

M. Malek BENMANSOUR

Mme Florine BOULLE

M. Siméon CAVADIAS

M. Bruno CHERON

M. Vincent DETALLE

M. Jean-Paul GARANDET

M. Charles de IZARRA

M. Daniel MORVAN

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

Maître de Conférences, LGPPTS, UPMC-Sorbonne Universités

Docteur, EMIX Company, Limoges

Professeur, LGPPTS, UPMC-Sorbonne Universités

Professeur, CORIA, Université de Rouen

Docteur, IRMH, Ministère de la Culture

Docteur, CEA-INES, Chambéry

Professeur, GREMI, Université d'Orléans

Professeur, LGPPTS, ENSCP-Chimie-ParisTech

Professeur, Université d'Eindhoven

Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surfaces
Université Pierre et Marie CURIE - École Nationale Supérieure de Chimie de Paris
Directeur du laboratoire : **Professeur Daniel MORVAN**

Analyse multiélémentaire des impuretés du silicium par LIBS

Cas particulier du bore dans le silicium de
qualité métallurgique et photovoltaïque

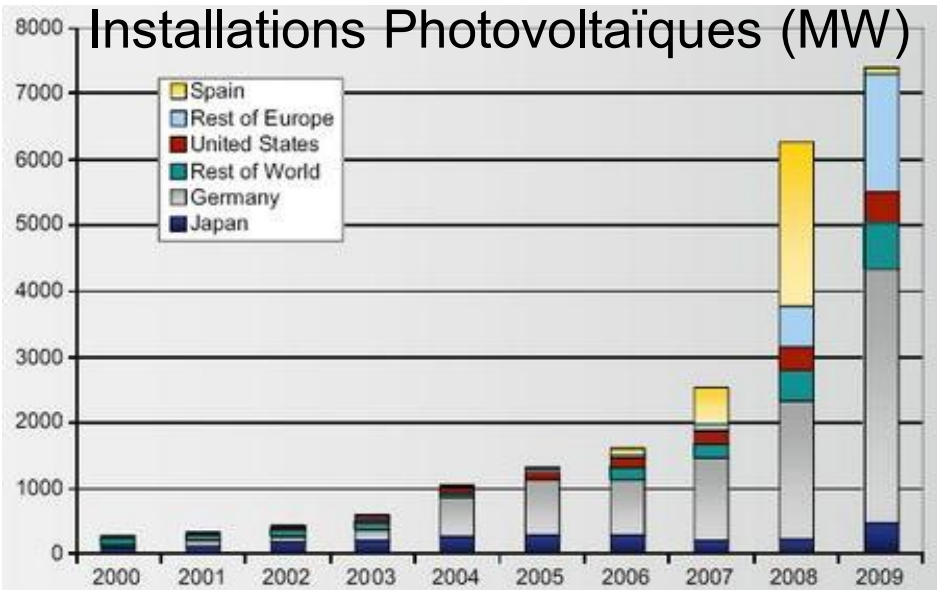
Présentée par Monsieur **Nir ELIEZER**

Sous la direction de :

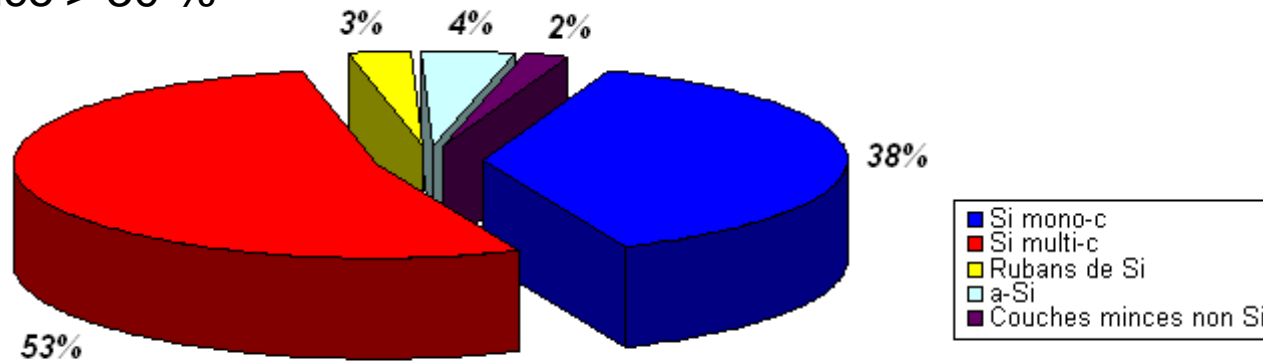
Professeur Daniel MORVAN

Co-encadrement :

Docteur Malek BENMANSOUR (MdC)

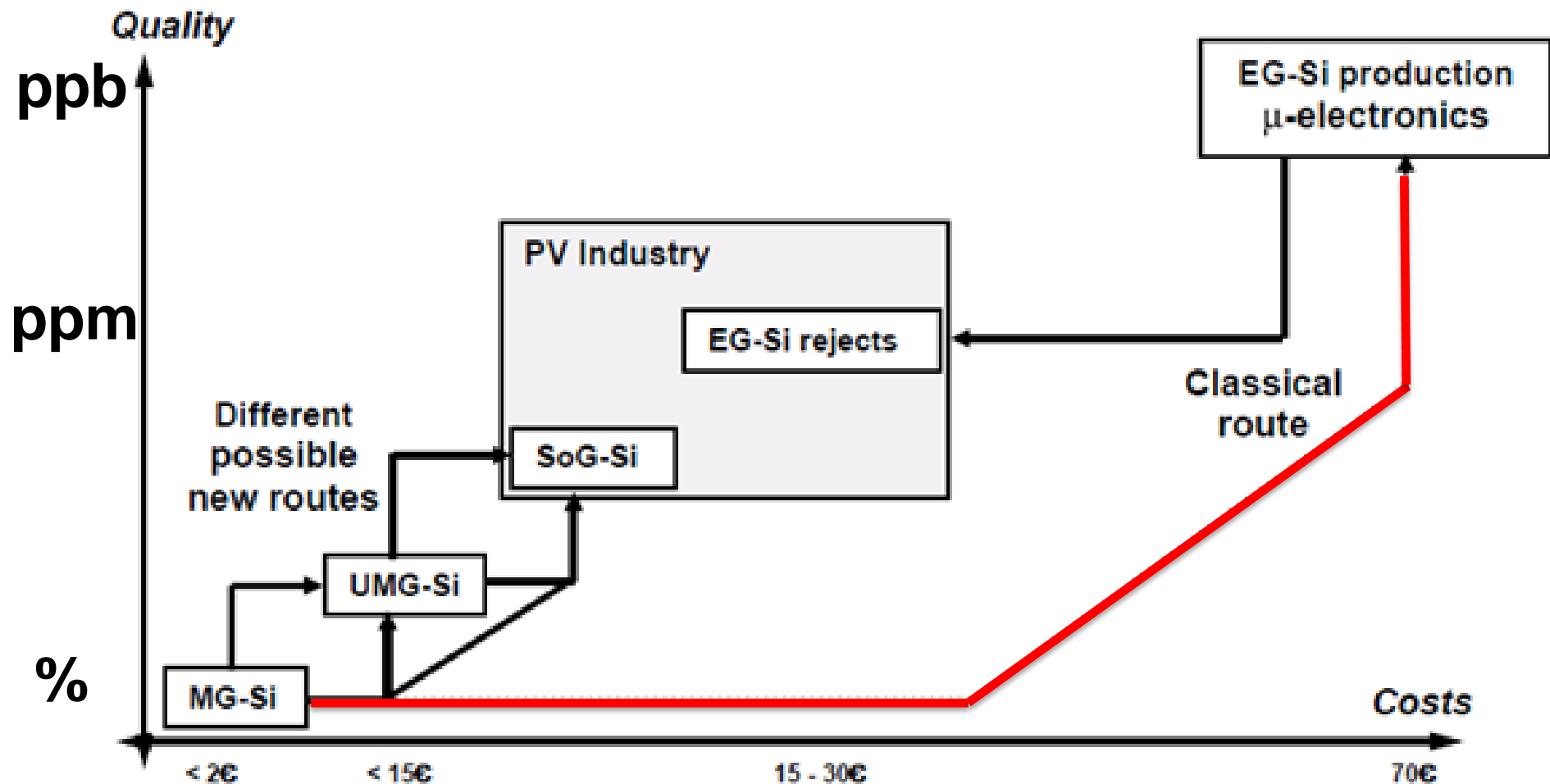


Croissance > 30 %



>85 % du marché des cellules :
Silicium cristallin

Voies de production du silicium



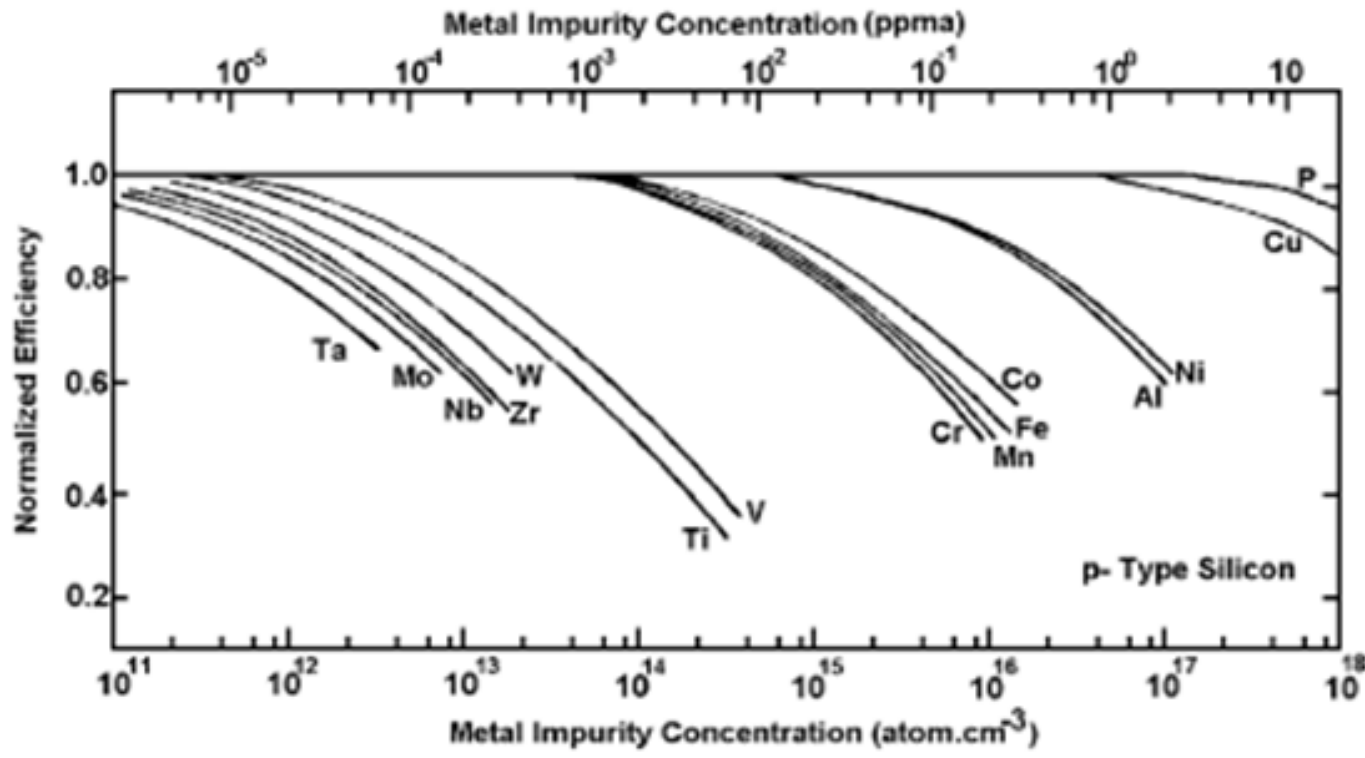
Multiplication des sources d'approvisionnement

Spécificité du silicium de qualité photovoltaïque



Gros grains (1 à 10 mm)
Pureté (ppmm)

	MG-Si	UMG-Si	SoG-Si
Fe	2000	<150	<10
Al	100-200	<50	<2
Ca	500-600	<500	<2
Ti	200	<5	<1
C	600	<250	<10
O	3000	<2000	<10
B	40	<30	<1
P	20	<15	<5



Influence de la concentration des impuretés sur le rendement d'une cellule de type p [4]

Nécessité d'analyser une grande gamme de concentrations

[4] J.R. Davis et al. IEEE Transactions on Electron Devices, p. 677, 1980

Pourquoi la LIBS pour l'analyse de silicium

	GDMS	SIMS	ICP
Pas de préparation	✗	✗	✗
Analyse multiélémentaire	✓	✓	✓
Analyse sans contact	✗	✗	✗
Analyse rapide	✗	✗	✗
Quasi non destructive	✗	✗	✗
Limite de détection (ppmm)	10^{-4} - 10^{-1}	10^{-6} - 10^{-2}	10^{-3} -1

