1420 °C). En maintenant constante la puissance délivrée par le générateur à la valeur déterminée lors de la phase de stabilisation, la cristallisation est obtenue en supprimant une partie du calorifuge de la paroi inférieure du creuset (Figure 46). Ceci permet l'évacuation de la chaleur latente de solidification et conduit à une solidification dirigée.

La phase suivante consiste à récupérer le lingot par retournement du creuset en utilisant les propriétés de l'agent encapsulant. Le lingot est ensuite refroidi dans un réceptacle calorifugé. Cette technique de cristallisation avec creuset fixe favorise la planéité du front de solidification.

La méthode de récupération du lingot permet d'une part de réutiliser le creuset et d'autre part de le refroidir à l'extérieur, et de s'affranchir des difficultés liées à la différence des coefficients de dilatation du graphite et du silicium au cours du refroidissement. L'encapsulation des lingots est aussi utilisée pour éviter la diffusion des impuretés du creuset vers le silicium.

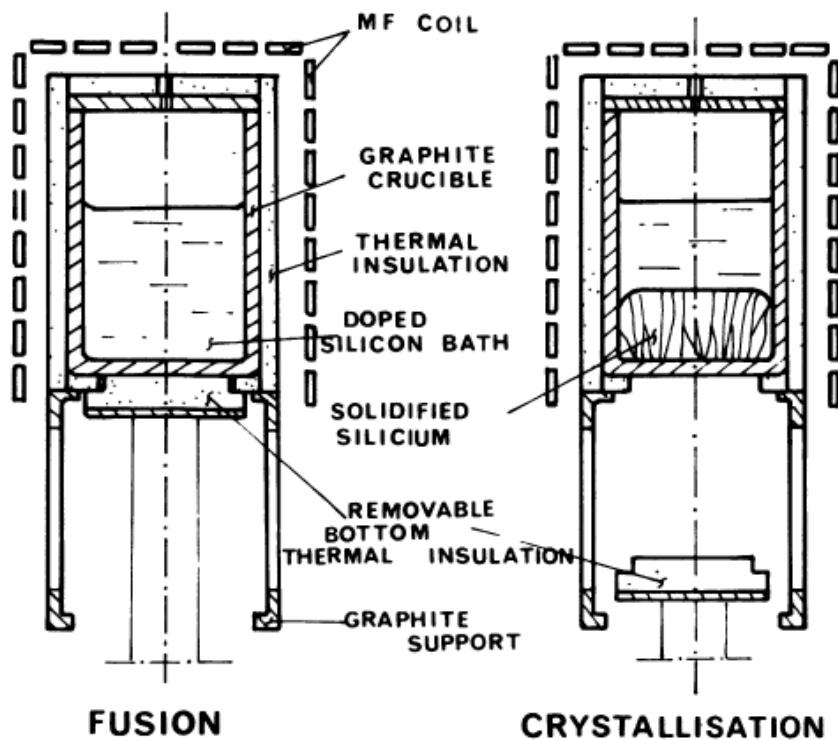


Figure 46 : Schéma du procédé POLIX

III.1.2 Résultats d'analyses

Nous avons caractérisé la ségrégation des impuretés lors du tirage d'un lingot de silicium. Pour ce faire, nous avons réalisé sur différentes plaquettes issues de différentes hauteurs dans le lingot (z_6 correspondant à la hauteur la plus élevée de la colonne) des séries de 400 mesures. Nous avons donc centré notre réseau 1200 traits/mm à 373 nm afin de suivre simultanément l'évolution de trois impuretés, le fer, le titane et le calcium (Figure 47).

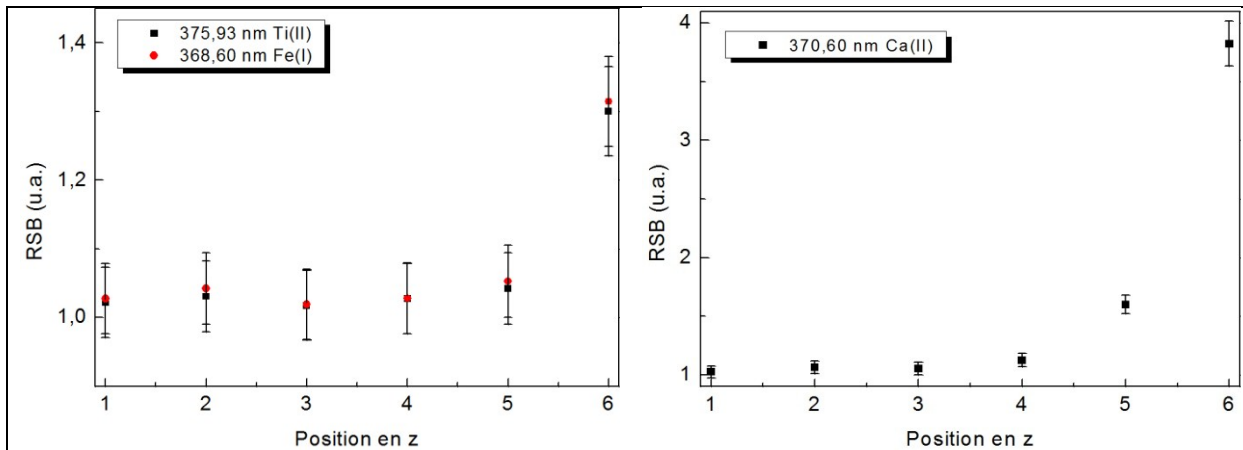


Figure 47 : Evolution des impuretés le long d'un lingot de silicium

Nous observons une forte accumulation des impuretés métalliques en haut de la colonne conforme aux coefficients de ségrégation de ces espèces dans le silicium (Tableau 22).

Tableau 22 : Coefficient de partage des impuretés dans le silicium solide et liquide au point de fusion [118]

Eléments	k
Fe	8.10^{-6}
Ti	2.10^{-6}
Ca	0

Une autre façon pour nous d'exploiter les mesures par LIBS, est de se servir de la rapidité de l'échantillonnage de mesure afin de cartographier les différentes impuretés présentes dans le silicium.

Ces cartographies d'impuretés ont été réalisées de façon automatisée, à l'aide du paramétrage des platines motorisées. Pour ce faire nous programmons l'exécution d'une matrice de mesure, dont nous pouvons déterminer les dimensions ainsi que le nombre de tirs consécutifs. La Figure 48 présente les impacts d'une matrice de mesures sur un wafer de silicium de qualité photovoltaïque. Chaque impact correspondant à un tir laser.



Figure 48 : Matrice d'impact sur un wafer de silicium

Une fois les spectres enregistrés, une exploitation de l'intensité des raies des différentes impuretés présentes nous permet de tracer l'évolution des quantités relatives d'impuretés en fonction de leurs positions sur l'échantillon et ainsi observer les points de concentration en impuretés de l'échantillon Figure 49.

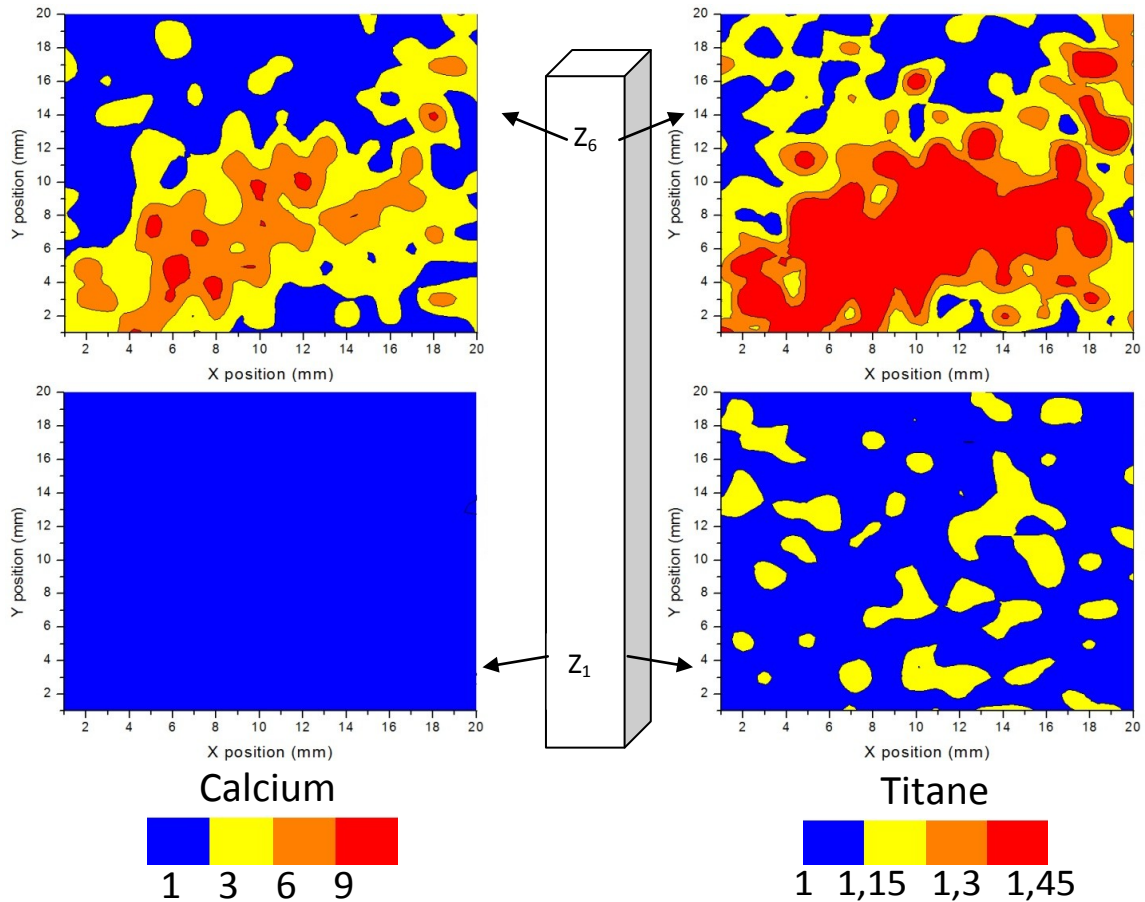


Figure 49 : Cartographies montrant la ségrégation du calcium et du titane le long d'un lingot de silicium

Encore une fois on note que les impuretés ségrègent le long du lingot, et s'accumulent en tête de lingot dans la dernière zone liquide. La réalisation de ces cartographies montre bien la faculté de la LIBS à mener des analyses ponctuelles d'un matériau. Nous avons donc exploité cette dernière caractéristique technique pour analyser différentes zones d'un wafer photovoltaïque préalablement qualifié par sa durée de vie (Figure 50).

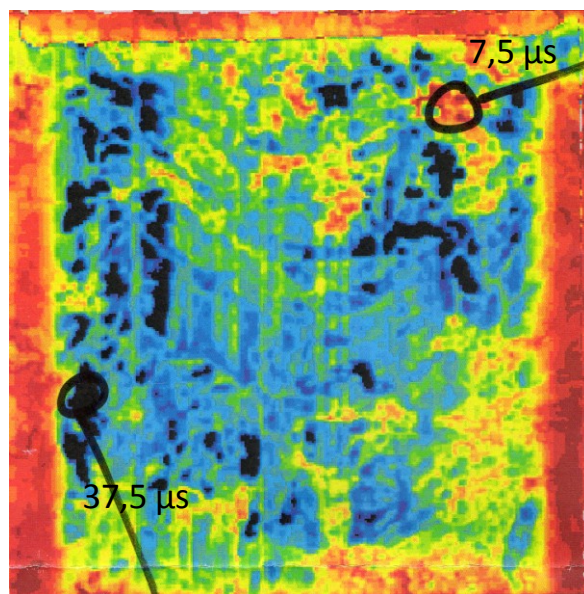


Figure 50 : Cartographie de durée de vie d'un échantillon

Nous nous sommes concentrés sur deux zones distinctes de 0,2 cm² présentes sur cet échantillon, d'une part celle de plus forte durée de vie (37,5 μs) et d'autre part celle de plus faible durée de vie des porteurs de charge (7,5 μs). Cette différenciation peut être due, soit à la présence de dislocations ou joint de grains, c'est-à-dire une zone avec des défauts de cristallinité, soit à la présence d'impuretés, c'est dire une zone de composition chimique différente. La LIBS nous permet d'analyser chimiquement ces zones.

Nous avons donc pu mener l'ensemble des mesures de détections des différentes impuretés supposées présentes dans l'échantillon en changeant la fenêtre spectrale d'analyse. Pour chaque fenêtre nous avons accumulé cinq spectres qui nous ont permis de détecter la présence de calcium, chrome, fer, molybdène et carbone dans l'échantillon.

Parmi l'ensemble de ces impuretés deux ont des variations significatives le calcium et le chrome. Nous avons observé que la différence de durée de vie est conforme à la différence de concentration de ces impuretés, montrant ainsi la corrélation existante entre concentration en impureté et dégradation de la durée de vie des porteurs de charge (Figure 51).

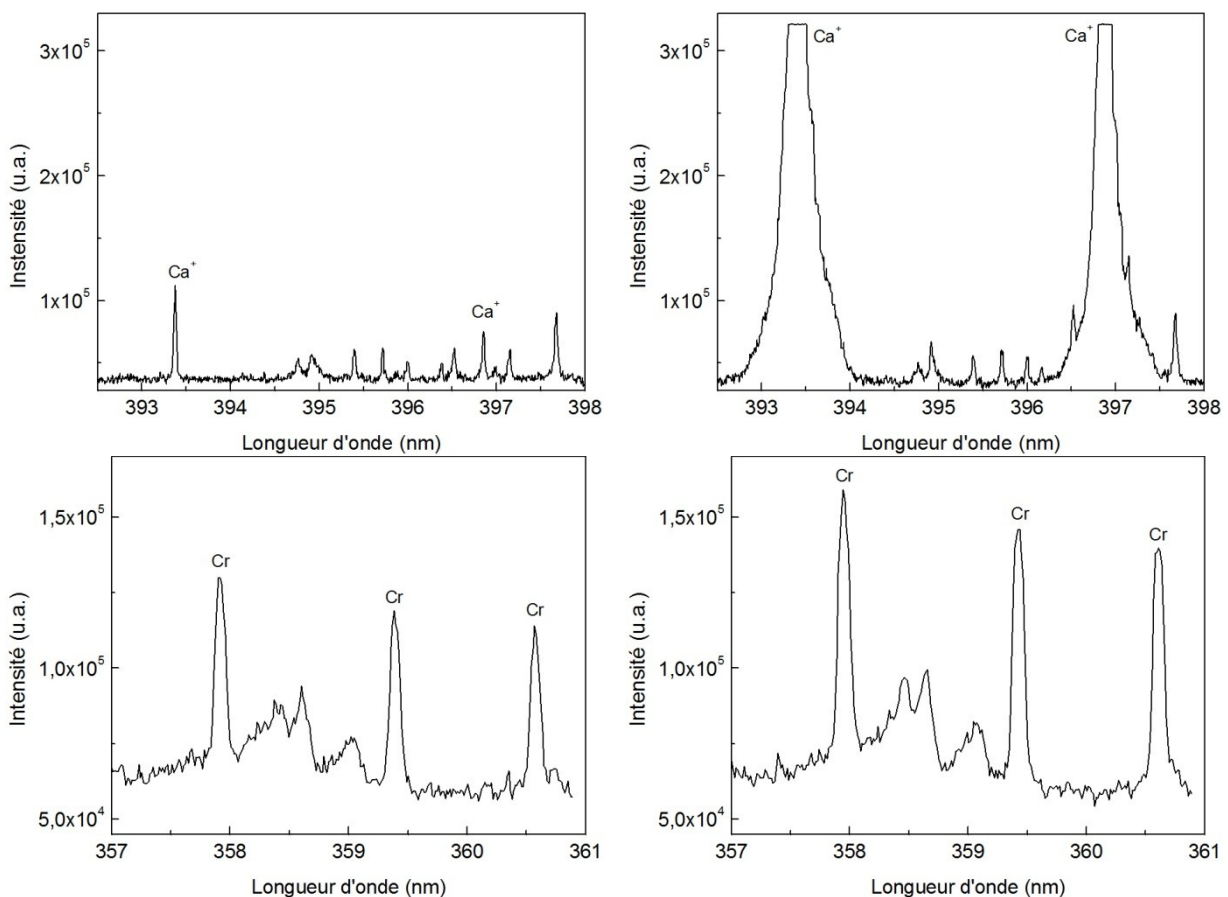


Figure 51 : Analyses LIBS de zones de différentes durées de vie : 37,5μs (à gauche) et 7,5 μs (à droite)

Nous avons donc été capables de corréler les résultats d'analyse LIBS à des mesures de durée de vie des porteurs de charge sur des wafers de silicium aussi bien pour la surface totale de l'échantillon (10x10 cm²) que pour des zones bien précises (0,2 cm²). Sachant que

ce matériau a été utilisé pour une production de panneaux photovoltaïques, nous montrons ainsi la capacité de la LIBS à participer au contrôle qualité des wafers de silicium. De plus nous pouvons compléter les mesures de durée de vie effectuées dans l'industrie photovoltaïque en qualifiant les espèces incriminées dans la dégradation de la durée de vie des porteurs de charge.

III.2 Analyse des échantillons issus d'une cristallisation continue en creuset froid

Nous avons aussi employé notre système LIBS pour analyser des lingots de siliciums issus d'un procédé industriel de fabrication de silicium polycristallin par coulée continue électromagnétique et creuset froid qui est exploité par un autre partenaire du projet ANR SegSi : la société EMIX®.

III.2.1 Principe du procédé 4C exploité par EMIX

La technologie 4C (Continuous Casting in Cold Crucible) développée initialement par le japonais Kawasaki Steel Corporation a été adaptée à la production industrielle par EMIX [119 - 120]. La technique 4C est basée sur la fusion du silicium par induction dans un creuset froid. Le principe de la technique est représenté Figure 52.

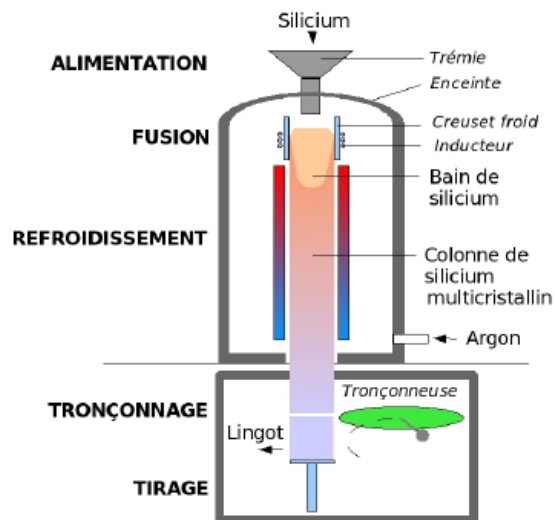


Figure 52 : Procédé 4C exploitée par EMIX®

Le silicium sous forme de grains est chargé dans deux trémies situées au-dessus de l'enceinte et est introduit en continu par le haut du four. Il est maintenu en fusion à 1410 °C par un inducteur placé autour du creuset en cuivre, refroidi par un circuit d'eau afin d'éviter la montée en température du cuivre, qui permet la mise en forme de la colonne. La colonne descend dans le four grâce à un système de tirage. Lorsque le silicium liquide passe sous le niveau de l'inducteur, le couplage électromagnétique ne s'effectue plus et le silicium se solidifie brutalement en se rapprochant des parois froides du creuset formant ainsi une croûte sur l'extérieur de la colonne. Cette croûte permet de maintenir le bain de silicium liquide dont le refroidissement est maîtrisé lors de la descente de la colonne dans le four.

Les forces électromagnétiques générées par l'inducteur permettent également de maintenir le bain de silicium liquide éloigné du creuset : il n'y a donc pas de contact entre le silicium liquide et le creuset ce qui permettrait d'éviter la pollution du silicium par le matériau du creuset en cuivre. L'ensemble de la fusion et du refroidissement s'effectue en atmosphère inerte d'argon pour éviter l'oxydation du silicium.

Une scie circulaire placée dans le bas de l'enceinte permet le tronçonnage des lingots en ligne tous les 50 cm. Les lingots de section carrée de 34 cm de côté sont écroûtés et découpés en quatre blocs qui sont les produits finis d'EMIX (Figure 53). Actuellement, une campagne de fusion dure une dizaine de jours et la longueur totale de la colonne est de 12 m ce qui correspond à 24 lingots.

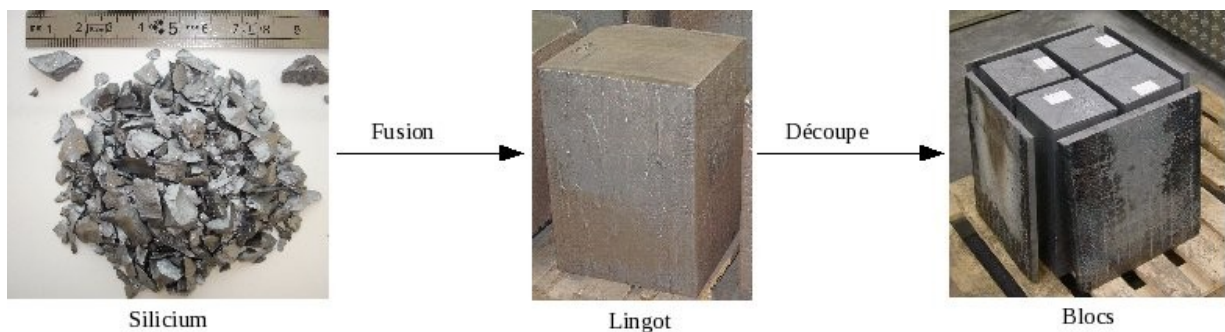


Figure 53 : Etapes de production des blocs de silicium chez EMIX

III.2.2 Résultats d'analyses

Les blocs représentés Figure 53 nous ont été confiés pour mener des analyses par LIBS de suivi de l'évolution des concentrations des différents éléments présent dans la charge de silicium initialement de qualité métallurgique amélioré, en particulier le bore. Nous nous sommes aussi concentrés sur la contamination possible par le creuset froid de la charge de silicium. Nous avons donc suivi l'évolution de la concentration de cuivre, de bore et de fer selon le schéma présenté Figure 54.

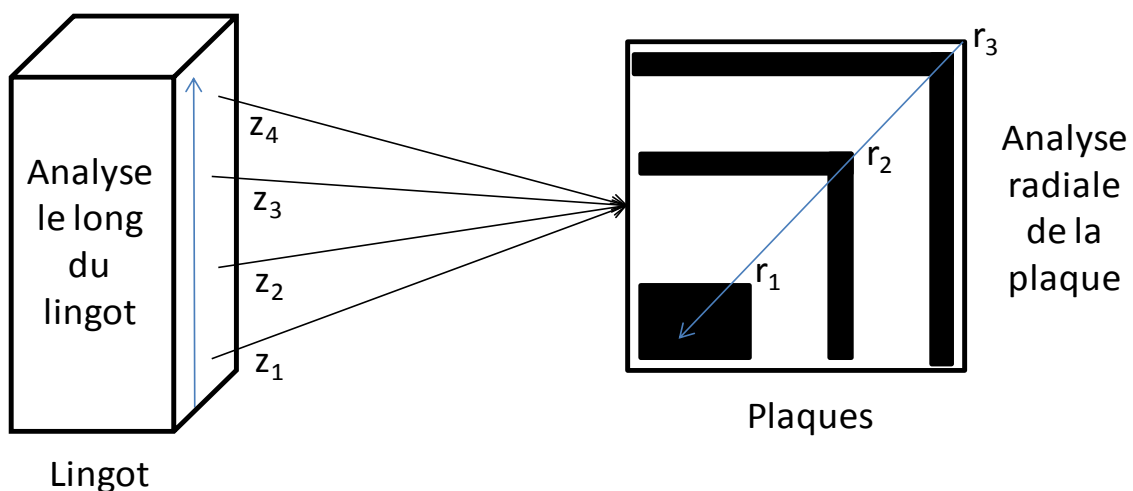


Figure 54 : Schéma d'analyse des lingots EMIX®

Chaque plaque représente une hauteur différente dans le lingot et pour chaque plaque trois différentes zones ont été sélectionnées. La fenêtre spectrale d'analyse est celle centrée à 247 nm qui nous permet de suivre l'évolution simultanée du signal d'émission du bore, du cuivre et du fer.

Nous observons deux comportements bien distincts Figure 55. D'une part, le cuivre et le fer qui ont des concentrations homogène le long du lingot (z1, z2, et z3) qui s'accroissent brusquement en haut de la colonne (z4), et d'autre part le bore dont la concentration évolue de façon monotone le long du lingot.

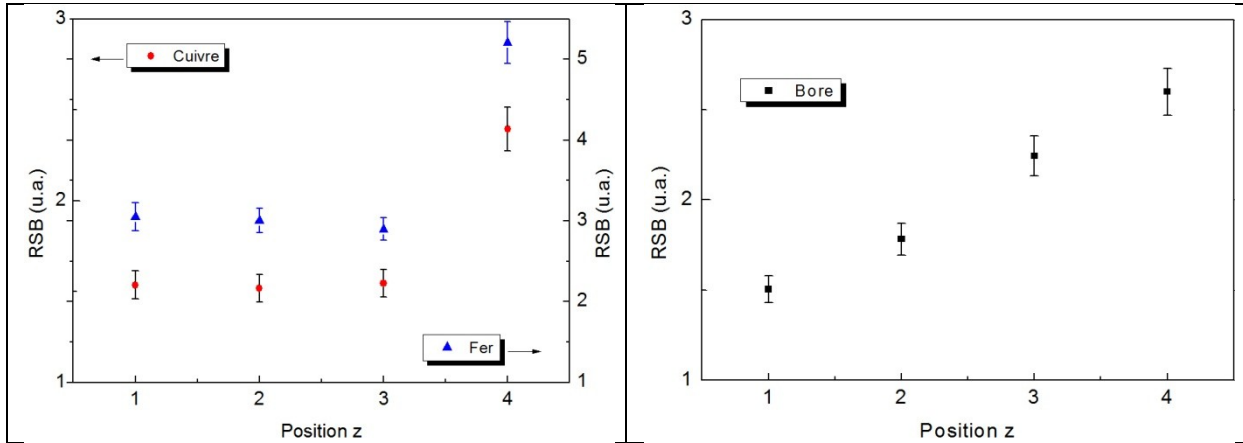


Figure 55: Ségrégation du cuivre, du fer (à gauche) et du bore (à droite)

Ce comportement est dû aux différences de coefficients de ségrégation thermodynamique de ces espèces : 0,8 pour le bore tandis que le cuivre et le fer sont à respectivement 4.10^{-4} et 8.10^{-6} . Une accumulation de cuivre et de fer est donc observable en haut de la colonne tandis que la mauvaise ségrégation du bore conduit à une trainé tout le long du lingot.

Ayant observé une ségrégation de cuivre le long du lingot, alors que cet élément n'est pas présent initialement dans la charge de silicium, nous avons donc tracé l'évolution de la concentration de cuivre entre la paroi du lingot et le cœur de celui-ci (Figure 56).

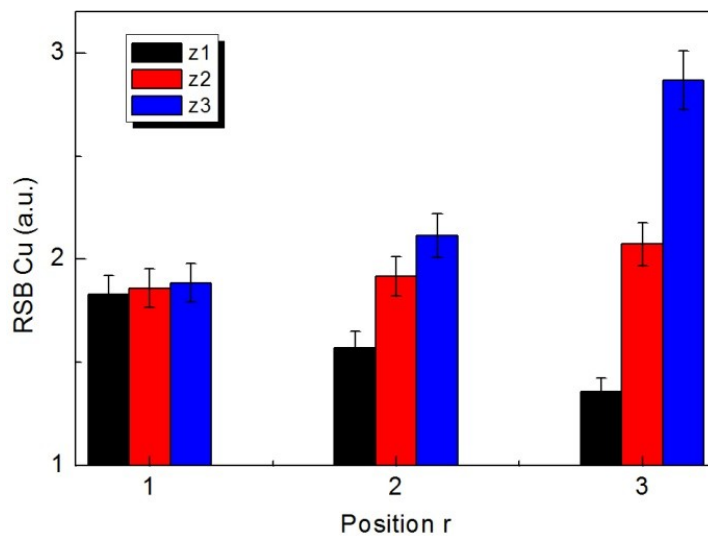


Figure 56 : Diffusion radiale du cuivre dans une plaquette de silicium

Il ressort qu'au centre (r_1) la concentration de cuivre est homogène tout le long du lingot, en revanche on observe un important gradient de concentration au niveau de la paroi (r_3). Ce résultat confirme notre hypothèse de contamination du silicium par le cuivre du creuset. Toutefois, il semblerait que cette pollution au cuivre bien que non quantifiée par LIBS soit inférieure aux teneurs limites attendues dans un matériau photovoltaïque, puisque ce lingot est commercialisable en l'état.

IV Analyse quantitative par LIBS

L'analyse qualitative se réfère à des techniques dont les substances sont identifiées ou classées sur la base de leurs propriétés chimiques ou physiques, telles que la réactivité chimique, la solubilité, poids moléculaire, le point de fusion, les propriétés radiatives (émission, absorption), des spectres de masse, l'énergie nucléaire demi-vie, etc. L'analyse quantitative renvoie à des techniques dans lesquelles la quantité ou la concentration d'un analyte peut être déterminée (estimée) et exprimée en valeur numérique dans les unités appropriées [121].

Tout d'abord, nous allons décrire la technique de Calibration Free LIBS (CF-LIBS) qui semble prometteuse. Son principe consiste à utiliser l'intensité relative des raies spectrales pour construire une droite de Boltzmann correspondant à chaque émetteur du plasma. La concentration des constituants peut alors être calculée à partir des intersections des droites avec l'axe des ordonnées. En CF-LIBS, le plasma est supposé être à l'équilibre thermodynamique local (ETL) et optiquement mince.

Cependant le plasma n'est pas toujours optiquement mince, en particulier lors de l'observation de raies de fortes intensités qui peuvent générer de l'auto-absorption. De ce fait les transitions spectrales vers l'état fondamental, qui sont souvent sujettes à l'auto-absorption, sont généralement exclues des analyses.

Une difficulté supplémentaire dans la CF-LIBS réside dans le fait de devoir comptabiliser l'ensemble des contributions spectrales d'un élément donné du plasma (état excité et premier état ionisé) afin de déterminer la concentration totale de cet élément. Dans le cas de l'absence de l'une ou l'autre raie d'émission, il est nécessaire d'utiliser l'équation de Saha pour calculer la concentration des raies manquantes.

Bien que la CF-LIBS ait l'atout indéniable de ne pas nécessiter d'étalons, elle ne peut être appliquée pour notre système de mesure LIBS. En effet le choix du monochromateur rend la mise en œuvre de la calibration-free LIBS impossible, étant limité à une fenêtre spectrale d'analyse d'une vingtaine de nanomètre, nous ne pouvons identifier toutes les raies d'un élément. C'est pourquoi nous allons quantifier à l'aide de courbe de calibration.

La mesure quantitative de la concentration d'un élément dans un échantillon par LIBS repose classiquement sur le tracé d'une courbe d'étalonnage. Celle-ci consiste à représenter le

signal obtenu pour plusieurs échantillons de la même matrice en fonction de leur concentration, préalablement déterminée par une méthode de référence. On caractérise ainsi, pour une matrice donnée, la réponse du système. La principale question qui subsiste pour tracer une courbe d'étalonnage est la normalisation des spectres : à partir d'un ensemble de spectres expérimentaux, comment compenser les fluctuations de signal non corrélées aux variations de concentration de l'analyte ?

Ces fluctuations des conditions expérimentales ont diverses causes, en particulier des modifications locales de l'état de surface de l'échantillon : planéité, humidité, granulométrie ainsi que l'effet de matrice qui est caractérisé par deux phénomènes [66], d'une part l'effet de matrice physique qui dépend des propriétés physiques de l'échantillon et est généralement corrélé à l'étape d'ablation. Autrement dit les variations de chaleur latente de vaporisation, de conductivité thermique, d'absorption, etc., des différentes matrices peuvent changer la quantité de matériau ablatée sur une matrice comparativement à une autre même en gardant une impulsion laser constante. D'autre part l'effet de matrice chimique apparaît lorsque la présence d'un élément affecte les caractéristiques d'émission d'un autre élément.

Les courbes de calibration révèlent des évolutions monotones croissantes, mais non-linéaires [122]. Cette non-linéarité est attribuée aux effets d'auto-absorption, qui ont pour conséquence de restreindre le domaine de validité des courbes de calibration à la partie linéaire de celle-ci, c'est à dire pour des concentrations faibles de l'élément chimique étudié. La prise en compte d'un tel phénomène a été effectuée dans plusieurs travaux : Lazic *et al.* [123] ont déterminé des concentrations de silicium, aluminium, calcium... dans des sédiments en tenant compte des effets d'auto-absorption, ce qui leur a permis de déterminer avec précision des concentrations relatives élevées.

Une autre source d'erreur intervenant lors de la détermination des courbes de calibration provient de l'inhomogénéité du plasma créé qui a pour effet de déformer les raies spectrales. Aguilera *et al.* [124] ont construit des courbes de calibration en tenant compte de cet aspect spatial.

Afin de corriger ces variations, et après avoir soustrait des spectres la ligne de base due au bruit de fond du détecteur, plusieurs normalisations sont possibles, nous allons nous limiter à trois techniques :

- Normalisation par rapport à une raie d'un élément de la matrice : c'est la méthode la plus couramment employée [113][125]. Elle suppose que les variations d'intensité de l'analyte I et de l'élément de normalisation soient linéaires lorsque les conditions de plasma changent. La concentration de cet élément étant constante, le ratio ne dépend donc que de la concentration de l'analyte.
- Normalisation par rapport au fond continu, en normalisant soit par rapport au signal à une longueur d'onde proche de la raie d'émission [113][126], soit en intégrant ou en

moyennant le Bremsstrahlung sur une certaine bande spectrale dépourvue de raies d'émission [127 - 132]. Cette technique vise à compenser les fluctuations des conditions de plasma. Elle a l'avantage d'être indépendante d'un élément particulier et l'inconvénient d'être basée sur un signal plutôt faible pouvant être très bruité.

- Normalisation par rapport à la masse ablatée : il s'agit d'une technique analogue à la précédente. En pesant leurs échantillons avant et après le tir laser, Gornushkin *et al.* [133] ont appliqué ce type de normalisation à leurs spectres et obtenu une compensation spectaculaire des effets de matrice sur des échantillons très variés (roches, verres, échantillons organiques...).

IV.1 Construction de droites de calibration en bore

Afin de construire une courbe de calibration, nous avons utilisé des wafers de silicium monocristallin produit par tirage Czochralski dopés au bore, certifiés par la société Siltronix®. La résistivité est déterminée sur ce type de wafer par des mesures de résistivité. La concentration est ensuite déduite des tables que nous pouvons trouver dans la littérature [21 - 22].

Le réseau utilisé est le 2400 traits/mm centré à 247 nm, permettant d'avoir une fenêtre spectrale de mesure allant de 244 à 250 nm et de détecter trois raies de silicium, le doublet de bore, des raies de fer ainsi qu'une raie de cuivre et de carbone (Figure 57).

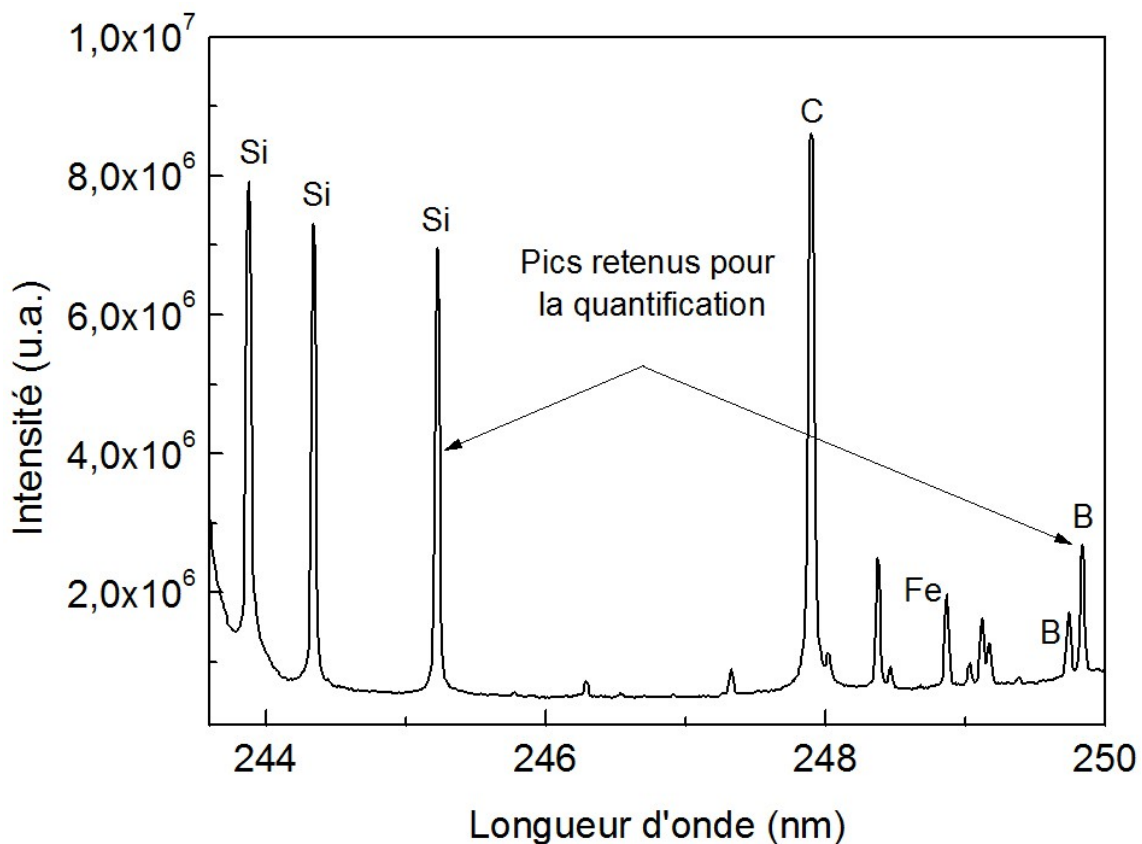


Figure 57 : Fenêtre spectrale de détection du bore, carbone silicium et fer

Les paramètres suivants sont fixés :

- Le délai et la porte aux valeurs optimales d'acquisition.
- L'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre à 50 μm .
- La surface d'analyse à 1 cm^2 .

La taille de l'impact laser à la surface de l'échantillon étant d'un diamètre de 250 μm , nous avons fixé l'espacement, entre les différents points de collecte, à 1 mm pour éviter tout risque de chevauchement. De ce fait le nombre de mesures est de 100 tirs par échantillon.

Des courbes de calibration ont été obtenues pour les deux conditions optimales de mesure que nous avons déterminée précédemment : à pression atmosphérique sous un mélange gazeux de 85 % hélium - 15 % argon, et sous dépression à 60 mbar pour une atmosphère de 15 % hélium - 85 % argon. Ces courbes sont présentées Figure 58, elles correspondent à une normalisation de la raie de bore par rapport au bruit de fond.

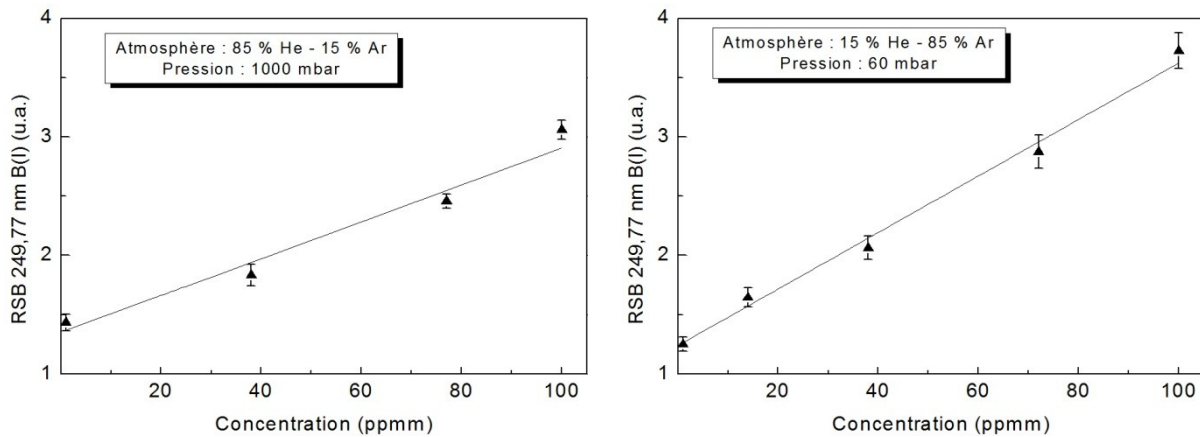


Figure 58 : Courbes de calibration du bore (laser IR)

Nous avons validé ces courbes de quantification de bore sur des échantillons inconnus préalablement analysés par GDMS (SHIVA). Les résultats ont été reportés Tableau 23 et publiés dans Spectrochemica Acta Part B [134].

Tableau 23 : Résultats de la quantification du bore par LIBS comparé à la GDMS

Echantillon	GDMS (ppmm)	LIBS (ppmm)
1	5 ± 1	4 ± 0,3
2	9 ± 2	5 ± 0,4
3	10 ± 2	9 ± 0,4
4	49 ± 10	51 ± 5

Nous observons la même tendance de mesure avec, notons-le, une meilleure précision pour la LIBS (5% d'erreur en moyenne). Pour conclure sur la quantification du bore dans une matrice de silicium, nous avons calculé la limite de détection du bore sous l'atmosphère composée de 85 % Ar – 15 % He et pression réduite à 60 mbar selon la méthode décrite au Chapitre 3. Le résultat est de 0,23 ppmm de bore ce qui s'avère plus élevé que celui que

nous avons calculé à pression atmosphérique pour une atmosphère composée de 85 % He 15 % Ar qui était de 0,05 ppmm.

V Conclusion

Après avoir optimisé la détection du bore dans le silicium en ayant déterminé les paramètres temporels de collecte du signal ainsi que les conditions optimales de mesures (composition du gaz et pression), nous nous sommes concentrés sur la quantification de cet élément. Une corrélation entre l'intensité des raies d'émission et la concentration du bore a été établie en construisant diverses courbes de calibration (à différentes pressions et compositions de gaz ambiant). Une limite de quantification d'1 ppmm de bore dans une matrice de silicium a été déterminée tandis qu'une limite de détection calculée est au mieux à 0,05 ppmm.

L'identification de l'ensemble des impuretés potentiellement présentes dans du silicium de qualité photovoltaïque et métallurgique a été réalisée. La détection du fer, calcium, titane et molybdène s'est avérée réalisable sur une seule et même fenêtre spectrale, avec le réseau 1200 traits/mm centré à 373 nm. Cette identification n'étant pas forcément enregistrée sur les raies les plus intenses des analytes, elle laisse à penser que la sensibilité de la technique LIBS pour ces métalliques est très élevée.

De ce fait nous avons été capables d'observer la ségrégation de ces impuretés le long d'un lingot de tirage de silicium. Nous avons ainsi pu suivre la purification du silicium par deux types de tirage : Bridgman et coulée continue en creuset froid (4C). L'exploitation de ces mesures a pu être effectuée de deux différentes manières, soit par le tracé de courbes d'évolution de concentration selon l'axe, longitudinal ou radial du tirage, soit en cartographiant la surface de l'échantillon. De plus, ces cartographies identifiants des teneurs en impuretés ont pu être corrélées à des mesures de durée de vie des porteurs de charge sur différents wafers de silicium photovoltaïque.

Conclusion Générale et perspectives

Au cours de ce travail de recherche nous avons mis au point une nouvelle méthode d'analyse du silicium solide au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surfaces. Jusqu'à présent les différentes méthodes de caractérisation du silicium obligent à de fortes contraintes notamment une nécessité de préparation de l'échantillon à analyser ainsi qu'une longue durée d'analyse. A contrario la LIBS est une technique quasi non-destructive du matériau, ne nécessitant aucune préparation de l'échantillon, permettant des analyses rapides, instantanées, et multiélémentaire qui a fait ces preuves dans divers domaines (analyses d'œuvres d'art, environnement, mission sur Mars ...).

L'originalité de ce travail, financé par l'ANR dans le cadre du projet SegSi, réside dans la détection et la quantification du bore, dans une matrice de silicium de qualité métallurgique ou solaire. Une étude paramétrique a été menée à bien, en mettant au point un protocole pour optimiser l'enregistrement du signal émis par le micro-plasma généré lors de l'analyse.

Ces paramètres temporels se sont avérés dépendants d'une part de la matrice de silicium et d'autre part de la pression et composition du gaz ambiant. Le travail sous une atmosphère de gaz inerte (argon et/ou hélium) a montré une amélioration du signal de réponse qui est amplifiée lors de la diminution de pression. Une limite de détection du bore dans le silicium a été calculée à 0,05 ppm après avoir tracé des droites de calibration. Ces mesures de quantification en bore, avec une marge d'erreur de 10 %, ont été validées par des mesures d'ICP et de GDMS dont les marges d'erreurs sont de l'ordre de 20 %.

La construction d'autres droites de calibration n'a pu être effectuée de part l'absence de matériau étalon pour les diverses impuretés présentes dans le silicium, notamment le carbone, le cuivre et le fer. De ce fait, une exploitation semi-quantitative des mesures LIBS a dû être réalisée, nous menant à cartographier les échantillons.

Nous avons pu qualifier deux procédés industriels de tirage de lingot de silicium (solidification dirigée et 4C) en observant la ségrégation des impuretés métalliques suivant l'axe de croissance. Dans le cas du procédé 4C nous avons même été capables de détecter une diffusion radiale de cuivre dans le silicium alors que ce procédé est dit « sans contact » entre le creuset et la charge. Enfin nous avons pu incriminer deux impuretés, le calcium et le chrome, dans la baisse de durée de vie des porteurs de charge sur des wafers photovoltaïques.