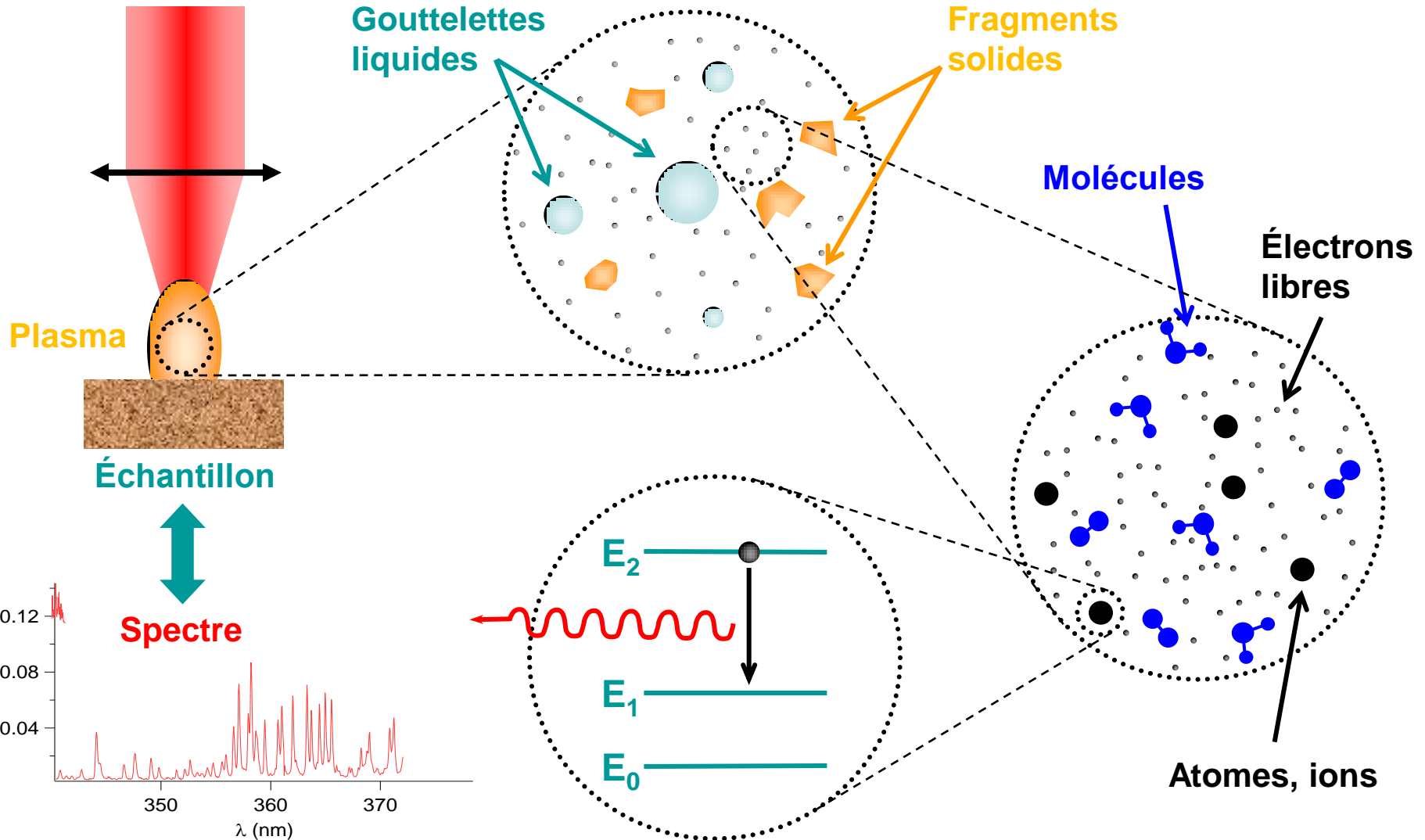
Contraintes :

Mise sous vide / Contrôle de l'atmosphère / Mise en solution

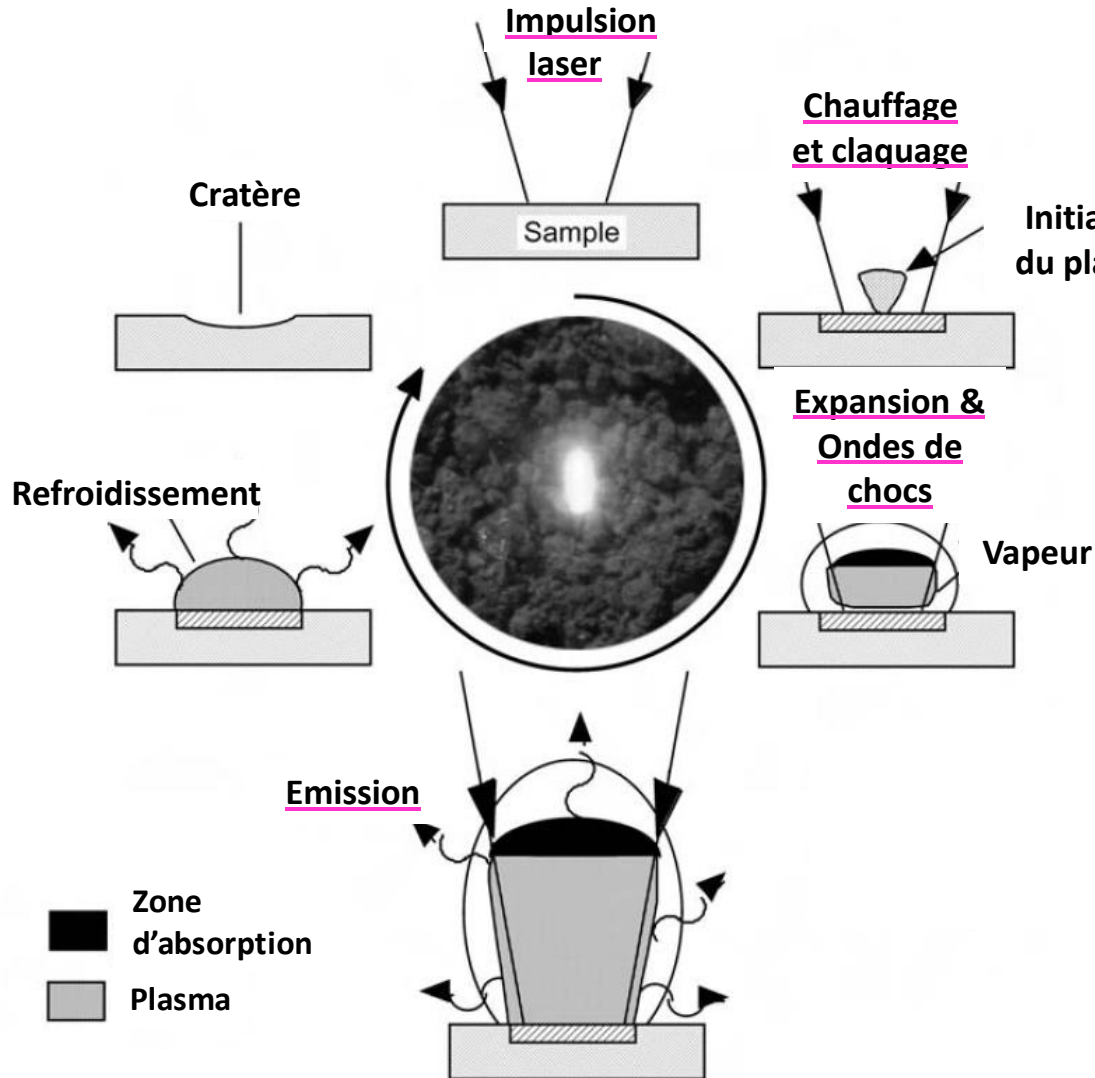
OBJECTIF : Mise en place de la technique LIBS pour l'analyse de silicium de diverses qualités (ppb à 1000 ppm)

- **Principe de la LIBS**
 - » **Aspects fondamentaux**
 - » Aspects expérimentaux
- Optimisation de la sensibilité de la mesure
 - » Influence de l'atmosphère
 - » Influence de la pression
 - » Influence de la longueur d'onde du laser
- Applications de l'analyse par LIBS
 - » Analyse qualitative
 - » Analyse semi-quantitative
 - » Analyse quantitative

Laser impulsionnel



Phase 1 : Ablation et génération du micro-plasma (5ns)

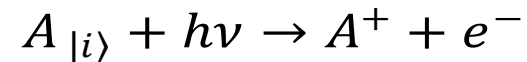


Interaction laser / matière :

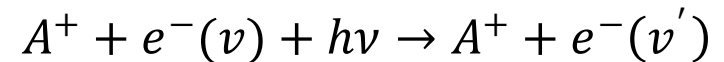
Longueur d'onde du laser,
Durée d'impulsion (ns, fs),
Densité d'énergie (GW/cm²)

Interaction laser / plasma :