Lors de ce travail nous avons détecté l'ensemble des impuretés et dopant du silicium excepté le phosphore. L'observation de cet élément nécessitera une investigation complémentaire du fait de sa faible émissivité et de la proximité de ces raies d'émission les plus intenses avec les raies les plus intenses du silicium. Il serait intéressant d'employer une double impulsion laser afin d'augmenter l'énergie apportée au système, ou encore d'introduire un second laser dont la longueur d'onde est accordée à celle de l'excitation du phosphore.

A ce jour la principale limitation de quantification par LIBS est la difficulté d'obtention d'étalons pour l'ensemble des éléments dans une matrice de silicium. Toutefois, il serait envisageable de concevoir des étalons soit par implantation ionique dans un monocristal de silicium intrinsèque soit en liquéfiant du silicium intrinsèque avec une quantité connue d'impuretés de façon homogène. La réalisation d'étalons par cette voie sera entreprise au sein du laboratoire dans le cadre du projet Solar nanocrystal soutenu par OSEO.

Dans ce projet il est envisagé d'analyser du silicium liquide, après avoir apporté quelques modifications techniques à l'installation, notamment l'emploi d'un laser UV pour éviter des projections. Ainsi la LIBS pourrait être employée dans un environnement industriel pour effectuer un contrôle qualité et un suivi en ligne tout au long de la chaîne de production de silicium.

Annexes

Annexe 1. Phénomènes collisionnels dans un plasma atomique

I Collisions élastiques

Si lors d'une collision entre deux particules l'énergie cinétique totale est conservée, la collision est dite élastique. Ces collisions ne nécessitent pas de seuil d'énergie, elles représentent donc le processus collisionnel le plus fréquent. Considérons une collision entre deux particules A et B :

$$A \left(\frac{1}{2} m_A v_A^2 \right) + B \left(\frac{1}{2} m_B v_B^2 \right) \rightarrow A \left(\frac{1}{2} m_A v_A'^2 \right) + B \left(\frac{1}{2} m_B v_B'^2 \right)$$

où A et B peuvent représenter un ion, un atome, ou un électron. Le coefficient de transfert d'énergie cinétique moyen s'exprime par la relation suivante :

$$\overline{K_{cin}} = 2 \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} \quad \text{Équation 18}$$

Cette expression met en évidence le fait que le transfert d'énergie cinétique entre les particules lourdes (atomes, ions, molécules...) et les électrons est peu efficace. Lorsque les collisions élastiques sont suffisamment nombreuses, l'équilibre de translation s'établit au bout de quelques collisions pour un type de particules données. Du fait de la faible efficacité d'échange d'énergie cinétique entre les lourds et les électrons, chaque type de particule sera en équilibre de translation à une température donnée : T_I pour les lourds et T_e pour les électrons, avec $T_e > T_I$.

D'une façon générale, le nombre de particules par unité de volume dn_A , de masse m_A , de température de translation (aussi appelée température cinétique) $T_{cin} = T_A$, dont le module de la vitesse est compris entre v_A et $v_A + dv_A$ vérifie la loi de Maxwell-Boltzmann :

$$dn_A = n_A f(v_A) dv_A = n_A \left(\frac{m_A}{2kT_A} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_A v_A^2}{2kT_A} \right) 4\pi v_A^2 dv_A \quad \text{Équation 19}$$

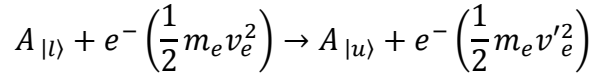
où k est la constante de Boltzmann, et A indique l'espèce considérée (électrons, neutres ou ions).

II Collisions inélastiques

Au cours d'une collision entre deux particules, si l'énergie cinétique n'est pas conservée, l'état d'énergie interne d'un atome (ou d'une molécule) change. Ces collisions nécessitent par conséquent des seuils d'énergie et sont moins fréquentes que les collisions élastiques.

II.1 Excitation et désexcitation par collision électronique :

On considère qu'au cours d'une collision entre un électron et un atome (ou un ion) initialement dans l'état $|l\rangle$, celui-ci accède à l'état $|u\rangle$ d'énergie supérieure :



où $E_u - E_l = \frac{1}{2}m_e(v_e^2 - v_e'^2)$ est le seuil de la réaction considérée.

Si l'on suppose que les processus directs sont compensés par les processus inverses, les collisions conduisent à un équilibre d'excitation entre les états $|l\rangle$ et $|u\rangle$, et par application du principe de micro-réversibilité, on démontre que les densités des atomes sur ces deux états vérifient la relation de Boltzmann :

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{g_u}{g_l} \exp\left(-\frac{E_u - E_l}{kT_{ul}}\right) \quad \text{Équation 20}$$

où T_{ul} est la température d'excitation de la transition, qui est égale à la température cinétique des partenaires de collision (égale à celle des électrons T_e), g_u et g_l sont les poids statistiques des états considérés. Si cette loi est vérifiée pour l'ensemble des niveaux d'énergie de l'atome (ou de l'ion) considéré, la relation entre la densité d'un niveau d'énergie $|i\rangle$ et la densité totale n des atomes (ou des ions) s'écrit :

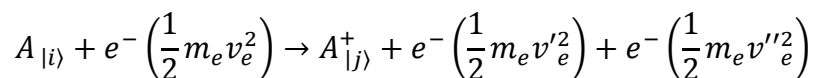
$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i}{Z(T_e)} \exp\left(-\frac{E_i}{kT_e}\right) \quad \text{Équation 21}$$

où $Z(T_e) = \sum_j^{\text{ionisation}} g_j \exp\left(\frac{E_j}{kT_e}\right)$ est la fonction de partition.

Souvent, la répartition des niveaux d'énergie d'une espèce atomique ou ionique s'écarte de la distribution de Boltzmann pour les états proches du fondamental, notamment en raison des états métastables dont la durée de vie est beaucoup plus longue que celle des autres états

II.2 Ionisation et recombinaison par collision électronique :

Lors d'une collision inélastique, si l'électron incident possède une énergie cinétique supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, celui-ci va être « arraché » du cortège électronique :



où l'état $|i\rangle$ peut être l'état fondamental ou un état excité. Le processus inverse est la recombinaison à trois corps.

Lorsque les vitesses des électrons sont distribuées selon la loi de Maxwell-Boltzmann à la température T_e , les densités n_i des atomes sur l'état $|i\rangle$, les densités n_j^+ des ions sur l'état $|j\rangle$ et les densités des électrons n_e sont reliées par la loi de Saha :

$$\frac{n_j^+ n_e}{n_i} = 2 \frac{g_j^+}{g_j} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I - \Delta I}{k T_e}\right) \exp\left(-\frac{E_j^+ - E_i}{k T_e}\right) \quad \text{Équation 22}$$

Dans cette relation, h est la constante de Planck, E_i est l'énergie de l'atome dans l'état $|i\rangle$, I est l'énergie d'ionisation de l'atome, et ΔI l'abaissement de cette énergie dû aux interactions entre les particules chargées du plasma et l'atome ionisé. Si tous les états d'énergie de l'atome et de l'ion sont en équilibre à la température T_e l'Équation 22 se généralise de la façon suivante :

$$\frac{n^+ n_e}{n} = 2 \frac{Z_{ion}(T_e)}{Z(T_e)} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I - \Delta I}{k T_e}\right) \quad \text{Équation 23}$$

Comme nous allons le voir plus en détail par la suite, l'excitation et l'ionisation des atomes (ou des ions) avec des particules lourdes est un processus peu efficace, conduisant à des taux de réaction très faibles en comparaison avec les taux des processus électroniques, c'est pourquoi nous passons sous silence ce type de processus.

Annexe 2. Principe de la caractérisation électrique

La caractérisation électrique du silicium permet de quantifier 3 grandeurs :

- la résistivité (ρ en $\Omega \cdot \text{cm}$)
- la mobilité des porteurs de charge (μ en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- la densité des porteurs de charge (n ou p en cm^{-3})

Ces données sont liées par l'Équation 24 :

$$\rho = \frac{1}{q \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p)} \quad \text{Équation 24}$$

Cette équation peut être simplifiée en faisant l'hypothèse que l'une des quantités de porteurs est très supérieure à l'autre. Ainsi nous obtenons :

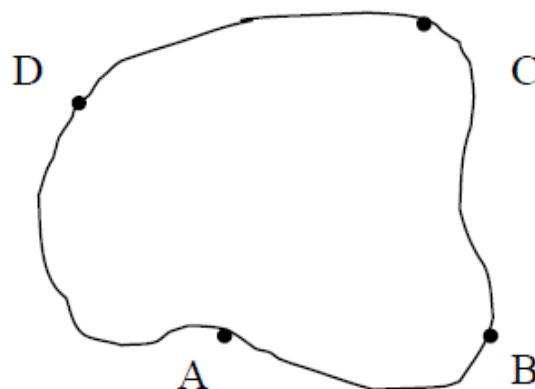
$$\begin{aligned} \text{Si } n \gg p : \mu_n &= \frac{1}{q\rho n} \\ \text{Si } p \gg n : \mu_p &= \frac{1}{q\rho p} \end{aligned} \quad \text{Équation 25}$$

Ces grandeurs sont essentielles à l'évaluation de la qualité photovoltaïque d'un silicium. Elles sont principalement obtenus par deux techniques, celle de Van der Pauw et l'effet Hall.

I Technique de Van der Pauw (4 points)

Cette technique tire son nom du physicien hollandais, Van der Pauw qui, en 1957, mit au point une nouvelle technique de mesure de résistivité. Sa méthode avait l'avantage de permettre la détermination de la résistivité d'échantillons de forme arbitraire pour autant que leur épaisseur soit connue et uniforme

On se donne un échantillon de forme quelconque et d'épaisseur d :



Au bord de cet échantillon on dispose arbitrairement quatre contacts A, B, C et D. On définit la résistance $R_{AB,CD}$ comme étant la différence de potentiel $V_D - V_C$ mesurée entre les contacts D et C par unité de courant à travers les contacts A et B. On définit de façon similaire la résistance $R_{BC,DA}$. Sur la base de ces définitions on peut montrer la validité de l'Équation 26, dite équation de Van der Pauw :

$$e^{-\pi \cdot \frac{d}{\rho} R_{AB,CD}} + e^{-\pi \cdot \frac{d}{\rho} R_{BC,DA}} = 1 \quad \text{Équation 26}$$

L'Équation 26 est valable si les conditions suivantes sont remplies :

- -Les contacts doivent se trouver sur le bord de l'échantillon.
- -Les contacts doivent être arbitrairement petits.
- -L'échantillon doit être d'épaisseur homogène.
- -L'échantillon doit être simplement connexe

De plus si l'on place les 4 contacts de manière symétrique et orthogonale, on a $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$, l'Équation 26 se simplifie et l'on obtient :

$$e^{-\pi \cdot \frac{d}{\rho} R_{AB,CD}} = \frac{1}{2} \quad \text{Équation 27}$$

D'où il est aisé de retirer l'expression suivante pour la résistivité :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot R \quad \text{Équation 28}$$

II Effet Hall

L'effet Hall, qui à été découvert en 1879, se manifeste lorsqu'un conducteur ou un semi-conducteur parcouru par un courant est placé dans un champ magnétique \vec{B} , orienté de manière perpendiculaire à la direction du courant. L'effet se manifeste par l'apparition d'un champ électrique \vec{E}_H dans le conducteur perpendiculairement au courant ainsi qu'au champ magnétique.

L'effet Hall est une conséquence de la force de Lorentz (ou Laplace) agissant sur les charges en mouvement. Un déplacement latéral est imposé à la trajectoire des porteurs de charge de part leur passage dans le champ magnétique \vec{B} . Dans le cas de matériau pour lesquels le courant est entretenu par des porteurs positifs (trous), la direction du champ \vec{E}_H est inversée, ce qui nous donne un moyen de déterminer le signe des porteurs dans un matériau quelconque. En admettant que la source de l'effet de Hall est la force de Lorentz :

$$\vec{F} = q(\vec{V} \times \vec{B}) \quad \text{Équation 29}$$

En subissant la force de Lorentz, les porteurs de charges sont attirés vers les faces du conducteur, ce qui mène à la modification de la densité des charges. Cette modification de densité de charge entraîne, comme les charges ne sont plus réparties de manière uniforme, l'apparition d'un champ électrique E_H .

Ce champ E_H agit à son tour sur les charges de manière opposé au champ magnétique jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint et que les charges ne se déplacent plus vers les faces du conducteur.

A l'équilibre, on peut donc écrire : $F_E = F_M$ ce qui nous mène à : $E_H = vB \vec{V}$ et \vec{B} étant perpendiculaire.

E_H crée donc une tension V_H telle que $V_H = E_H l_y$ où l_y est la largeur représentée Figure 59.

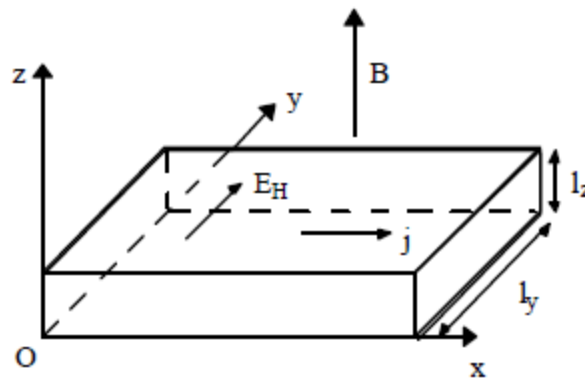


Figure 59 : Schéma des forces intervenantes suite à l'effet Hall

Ce qui nous amène en prenant en compte les mesures algébriques des vecteurs correspondants sur Oy , Ox , et Oz on obtient :

$$V_H = R_H \frac{IB}{l_z} \quad \text{Équation 30}$$

où $R_H = \frac{l}{nq}$ est la constante de Hall qui fournit la densité de charges mobiles nq , donc le signe de ces charges dans la mesure où V_H a été correctement orienté par rapport à Oy .

Ainsi grâce à l'effet Hall nous pouvons déterminer la nature des porteurs de charge majoritaires d'un semi-conducteur ainsi que la mesure de leur concentration et de leur mobilité à la température ordinaire. Dans notre cas, la vitesse des charges électriques provient du courant I , qui est dans le cas des semi-conducteurs, un déplacement de charges positives. Pour les semi-conducteurs non dopés, la conduction intrinsèque est assurée, en grande partie, par les électrons qui se déplacent plus rapidement que les trous.

III Electron Beam Induced Current (EBIC)

Le principe du courant induit par un faisceau d'électrons repose sur un processus de collecte, par une jonction, des porteurs minoritaires en excès créés par l'impact d'un faisceau d'électrons sur un semi-conducteur. Par analogie avec l'effet photovoltaïque utilisé pour les cellules solaires, l'EBIC peut être considérée comme un effet électrovoltaïque.

Un faisceau d'électrons, lors de sa pénétration dans un semi-conducteur, perd une partie de son énergie en créant des paires électron-trou ($e-t$). Cette création a lieu par ionisation par impact dans un volume appelé "volume de génération". Les porteurs en excès créés ont pour densités Δn et Δp respectivement pour les électrons et les trous. En l'absence de champ électrique, ils sont animés d'un mouvement de diffusion sous l'effet du gradient de leur concentration pendant lequel ils parcourent une distance appelée longueur de diffusion L , durant un temps τ appelé durée de vie, avant de se recombiner. Par contre, en présence d'un champ électrique intense interne ou externe (créé par une polarisation), les paires sont séparées. Le résultat est un mouvement en sens opposé des électrons et trous. Un courant prend alors naissance dans le circuit extérieur.

Un champ électrique interne peut être créé de deux façons: par une jonction Schottky ou par une jonction $p-n$. Nous allons développer le cas de la jonction Schottky pour comprendre les différents mécanismes. Dans une diode Schottky à l'équilibre thermodynamique, en l'absence d'excitation extérieure, une zone de charge d'espace (ZCE) d'une certaine épaisseur et dépourvue de porteurs majoritaires est formée du côté semi-conducteur. La structure n'étant pas polarisée, elle n'est traversée par aucun courant, donc le courant d'émission du métal vers le semi-conducteur est compensé par un courant de diffusion du semi-conducteur vers le métal engendré par des électrons de la bande de conduction ayant réussi à franchir la barrière de potentiel créée par la ZCE.

Lorsque le faisceau d'électrons arrive à la surface de l'échantillon, selon son énergie, il peut pénétrer plus ou moins en volume. Le volume de génération qu'il forme peut alors couvrir une partie ou la totalité de la zone de charge d'espace. Les porteurs créés dans cette zone désertée se séparent sous l'effet du champ électrique interne et sont presque totalement collectés. Sont collectés aussi ceux créés dans la zone neutre du semi-conducteur à une distance, égale à la longueur de diffusion, de la zone désertée.

Les densités d'électrons Δn et de trous Δp excédentaires sont égales et restent négligeables devant celle des dopants. On parle alors de régime de "faible injection". Ainsi, la concentration en porteurs majoritaires n'est pas modifiée. Par contre, la concentration en porteurs minoritaires augmente de façon importante. L'excédent de porteurs minoritaires va alors se propager sous l'effet du champ électrique. En conséquence, le courant qui en résulte est régi par les porteurs minoritaires en excès. Ce courant, détecté par un circuit extérieur module lors du balayage du faisceau, point par point, le balayage de l'écran cathodique du MEB pour former une image. Selon la façon de positionner la jonction

Schottky par rapport à la direction du faisceau d'électrons on distingue deux types de configurations particulières : jonction parallèle ou perpendiculaire au faisceau.

Dans le cas d'une jonction perpendiculaire à la surface bombardée de l'échantillon (Figure 60), le faisceau arrive parallèlement à la jonction (perpendiculairement à la surface) et son balayage s'effectue sur la section transversale. Le courant EBIC créé dépend de l'environnement immédiat du point d'impact. Il contient des informations sur la façon dont les porteurs sont générés en ce point et transportés à travers le dispositif. D'une part les porteurs créés dans la zone de charge d'espace, qui sont automatiquement séparés sous l'effet du champ interne, sont collectés sans perte. D'autre part, une partie des porteurs générés dans les zones neutres peut par diffusion arriver jusqu'à la zone de désertion où ils se séparent sous l'effet du champ électrique et participeront ainsi au courant induit. Cette géométrie est utilisée entre autre pour mesurer la longueur de diffusion et la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires en surface [135][136]. La partie droite de la Figure 60 illustre le cas d'une jonction Schottky parallèle à la surface bombardée de l'échantillon. Dans cette configuration, le faisceau arrive perpendiculairement aux plans de la jonction. Cette géométrie permet d'imager, d'identifier et de créer une carte de répartition des défauts électriquement actifs [137][138]. Elle permet également d'accéder aux mesures de la longueur de diffusion du matériau [139][140].

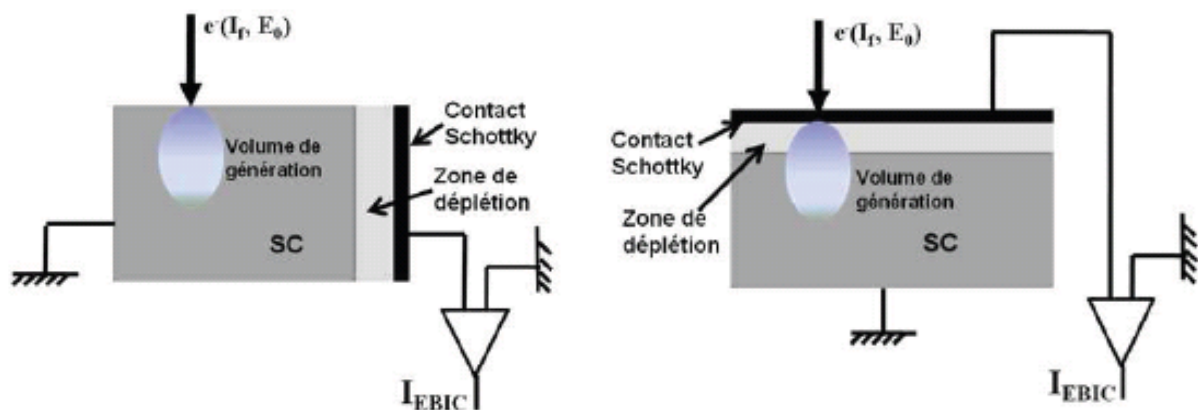


Figure 60 : Principe de l'EBIC dans le cas d'une jonction Schottky parallèle (à gauche) et perpendiculaire (à droite), au faisceau d'électrons

Lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie E_0 pénètre dans un semi-conducteur, il perd son énergie en créant un grand nombre de paires électron-trou ($e-t$) par des collisions inélastiques. Dans ce processus de création les électrons de la bande de valence sont propulsés dans la bande de conduction, laissant des trous libres dans leurs états initiaux. Chaque paire électron-trou peut à son tour, par un processus en cascade, créer une autre paire, qui à son tour crée une autre et ainsi de suite, le tout étant accompagné de l'émission de phonons. Ce processus n'est possible que si l'énergie des électrons est supérieure à l'énergie de bande interdite E_g . Dès que E_0 est inférieur à E_g la perte d'énergie se fait uniquement par émission de phonons.

Annexe 3. Principes des analyses physico-chimiques

I La spectrométrie basée sur les plasmas inductif (ICP)

I.1 Principe de la technique

Un plasma couplé par induction est un volume de gaz à pression ambiante appauvri en électrons (fortement ionisé) confiné dans un faible volume par des champs magnétiques. Ces champs magnétiques sont induits par des tubes de cuivre, enroulés au sommet d'une torche de verre, et parcourus par des courants électriques oscillants dans les fréquences radio. Le gaz ainsi stabilisé dans un état de plasma permet l'utilisation des fortes énergies développées en son centre (température d'environ 10 000 K) pour ioniser les atomes d'un échantillon à analyser.

L'échantillon est généralement introduit en solution, celle-ci ayant été préalablement vaporisée en un fin aérosol. Celui-ci, amené au cœur du plasma est rapidement dissous (rejet du solvant à partir de l'échantillon liquide), vaporisé au niveau moléculaire et dissocié en atomes dont certains sont ionisés. Les ions ainsi créés dans le plasma reviennent à leur état fondamental dans la queue de la flamme en émettant les rayonnements caractéristiques correspondant aux réarrangements du cortège électronique. C'est cette émission caractéristique qui est mesurée par un spectromètre optique pour l'ICP-AES. Quant à l'ICP-MS les ions eux-mêmes sont extraits du plasma vers un spectromètre de masse qui les sépare selon leur masse, permettant ainsi leur identification.

I.1.1 Les torches

Les torches d'ICP sont constituées de trois tubes de quartz concentriques. La torche est conçue pour maintenir en son sommet un plasma d'argon stable, capable de recevoir en son cœur l'injection de l'échantillon. La Figure 61 montre une torche ICP avec la position du plasma. Le plasma est entouré par un flux de gaz refroidissant d'argon injecté par le tube concentrique externe. Ce flux de gaz est introduit tangentiellement pour créer un tourbillon qui stabilise le plasma au centre de la torche tout en refroidissant les parois de la torche afin de prévenir tout risque de fonte. C'est à travers le tube interne (capillaire) que l'échantillon est injecté dans le plasma par un courant d'argon.

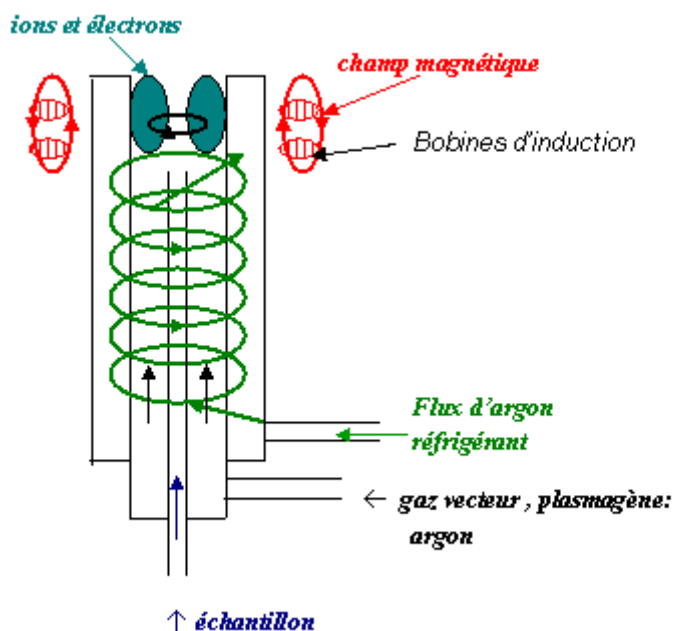


Figure 61 : Schéma d'une torche à plasma couplée par induction, des courants de gaz et du champ magnétique.

I.1.2 Le gaz plasmagène

L'argon est le gaz le plus approprié car il présente les propriétés suivantes :

- ❖ il est inerte et donc pas apte à réagir chimiquement avec les échantillons.
- ❖ sa première énergie d'ionisation est élevée (15,75 eV), ce qui produit l'ionisation effective de la plupart des autres éléments.
- ❖ il est optiquement transparent.
- ❖ il possède une conductivité thermique modérément basse, ce qui retient la chaleur au cœur du plasma.

I.1.3 Echantillonnage, introduction de l'échantillon

Pour l'ICP tous les échantillons doivent être introduits dans le canal central du courant d'argon sous forme d'un gaz, de vapeur ou d'un aérosol de fines gouttelettes ou de particules solides. Le passage de l'échantillon solide à un échantillon transporté par un courant de gaz vers la torche ICP peut se faire de différentes façons.

Le système le plus communément utilisé en ICP-MS, celui-ci étant le seul utilisé pour l'ICP-AES, est la mise en solution de l'échantillon solide. Celle-ci est réalisée par des attaques et des dissolutions par et dans des acides qui sont choisis pour briser la structure solide des échantillons, les maintenir en solution tout en évitant d'introduire des perturbations au niveau de la mesure des teneurs.

Une pompe péristaltique envoie la solution vers un nébuliseur par l'intermédiaire d'un tube capillaire flexible. La majorité des équipements utilisent un nébuliseur pneumatique où une grande vitesse des courants de gaz entraîne la dispersion en fines gouttelettes de la solution

à analyser. L'aérosol passe dans une chambre (Figure 62) où les plus grosses gouttelettes sont écartées et les petites sont entraînées vers la torche par le courant de gaz qui injecte l'échantillon dans le plasma. Cette sélection est nécessaire pour obtenir l'ionisation de l'échantillon lors de son passage à travers le plasma. Cependant ce système simple et fiable est peu performant. En effet, seuls quelques pour cent de l'échantillon pompé arrivent au plasma, le reste étant perdu dans la chambre de nébulisation.

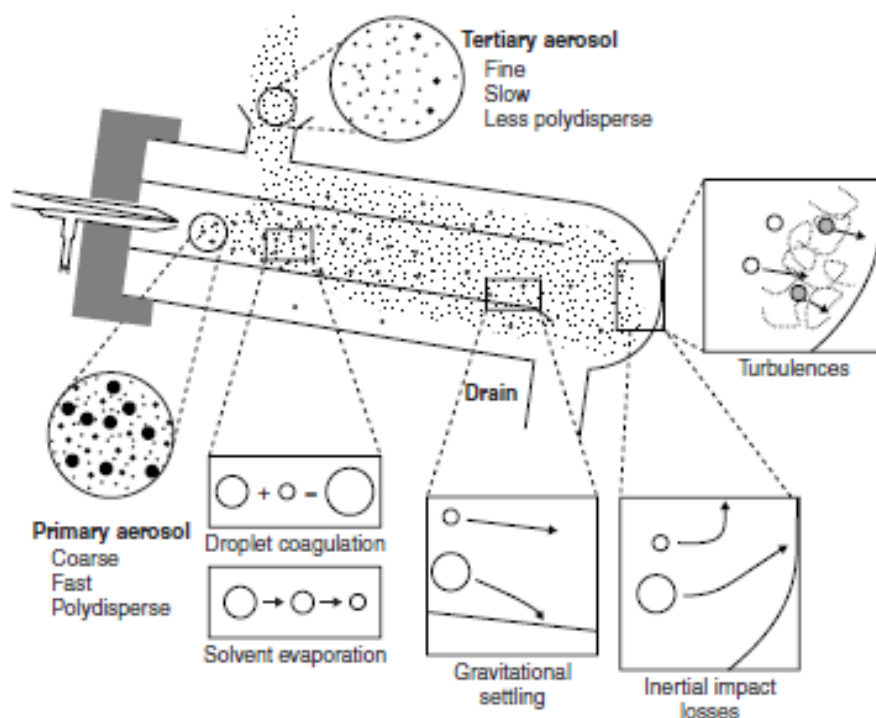


Figure 62 : Système d'introduction des échantillons en phase liquide généralement utilisé dans les appareillages d'ICP [141]

Pour les appareillages d'ICP-MS, d'autres systèmes sont utilisés. Nous allons simplement mentionner le système d'ablation laser qui se rapproche de la LIBS. Ce système utilise un laser (Nd:YAG ou rubis) qui par transfert d'énergie à l'échantillon solide va progressivement le volatiliser en formant un cratère de 20 à 30 μm de diamètre. L'échantillon vaporisé est entraîné par un courant d'argon directement vers la torche à plasma. Ces analyses ne nécessitent pas de traitement de surface préalable, et donc autorisent le travail sur un échantillon brut. Les points d'analyse, des cratères de quelques dizaines de microns, sont invisibles à l'œil nu sur un objet, la mesure peut donc être qualifiée de « non-destructive ».

Cette méthode attrayante nécessite la maîtrise d'un certain nombre de facteurs comme les efficacités d'ablation et plus généralement la calibration quantitative des analyses [142]. Un certain nombre de travaux utilisent le principe de standards internes avec pour l'échantillon la détermination par une autre méthode d'un élément servant de référence pour calculer les autres concentrations [143]. Les nombreux progrès réalisés ces dernières années pour la mise en œuvre de cette méthode montrent sa capacité à s'imposer dans le domaine des analyses élémentaires ponctuelles.

1.2 La spectrométrie de masse (ICP-MS)

Les principes de l'ICP-MS sont assez simples. Pour presque tous les éléments présents dans un échantillon, des ions peuvent être générés par une source ionisante convenable, comme par exemple une ICP. Les ions sont physiquement extraits du plasma vers un spectromètre de masse puis mesurés par un détecteur d'ions. Ce processus de sélection par la masse est rapide et l'instrument est capable d'obtenir des spectres pour tous les éléments compris entre le ${}^7\text{Li}$ et ${}^{238}\text{U}$ en environ une minute. Un schéma général du dispositif est présenté par la Figure 63.

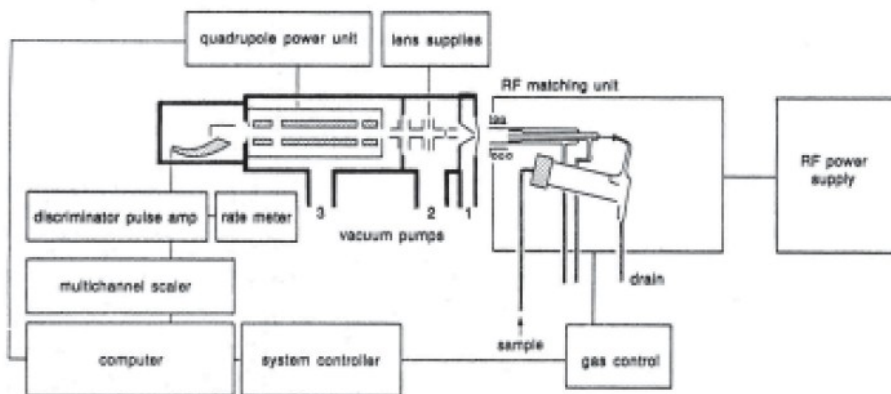


Figure 63 : Présentation générale d'une ICP-MS montrant ses principaux composants [144]

1.2.1 Extraction des ions

L'échantillon est toujours introduit sous forme de solution dans le plasma à l'aide d'un courant d'argon. Quand l'échantillon entre dans les régions de haute température, il est rapidement volatilisé, dissocié, excité et finalement ionisé. Les analytes émergent de la torche comme une mixture d'atomes, d'ions, de fragments de molécules non dissociées et de particules non volatilisées. Les ions sont extraits à partir du canal central par l'ouverture d'un cône échantillonneur. Cette opération est primordiale pour l'ICP-MS car le principe de la méthode est basé sur la réalisation effective de cette extraction. Le dispositif réalisant cette opération est montré sur la Figure 64.

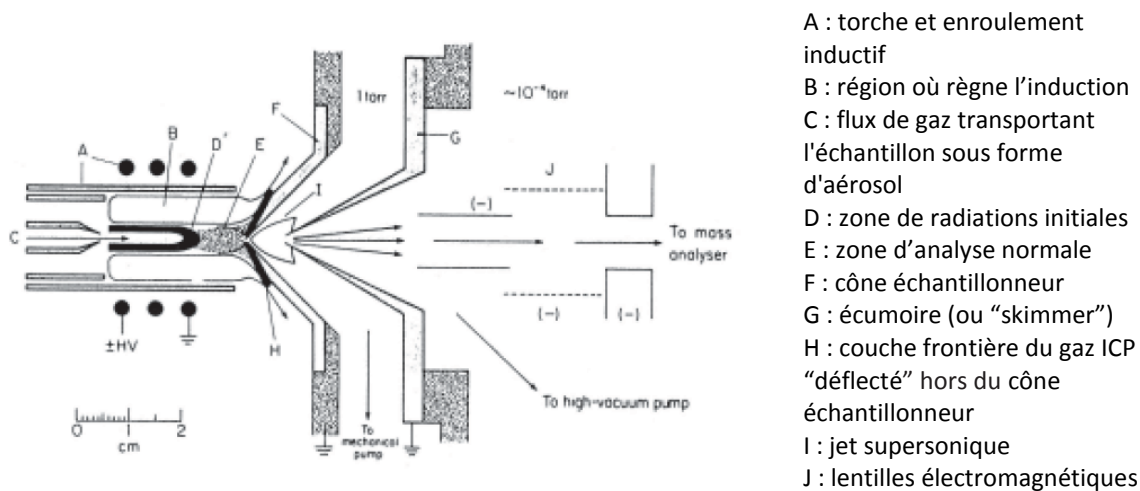


Figure 64 : Interface d'échantillonnage pour une ICP-MS [144]

Les ions s'écoulent tout d'abord au travers d'un orifice qui effectue l'échantillonnage (diamètre $\sim 1\text{mm}$) vers une chambre où règne un vide primaire réalisé par pompage mécanique. C'est dans cette chambre que le jet supersonique se forme car le gaz contenant les ions atteint des vitesses supersoniques en se détendant dans la chambre à vide. La partie centrale du jet passe par l'orifice de « l'écumoire » (*“skimmer”*) d'un diamètre avoisinant aussi le millimètre. Les ions parcourent la distance entre échantillonneur et écumoire en quelques microsecondes ce qui n'autorise que de faibles changements dans la nature ou les proportions relatives des ions au cours de l'extraction.

Dans une première approximation, on considère que les ions collectés s'écoulent simplement par l'orifice de l'échantillonneur puis par l'orifice de l'écumoire. Mais le plasma interagit suivant plusieurs processus avec ces parties de l'appareillage. La Figure 65 illustre l'interaction entre le plasma et le cône échantillonneur. Celui-ci est défecté et refroidi par le contact avec le métal du cône. Une couche frontière de gaz se forme sur les surfaces du cône, introduisant une zone de température intermédiaire entre celles du cône et du plasma.

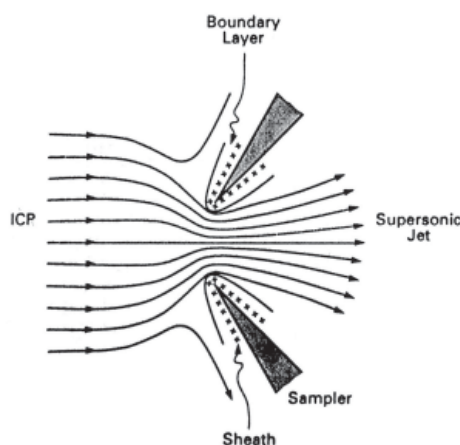


Figure 65 : Interaction du plasma avec le cône échantillonneur montrant les différentes zones créées ainsi que le courant d'ions à travers l'orifice du cône [144]

C'est dans cette région propice que certaines réactions chimiques se produisent, comme des formations d'oxydes. Il faut alors que l'ensemble cône et écumoire soit conçu de façon à ce que les oxydes formés dans cette couche ne passent pas à travers l'écumoire, avec principalement un diamètre inférieur pour l'orifice de l'écumoire.

Les interactions sont aussi de nature électrique entre le plasma et le cône métallique conducteur. En effet le plasma électriquement neutre est constitué d'ions positifs et d'électrons. La mobilité des électrons étant plus grande que celle des ions, le courant d'électrons vers la surface est plus fort que le courant d'ions. La surface devient alors négative par rapport au plasma et une enveloppe dépeuplée en électrons se forme autour des surfaces où les ions positifs sont donc en excès (« *sheath region* » sur la Figure 65). Le potentiel négatif de la surface envers le plasma repousse alors les électrons et attire les ions, compensant ainsi le flux créé par les différences de mobilités. Ces différentes régions

coexistent malgré les dynamiques de collisions, d'échanges et d'écoulements en jeu pour chacune d'elles.

Le jet supersonique formé par détente est constitué d'une région d'expansion libre (appelée « zone silencieuse ») entourée par des ondes de choc causées par les collisions entre les atomes rapides du jet et le gaz ambiant. L'embouchure de l'écumoire est placée dans la partie avant de ces zones de chocs pour éviter la perte d'ions par collision et rétrodiffusion. La partie centrale de la zone de silence passe alors par l'écumoire vers le vide secondaire.

Dans cette région un jeu de lentilles électromagnétiques focalise le faisceau résiduel vers l'ouverture du spectromètre de masse. Ces lentilles incorporent aussi un disque sur le centre de la trajectoire des ions pour stopper les photons produits dans le cœur du plasma et éviter qu'ils atteignent le détecteur qu'ils pourraient endommager

I.2.2 Séparation des ions selon leurs masses

Les spectromètres de masse sont des spectromètres à quadrupôles qui agissent comme un filtre de masse. La Figure 66 schématise un de ces dispositifs. Ils sont constitués de quatre tiges de métal disposées parallèlement et équidistantes à un axe. Ces pièces sont fabriquées et montées avec une très haute précision (tolérance inférieure à 10 μm). Les tiges diamétralement opposées sont connectées entre elles par paires, parcourues par des tensions ayant des composantes continues (U) opposées et des composantes alternatives (V) en opposition de phase. Ce montage électrique est présenté sur la Figure 66 par la vue en coupe des tubes du quadrupôle.

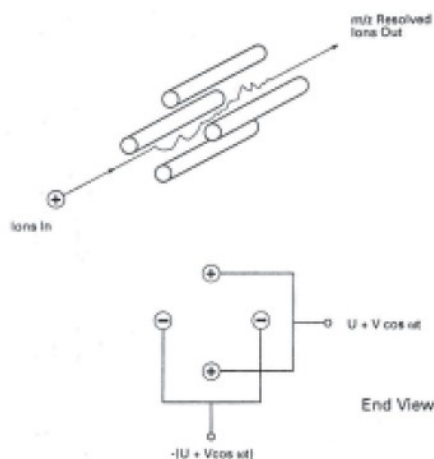


Figure 66 : Représentation des quatre tiges polarisées d'un spectromètre de masse à quadrupôle, montrant la trajectoire des ions le traversant. Une vue en coupe indique les tensions appliquées à chaque tige [144]

Les ions à séparer sont introduits le long de l'axe par l'une des extrémités du quadrupôle avec des vitesses déterminées par leurs énergies et leurs masses. Les tensions alternatives appliquées entraînent tous les ions sur des chemins oscillants à travers les tiges. Si les tensions continues et alternatives sont convenablement choisies, seuls les ions ayant un

rapport masse sur charge (m/Z) donné vont avoir un chemin stable entre les tubes et vont émerger par l'autre extrémité. Les autres ions trop fortement déviés vont frapper les tubes et seront alors neutralisés, perdus.

Ce système de sélection fonctionne donc selon un mode séquentiel, les ions d'une certaine masse sont sélectionnés les uns après les autres en faisant varier les tensions de façon continue. Cette opération s'effectue très rapidement, avec typiquement des temps de 0,01 s par m/Z analysé. Pour augmenter la précision, les balayages sont répétés sur les régions de m/Z intéressants, donnant ainsi une idée de la reproductibilité de la mesure et donc de sa crédibilité.

La résolution de tels systèmes est suffisante pour séparer complètement les ions de masse adjacente, mais elle est inapte à résoudre les petites différences de masses qui séparent les ions polyatomiques des pics élémentaires qui leur correspondent. Le dispositif de production et de sélection des ions peut inopinément produire des ions polyatomiques qui peuvent être comptabilisés comme un élément simple plus lourd. Les procédures de dépouillement des résultats doivent contrôler ou inclure certaines interférences, et une attention particulière doit être portée sur les résultats pour déceler d'éventuelles anomalies. Le système peut aussi produire des ions doublement chargés qui avec l'analyse en m/Z seront comptabilisés comme des ions deux fois plus légers. Cependant les systèmes sont développés pour rendre négligeable la production des ions doublement chargés.

I.2.3 Détection et comptage des ions

La détection des ions se fait avec des multiplicateurs d'électrons « Channeltron », dont un schéma est reproduit sur la Figure 67. Le principe opératoire est similaire à celui des photomultiplicateurs, mais ici les dynodes ne sont pas discrètes. A la place de celles-ci, un tube de verre s'ouvrant en cône à l'une de ses extrémités est utilisé. L'intérieur du tube et du cône sont métallisés avec un oxyde de plomb semi-conducteur. Les connections électriques sont réalisées par des bandes de métal.

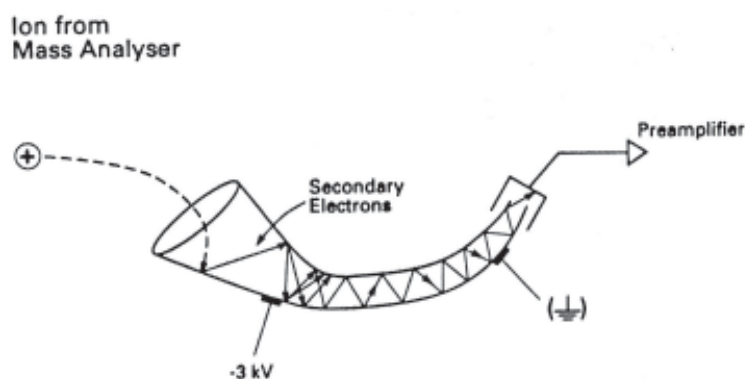


Figure 67 : Principe de fonctionnement d'un multiplicateur d'électron « Channeltron » [144]

Pour la détection des ions positifs, le cône est polarisé avec un très fort potentiel négatif (de l'ordre de -3 kV) et l'arrière du tube près du collecteur est relié à la masse. Comme la

métallisation est réalisée pour que sa résistance varie de façon continue avec la position d'un bout à l'autre du tube, quand on applique une tension à une extrémité du tube il existe avec la position à l'intérieur du tube un gradient continu de potentiel. Donc, quand un ion positif quitte l'analyseur de masse il est attiré sur le cône par le potentiel négatif. Quand il heurte la surface, un ou plusieurs électrons secondaires sont éjectés. Le potentiel variant continûment avec la position le long du tube, les électrons secondaires avancent dans le tube vers les régions plus proches de la masse. Ces électrons secondaires vont à leur tour toucher une autre partie de la métallisation et d'autres électrons secondaires plus nombreux sont émis, amplifiant ainsi le signal. Ce processus est répété jusqu'à ce que les électrons secondaires sortent du tube. Le résultat est un « pulse » contenant une centaine d'électrons au niveau du collecteur pour un ion frappant l'entrée du détecteur.

Ce pulse est pris en charge puis façonné par un préamplificateur rapide. En sortie du préamplificateur le signal est traité par un discriminateur digital puis enregistré par un circuit de comptage qui prend seulement en compte les signaux ayant des amplitudes au dessus d'un certain seuil. Ce seuil étant établi pour rejeter les signaux provenant d'effets parasites.

Le problème de ces compteurs est une réponse qui devient non linéaire pour les grands taux de comptage. Ceci à cause de deux contributions, tout d'abord un gain qui décroît et entraîne l'élimination d'un plus grand nombre de signaux, et ensuite à cause de l'empilement possible des signaux, c'est-à-dire de l'arrivée de deux pulses dans le temps inférieur à la possibilité de réponse du circuit de comptage.

Interférences

Les spectres de masse obtenus par ICP-MS sont en général simples. Deux types d'interférences majeures existent. Les interférences isobariques, mais le plus souvent il est possible de trouver un isotope ne présentant pas d'éventuel recouvrement. Les interférences dues aux ions polyatomiques, c'est-à-dire aux complexes que peuvent former certains éléments avec en particulier l'argon du plasma, ou les oxydes avec l'oxygène des solutions. Pour ces interférences de masses, quand elles sont identifiées, des corrections sont envisageables en retirant la contribution estimée de l'élément interférant que l'on mesure par ailleurs.

Les acides utilisés pour les solutions peuvent aussi apporter du soufre (H_2SO_4) ou du chlore (HCl), sources de molécules. Dans la préparation des solutions (séparation de certains éléments) ou le dépouillement des spectres (prise en compte d'interférences modérées) certaines précautions doivent être prises pour minimiser l'impact de ces interférences sur les résultats.

I.3 La spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES)

La quantification des abondances en éléments par ICP-AES est basée sur la capacité à séparer un spectre d'émission complexe selon les différentes longueurs d'onde qui le

composent. Ceci doit se faire avec une sensibilité et une résolution suffisantes pour mesurer précisément l'intensité lumineuse de chaque longueur d'onde caractéristique de chaque élément.

Le passage de l'échantillon dans le plasma excite principalement les électrons des couches externes. Les rayonnements issus des réarrangements, des transitions entre couches externes, sont typiquement compris entre l'ultra-violet (170 nm) et la limite du visible (780 nm).