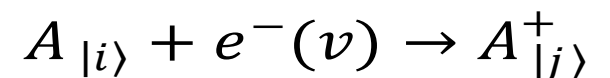
Photo-ionisation



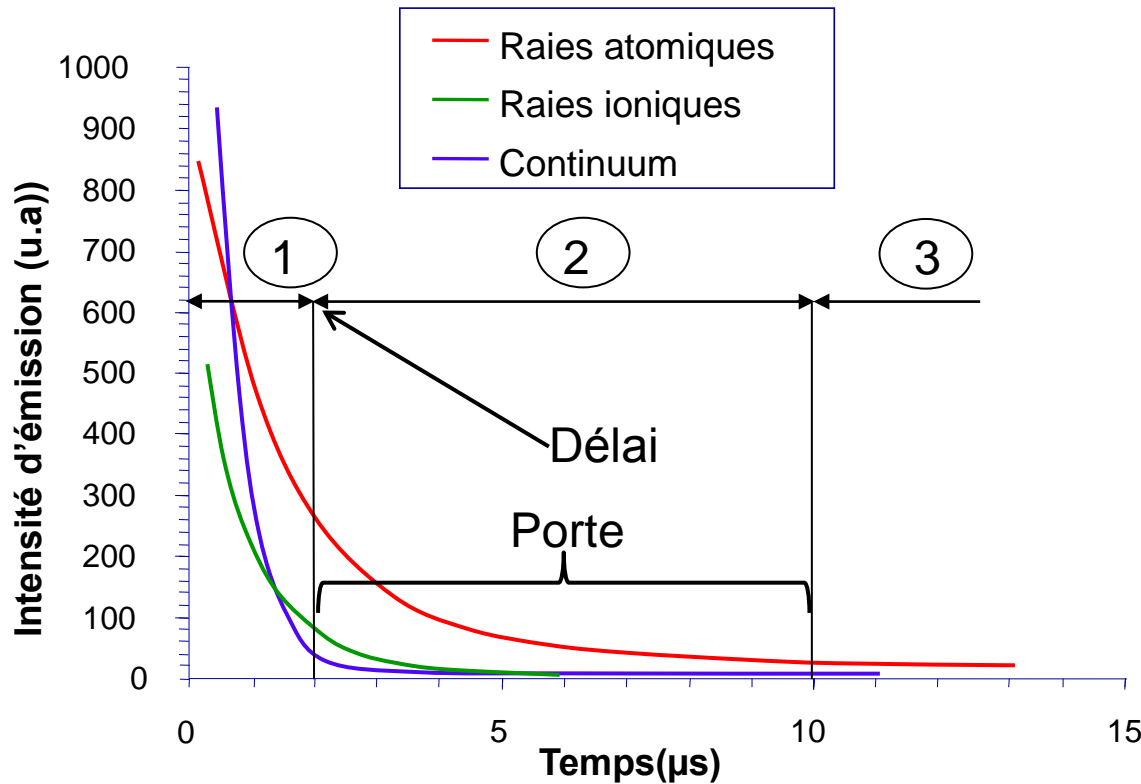
Bremsstrahlung inverse



Ionisation par avalanche



Phase 2 : Relaxation du plasma



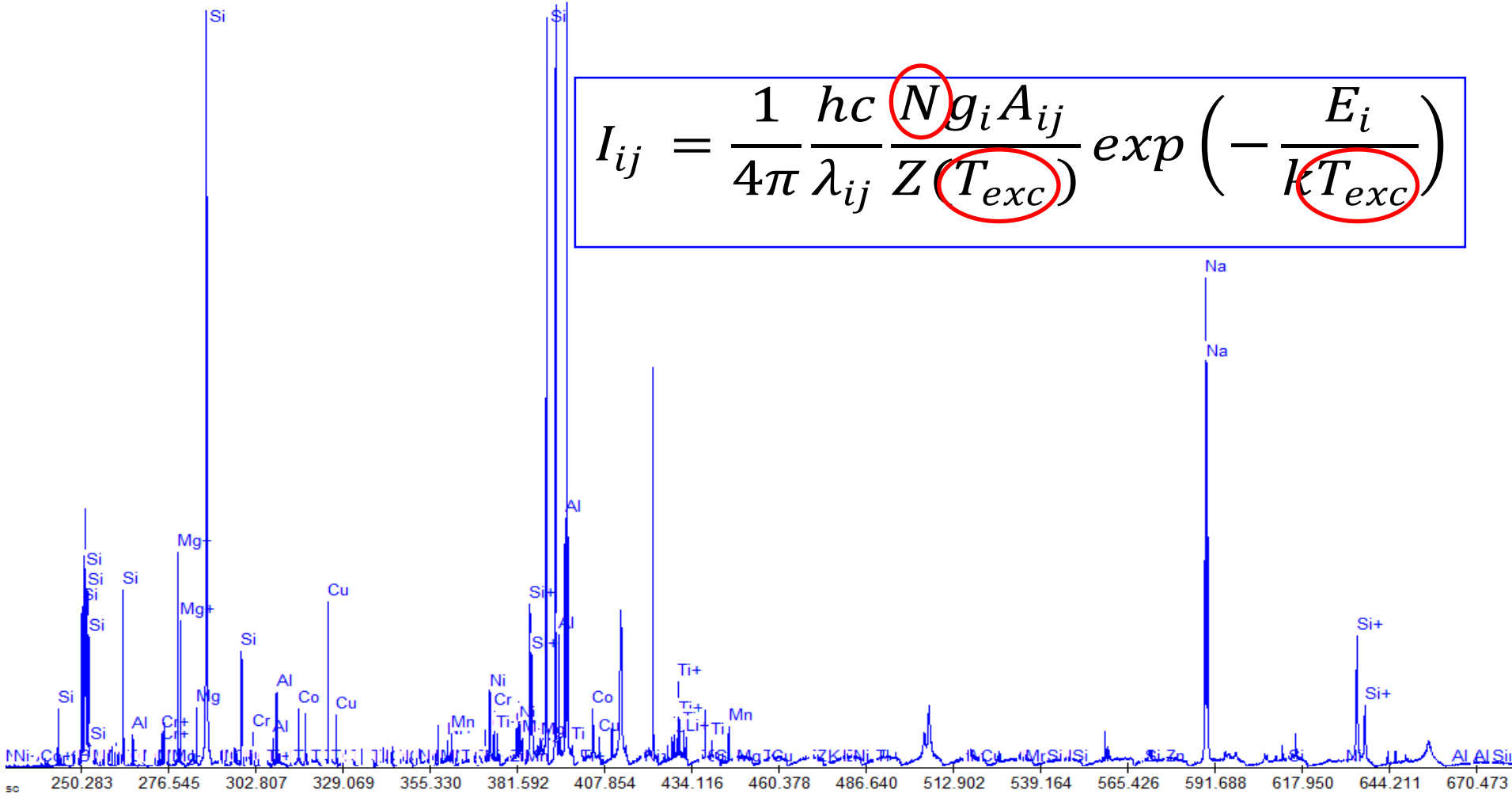
- ① 0 - 2 μs
Important continuum
Raies ioniques
- ② 2 - 10 μs
Raies atomiques
- ③ > 10 μs
Recombinaisons moléculaires

👉 Rayonnement du plasma : - Nature du matériau,
- Composition et pression de l'atmosphère d'analyse

➡ **Détermination nécessaire du délai et de la porte**

Spectre de raies d'émission

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc N g_i A_{ij}}{\lambda_{ij} Z (T_{exc})} \exp\left(-\frac{E_i}{kT_{exc}}\right)$$



Nombre d'émetteurs

Température d'excitation

- **Principe de la LIBS**
 - » Aspects fondamentaux
 - » **Aspects expérimentaux**
- Optimisation de la sensibilité de la mesure
 - » Influence de l'atmosphère
 - » Influence de la pression
 - » Influence de la longueur d'onde du laser
- Applications de l'analyse par LIBS
 - » Analyse qualitative
 - » Analyse semi-quantitative
 - » Analyse quantitative

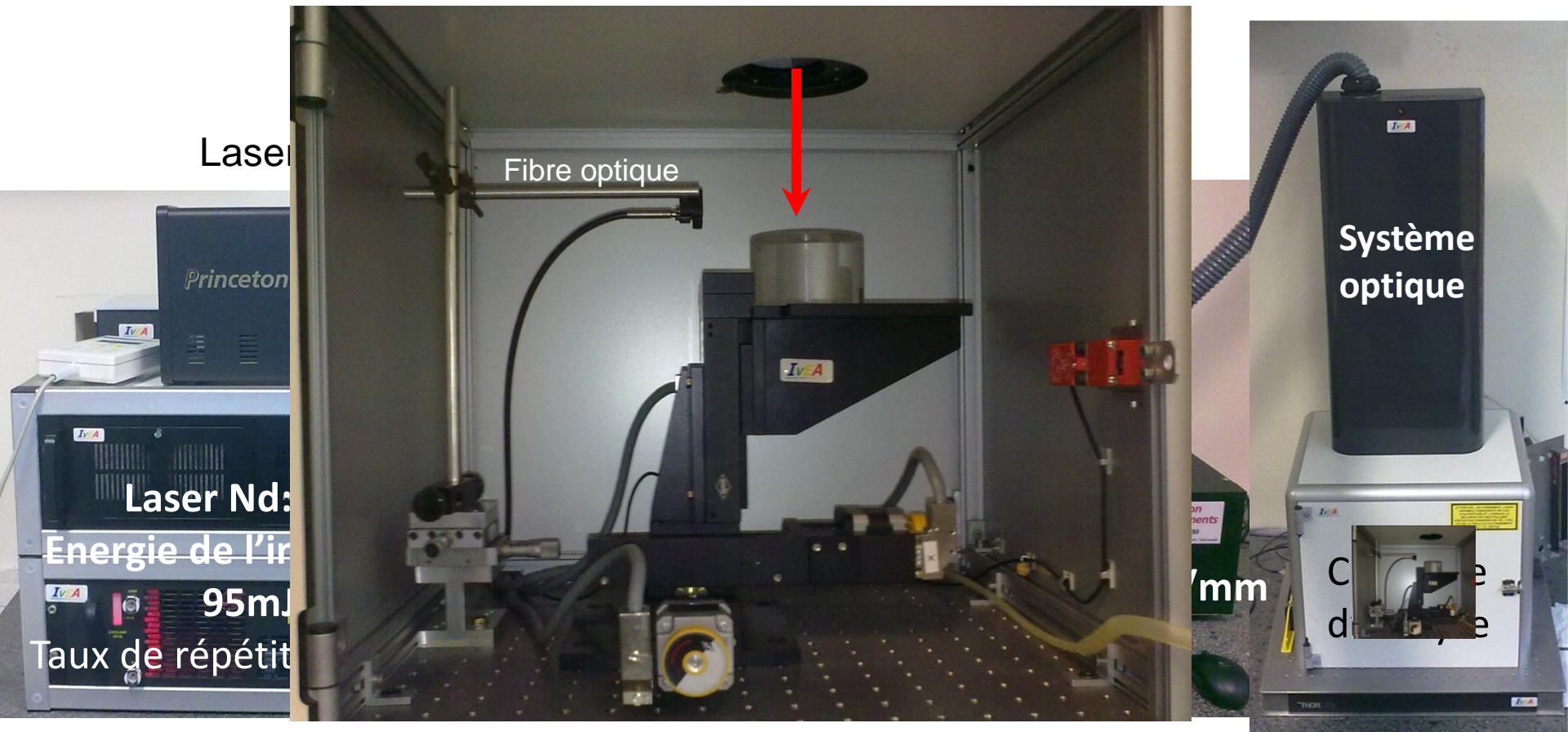
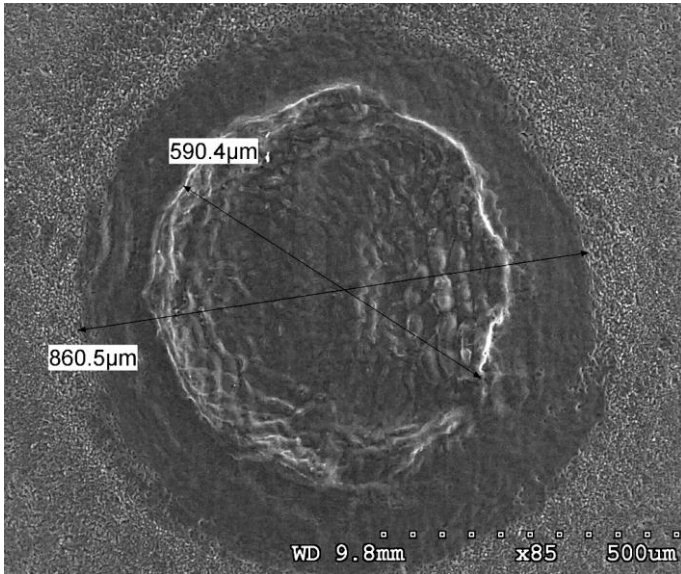
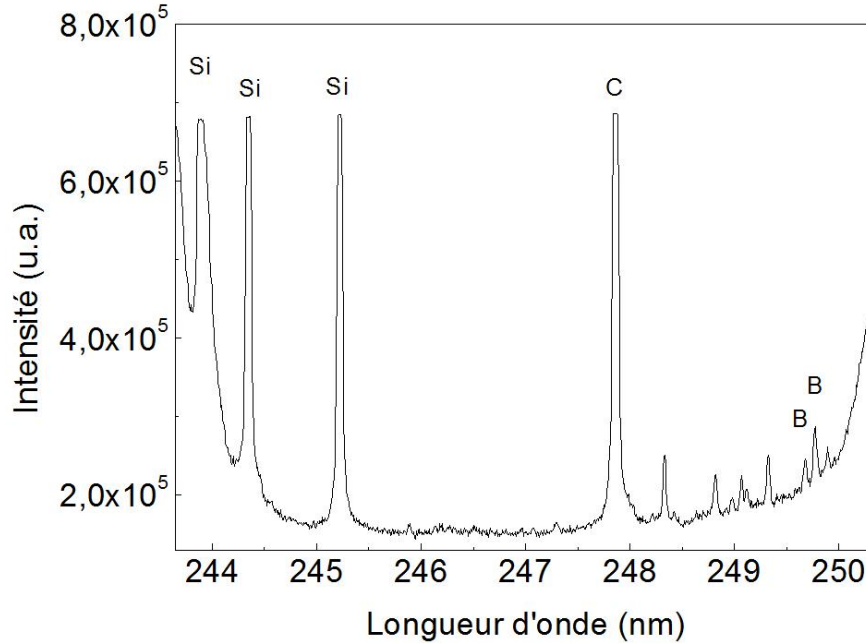