Différents montages expérimentaux existent, faisant appel à des montages optiques plus ou moins complexes de fentes, miroirs et réseaux. Les montages monochromateurs, polychromateurs, ou même mixtes, cherchent à optimiser les précisions expérimentales, les durées de chaque analyse et le coût initial de l'appareillage.

La Figure 68 montre les deux principaux types de spectromètres polychromateurs et monochromateurs. Le montage : a) de la Figure 68 est un montage polychromateur. Un premier réseau fixe permet l'analyse des raies diffractées du premier ordre (typiquement entre 175 et 500 nm) par un jeu de photomultiplicateurs fixes. Un montage supplémentaire avec un autre réseau fixe utilisant la lumière réfléchiée par le premier permet l'analyse d'autres domaines de longueur d'ondes (entre \sim 500 et 800 nm) avec un autre jeu de photomultiplicateurs fixes.

L'utilisation d'objets fixes prédétermine par leurs positions les raies et donc les éléments analysés. Un tel système permet la détection et la mesure simultanée de l'ensemble des éléments désirés sur des temps de comptages inférieurs à deux minutes.

Le montage : b) de la Figure 68 est un montage monochromateur. Il est seulement composé d'un photomultiplicateur combiné avec un réseau mobile. Le réseau sélectionne une longueur d'onde vers le photomultiplicateur. Le mouvement de rotation du réseau permet le balayage de l'intervalle de longueur d'ondes mises en jeu par l'émission atomique. L'analyse se fait donc de manière séquentielle sur les éléments à analyser, ce qui implique des temps d'analyse longs, car répétés sur chaque élément. En contrepartie ce système est simple d'utilisation et très simple de conception, compensant de ce fait sa lenteur.

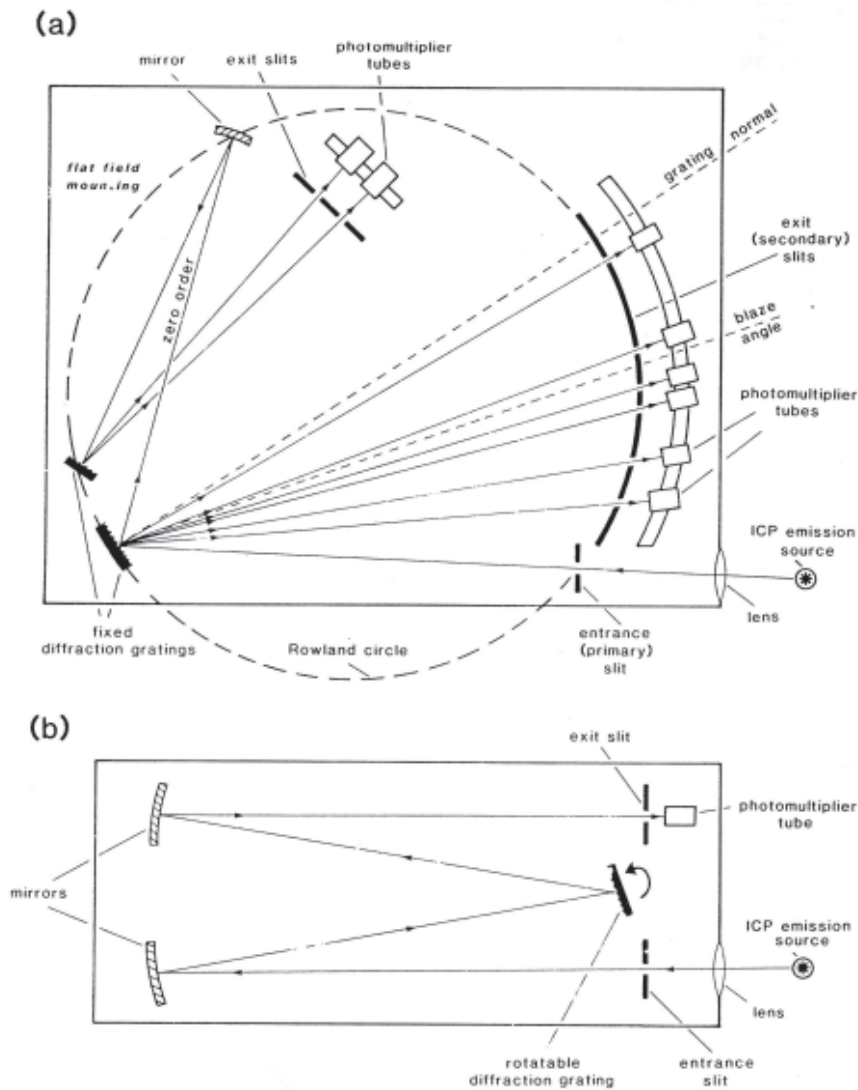


Figure 68 : Représentation des deux types de spectromètres généralement utilisé pour l'analyse par ICP-AES
 a) montage polychromateur b) montage monochromateur [144]

II La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

Cette technique repose sur l'analyse des ions secondaires obtenus par pulvérisation d'un échantillon par bombardement ionique. Le principe du SIMS est représenté sur la Figure 69.

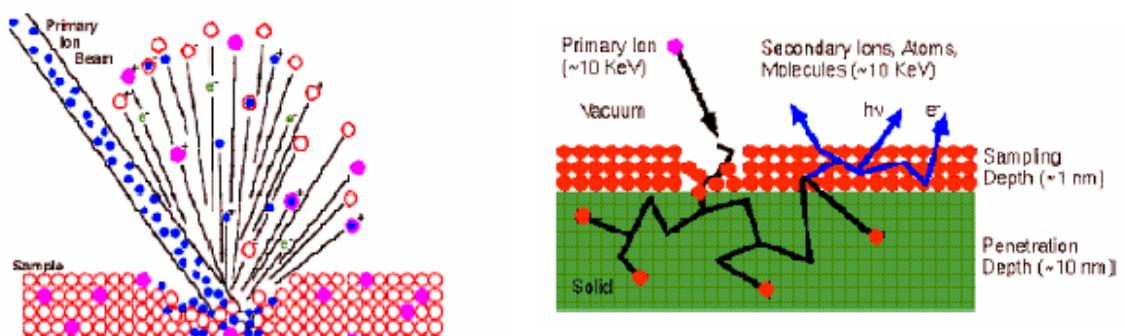


Figure 69 : Schéma de principe de l'analyse SIMS

Un faisceau d'ions primaires (d'énergie de l'ordre de 10 keV) interagit avec l'échantillon à analyser en pulvérisant la surface sur une épaisseur de l'ordre du nm. Outre des photons et des électrons, des ions secondaires, des atomes et des molécules sont arrachés à l'échantillon analysé. Comme l'indique la Figure 69 (à droite), les ions incidents s'arrêtent à des profondeurs pouvant atteindre 10 nm à l'intérieur de l'échantillon. La technique SIMS repose sur l'analyse des ions secondaires émis lors de la pulvérisation qui sont séparés en fonction de leur masse. Le faisceau d'ions primaires est balayé à la surface de l'échantillon à analyser et comme un cratère se forme on obtient un profil d'ions secondaires en fonction du temps d'analyse c'est-à-dire en fonction de la profondeur sondée. On peut exprimer l'intensité des ions secondaires créés I'' en fonction de plusieurs paramètres en accord avec l'Équation 31

$$I'' = I' S_y C Y T_y D_e \quad \text{Équation 31}$$

Dans l'Équation 31, I' représente l'intensité des ions primaires, S_y le nombre de particules éjectées par ion incident, C la concentration relative de l'élément détecté et Y la fraction de particules secondaires ionisées. Le produit $I' S_y C Y$ représente donc l'intensité des particules secondaires ionisées. D'autre part, T_y représente la transmission de ces particules secondaires ionisées dans l'analyseur et D_e l'efficacité du détecteur.

S_y dépend de la nature de la cible (force des liaisons) mais aussi du numéro atomique Z des ions primaires (maximum pour $Z > 40$), de l'énergie E des ions primaires (maximum pour E compris entre 10 et 100 keV) et de l'angle d'incidence θ entre le faisceau d'ions primaires et la normale à la surface de l'échantillon (maximum pour $\theta = 45^\circ$). La vitesse d'érosion v_z , c'est-à-dire la vitesse à laquelle le cratère se forme suivant la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon est liée à S_y par la relation suivante :

$$v_z = 10^{-4} \frac{M}{d} J_p S_y \quad \text{Équation 32}$$

où v_z est exprimée en nm.s^{-1} , M est la masse de la cible (en u.m.a.), d la densité de la cible (en g.cm^{-3}) et J_p la densité de courant primaire (en $\mu\text{A.cm}^{-2}$). Dans notre cas la cible est constituée de silicium ($M = 28$, $d = 2.32 \text{ g.cm}^{-3}$) et si le faisceau d'ions primaires est constitué d'ions O_2^+ d'énergie 10 keV avec une incidence θ de 45° , on obtient un rapport du nombre de particules éjectées sur le nombre d'ions incidents $S_y = 2$. Si la densité de courant primaire est égale à $0,2 \mu\text{A}$ sur une surface de $100 \mu\text{m}$ par $100 \mu\text{m}$, on obtient alors une vitesse d'érosion $v_z = 4,8 \text{ nm.s}^{-1}$. La fraction de particules secondaires ionisées Y dépend de l'élément analysé, mais aussi de son état d'oxydation. La Figure 70 montre la fraction Y^+ de particules ionisées positivement selon que la cible est dans un état oxydé ou non. Pour tous les éléments considérés, Y^+ augmente lorsque l'espèce métallique est oxydée. Ceci explique l'utilisation d'un faisceau primaire d'ions O_2^+ ou O^- pour détecter les ions chargés positivement. Pour les ions secondaires chargés négativement, on utilise classiquement un faisceau d'ions primaires de césium.

La fraction de particules ionisées Y^+ dépend également de la matrice dans laquelle l'élément recherché est détecté. La Figure 71 montre la variation de Y^+ pour plusieurs espèces (B, Sb, As et P) dans différentes matrices (Si, Ge, GaAs et Sn). La Figure 71 a été obtenue avec un faisceau d'ions primaires O^- de 10 keV.

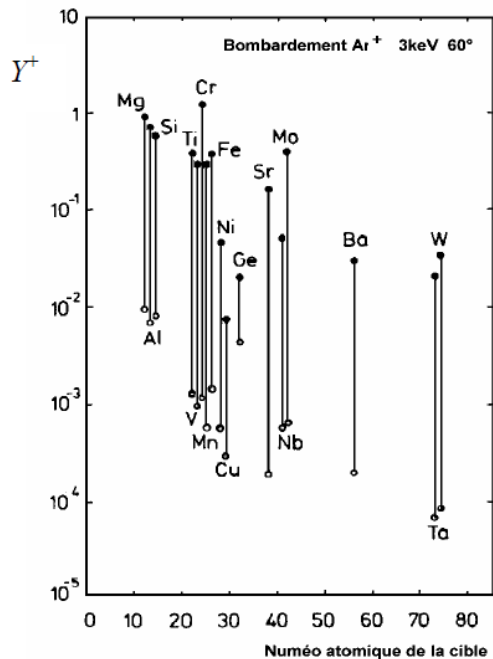


Figure 70 : Effet de l'état d'oxydation sur Y^+ : cible oxydée (●) ou non oxydée (○)

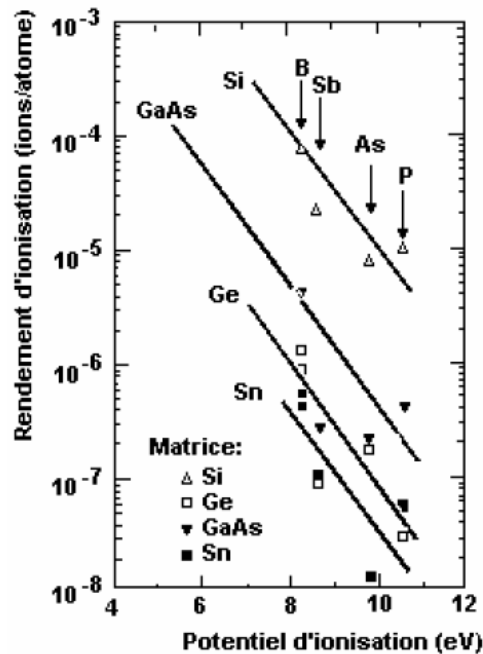


Figure 71 : Effet de la matrice sur Y^+

Ces particules secondaires ionisées peuvent être des ions simples mais aussi des molécules. Ces espèces peuvent être dans des états de charge variés et surtout avoir des masses très proches avec un risque d'interférences entre différentes molécules ou ions simples de masse très proche. Le choix de l'ion ou de la molécule à détecter est une affaire de spécialiste et il dépend de l'espèce recherchée, de la matrice et de l'ion primaire utilisé (Figure 72).

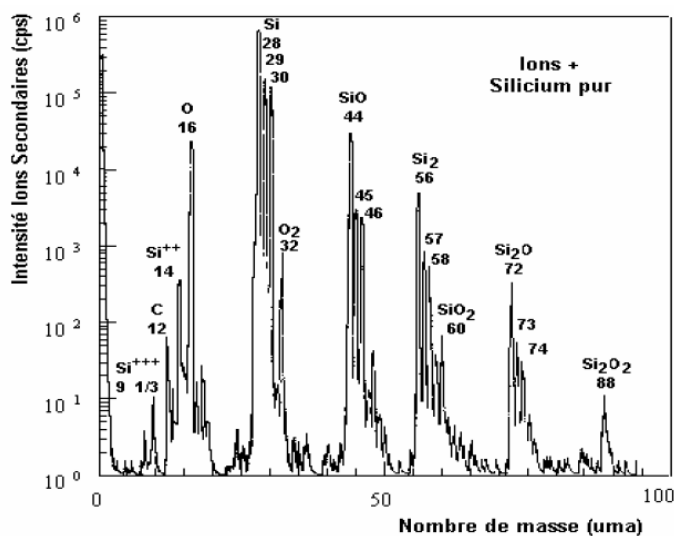


Figure 72 : Exemple de masse des différents ions chargés positivement pour du silicium pur

L'appareillage nécessaire pour une analyse SIMS est complexe. Un schéma très simplifié montrant les différents points importants de ce type d'appareillage est montré sur la Figure 73

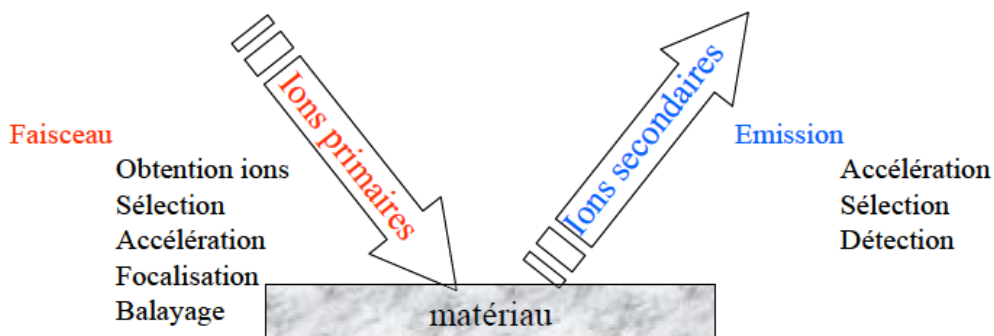


Figure 73 : Schéma simplifié du principe d'un appareil de SIMS

Tout d'abord, on doit obtenir le faisceau d'ions primaires ce qui suppose une source d'ions. On utilise souvent pour cela l'ionisation d'une source gazeuse par des électrons. Les ions primaires doivent ensuite être sélectionnés (sélection par masse), accélérés à l'énergie voulue, et le faisceau d'ions primaires doit être focalisé sur l'échantillon et balayé. Les ions secondaires créés après interaction avec la matrice sont accélérés, sélectionnés (sélection par masse) et détectés. Le détecteur final peut être de type électrostatique, magnétique ou utiliser la technique de temps de vol (qui dépend de la masse de l'espèce détectée). La Figure 74 montre le schéma d'un spectromètre SIMS Riber MIQ 156. On retrouve dans ce schéma les grands principes évoqués ci-dessus. La source d'ions primaires est en haut à droite. L'aimant permet de sélectionner l'ion primaire désiré. Le faisceau primaire est ensuite accéléré et balayé sur l'échantillon qui se trouve au centre du dispositif. Tout le système en bas à gauche de canne de transfert et sas permet d'introduire les échantillons sans casser le vide très poussé nécessaire à l'intérieur de l'enceinte. Le détecteur d'ions secondaires (en bas à droite) est de type électrostatique.

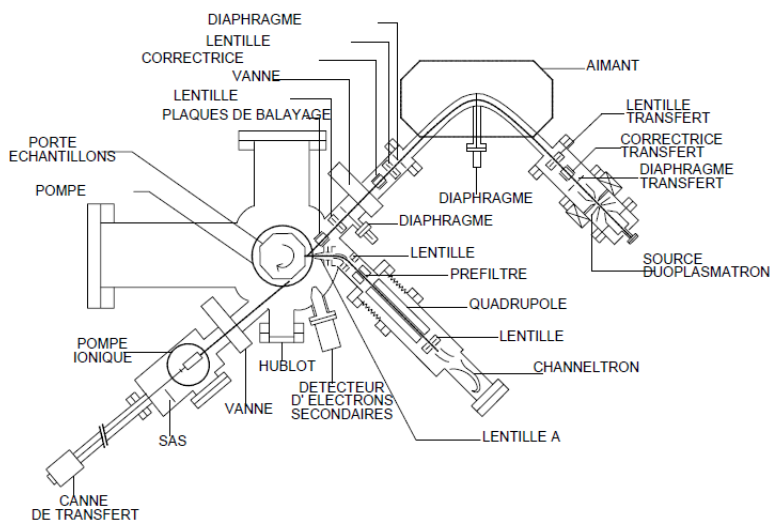


Figure 74 : SIMS Riber MIQ 156

III La photoluminescence (PL)

La photoluminescence du silicium a été mis au point en 1990 [145], elle a lieu dans le proche infrarouge et dans le visible. Elle change de position en fonction de la porosité du matériau, depuis la photoluminescence du silicium massif dans l'infrarouge jusqu'au bleu pour les matériaux les plus poreux. Lorsqu'elle est dans le visible cette photoluminescence est très intense puisque, sous illumination UV, elle est facilement visible à l'œil nu.

La photoluminescence est le résultat de l'interaction électron-photon dans le matériau. Si l'énergie E_o des photons incidents est très supérieure à l'énergie d'ionisation d'un atome de la cible, l'atome est ionisé et un électron appelé photoélectron est émis. L'atome ionisé de la cible est dans un état excité c'est-à-dire dans un état de haute énergie et il doit se désexciter. Les processus de désexcitation sont désexcitation par émission d'un électron Auger (pour des atomes ionisés légers) ou désexcitation par émission d'un photon X (pour des atomes ionisés lourds). Les processus d'ionisation par un photon X et de désexcitation par émission d'un photon X sont illustrés sur la Figure 75. Si on détecte les photons X secondaires, c'est-à-dire les photons X émis lors de la désexcitation, on parlera de fluorescence X (XRF pour X-Ray Fluorescence en anglais). Si on détecte les photoélectrons émis lors de l'ionisation d'un atome de la cible on parlera de spectrométrie des photoélectrons (ESCA pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ou XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy en anglais).

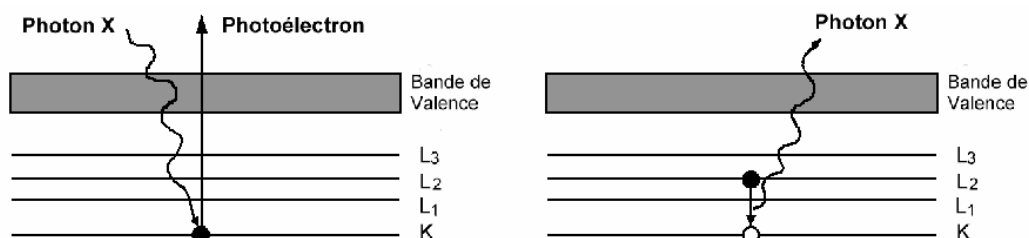


Figure 75 : Ionisation d'un atome cible par un photon X avec émission d'un photoélectron (à gauche) et désexcitation par émission d'un photon X secondaire (à droite)

III.1 Fluorescence X (XRF)

La méthode de fluorescence X (XRF) a été utilisée dès 1932 par Von Hevesy mais n'a connu de véritable essor que depuis la mise au point de détecteurs de rayons X performants. La conservation de l'énergie par l'émission d'un photon X lors de la désexcitation d'un atome ionisé (Figure 75 à droite) s'écrit :

$$E_{RX} = h\nu = E_{ini} - E_{fin} \quad \text{Équation 33}$$

où h est la constante de Planck, ν la fréquence du photon X émis et E_{ini} et E_{fin} les énergies des états initial et final de l'électron. Dans l'exemple de la Figure 75, $E_{ini} = E_{L2}$ et $E_{fin} = E_K$.

Chaque photon X émis lors du processus de désexcitation (ou photon secondaire) est donc caractéristique de l'atome ionisé. Contrairement à la spectrométrie des rayons X, le spectre

d'émission en fluorescence X ne contient pas de fond continu. Par contre, un photon de fluorescence peut être réabsorbé par la matrice. Le spectre d'émission de fluorescence X peut présenter des discontinuités au voisinage de longueurs d'onde critiques (ou énergie critique) caractéristiques d'autres atomes de la cible.

La source utilisée pour la production de photons X primaires peut être à cathode chaude ou à cathode froide. Le principe d'une source à cathode chaude est présenté sur la Figure 76.

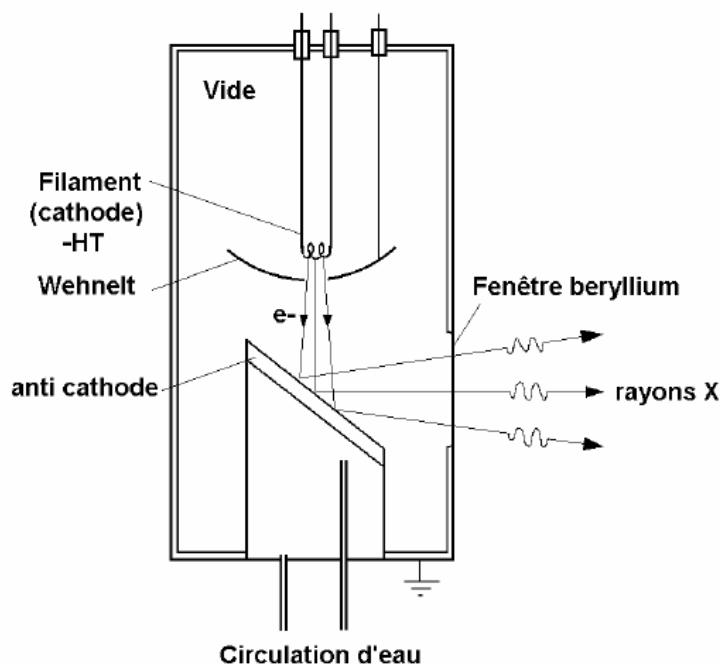


Figure 76 : Source de rayons X à cathode chaude

Les électrons suffisamment énergétiques peuvent arracher des photons X à un élément. Une source à cathode chaude utilise un filament (cathode) porté à haute tension (-10 kV) comme source d'électrons. Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel vers une anti-cathode métallique. Sous l'effet du bombardement par des électrons énergétiques, l'anti-cathode métallique émet des rayons X. Une circulation d'eau assure le refroidissement continu de l'anti-cathode. Souvent l'anti-cathode est également en rotation afin d'éviter un échauffement local trop important. Le spectre de rayons X émis dépend du métal utilisé pour l'anti-cathode. Il s'agit donc après la source de sélectionner la raie d'émission la plus intense (raie K_{α}) par l'utilisation d'un monochromateur afin d'obtenir un faisceau intense de rayons X monochromatique. Ce faisceau monochromatique est de plus focalisé. Le détail du fonctionnement d'un monochromateur et du système de focalisation est reporté dans la section caractérisation structurale mais son principe repose sur la diffraction des rayons X par un monocristal. Dans la suite on considère donc que l'on a une source focalisée de rayons X monochromatiques dont la longueur d'onde (ou l'énergie) dépend du métal utilisé pour l'anti-cathode. Le Tableau 24 répertorie les métaux usuels et les longueurs d'onde et énergies associées.

Tableau 24 : métaux usuels pour l'anti-cathode et longueur d'onde et énergie associées

Métal utilisé	λ (Å)	Energie (keV)
Cr	2,29	5,9
Fe	1,9	7,14
Cu	1,54	8,9
Mo	0,7	20

L'excitation d'un atome de la cible est optimale si l'énergie des photons X primaires est égale à l'énergie d'ionisation des atomes de la cible. Si l'élément recherché a pour numéro atomique Z , on utilisera préférentiellement la raie K_{α} émise par le métal de numéro atomique $Z+1$.

La détection des rayons X secondaires (ou rayons X de fluorescence) se fait en utilisant des détecteurs à dispersion de longueur d'onde (WDS) ou à dispersion d'énergie (EDS). Le schéma général d'un appareil de fluorescence à WDS est présenté sur la Figure 77. La taille générale d'un appareil de fluorescence dépend du type de source utilisée et du type de détecteur employé.

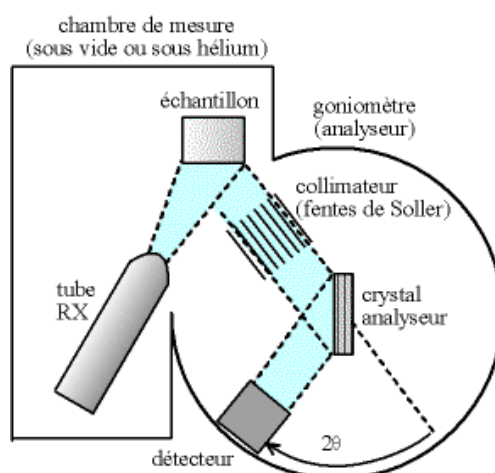


Figure 77 : schéma général d'un appareil de fluorescence X à WDS

Une extension très importante en microélectronique de la fluorescence X est la TXRF pour Total reflection X-Ray Fluorescence ou fluorescence X en réflexion totale. Le principe général de la TXRF est exposé sur la Figure 78.

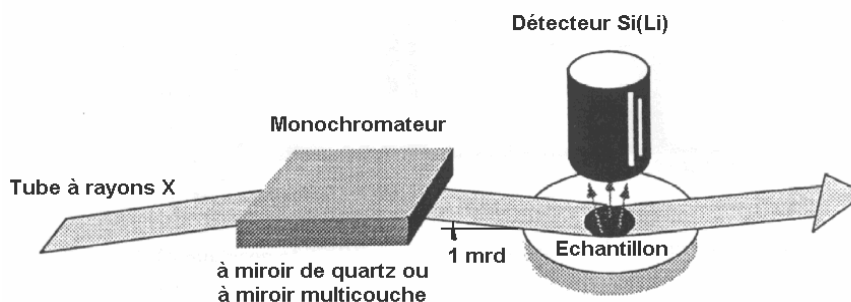


Figure 78 : schéma de principe de la TXRF

La technique TXRF peut par exemple être utilisée pour déterminer la contamination de surface des substrats de silicium comme l'illustre la Figure 79.

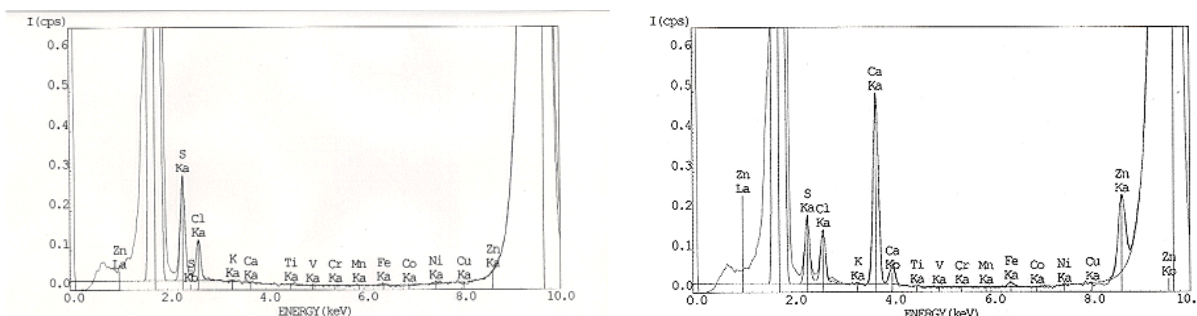


Figure 79 : spectre de fluorescence X obtenu par TXRF sur un substrat de silicium propre (à gauche) et contaminé (à droite)

La résolution latérale est limitée par la taille du faisceau de rayons X primaires et il est difficile d'obtenir un faisceau de diamètre inférieur au mm. La focalisation du faisceau de rayons X primaires permet d'obtenir une résolution latérale de l'ordre de 150 µm. La résolution en profondeur dépend de la cible et de l'énergie des rayons X primaires, autrement dit de la profondeur de pénétration des rayons X primaires.

III.2 Spectrométrie des photoélectrons (XPS)

Le principe de la spectrométrie des photoélectrons (ESCA ou XPS) est rappelé sur la Figure 80.

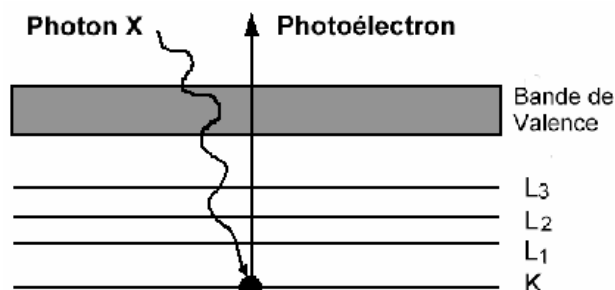


Figure 80 : principe de la spectrométrie des photoélectrons

Si un photon X primaire suffisamment énergétique ionise un atome de la cible, l'ionisation s'accompagne de l'émission d'un photoélectron dont l'énergie cinétique (E_{e^-}) est telle que :

$$E_{e^-} = h\nu - E_L - \Phi_A \tag{Equation 34}$$

Dans l'Équation 34, $h\nu$ est l'énergie du photon X incident, E_L l'énergie nécessaire pour amener l'électron depuis son niveau jusqu'au niveau de Fermi du matériau et Φ_A la fonction travail de l'analyseur. En première approximation, E_L est l'énergie de l'orbitale atomique de l'électron. L'énergie des photoélectrons créés par l'interaction de la matière avec des rayons X monochromatiques permet donc d'accéder aux niveaux énergétiques des atomes de la cible sondée. Des rayons X permettent de sonder les niveaux profonds des atomes de la cible alors que des photons UV permettraient d'accéder aux électrons de la bande de

valence. Cette dernière solution est nommée UPS pour Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy.

Une différence de liaison chimique n'influe pas directement sur les niveaux profonds d'un atome mais elle modifie l'environnement électronique ce qui a un effet sur l'énergie du photoélectron. La technique ESCA est sensible aux liaisons chimiques. La Figure 81 représente schématiquement un spectromètre ESCA.

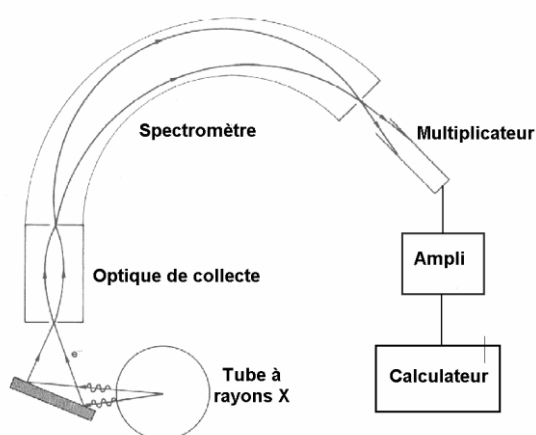


Figure 81 : Schéma de principe d'un spectromètre ESCA

Le tube à rayons X sert de source de photons d'énergie E_0 faible (pour réduire le trajet des photoélectrons) et faiblement dispersé. Les caractéristiques des anti-cathodes les plus utilisées sont répertoriées dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Caractéristiques des principales anti-cathodes utilisées en ESCA

Elément	Raie	Energie (keV)	ΔE (eV)
Mg	K_{α}	1253	0,75
Al	K_{α}	1487	0,85

Le schéma de principe du spectromètre est reporté sur la Figure 81. Les deux armatures de rayon de courbure R sont portées respectivement à des potentiels U_1 et U_2 ce qui entraîne l'existence d'un champ électrostatique de norme E . Il s'agit d'un filtre en énergie qui sélectionne les photoélectrons de vitesse V qui suit la relation :

$$F = qE = m \frac{V^2}{R} \quad \text{Équation 35}$$

La spectrométrie des photoélectrons permet de détecter tous les éléments sauf l'hydrogène. La limite de détection est de l'ordre de $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La résolution latérale est typiquement de $150 \mu\text{m}$ alors que la résolution en profondeur est de l'ordre de 100 \AA car les rayons X incidents sont peu pénétrants. La spectrométrie des photoélectrons est une technique sensible aux liaisons chimiques (utilisation de tables). Il n'y a pas de problèmes de charge avec les matériaux isolants ou faiblement conducteurs.

IV La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (FTIR pour Fourier Transform Infrared Spectroscopy en anglais) est basée sur l'existence de modes propres de vibration ou d'élongation de molécules dans l'infrarouge. Dans le domaine de la physique des semi-conducteurs, des impuretés dans un cristal peuvent être considérées comme des pseudo-molécules et présenter également des pics d'absorption dans l'infrarouge. Sans entrer dans le détail, une molécule d'eau (H_2O) a plusieurs modes d'élongation (stretching en anglais) et de flexion (bending en anglais) qui sont illustrés sur la Figure 82.

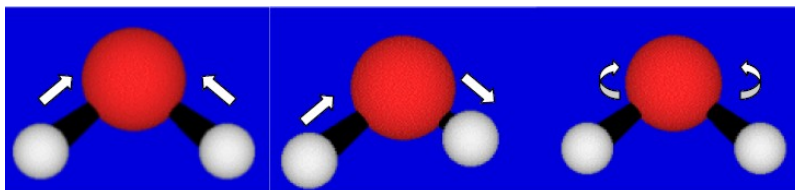


Figure 82 : modes de « stretching » symétrique (à gauche) et anti-symétrique (au centre) et mode de « bending » (à droite) pour une molécule d'eau. Les flèches blanches indiquent le déplacement des atomes d'hydrogène (clairs) par rapport à l'atome d'oxygène (foncé).

En se basant sur des calculs de mécanique classique où la molécule est décrite comme un système d'oscillateurs, chaque mode est caractérisé par une fréquence d'absorption ν donnée par une expression du type :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \quad \text{Équation 36}$$

où m_1 et m_2 sont les masses des atomes considérés, k la constante de raideur du ressort de liaison entre les atomes et c la célérité de la lumière. En spectroscopie infrarouge, on préfère parler de nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde) plutôt que de fréquence et les nombres d'onde associés aux modes décrits par la Figure 82 sont de 3652 cm^{-1} et 3756 cm^{-1} pour les modes « stretching » symétrique et anti-symétrique et 1595 cm^{-1} pour le mode « bending » de la molécule d'eau. L'existence de pics d'absorption infrarouge à ces nombres d'onde indique la présence d'impureté oxygène ou carbone. L'appareillage utilisé est représenté schématiquement sur la Figure 83.

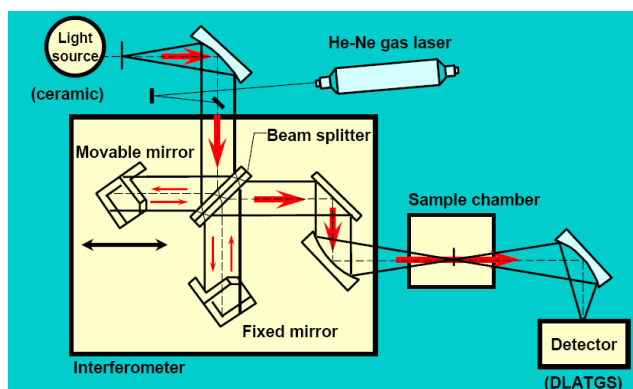


Figure 83 : Schéma de principe d'un appareil de spectroscopie infrarouge

Une source de lumière polychromatique entre dans l'interféromètre (dispositif de Michelson) dont un des miroirs est mobile et l'autre fixe. Après la chambre qui contient l'échantillon, l'intensité du signal est mesurée en fonction de la position du miroir mobile. C'est ce qu'on appelle un interférogramme (Figure 84). On doit ensuite appliquer une transformée de Fourier afin de transformer cet interférogramme en intensité du signal en fonction du nombre d'onde. S'il n'y a aucun échantillon dans la chambre, on obtient le spectre de référence en fonction du nombre d'onde. Si un échantillon est présent dans la chambre, on obtient une superposition du spectre d'émission de la source et du spectre de transmission ou d'absorption de l'échantillon. Il faut ensuite éliminer par simple division le spectre de référence préalablement mesuré (Figure 83).

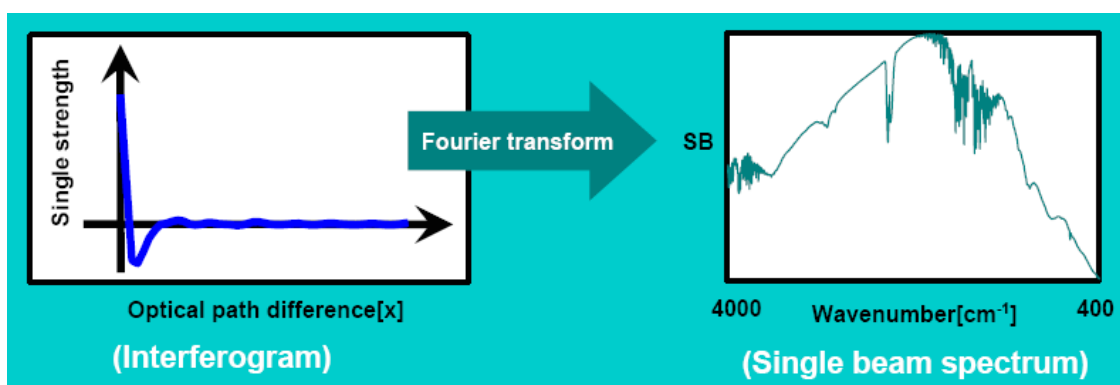


Figure 84 : Interférogramme de la source et spectre d'émission de la source après transformée de Fourier

On note sur le spectre d'émission de la source (Figure 84) l'influence du milieu ambiant qui se traduit par des pics d'absorption marqués. Ceux-ci sont liés principalement aux molécules d'eau et de dioxyde de carbone. Pour que l'élimination du spectre de la source soit possible (Figure 85) il faut que les concentrations d' H_2O et de CO_2 soient constantes d'où la nécessité de travailler sous atmosphère contrôlée (flux constant de gaz rare). D'autre part, la seule différence entre le spectre de référence (sans échantillon) et le spectre de mesure (avec échantillon) doit être l'échantillon lui-même. Pour des liquides, on travaille avec des cuves en matériaux transparents dans l'infrarouge. Le spectre de référence est obtenu avec la cuve vide dans la chambre et le spectre de mesure est obtenu par transmission à travers le liquide dans la même cuve. Pour des solides, on travaille en réflexion ou en transmission selon l'absorption du matériau dans la gamme de longueur d'onde explorée. En mode réflexion, le spectre de référence est obtenu sur un échantillon présentant un coefficient de réflexion proche de 100 % sur toute la gamme infrarouge explorée. On a souvent recours à un miroir recouvert d'or. La mesure à proprement parler est alors réalisée en remplaçant le miroir par l'échantillon à analyser.

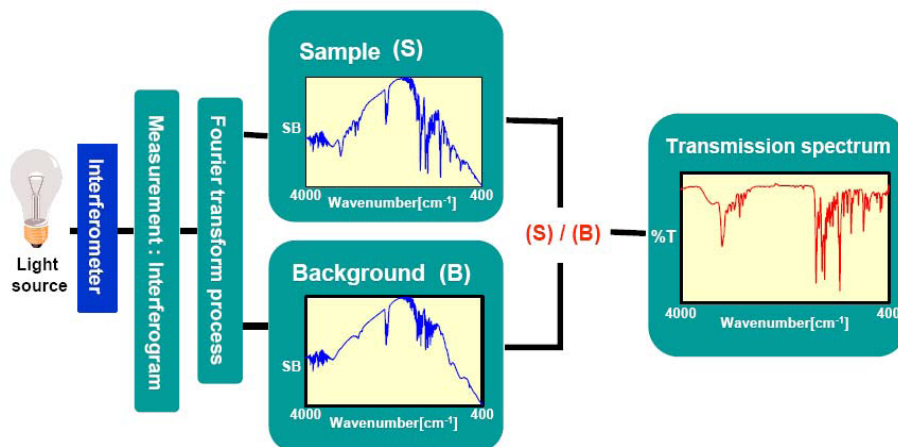


Figure 85 : Les différentes étapes pour obtenir un spectre infrarouge

La Figure 85 montre dans le détail comment obtenir un spectre infrarouge. On mesure l'interférogramme de référence puis on calcule le spectre de référence par transformée de Fourier. On mesure l'interférogramme de l'échantillon dans les mêmes conditions puis on calcule le spectre de l'échantillon par transformée de Fourier. Enfin, le rapport des deux spectres nous donne le signal (ici de transmission) de l'échantillon en fonction du nombre d'onde. La position des différents pics d'absorption est caractéristique des molécules analysées ou des polluants. La spectroscopie infrarouge est une technique non destructive qui permet d'identifier les impuretés présentes dans un échantillon et, après calibration, de remonter à la concentration d'impuretés présentes dans l'échantillon. Un échantillon de référence (miroir 100 % réfléchissant) est nécessaire pour l'analyse des solides en mode réflexion.

V La spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS)

La spectrométrie de masse à décharge lumineuse (GDMS pour Glow Discharge Mass Spectrometry) constitue une des techniques de référence pour l'analyse des éléments à l'état de traces et d'ultra traces dans les échantillons solides (métaux, semi-conducteurs ...). Les processus physiques mis en jeu dans la décharge lumineuse, la pulvérisation cathodique et le transfert d'énergie par collisions, sont à l'origine de l'atomisation de l'échantillon et de l'excitation et l'ionisation des atomes. Les applications de la GDMS ont été tout d'abord l'analyse en volume de solides conducteurs ainsi que l'analyse isotopique. L'apport de la radiofréquence a permis d'aborder le domaine de l'analyse directe d'échantillons isolants, enfin depuis quelques années, le couplage avec des techniques séparatives a diversifié le domaine d'application aux études de spéciation, l'ionisation douce permettant l'obtention simultanée d'informations élémentaires et moléculaires.

Un spectromètre de masse à décharge lumineuse se compose d'une source à décharge lumineuse destinée à former des ions à partir de l'échantillon, d'un spectromètre de

masse constitué d'un séparateur de masse et d'un détecteur et enfin d'un système d'acquisition et de traitement des données.

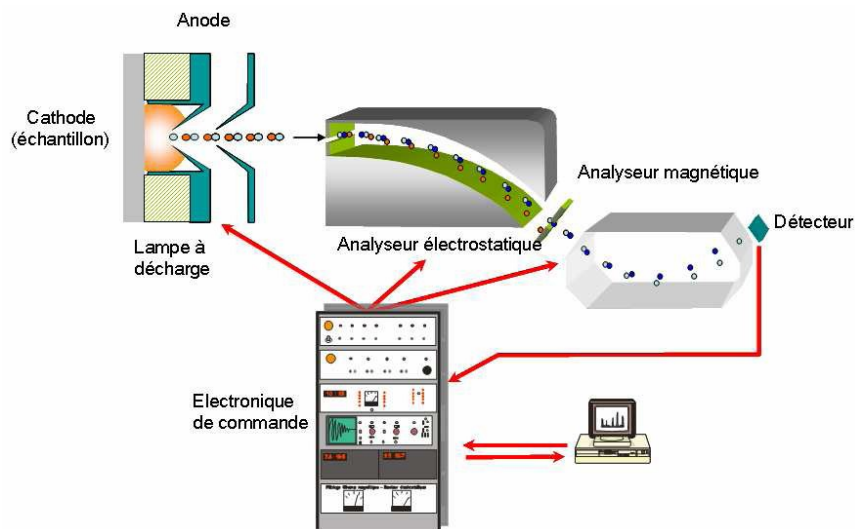


Figure 86 : Représentation schématique d'un spectromètre de masse à source à décharge lumineuse

Le principe de la décharge lumineuse est qu'une source à décharge lumineuse est constituée d'une cathode (l'échantillon), d'une anode et d'un bloc isolant séparant les deux électrodes. Cette source est mise sous pression réduite d'argon. L'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes provoque l'excitation puis l'ionisation des atomes d'argon. Accélérés par le champ électrique vers la cathode, ces ions argon positifs vont provoquer la pulvérisation de l'échantillon qui se traduit par l'éjection d'atomes constitutifs du matériau et donc l'érosion progressive de l'échantillon ainsi que des électrons secondaires qui, en participant aux collisions d'ionisation, permettent d'entretenir la décharge (Figure 87). C'est dans le plasma ainsi formé qu'une partie des atomes éjectés de la cathode par pulvérisation est excitée et ionisée par différents processus de transfert d'énergie par collision.

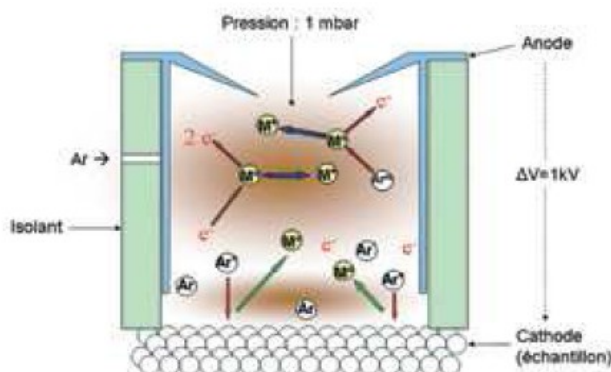


Figure 87 : Processus de pulvérisation et d'ionisation

Une conséquence importante au niveau analytique est que les phénomènes de pulvérisation et d'ionisation étant indépendants dans le temps et dans l'espace, la GDMS sera peu affectée par les effets de matrice, paramètre très important pour la justesse de l'analyse en phase solide.