Table xyz

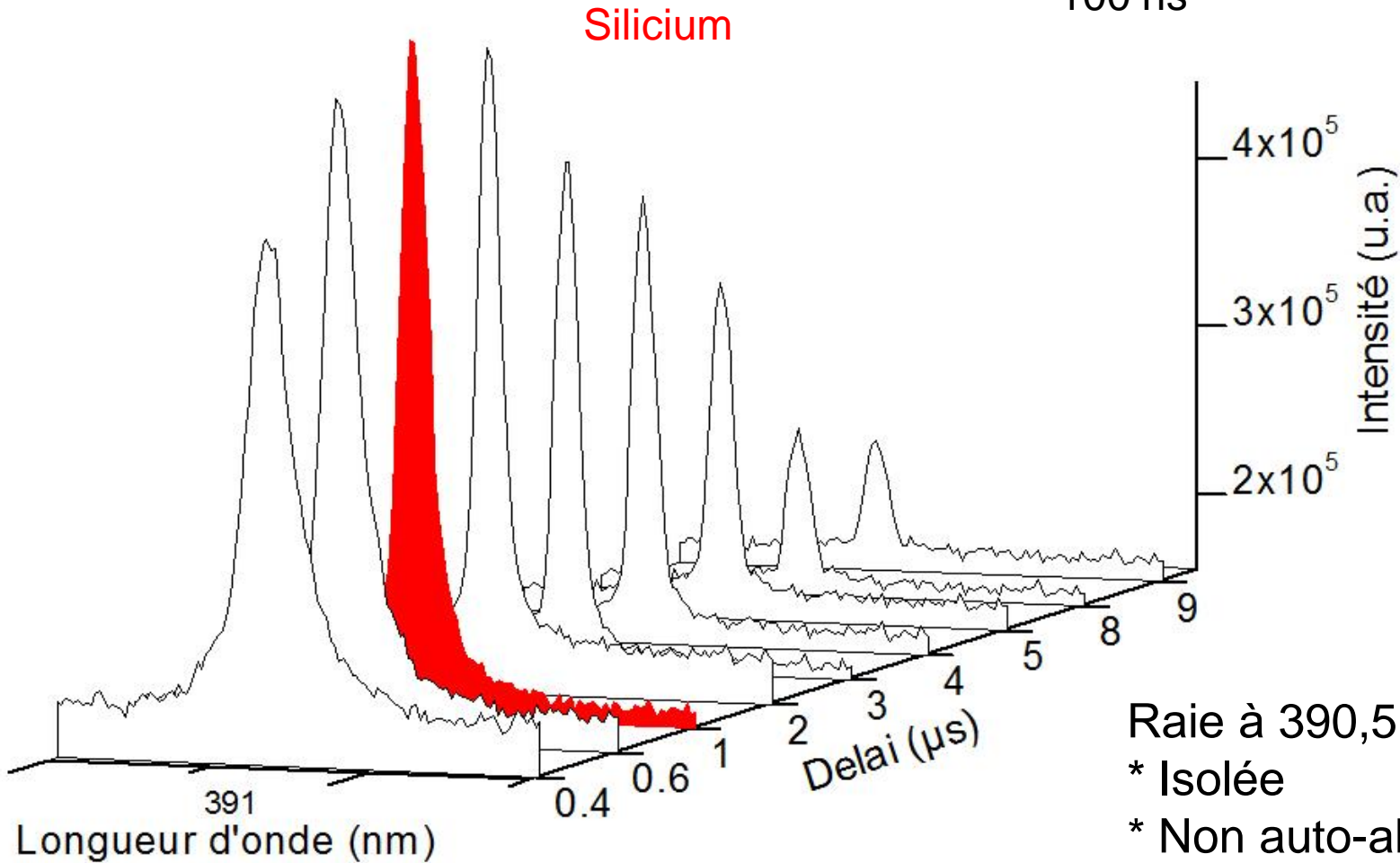


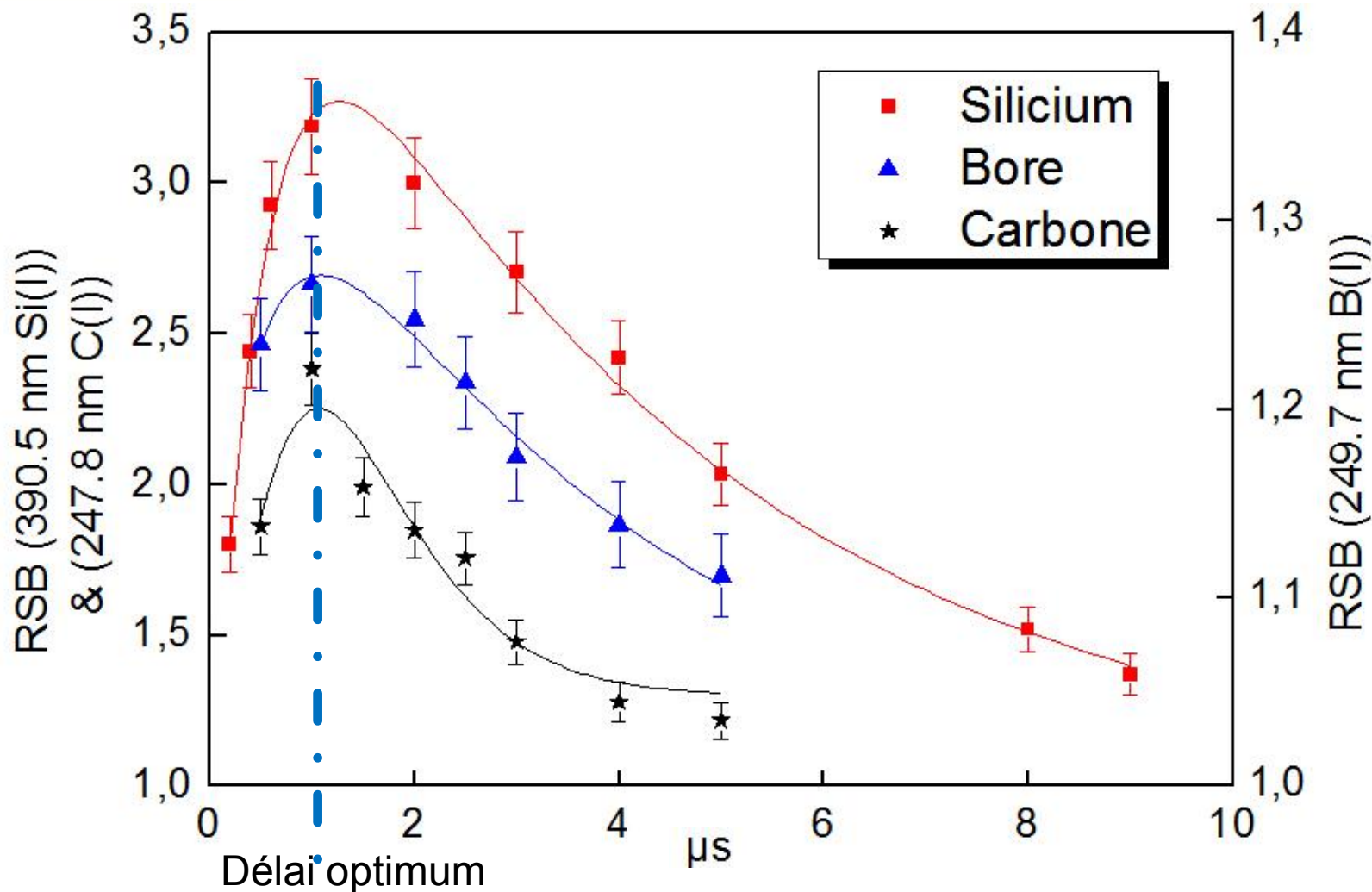
Nature et Pression du gaz,
longueur d'onde du laser

Dans chaque cas détermination des paramètres temporelles

1. Détermination du délai optimal

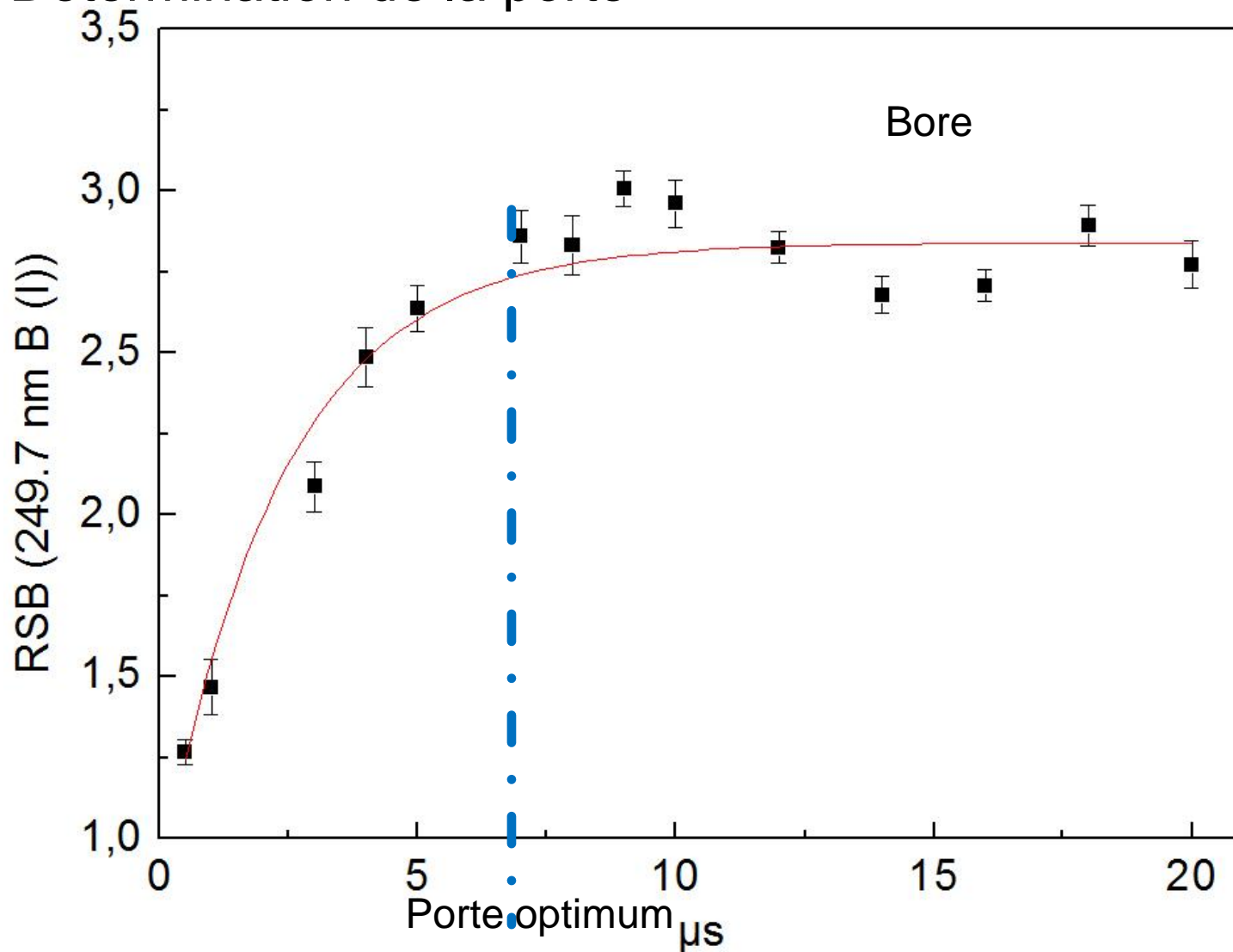
Porte fixée
100 ns





Le délai optimal de mesure est indépendant de l'élément observé et dépend de la matrice

2. Détermination de la porte

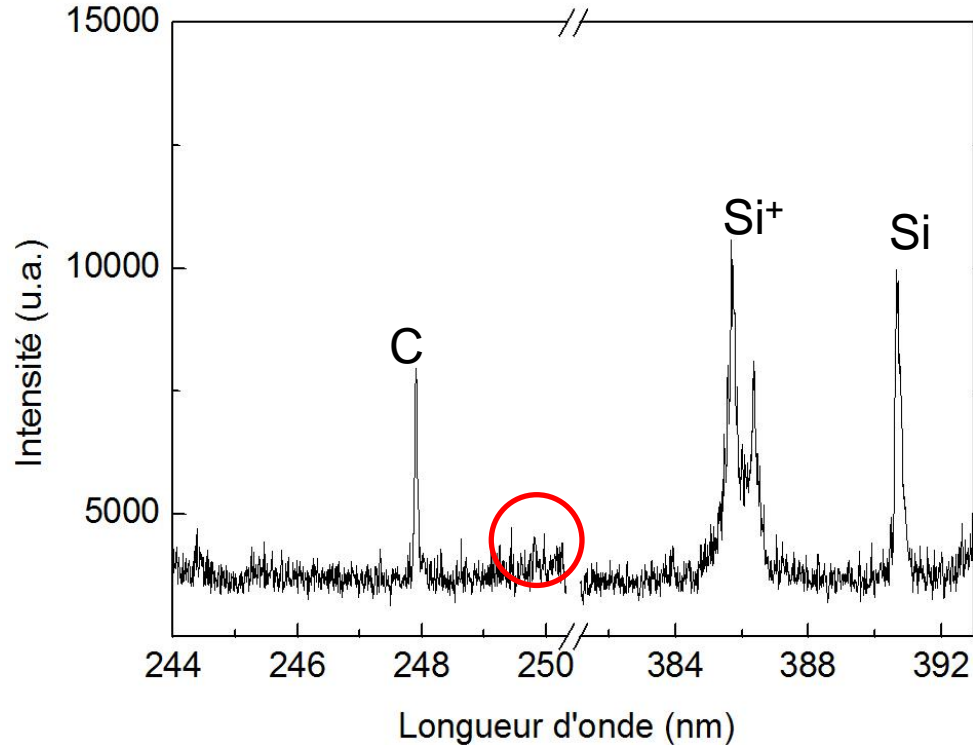


Délai fixé

- Principe de la LIBS
 - » Aspects fondamentaux
 - » Aspects expérimentaux
- **Optimisation de la sensibilité de la mesure**
 - » **Influence de l'atmosphère**
 - » Influence de la pression
 - » Influence de la longueur d'onde du laser
- Applications de l'analyse par LIBS
 - » Analyse qualitative
 - » Analyse semi-quantitative
 - » Analyse quantitative