Une décharge luminescente peut fonctionner en mode continu (DC), radiofréquence (RF) ou en mode impulsionnel à partir d'une décharge continue ou RF. La décharge luminescente continue est principalement utilisée pour l'analyse directe de solides conducteurs (métaux, alliages...) et semi-conducteurs. L'analyse d'échantillons isolants est totalement impossible dans ce mode. Pour pallier ce problème, l'utilisation d'un générateur RF permet l'analyse directe d'échantillons solides isolants. Le mode pulsé permet de travailler en résolution temporelle, le plasma obtenu étant transitoire. Les durées d'impulsion sont de l'ordre de 1 μ s à 1ms et sont particulièrement adaptées à l'analyse de couche mince ainsi qu'à la détermination élémentaire d'échantillons « fragiles ».

Différentes géométries de lampes à décharge ont été adaptées au couplage avec un spectromètre de masse. Les plus couramment utilisées sont les lampes à cathode creuse similaires à celles employées en absorption atomique. Ce type de source présente un rendement d'ionisation élevé mais est difficilement compatible avec les différentes formes d'échantillon. La lampe à bâtonnet utilise des échantillons préalablement mis en forme d'électrodes et est destinée à l'analyse élémentaire de traces et ultratrace dans les solides. Le troisième type de source permet l'analyse d'échantillons plans et est dérivé des lampes dites « de GRIMM ». Outre l'analyse élémentaire, cette géométrie permet l'analyse en profondeur. La vitesse d'érosion ainsi que la forme du cratère dépendent des paramètres de fonctionnement de la source.

La source à décharge luminescente a été associée avec les principaux types de séparateurs de masse : quadripôle, secteur magnétique et temps de vol. Les quadripôles ont tout d'abord été utilisés comme alternative à la spectrométrie de masse à étincelles pour l'analyse élémentaire des échantillons conducteurs. Une des principales limitations de la GDMS quadripolaire est sa résolution en masse, de l'ordre d'une unité de masse atomique, qui ne permet pas de résoudre les interférences isobariques dues aux ions polyatomiques. La décharge luminescente a également été couplée avec l'analyseur à secteur magnétique. Ce type d'appareil, développé dans des laboratoires de recherche, ou commercial (VG 9000) présente une résolution maximale de 9000 (4000 en routine) permettant de résoudre la plupart des interférences spectrales. Le spectromètre à temps de vol est particulièrement bien adapté au couplage avec une source pulsée. En raison des possibilités d'acquisition de spectres extrêmement rapides (typiquement 20 kHz), ce couplage présente des perspectives intéressantes pour l'analyse de surface [146].

Classiquement, la répétabilité et la reproductibilité sont exprimées par l'écart type relatif (RSD) en pourcent sur les mesures d'intensité. Elles dépendent de l'homogénéité de l'échantillon, du niveau de concentration des éléments mesurés et l'analyseur utilisé. Typiquement, la répétabilité est inférieure à 3 % pour les éléments majeurs et mineurs et de 5 à 10 % pour les éléments présents à l'état d'ultratrace dans un matériau homogène.

Annexe 4. Protocole de détermination de la densité électronique

La densité en électrons dépend essentiellement de l'intensité et du profil des raies spectrales [147]. L'élargissement par effet Stark des raies isolées d'atomes neutres ou ions simplement ionisés est dû à la variation du champ coulombien au sein du plasma, donc aux électrons [148]. La largeur à mi-hauteur de la raie, définie par l'Équation 37 suivante, est directement proportionnelle à l'intensité du champ coulombien et celui-ci est directement fonction de la densité électronique N_e , moyennant deux approximations données par H.R. Griem [149]

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) + 3,5A \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{1/4} \left[1 - \frac{3}{4} N_D^{-1/3} \right] \cdot W \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad \text{Équation 37}$$

Le déplacement en longueur d'onde du maximum d'une raie par rapport à sa position quand N_e tend vers zéro, s'écrit :

$$\Delta\lambda = D \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) \pm 2A \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{1/4} \left[1 - \frac{3}{4} N_D^{-1/3} \right] \cdot W \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad \text{Équation 38}$$

Avec : N_e : la densité électronique [cm^{-3}]

N_D : le nombre de particule dans la sphère de Debye définie par l'Équation 39 :

$$N_D = 1,72 \times 10^9 \frac{T^{3/2}}{N_e^{1/2}} \quad \text{Équation 39}$$

T : la température électronique [eV]

W : le paramètre d'impact électronique, interpolé à différentes températures [Å]

A : le paramètre d'élargissement dû aux ions [-].

D : le déplacement en longueur d'onde [Å].

Le premier terme de ces équations donne la contribution des électrons dans l'élargissement et le déplacement de la raie (en Å), et le deuxième terme est la correction due aux ions. Les termes W, A, et D sont indépendants de la densité électronique et sont faiblement fonction de la température électronique T_e .

Tant que la contribution des ions est plus faible que celle des électrons nous pouvons écrire l'Équation 40 suivante :

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right) \quad [\text{Å}] \quad \text{Équation 40}$$

C'est à l'aide de cette Équation 40 que nous avons calculé la densité électronique au sein des différents plasmas en utilisant la raie à 390,5 nm de silicium.

L'intégration se fait à l'aide d'une fonction de Voigt, produit de convolution d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne. La composante Gaussienne de l'écartement est essentiellement due à l'appareillage. En utilisant des lampes d'étalonnage d'argon, de krypton et de mercure, nous avons déterminé la fonction d'appareil de notre monochromateur pour chacun des réseaux (Figure 88).

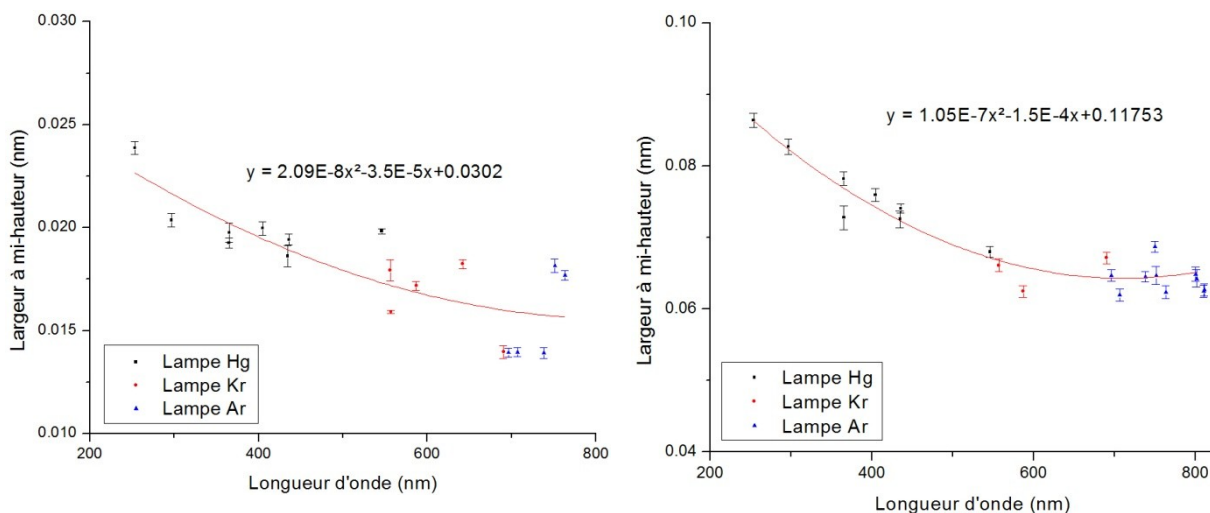


Figure 88 : Variation de la fonction d'appareil en fonction de la longueur d'onde. Réseau de 2400 traits/mm (gauche) 1200 traits/mm (droite)

Une fois la composante gaussienne déterminée, de 0,0752 à 390,5 nm, à l'aide du logiciel ORIGIN[®], nous sommes capables de procéder à l'intégration selon un profil de Voigt. Ainsi nous obtenons l'élargissement global donné par le profil de Voigt, en soustrayant la contribution Gaussienne calculée précédemment nous obtenons la contribution Lorentzienne (W).

Bibliographie

- [1] Observ'Er. (2009) energies-renouvelables.org. [Online]. <http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/html/inventaire/Fr/introduction.asp>
- [2] A. Jäger-Waldau, "PV Status Report 2010," European Commission, 2010.
- [3] D. Sarti and R. Einhaus, "Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 72, pp. 27-40, 2002.
- [4] H. Lancelin, "Développement d'une méthode instrumentale d'analyse de composés chlorofluorocarbonés sous forme vapeur dans l'air par spectroscopie résolue dans le temps de plasma induit par laser," Université Pierre et Marie Curie Thèse, 1995.
- [5] L. Dudragne, "Procédé d'identification et d'analyse de polluants en milieu gazeux et sur cible, par spectroscopie de plasma induit par laser," Université Pierre et Marie Curie Thèse, 1998.
- [6] S. Morel, "Analyse des surfaces contaminées par spectroscopie de plasma induit par laser : Application à la détection et à l'identification chimique et biologique," Université Pierre et Marie Curie Thèse, 2002.
- [7] A. S. f. T. a. Materials. (2010) Reference Solar Spectral Irradiance. [Online]. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>
- [8] C. Riordan and R. Hulstron, "What is an air mass 1.5 spectrum ?," in *Photovoltaic Specialists Conference*, 1990, pp. 1085-1088.
- [9] K. Emery, et al., "Temperature dependence of photovoltaic cells," in *Modules and systems Photovoltaic Specialists Conference*, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE, 1996, pp. 1275-1278.
- [10] W. Shockley and H. J. Quesissier, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 510-520, 1961.
- [11] C. Wang, H. Zhang, T. Wang, and L. Zheng, "Solidification interface shape control in a continuous Czochralski silicon growth system," *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, pp. 252-257, 2006.
- [12] T. L. Jester, "Crystalline Silicon Manufacturing Progress," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 10, p. 99-106, 2002.
- [13] D. Kray, et al., "Solar Wafer Slicing with Loose and Fixed Grains," *Photovoltaic Energy Conversion Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference*, vol. 1, pp. 948-951, 2006.

- [14] A. Muller, et al., "Towards larger and thinner wafers used in photovoltaic," *Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 1019-1022, 2005.
- [15] G. Hahn, et al., "Review on Ribbon Silicon Techniques for Cost Reduction in PV," *Photovoltaic Energy Conversion*, vol. 1, pp. 972-975, 2006.
- [16] L. Marandet, "La deuxième vie des modules," *Le journal des énergies renouvelables*, vol. 184, Mar. 2008.
- [17] R. Hug. (2007) Soler Server. [Online]. http://www.solarserver.com/solarmagazin/solar-report_1107_e.html
- [18] B. Ceccaroli and O. Lohne, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, S. S. Hegedus and A. Luque, Eds. Wiley, 2003.
- [19] J. R. Davis, et al., "Impurities in Silicon Solar Cells," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 27, p. 677, 1980.
- [20] W. R. Thurber, R. L. Mattis, Y. M. Liu, and J. J. Filliben, "Resistivity–dopant density relationship for boron-doped silicon," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 127, pp. 2291-2294, 1980.
- [21] W. R. Thurber, R. L. Mattis, Y. M. Liu, and J. J. Filliben, *The relationship between resistivity and dopant density of phosphorous- and boron-doped silicon*, NBS special publication ed., N. B. o. Standards, Ed. Washington DC, 1981.
- [22] ASTM, *Standard practice for conversion between resistivity and dopant density for boron-doped, phosphorous-doped, and arsenic-doped silicon*, 10th ed., A. S. f. T. a. Materials, Ed. West Conshohocken: Annual Book of ASTM Standards, 2000.
- [23] W. R. Thurber, R. L. Mattis, Y. M. Liu, and J. J. Filliben, "Resistivity-Dopant Density Relationship for Phosphorus-Doped Silicon," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 127, pp. 1807-1812, 1980.
- [24] D. Morvan, J. Amouroux, M. C. Charpin, and H. Lauvray, "Elimination du bore dans le silicium par fusion de zone sous plasma inductif haute fréquence : rôle des plasmas réactifs et du laitier. Caractérisation du silicium photovoltaïque," *Revue de Physique Appliquée*, vol. 18, pp. 239-251, 1983.
- [25] C. J. Wu and D. B. Wittry, "Investigation of minority-carrier diffusion lengths by electron bombardment of Schottky barriers," *Journal of Applied Physics*, vol. 49, p. 2827, 1978.
- [26] G. Ledoux, et al., "Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size," *Physical Review B*, vol. 62, pp. 15942-15951, 2000.
- [27] V. Y. Timoshenko, et al., "Quantitative analysis of room temperature photoluminescence of c-Si wafers excited by short laser pulses," *Journal of Applied physics*, vol. 85, pp. 4171-4175, 1999.

- [28] M. J. Keevers and M. A. Green, "Extended infrared response of silicon solar cells and the impurity photovoltaic effect," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 41-42, pp. 195-204, 1996.
- [29] P. L. Buldini, A. Mevoli, and L. S. Jawahar, "LA-ICP-MS IC and DPASV-DPCSV determination of metallic impurities in solar-grade silicon," *Talanta*, vol. 47, pp. 203-212, 1998.
- [30] M.-P. Yeh, C. Hsien, C.-S. Huang, and T.-C. Lin, "Quantification issues of trace metals analysis on silicon oxide and nitride films by using VPD-ICP-MS and VPD-GF-AAS," *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, pp. 60-66, 2008.
- [31] T. Morishita, Y. Ishida, and S. Arai, "Simultaneous determination of multiple trace element compositions in thin (30 μm) layers of BCR-2G by 193 nm ArF excimer laser ablation-ICP-MS : implications for matrix effect and elemental fractionation on quantitative analysis," *Geochemical Journal*, vol. 39, pp. 327-340, 2005.
- [32] K.-i. Kurobe, M. Miura, K. Hirano, and H. Matsunami, "Spatial distribution of minority-carrier lifetime and local concentration of impurities in multicrystalline silicon solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 74, pp. 183-193, 2002.
- [33] P. Rostam-Khani, M. J. P. Hopstaken, P. Vullings, and G. Noij, "Quantification issues of trace metal contaminants on silicon wafers by means of TOF-SIMS, ICP-MS, and TXRF," *Applied Surface Science*, vol. 231-232, pp. 720-724, 2004.
- [34] C. P. J.M., V. A. E., M. T. S. Cordero, G. d. T. A., and J. M. Lopez-Cepero, "Use of spectroscopic techniques for the chemical analysis of biomorphic silicon carbide ceramics," *Analytica Chimica Acta*, vol. 528, pp. 129-134, 2005.
- [35] S. Binetti, et al., "Study of defects and impurities in multicrystalline silicon grown from metallurgical silicon feedstock," *Materials Science and Engineering B*, vol. 159-160, pp. 274-277, 2009.
- [36] A. A. Istratov, H. Hieslmair, O. F. Vyvenko, E. R. Weber, and R. Schindler, "Defect recognition and impurity detection techniques in crystalline silicon for solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 72, pp. 441-451, 2002.
- [37] R. Jäger, A. I. Saprykin, J. S. Becker, H.-J. Dietze, and J. A. C. Broekaert, "Analysis of semiconducting materials by high-resolution radiofrequency glow discharge mass spectrometry," *Mikrochimica Acta*, vol. 125, pp. 41-44, 1997.
- [38] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, and G. Cristofore, "Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy a review of the experimental approaches," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, pp. 1115-1130, 2002.

- [39] V. Sturm, J. Vrenegor, R. Noll, and M. Hemmerlin, "Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and LIBS analysis of C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn and Mo," *Journal of Analytical Spectrometry*, vol. 2004, pp. 451-456, 2004.
- [40] D. L. Death, A. P. Cunningham, and L. J. Pollard, "Multielement and mineralogical analysis of mineral ores using LIBS and chemometric analysis," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 64, pp. 1048-1058, 2009.
- [41] G. Cristoforetti, et al., "Quantitative analysis of aluminium alloys by low-energy, high-repetition rate laser-induced breakdown spectroscopy," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 21, pp. 697-702, 2006.
- [42] S.-J. J. Tsai, S.-Y. Chen, Y.-S. Chung, and P.-C. Tseng, "Spatially Resolved, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, development and application for the analysis of Al and Si in Nickel-based alloys," *Analytical Chemistry*, Vol. 78, No. 21, November 1, 2006, vol. 78, pp. 7432-7439, 2006.
- [43] M. D. Mowery, et al., "Rapid at-line analysis of coating thickness and uniformity on tablets using laser induced breakdown spectroscopy," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 28, p. 935-943, 2002.
- [44] S. L. Lui and N. H. Cheung, "Minimally Destructive Analysis of Aluminum Alloys by Resonance-Enhanced Laser-Induced Plasma Spectroscopy," *Analytical Chemistry*, vol. 77, pp. 2617-2623, 2005.
- [45] B. Sallé, et al., "Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 61, pp. 301-313, 2006.
- [46] M. O. Vieitez, J. Hedberg, and O. Launila, "Elemental analysis of steel scrap metals and minerals by laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B 60 (2005) 920-925*, vol. 60, pp. 920-925, 2005.
- [47] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, and R. Niessner, "Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 53, pp. 1957-1968, 1998.
- [48] U. Panne, M. Clara, C. Haisch, and R. Niessner, "Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part II. Process analysis," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 53, pp. 1969-1981, 1998.
- [49] C. Haisch, J. Liermann, U. Panne, and R. Niessner, "Characterization of colloidal particles by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS)," *Analytica Chimica Acta*, vol. 346, pp. 23-35, 1997.

- [50] R. E. Neuhauser, U. Panne, and R. Niessner, "Laser-induced plasma spectroscopy (LIPS): a versatile tool for monitoring heavy metal aerosols," *Analytica Chimica Acta*, vol. 392, pp. 47-54, 1999.
- [51] M.-D. Cheng, "Real-time measurement of trace metals on fine particles by laser-induced plasma techniques," *Fuel Processing Technology*, vol. 65-66, pp. 219-229, 2000.
- [52] S. L. Lui and N. H. Cheung, "Resonance-enhanced laser-induced plasma spectroscopy for sensitive elemental analysis: Elucidation of enhancement mechanisms," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 5117-5119, 2002.
- [53] X. Y. Pu, W. Y. Ma, and N. H. Cheung, "Sensitive elemental analysis of aqueous colloids by laser-induced plasma spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 3416-3418, 2003.
- [54] F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, and S. Pershin, "A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, pp. 1167-1179, 2002.
- [55] S. S. Harilal, M. S. Tillack, B. O'Shay, C. V. Bindhu, and F. Najmabadi, "Confinement and dynamics of laser-produced plasma expanding across a transverse magnetic field," *Physical Review E*, vol. 69, p. 026413, 2004.
- [56] X. L. Mao, A. C. Ciocan, O. V. Borisov, and R. E. Russo, "Laser ablation processes investigated using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES)," *Applied Surface Science*, vol. 127-129, pp. 262-268, 1998.
- [57] J. Hermann, et al., "Plasma diagnostics in pulsed laser TiN layer deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, pp. 2928-2936, 1995.
- [58] X. Mao, X. Zeng, S.-B. Wen, and R. E. Russo, "Time-resolved plasma properties for double pulsed laser-induced breakdown spectroscopy of silicon," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 60, pp. 960-967, 2005.
- [59] J. H. Yoo, S. H. Jeong, R. Greif, and R. E. Russo, "Explosive change in crater properties during higher power nanosecond laser ablation of silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, pp. 1638-1649, 2000.
- [60] V. Cracium, et al., "Laser-induced explosive boiling during nanosecond laser ablation of silicon," *Applied Surface Science*, vol. 186, pp. 288-292, 2002.
- [61] D. Romero and J. J. Laserna, "Surface and tomographic distribution of carbon impurities in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectroscopy," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 13, pp. 557-560, 1998.

- [62] M. M., L. P., C. L. M., and J. J. Laserna, "Depth profiling of phosphorus in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry," *Applied Spectroscopy*, vol. 52, pp. 444-448, 1998.
- [63] D. Romero, J. M. F. Romero, and J. J. Laserna, "Distribution of metal impurities in silicon wafers using imaging-mode multi-elemental LIBS," *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, vol. 14, pp. 199-204, 1999.
- [64] D. Romero and J. J. Laserna, "Multielemental Chemical Imaging Using laser-induced breakdown spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 69, pp. 2871-2876, 1997.
- [65] L. J. Radziemsky and D. A. Cremer, *Spectrochemical Analysis using laser plasma excitation*, Laser Induced Plasmas and Applications ed. New York: Marcel Dekker, 1989.
- [66] A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. New York, United States of America: Cambridge University Press, 2006.
- [67] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski, "Laser–solid interaction in the femtosecond time regime," *Applied Surface Science*, vol. 109/110, pp. 1-10, 1997.
- [68] E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, and V. T. Tikhonchuk, "Ablation of solids by femtosecond lasers : Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics," *Physics of Plasmas*, vol. 9, pp. 949-957, 2002.
- [69] P. P. Pronko, et al., "Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm," *Optics Communications*, vol. 114, p. 106–110, 1995.
- [70] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta, "Characterization of laser-ablation plasmas," *Journal of Physics B*, vol. 32, p. R131–R172, 1999.
- [71] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, and A. Vertes, "Laser ablation for analytical sampling : what can we learn from modeling ?," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 58, p. 1867–1893, 2003.
- [72] A. Bogaerts, Z. Chen, and D. Bleine, "Laser ablation of copper in different background gases : comparative study by numerical modeling and experiments," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 21, p. 384–395, 2006.
- [73] S. Laville, et al., "Fluid modeling of the laser ablation depth as a function of the pulse duration for conductors," *Physical Review E*, vol. 66, p. 066415, 2002.
- [74] L. V. Zhigilei, "Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation," *Applied Physics A*, vol. 76, p. 339–350, 2003.
- [75] A. Miotello and R. Kelly, "Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences," *Applied Physics Letter*, vol. 67, p. 3535–3537, 1995.