Influence de l'atmosphère d'analyse

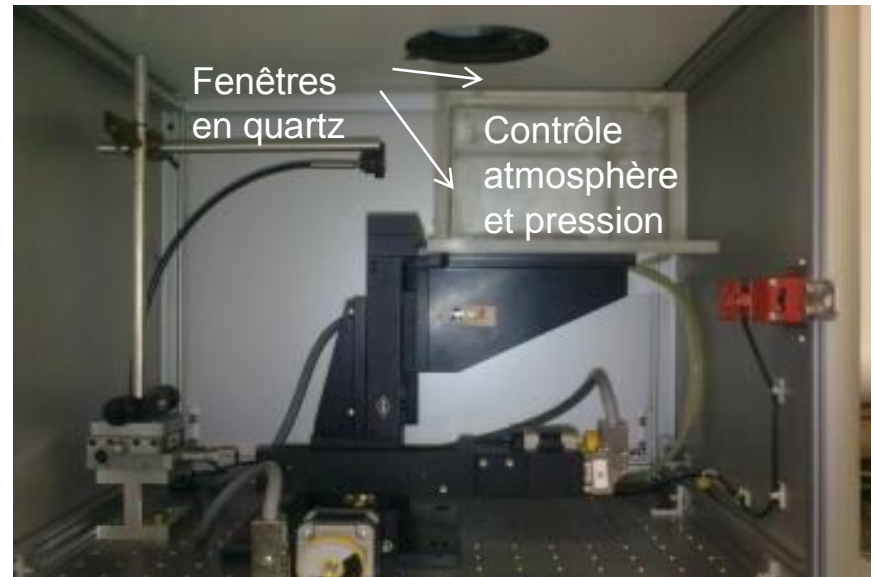
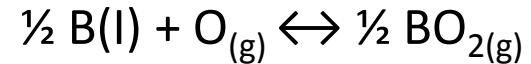
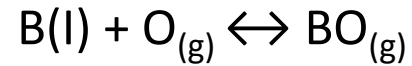
1. Air



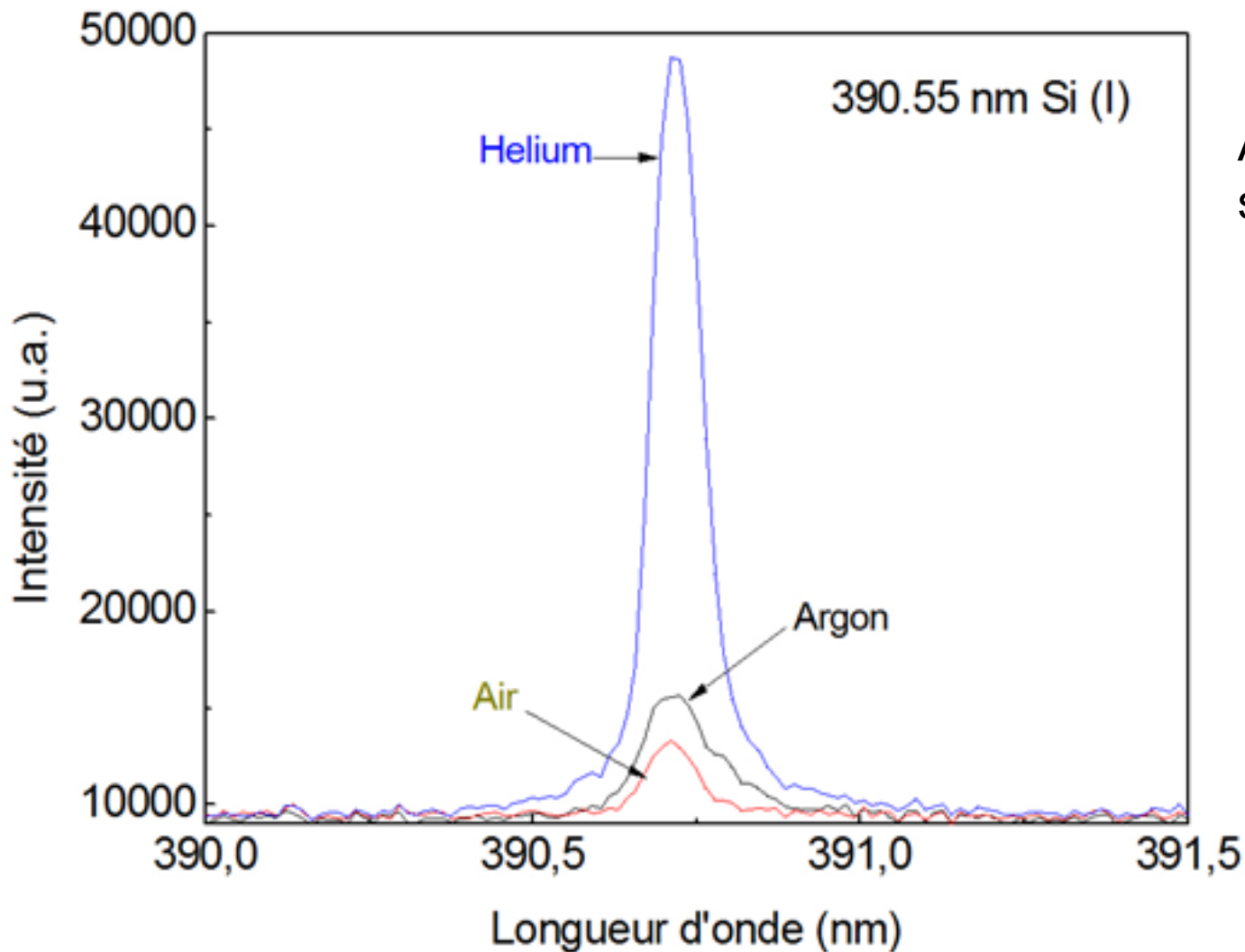
Difficulté d'observation des raies du silicium sous atmosphère ambiante

Non détection du bore à 678 ppmm

Recombinaisons ?



2. Gaz rares

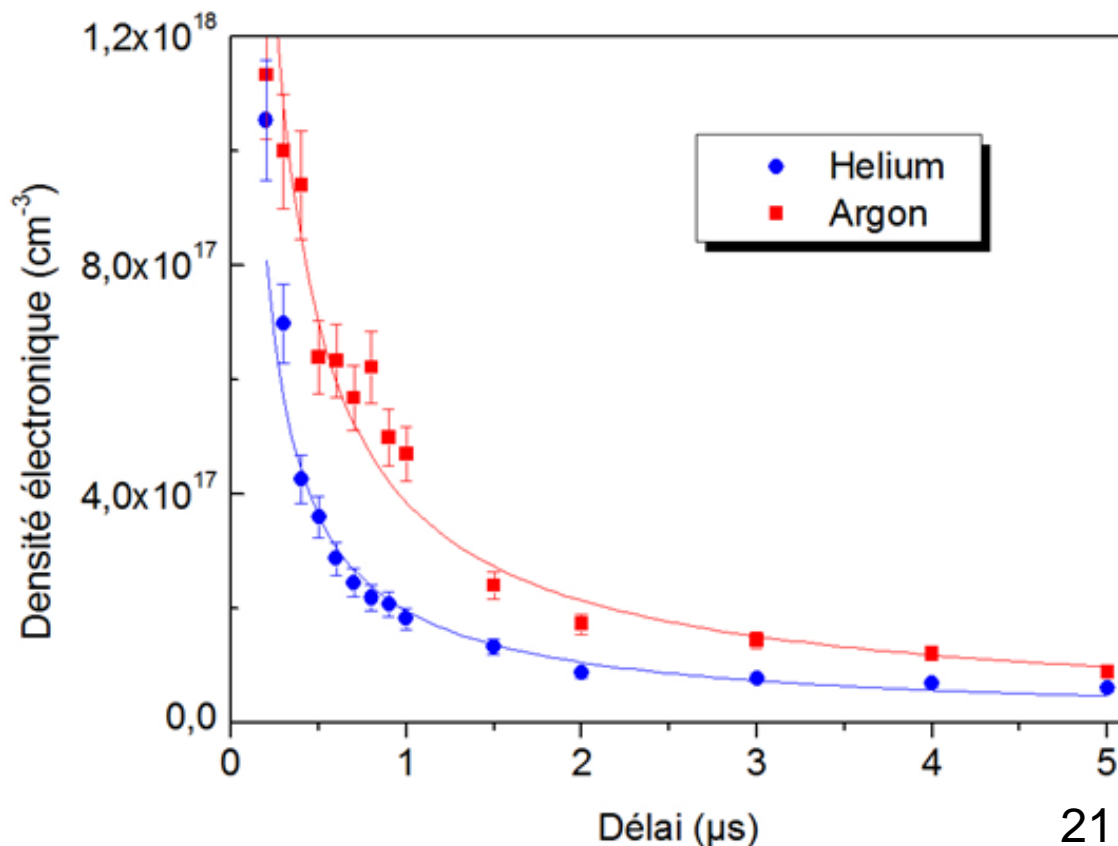


Amélioration du signal sous gaz rare

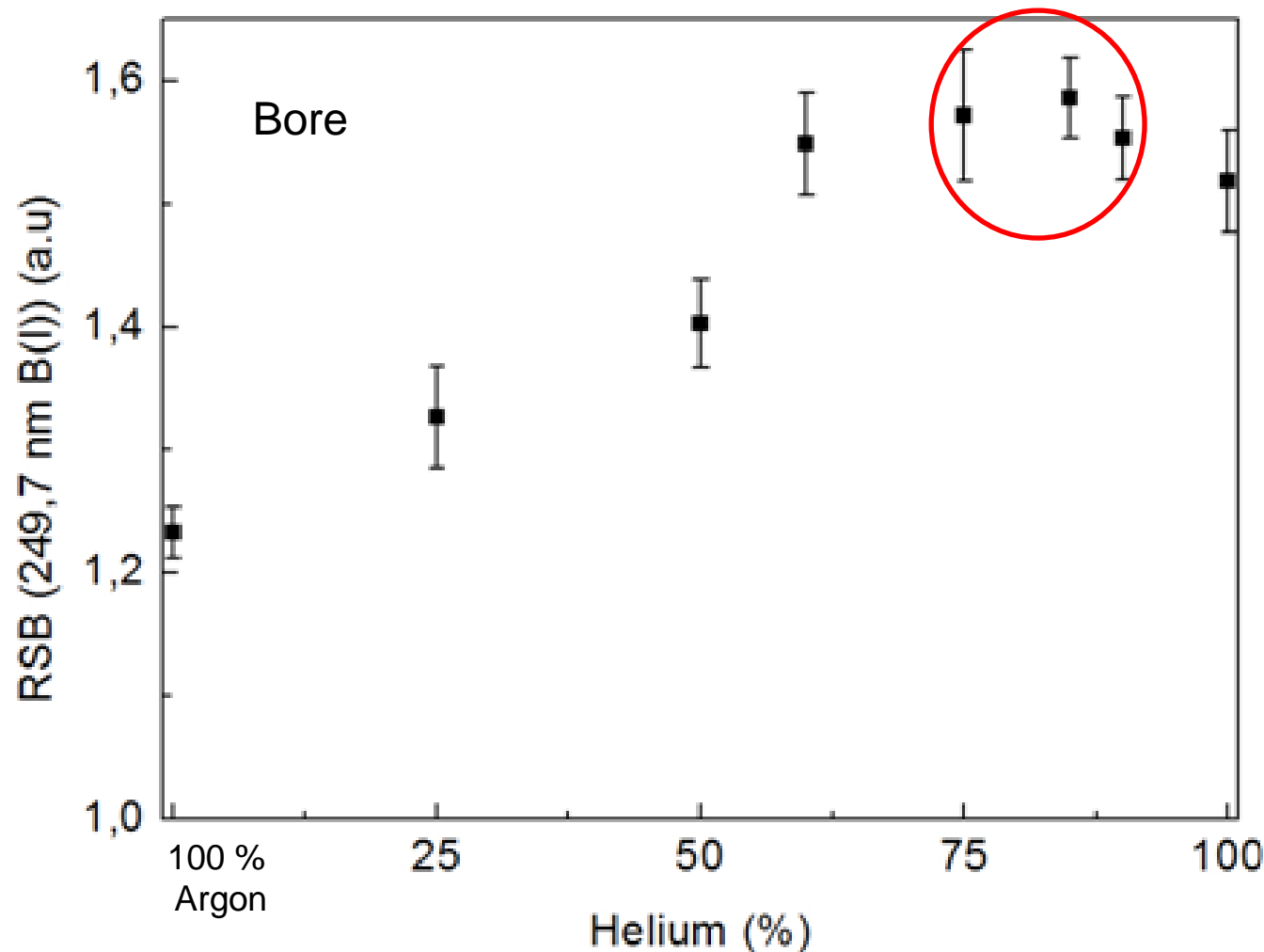
	Masse ablatée $\mu\text{g}/\text{tir}$	Potentiel d'ionisation eV	Conductivité thermique $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Porte μs
Hélium	1,8	24,58	152	7
Argon	0,1	15,75	17,72	15

Mesures expérimentales des masses ablatées
Pesée avant et après
2000 tirs / échantillon

**Meilleure ablation
sous Hélium
Plus longue durée de
vie sous Argon**



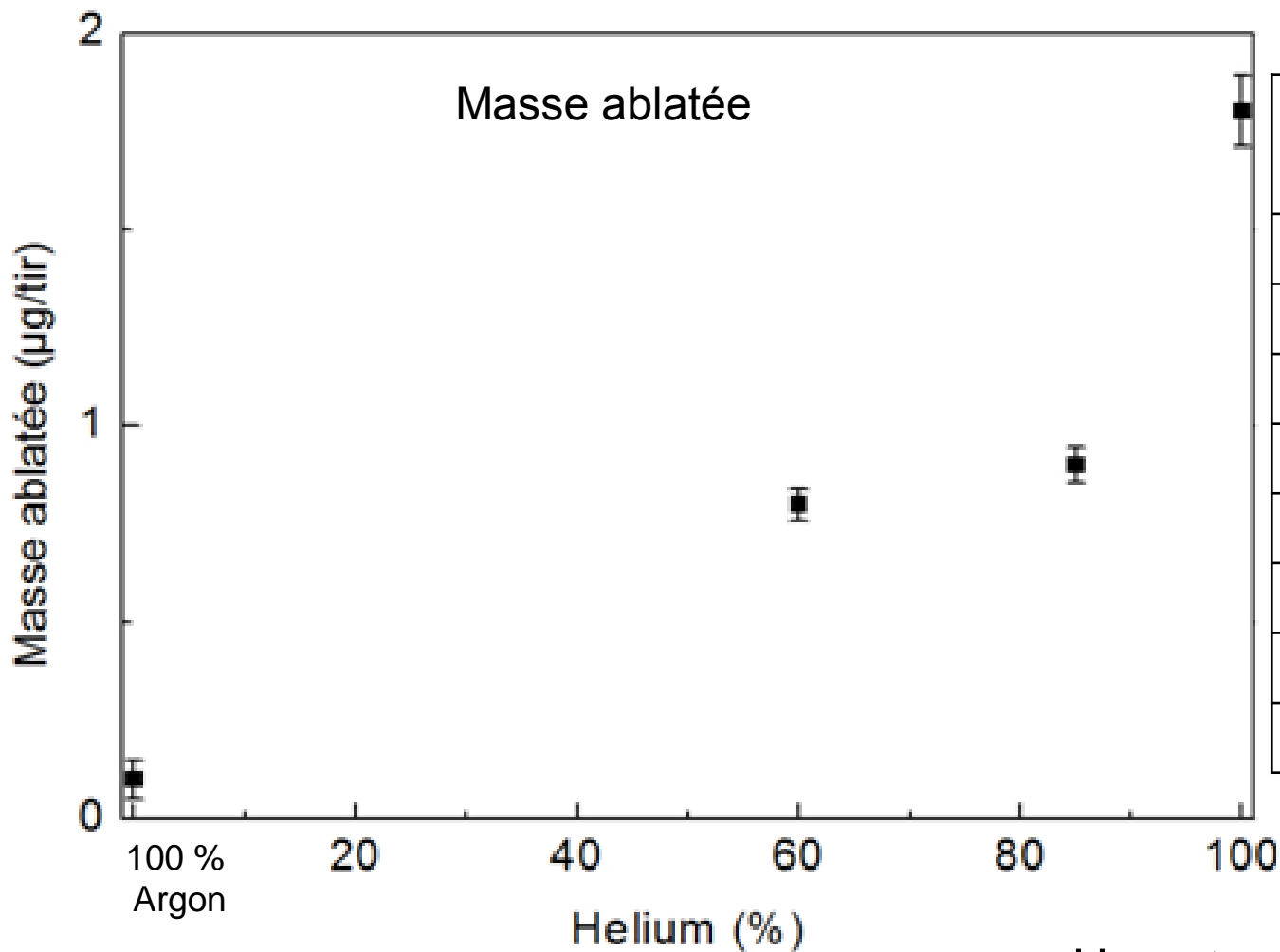
3. Mélanges de gaz : Ar-He



Amélioration du signal

Meilleure Ablation ?
ou
Augmentation de la
durée de vie ?

3. Mélanges de gaz : Ar-He



Durée de vie du plasma

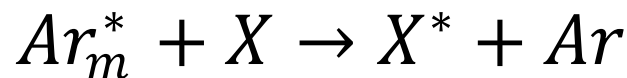
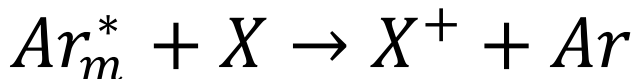
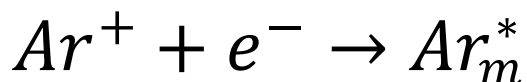
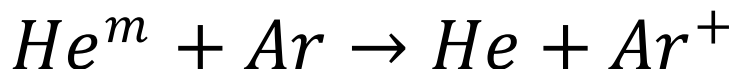
Atmosphère	Porte (µs)
Hélium	7
90 % He 10 % Ar	8
85 % He 15 % Ar	8
75 % He 25 % Ar	8
60 % He 40 % Ar	10
50 % He 50 % Ar	12
25 % He 75 % Ar	12
Argon	15

Un autre effet est mis en jeu

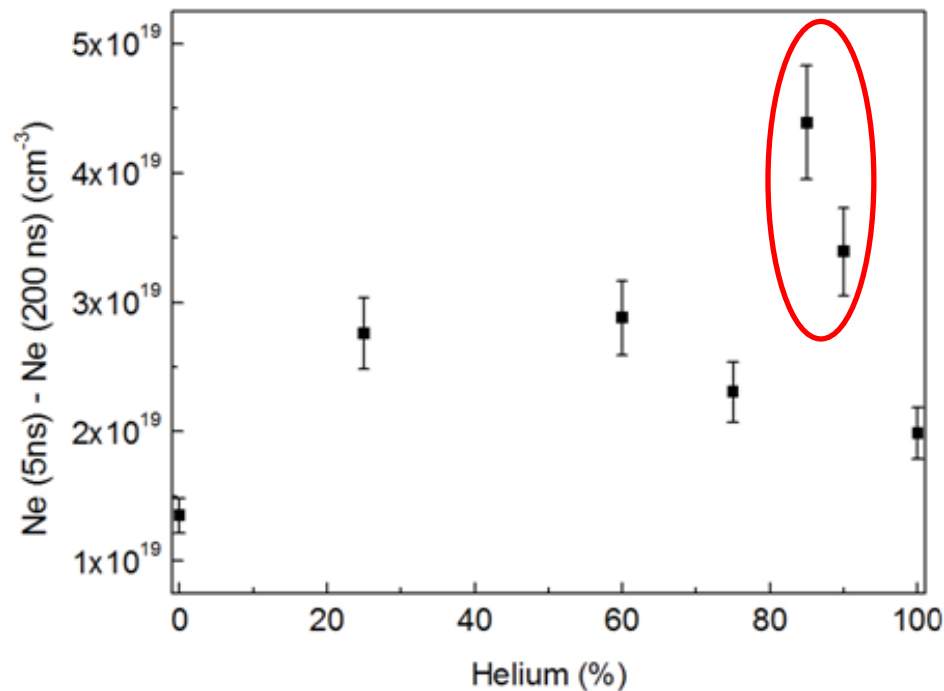
L'effet Penning

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

Excitation via les métastables



Densité électronique



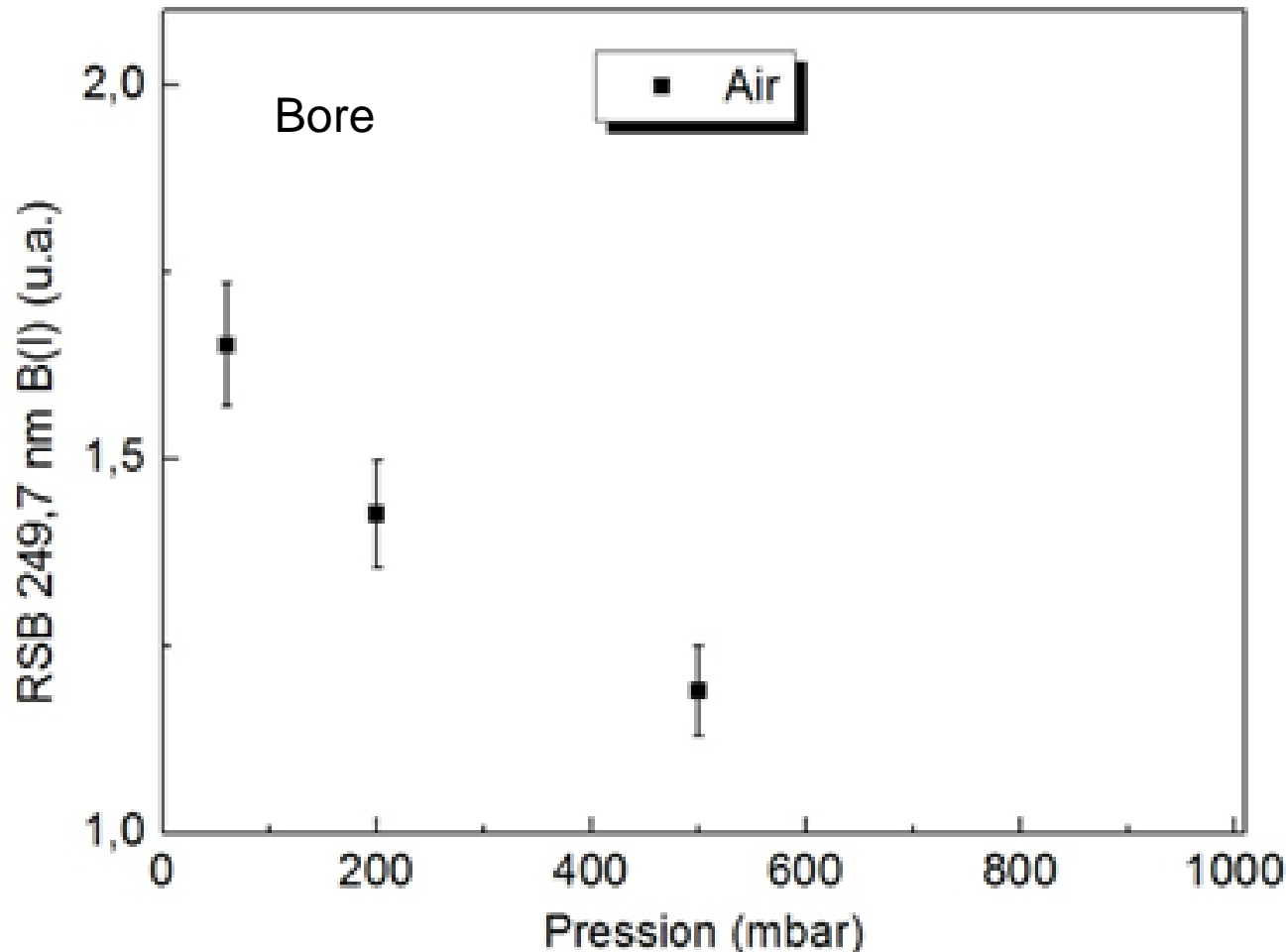
Surconsommation d'électrons

Amélioration du signal sous 85 % Helium

- Principe de la LIBS
 - » Aspects fondamentaux
 - » Aspects expérimentaux
- **Optimisation de la sensibilité de la mesure**
 - » Influence de l'atmosphère
 - » **Influence de la pression**
 - » Influence de la longueur d'onde du laser
- Applications de l'analyse par LIBS
 - » Analyse qualitative
 - » Analyse semi-quantitative
 - » Analyse quantitative