- [76] J. H. Yoo, O. V. Borisov, X. Mao, and R. E. Russo, "Existence of Phase Explosion during Laser Ablation and Its Effects on Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy," *Analytical Chemistry*, vol. 73, pp. 2288-2293, 2001.
- [77] J. M. Vadillo and J. J. Laserna, "Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 2004, pp. 147-161, 2004.
- [78] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, "Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation," *Physical Review Letters*, vol. 91, pp. 225502-225505, 2003.
- [79] R. E. Russo, X. L. Mao, J. H. Yoo, and J. J. Gonzalez, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, J. P. Singh and S. N. Thakur, Eds. Elsevier, 2007.
- [80] L. I. Sedov, *Similarity and dimensional methods in mechanics*, 10th ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 1993.
- [81] NIST Atomic Spectra Database Lines Form. [Online].
http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [82] A. Borghese and S. S. Merola, "Time-resolved spectral and spatial description of laser-induced breakdown in air as a pulsed, bright, and broadband ultraviolet-visible light source," *Applied Optics*, vol. 37, pp. 3977-3983, 1998.
- [83] J. T. Costello, J.-P. Mosnier, E. T. Kennedy, P. K. Carroll, and G. O'Sullivan, "X-UV Absorption Spectroscopy with Laser-Produced Plasmas: A Review," *Physica Scripta*, vol. T34, pp. 77-92, 1991.
- [84] J. Hermann, C. Vivien, A. P. Carricato, and C. Boulmer-Leborgne, "A spectroscopic study of laser ablation plasmas from Ti, Al and C targets," *Applied Surface Science*, vol. 127-129, pp. 645-649, 1998.
- [85] Larousse. (2010) Larousse.fr.
- [86] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [87] J. D. Ingle and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Upper Saddle River ed. Prentice-Hall, 1988.
- [88] S. Rousseau, M. Benmansour, D. Morvan, and J. Amouroux, "Purification of MG silicon by thermal plasma process coupled to DC bias of the liquid bath," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 91, pp. 1906-1915, 2007.
- [89] F. R. Doucet, P. J. Faustino, M. Sabsabi, and R. C. Lyon, "Quantitative molecular analysis with molecular bands emission using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 23, pp. 694-701, 2008.

- [90] K. S. Ojha and R. Gopal, "Laser produced spectrum of Si₂ molecule in the region of 540–1010 nm," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 71, pp. 1003-1006, 2008.
- [91] A. Portnov, S. Rosenwaks, and I. Bar, "Identification of organic compounds in ambient air via characteristic emission following laser ablation," *Journal of Luminescence*, vol. 102-103, pp. 408-413, 2003.
- [92] M. Baudalet, et al., "Spectral signature of native CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 063901, 2006.
- [93] X. L. Mao, O. V. Borisov, and R. E. Russo, "Enhancements in laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on laser properties and ambient environment," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 53, pp. 731-739, 1998.
- [94] W. T. Chan, A. P. K. Leung, X. L. Mao, and R. E. Russo, "Effects of gas environment on picosecond laser ablation," *Applied Surface Science*, vol. 127-129, pp. 269-273, 1998.
- [95] A. P. K. Leung, W. T. Chan, X. L. Mao, and R. E. Russo, "Influence of Gas Environment on Picosecond Laser Ablation Sampling Efficiency and ICP Conditions," *Analytical Chemistry*, vol. 70, pp. 4709-4716, 1998.
- [96] Y. Iida, "Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 45, pp. 1353-1367, 1998.
- [97] B. Lange, R. Matschaft, and H. Kipphardt, "Enhancement of intensities in glow discharge mass spectrometry by using mixtures of argon and helium as plasma gas," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 389, pp. 2287-2296, 2007.
- [98] M. L. Hartenstein, S. J. Christopher, and K. R. Marcus, "Evaluation of helium-argon mixed gas plasmas for bulk and depth-resolved analyses by radiofrequency glow discharge atomic emission spectroscopy," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 14, pp. 1039-1048, 1999.
- [99] C. A. Henry, P. K. Diwakar, and D. W. Hahn, "Investigation of helium addition for laser-induced plasma spectroscopy of pure gas phase systems: Analyte interactions and signal enhancement," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 62, pp. 1390-1398, 2007.
- [100] J. S. Cowpe, R. D. Pilkington, J. S. Astin, and A. E. Hill, "The effect of ambient pressure on laser-induced silicon plasma temperature, density and morphology," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, pp. 165202-165210, 2009.
- [101] S. Yalcin, Y. Y. Tsui, and R. Fedosejevs, "Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 19, pp. 1295-1301, 2004.

- [102] J. S. Cowpe, J. S. Astin, R. D. Pilkington, and A. E. Hill, "Application of Response Surface Methodology to laser-induced breakdown spectroscopy : Influences of hardware configuration," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 62, pp. 1335-1342, 2007.
- [103] E. D. McNaghten, A. M. Parkes, B. C. Griffiths, A. I. Whitehouse, and S. Palanco, "Detection of trace concentrations of helium and argon in gas mixtures by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 64, pp. 1111-1118, 2009.
- [104] A. Pal, R. D. Waterbury, E. L. Dottery, and D. K. Killinger, "Enhanced temperature and emission from a standoff 266 nm laser initiated LIBS plasma using a simultaneous 10.6 μm CO₂ laser pulse," *Optics Express*, vol. 17, pp. 8856-8870, 2009.
- [105] D.-C. ZHANG, et al., "Influence of Laser Wavelength on Laser-induced Breakdown Spectroscopy Applied to Semi-Quantitative Analysis of Trace-Elements in a Plant Sample," *Chinese Physics Letters*, vol. 27, p. 063202, 2010.
- [106] R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner, H. Schröder, and K. L. Kompa, "Detector for Trace Elemental Analysis of Solid Environmental Samples by Laser Plasma Spectroscopy," *Analytical Chemistry*, vol. 66, pp. 2964-2975, 1994.
- [107] M. P. Mateo, G. Nicolas, and A. Yañez, "Characterization of inorganic species in coal by laser-induced breakdown spectroscopy using UV and IR radiations," *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 868-872, 2007.
- [108] Q. Wang, P. Jander, C. Fricke-Begemann, and R. Noll, "Comparison of 1064 nm and 266 nm excitation of laser-induced plasmas for several types of plastics and one explosive," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 63, pp. 1011-1015, 2008.
- [109] L. Torrisi, A. Borrielli, and D. Margarone, "Study on the ablation threshold induced by pulsed lasers at different wavelengths," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 255, pp. 373-379, 2007.
- [110] S. N. Abdulmajid, et al., "Quantitative Deuterium Analysis of Titanium Samples in Ultraviolet Laser-Induced Low-Pressure Helium Plasma," *Applied Spectroscopy*, vol. 64, pp. 365-369, 2010.
- [111] L. Fornarini, V. Spizzichino, F. Colao, R. Fantoni, and V. Lazic, "Influence of laser wavelength on LIBS diagnostics applied to the analysis of ancient bronzes," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 385, pp. 272-280, 2006.
- [112] A. Biwas, H. Latifi, L. J. Radziemski, and R. L. Armstrong, "Irradiance and laser wavelength dependence of plasma spectra from single levitated aerosol," *Applied Optics*, vol. 27, pp. 2386-2391, 1988.
- [113] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, "Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 55, pp. 1252-1256, 1983.

- [114] G. W. Rieger, M. Taschuk, Y. Y. Tsui, and R. Fedosejevs, "Comparative study of laser-induced plasma emission from microjoule picosecond and nanosecond KrF-laser pulses," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 58, p. 497–510, 2003.
- [115] W. Sdorra and K. Niemax, "Basic Investigations for Laser Microanalysis: III. Application of Different Buffer Gases for Laser-Produced Sample Plumes," *Mikrochimica Acta*, vol. 107, pp. 319-327, 1992.
- [116] S. Nolte, et al., "Ablation of metals by ultrashort laser pulses," *Journal of the optical society of America B*, vol. 14, p. 2716–2722, 1997.
- [117] G. Nouet, P. Lay, and J. L. Chermant, "Le silicium polycristallin Polix : élaboration, propriétés et performances," *Revue de Physiques Appliquée*, vol. 22, pp. 535-547, 1987.
- [118] D. Morvan, J. Amouroux, and G. Revel, "Mise au point d'une technique de fusion de zone sous plasma appliquée à la préparation du silicium photovoltaïque," *Revue de Physique Appliquée*, vol. 15, pp. 1229-1238, 1980.
- [119] D. W. Oliver, G. D. Brower, and F. H. Horn, "Cold metal crucible system for synthesis, zone refining, and Czochralski crystal growth of refractory metals and semiconductors," *Journal of Crystal Growth*, vol. 12, pp. 125-131, 1972.
- [120] G. Dour, et al., "Continuous solidification of photovoltaic multicrystalline silicon from an inductive cold crucible," *Journal of Crystal Growth*, vol. 193, pp. 230-240, 1998.
- [121] IUPAC, "Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities," *pure & Applied Chemistry*, vol. 67, p. 1701, 1995.
- [122] C. Aragón, F. Peñalba, and J. A. Aguilera, "Curves of growth of neutral atom and ion lines emitted by a laser induced plasma," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 60, pp. 879-887, 2005.
- [123] V. Lazic, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, and A. Palucci, "Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 56, pp. 807-820, 2001.
- [124] J. A. Aguilera, J. Bengoechea, and C. Aragón, "Curves of growth of spectral lines emitted by a laser-induced plasma: influence of the temporal evolution and spatial inhomogeneity of the plasma," *Spectrochimica Acta Part B* 58, vol. 58, pp. 221-237, 2003.
- [125] C. Aragon, J. A. Aguilera, and F. Penalba, "Improvements in Quantitative Analysis of Steel Composition by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at Atmospheric Pressure Using an Infrared Nd:YAG Laser ," *Applied Spectroscopy*, vol. 53, pp. 1259-1267, 1999.
- [126] T. R. L. D. A. C. M. H. Leon J. Radziemski, "Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols," *Analytical Chemistry*, vol. 55, pp. 1246-1252, 1983.

- [127] R. K. I. S. Valery Bulatov, "Study of Matrix Effects in Laser Plasma Spectroscopy by Combined Multifiber Spatial and Temporal Resolutions," *Analytical Chemistry*, vol. 70, pp. 5302-5311, 1998.
- [128] D. W. H. J. E. Carranza, "Sampling statistics and considerations for single-shot analysis using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, pp. 779-790, 2002.
- [129] L. Fornarini, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, and V. Spizzicchino, "Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: A theoretical and experimental approach," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 60, pp. 1186-1201, 2005.
- [130] V. Lazic, et al., "Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 19, pp. 429-436, 2004.
- [131] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, and E. B. Vadas, "Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, pp. 1131-1140, 2002.
- [132] V. B. V. V. G. I. S. Liang Xu, "Absolute analysis of particulate materials by laser-induced breakdown spectroscopy," *Analytical Chemistry*, vol. 69, pp. 2103-2108, 1997.
- [133] S. I. Gornushkin, I. B. Gornushkin, J. M. Anzano, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, "Effective Normalization Technique for Correction of Matrix Effects in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection of Magnesium in Powdered Samples," *Applied Spectroscopy*, vol. 56, pp. 433-436, 2002.
- [134] S. Darwiche, M. Benmansour, N. Eliezer, and D. Morvan, "Investigation of optimized experimental parameters including laser wavelength for boron measurement in photovoltaic grade silicon using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, 2010.
- [135] H. J. Leamy, "Charge collection scanning electron microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. R51-R80, 1982.
- [136] S. Guermazi, et al., "Determination of the diffusion length and the optical self absorption coefficient using EBIC model," *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 16, pp. 45-51, 2001.
- [137] D. S. H. Chan, V. K. S. Ong, and J. C. H. Phang, "A direct method for the extraction of diffusion length and surface recombination velocity from an EBIC line scan: planar junction configuration," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 42, pp. 963-968, 1995.
- [138] A. Boudjani, G. Bassou, T. Benbakhti, M. Beghdad, and B. Belmekki, "Direct measurement of minority carrier diffusion length in planar devices," *Solid-State Electronics*, vol. 38, pp. 471-475, 1995.

- [139] C. A. Dimitriadis, "Determination of bulk diffusion length in thin semiconductor layers by SEM-EBIC," *Journal of Physics D*, vol. 14, pp. 2269-2274, 1981.
- [140] D. Cavalcoli, A. Cavallini, and A. Castaldini, "Determination of minority-carrier diffusion length by integral properties of electron-beam-induced current profiles," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, pp. 2163-2168, 1991.
- [141] J. L. Todoli and F. Vanhaecke, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*, S. M. Nelms, Ed. Blackwell, 2005.
- [142] W. Pritzkow, et al., "Contribution of ICP-IDMS to the certification of antimony implanted in a silicon wafer - comparison with RBS and INAA results," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 371, pp. 867-871, 2001.
- [143] I. E. Vasileyeva, V. Shabanova, Y. Sokolnikova, O. A. Proydakova, and V. I. Lozhkin, "Selection of internal standard for determination of boron and phosphorous by ICP-MS in silicon photovoltaic materials," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 14, p. 1519-1521, 1999.
- [144] K. E. Jarvis, A. L. Gray, and R. S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry*, Blackie ed., C. e. Hall, Ed. New York, 1992.
- [145] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Applied Physics Letters*, vol. 59, pp. 1046-1048, 1990.
- [146] V. P. Marta, et al., "Analytical potential of a glow discharge chamber coupled to a time of flight mass spectrometer for qualitative in depth profile analysis," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 18, pp. 612-617, 2003.
- [147] M. R. Joseph, N. Xu, and V. Majidi, "Time-resolved emission characteristics and temperature profiles of laser-induced plasmas in helium," *Spectrochimica Acta Part B*, pp. 89-103, 1994.
- [148] M. Milan and J. J. Laserna, "Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 56, pp. 275-288, 2001.
- [149] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*. New-York: McGraw-Hill Bokk Compagny, 1964.
- [150] V. Detalle, M. Sabsabi, L. St-Onge, A. Hamel, and R. Héon, "Influence of Er:YAG and Nd:YAG wavelengths on laser-induced breakdown spectroscopy measurements under air or helium atmosphere," *Applied Optics*, vol. 42, no. 30, pp. 5971-5977, 2003.
- [151] I. Horn and D. Günther, "The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS," *Applied Surface Science*, vol. 207, pp. 144-157, 2003.

- [152] C. C. Garcia, J. M. Vadillo, S. Palanco, J. Ruiz, and J. J. Laserna, "Comparative analysis of layered materials using laser-induced plasma spectrometry and laser-ionization time-of-flight mass spectrometry," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 56, pp. 923-931, 2001.
- [153] J. S. Cowpe, J. S. Astin, R. D. Pilkington, and A. E. Hill, "Temporally resolved laser induced plasma diagnostics of single crystal silicon - Effects of ambient pressure," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 63, pp. 1066-1071, 2008.
- [154] L. C. Jensen, S. C. Langford, J. T. Dickinson, and R. S. Addleman, "Mechanistic studies of laser-induced breakdown spectroscopy of model environmental samples," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 50, pp. 1501-1519, 1995.
- [155] H. M. Solo-Gabirele, et al., "Evaluation of XRF and LIBS technologies for on-line sorting of CCA-treated wood waste," *Waste Management*, vol. 24, pp. 413-424, 2004.
- [156] S. R. Goode, S. L. Morgan, R. Hoskin, and A. Oxsher, "Identifying alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer," *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, vol. 15, pp. 1133-1138, 2000.
- [157] F. C. J. De Lucia, R. S. Harmon, K. L. McNesby, R. J. J. Winkel, and A. W. Miziolek, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Analysis of Energetic Materials," *Applied optics*, vol. 42, pp. 6148-6152, 2003.
- [158] J. M. Anzano, I. B. Gornushkin, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, "Laser-induced plasma spectroscopy for plastic identification," *Polymer Engineering and Science*, vol. 40, pp. 2423-2429, 2000.
- [159] C. López-Moreno, et al., "Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residu," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 21, pp. 55-60, 2006.
- [160] Y. Marie, *Etude de la formation des ions MCs+ secondaires. Application à la quantification.*. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
- [161] R. G. Wilson, F. A. Stevie, and C. W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry : a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis*, J. Wiley and sons, Eds. Wiley-Interscience Publication, 1989.
- [162] N. M. Ravindra and V. K. Srivastava, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 40, pp. 791-793, 1979.
- [163] J. A. Freitas, S. G. Bishop, E. R. Nordquist, and M. L. Gipe, "Donor binding energies determined from temperature dependence of photoluminescence spectra in undoped and aluminum-doped beta SiC films," *Applied Physics Letters*, vol. 52, pp. 1695-1697, 1988.

- [164] J. S. Kane, E. S. Beary, K. E. Murphy, and P. J. Paulsen, "Perspective. Impact of inductively coupled plasma mass spectrometry on certification programmes for geochemical reference materials," *Analyst*, vol. 120, pp. 1505-1512, 1995.
- [165] S. Hamilton, R. Al-Wazzan, A. Hanvey, A. Varagnat, and S. Devlin, "Fully integrated wide wavelength range LIBS system with high UV efficiency and resolution," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 19, pp. 479-482, 2004.
- [166] J. M. Vadillo, J. M. Fernandez Romero, C. Rodriguez, and J. J. Laserna, "Effect of Plasma Shielding on Laser Ablation Rate of Pure Metals at Reduced Pressure," *Surface and Interface Analysis*, vol. 27, pp. 1009-1015, 1999.
- [167] K. Muller and H. Stege, "Evaluation of the analytical potential of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the analysis of historical glasses," *Archaeometry*, vol. 45, pp. 421-433, 2003.

Curriculum Vitae

Nir ELIEZER

10 Cité Beauharnais
75011 PARIS
+33 6 64 16 24 45
nireliezer@gmail.com

Nationalités : Française & Israélienne
19 Décembre 1979

ACADEMIQUES (Université Pierre et Marie Curie, Paris, France)

- 2008 - 2011 Doctorat en Génie des Procédés et hautes Technologies

Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surface, ENSCP, Paris, France

- 2005 - 2007 Master de Chimie Fondamentale et appliqué : Ingénierie Chimique

Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surface, ENSCP, Paris, France (5 mois)

- Modélisation d'un réacteur plasma basse pression, à tuyère convergente
- Etude de l'hydrodynamique du réacteur sous FLUENT[®], validée par des mesures obtenues par anémométrie et granulométrie laser doppler
- Adaptation d'un code de calcul de chimie en phase plasma

Department of Environmental Sciences & Energy Research, Weizmann Institute, Rehovot, Israel (4 mois)

- Développement et mise en place d'un nouveau type de réacteur pour la réformation du méthane par voie solaire sans catalyseur

- 2000 - 2005 Licence de Chimie

EXPERIENCES PROFESSIONNELLES

- 2009 – 2010 Chargé d'enseignement

Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

- Enseignement de Travaux Pratiques de Master:
 - Extraction liquide-liquide
 - Transfert thermique
 - Simulation d'une unité de production sous Hysys[®]

- 2005 Stagiaire

Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface, ENSCP, Paris, France (3 months)

- Caractérisation d'un plasma radiofréquence servant à la dépollution.
- Détection de la recombinaison d'oxygène marqué, dans un plasma thermique, à pression atmosphérique, suivi à l'aide d'un spectroscope de masse, et validation de la méthode. Analyses des résultats suivis par MS, GCMS, XPS

LANGUES

- Anglais fluide (TOEIC : 820)
- Hébreu langue maternelle
- Français langue maternelle
- Allemand notions de base

INFORMATIQUE

- Suite MS Office
- Programmation sous Pascal et Fortran
- Hysys[®], Fluent[®], Gambit[®], Comsol[®]

PUBLICATIONS

1. **Investigation of optimized experimental parameters including laser wavelength for boron measurement in photovoltaic grade silicon using laser-induced breakdown spectroscopy**
S. DARWICHE, M. BENMANSOUR, N. ELIEZER, D. MORVAN
Spectrochimica Acta Part B 65 (2010) 738 - 743
2. **Quantitative analysis of boron in wafers and MG silicon using laser induced breakdown spectroscopy**
S. DARWICHE, M. BENMANSOUR, N. ELIEZER, D. MORVAN
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 12 (2010) 681 – 685
3. **Laser induced breakdown spectroscopy for analysis of boron distribution in silicon**
S. DARWICHE, M. BENMANSOUR, N. ELIEZER, D. MORVAN
Proceedings of 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany September 2009

CONFERENCES ET CONGRES

- ❖ **2010 Boron and phosphorus quantification in solar grade silicon using LIBS technique**
N. ELIEZER, S. DARWICHE, M. BENMANSOUR, D. MORVAN
Oral presentation in EMRS 2010 Strasbourg, France June 2010
- ❖ **2009 Quantification of Boron in photovoltaic and metallurgical grade silicon using Laser Induced Breakdown Spectroscopy technique**
N. ELIEZER, S. DARWICHE, M. BENMANSOUR, D. MORVAN
Oral presentation in EMSLIBS Tivoly, Italy October 2009
- ❖ **2009 Laser Induced breakdown spectroscopy for analysis of boron distribution in silicon**
S. DARWICHE, M. BENMANSOUR, N. ELIEZER, D. MORVAN
Poster presentation in Photovoltaic, Hamburg, Germany September 2009
- ❖ **2009 Determination of boron concentration in wafers and MG silicon using Laser Induced Breakdown Spectroscopy**
N. ELIEZER, S. DARWICHE, M. BENMANSOUR, D. MORVAN
Poster presentation in EMRS 2009 Strasbourg, France May 2009

Résumé

L'objectif principal de ce travail est le développement et la mise au point d'une technique d'analyse multiélémentaire de silicium solide de différentes qualités (métallurgique à solaire). Le principe de la technique consiste à focaliser une source laser à la surface de l'échantillon pour générer un micro-plasma qui est ensuite analysé temporellement par spectroscopie d'émission optique. Une étude préalable a été menée pour choisir les différents composants du système. Après avoir validé la répétabilité de la mesure, et les conditions environnementales optimales de mesure, l'identification des différentes impuretés métalliques, non-métalliques et dopants a été réalisée. Une attention particulière a été portée au cas du bore, dopant essentiel au bon fonctionnement des cellules photovoltaïques. Une limite de détection de 0,05 ppm de bore a pu être calculée sous une atmosphère de 85 % hélium – 15 % argon et des courbes de calibration ont été établies dans la gamme de 1 à 100 ppm. La LIBS a pu être mise en pratique sur des échantillons issus de différents procédés de tirage (4C et solidification dirigée) et nous a permis de suivre la ségrégation des différentes impuretés le long d'un lingot de silicium. Nous avons validé les mesures LIBS par comparaison à la GDMS et l'ICP, et corrélé la baisse de durée de vie des porteurs de charge à la présence de certaines impuretés.

Mots-clés : LIBS, Silicium, Photovoltaïque, Bore, Micro-plasma, Technique d'analyse.

Abstract

The principal subject matter of this work is the development of a technique for the multi-elemental analytical characterization of different qualities of solid silicon. The physical process upon which the technique is based is the temporally resolved emission spectra emitted by a micro-plasma generated by a laser focused on the surface of a given sample. A preliminary study was made to choose the various system components. After having determined the optimal environmental parameters for the measurement, and having verified reproducibility, identification of several metallic, non-metallic, and dopant impurities was made. Particular attention was given to boron, an essential dopant for photovoltaic cells. A detection limit of 0.05ppmm of boron was found in an atmosphere of 85%He/15%Ar and calibration curves were built in the range of 1 to 100 ppm. LIBS was used on silicon samples issuing from different production techniques (4C and directed solidification) which permitted the segregation of different impurities along the length of a silicon ingot. The LIBS measurements have been validated by comparison with GDMS and ICP, and a correlation has been made between carrier lifetime and the presence of certain impurities.

Key-words: LIBS, Silicon, Photovoltaic, Boron, Micro-plasma, analytical chemistry