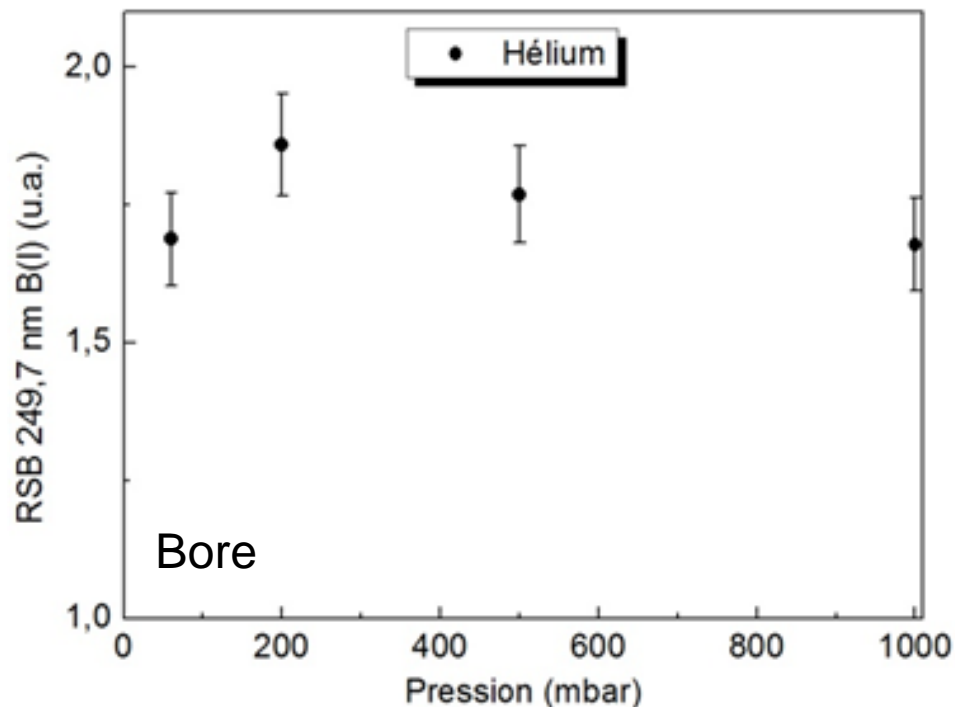
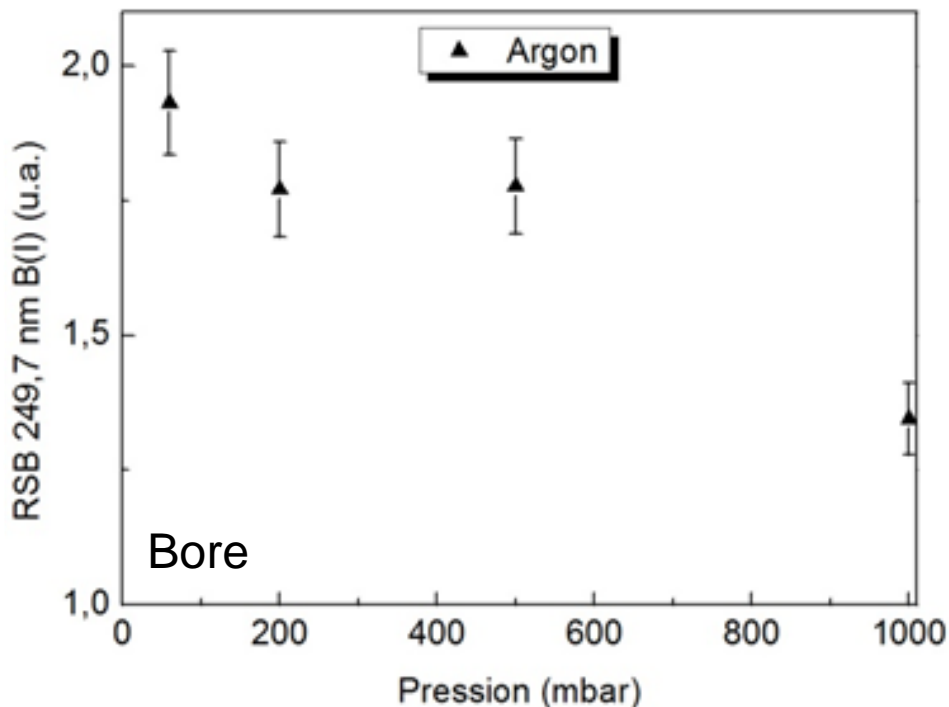
1. Air

Augmentation du libre parcours moyen
Diminution du Bremsstrahlung
Augmentation de la durée de vie

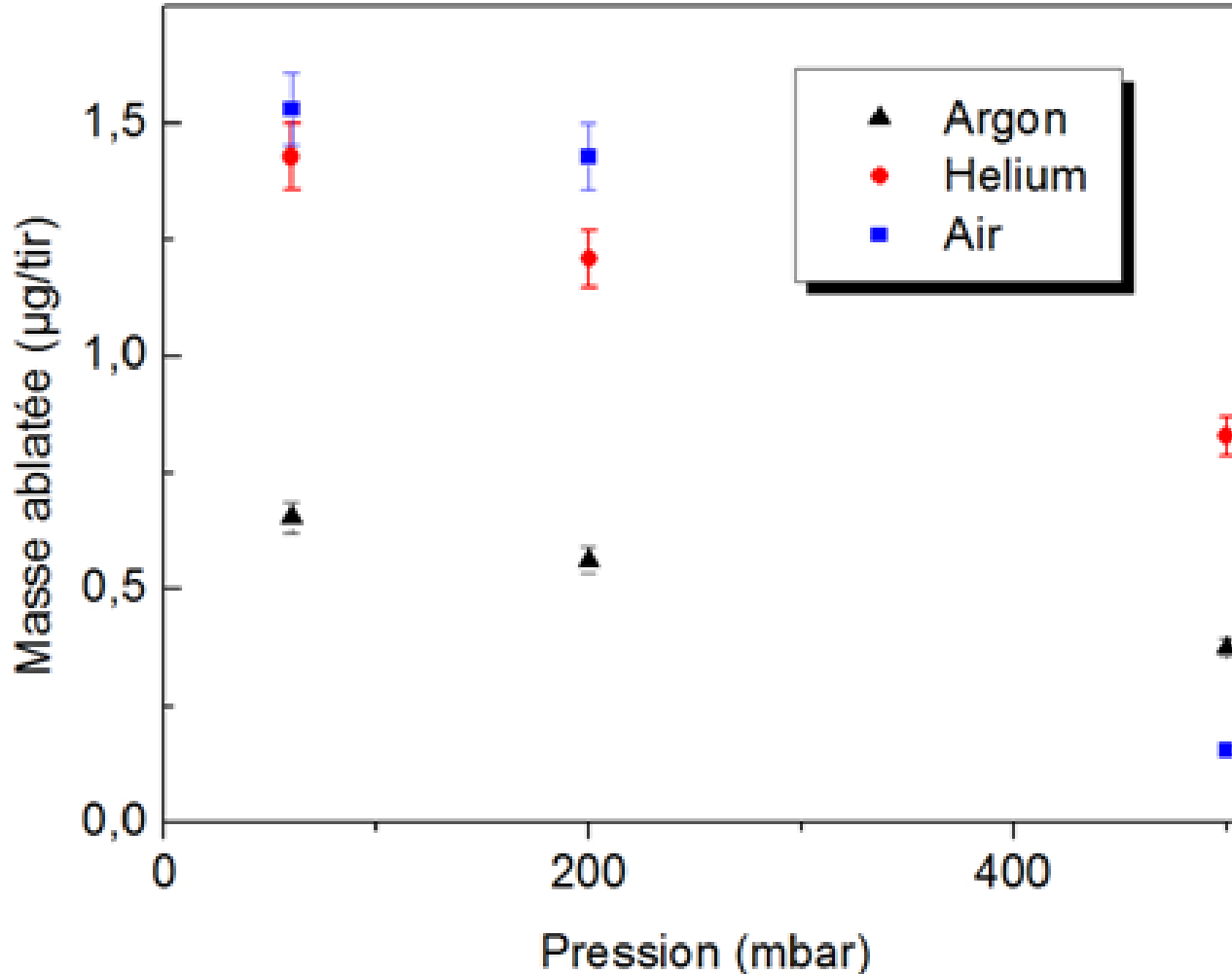


*Détection du
Bore réalisable
sous Air*

2. Gaz rares

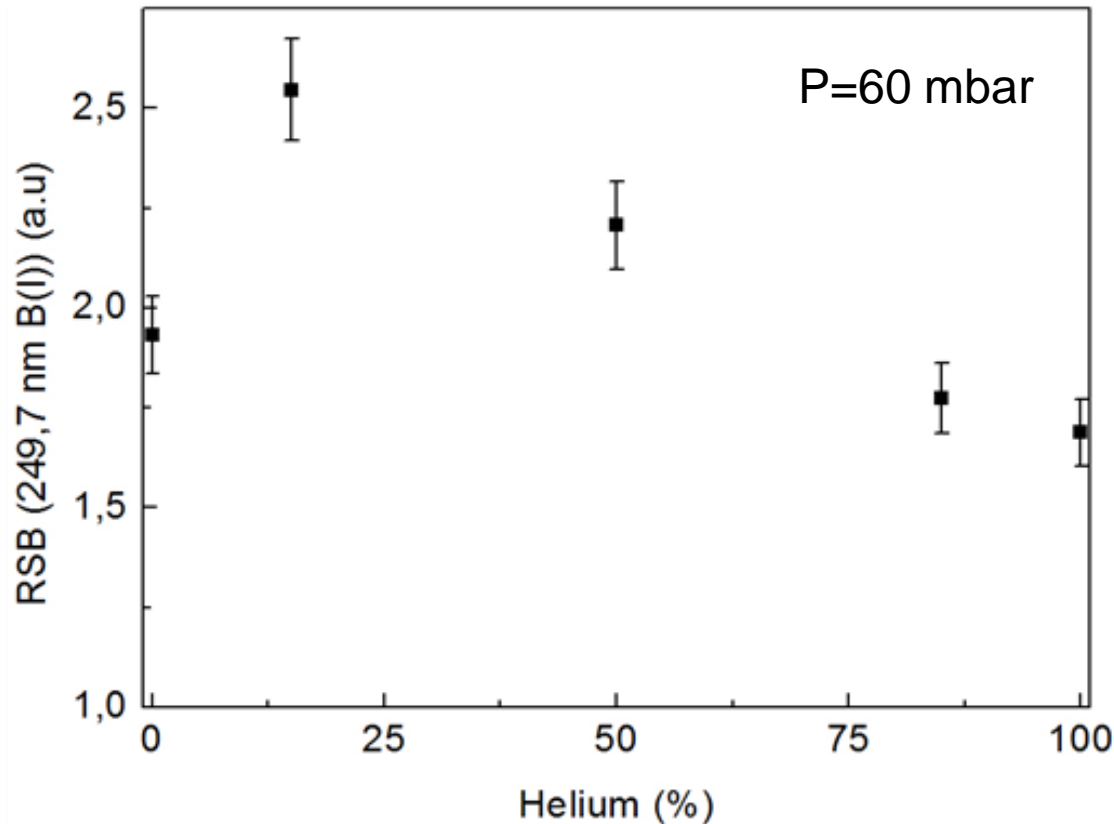


Amélioration du signal sous argon
Stabilité du signal sous Hélium



Pression ↘ *L'efficacité de l'interaction laser matériau* ↗

2. Mélanges de gaz : Ar-He



	Porte (μ s)
100 % Hélium	7
15 % Argon 85 % Hélium	10
50 % Argon 50 % Hélium	9
85 % Argon 15 % Hélium	12
100 % Argon	15

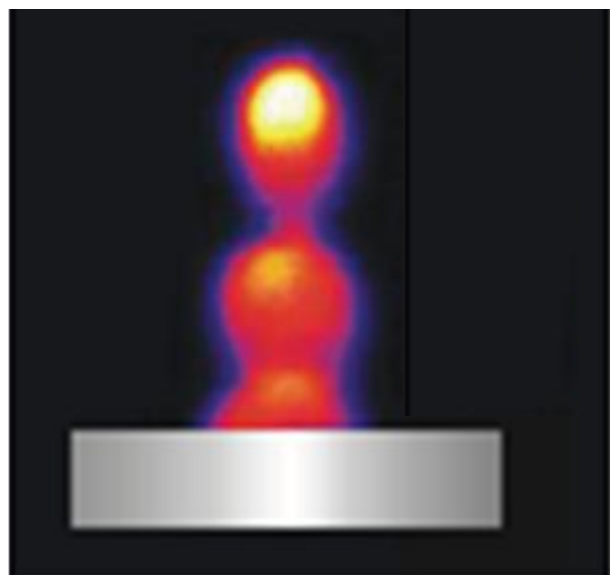
Changement de conductivité thermique

Meilleur résultat avec le mélange 15% He 85 % Ar

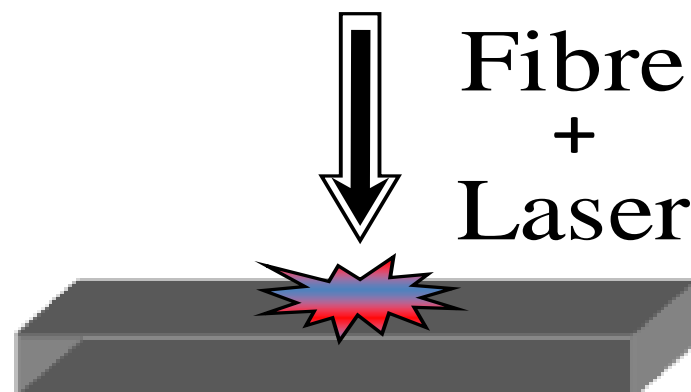
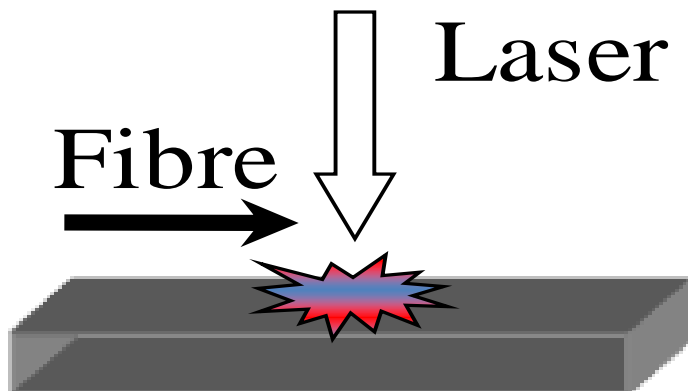
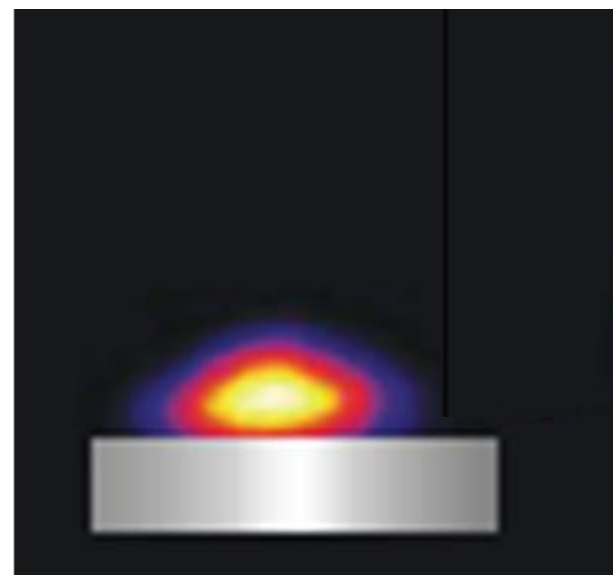
- Principe de la LIBS
 - » Aspects fondamentaux
 - » Aspects expérimentaux
- **Optimisation de la sensibilité de la mesure**
 - » Influence de l'atmosphère
 - » Influence de la pression
 - » **Influence de la longueur d'onde du laser**
- Applications de l'analyse par LIBS
 - » Analyse qualitative
 - » Analyse semi-quantitative
 - » Analyse quantitative

Influence de la longueur d'onde du laser

Laser IR 1064 nm



Laser UV 266 nm



Le plasma est plus confiné

Influence de la longueur d'onde du laser

Caractéristiques physiques

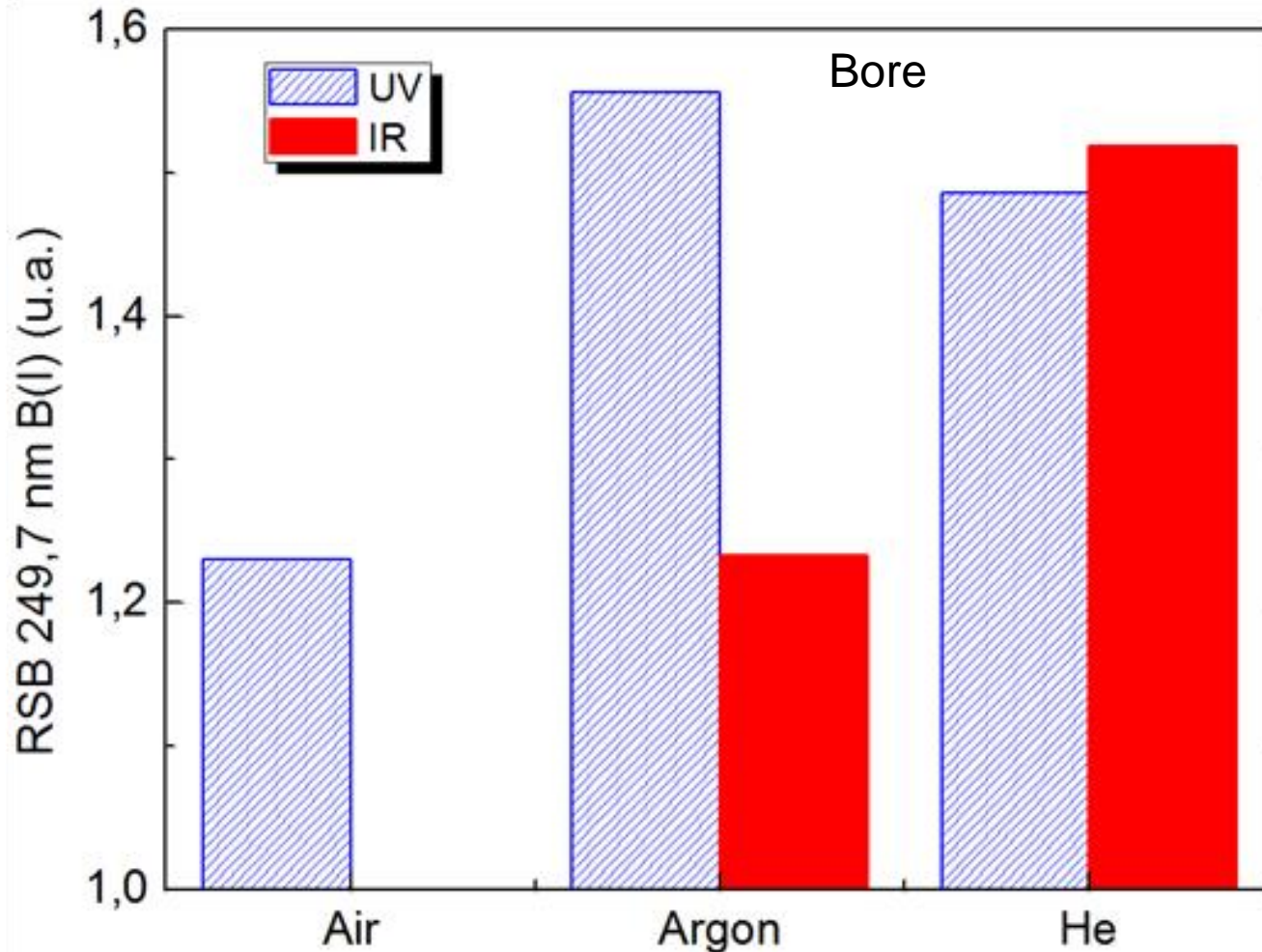
Longueur d'onde (nm)	1064 (IR)	266 (UV)
Diamètre du faisceau (μm)	250	50
Energie (mJ)	94	9
Durée d'impulsion (ns)	5	4
Irradiance ($\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	9	27

Taille du faisceau 

Irradiance 

Influence de la longueur d'onde du laser

Pression atmosphérique



- Possibilité de faire des mesures sous Air

Sous atmosphère d'argon la densité électronique :
 $3,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
à
 $2,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

- Baisse de l'interaction Laser-Plasma

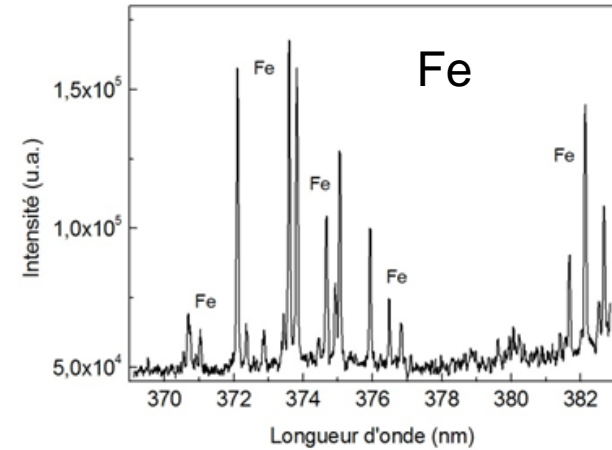
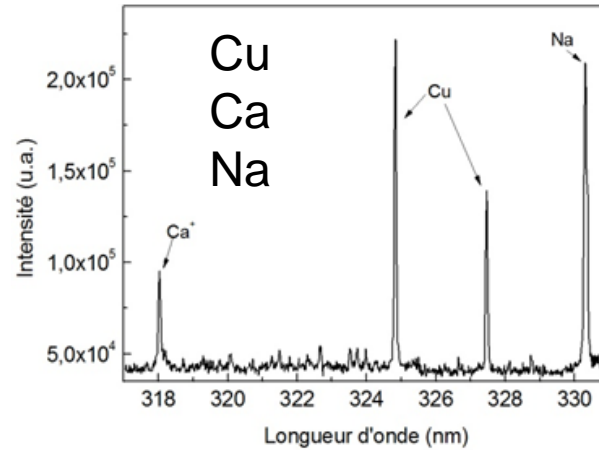
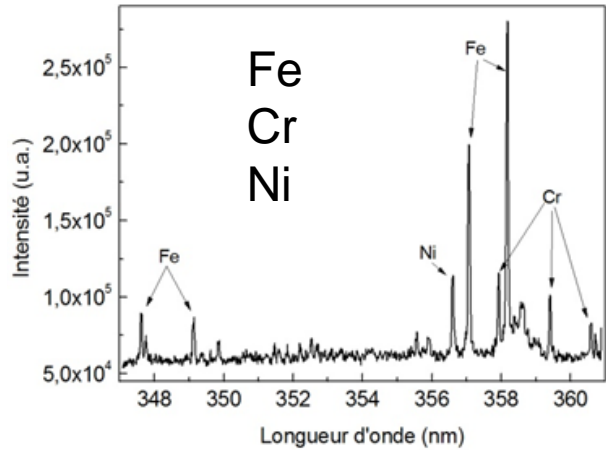
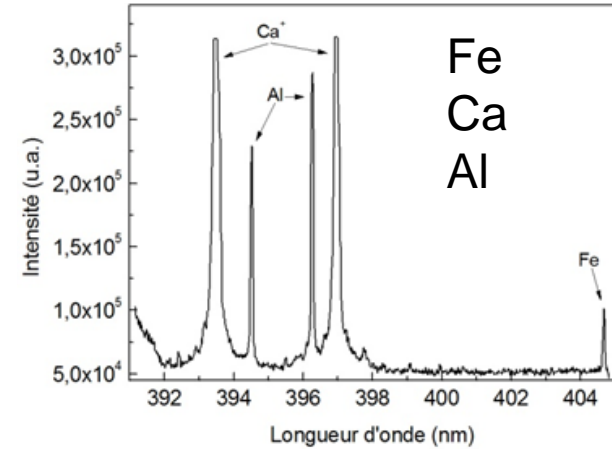
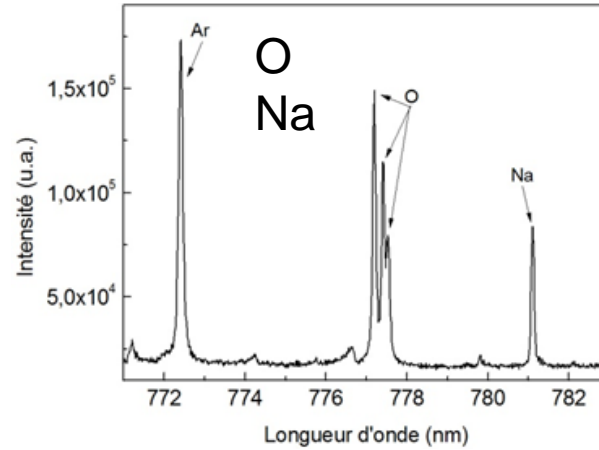
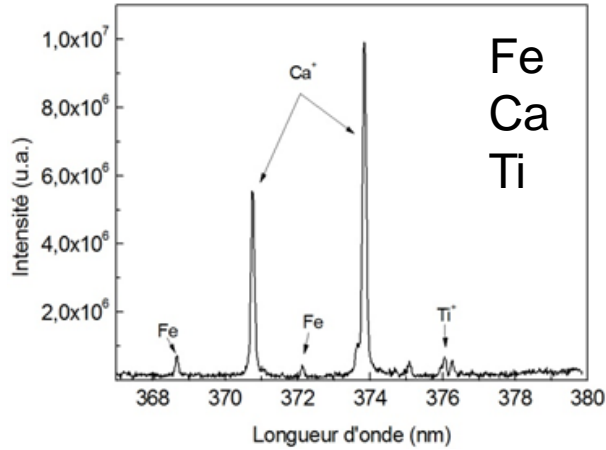
Paramètres de mesures pour l'analyse de silicium

- Laser 1064 nm
- Atmosphère : 85 % Argon 15 % Helium
- Pression : 60 mbar
- Délai : 1 μ s
- Porte : 12 μ s

*Limite de détection du bore dans le silicium de
0,23 \pm 0,02 ppm*

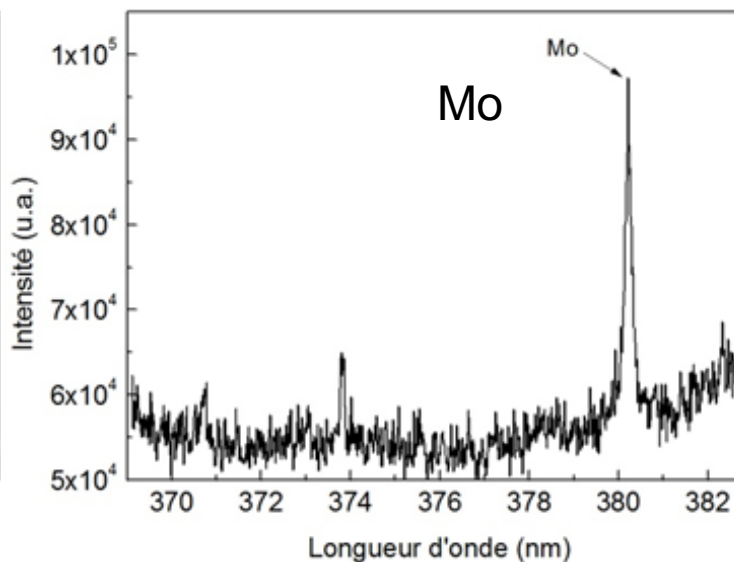
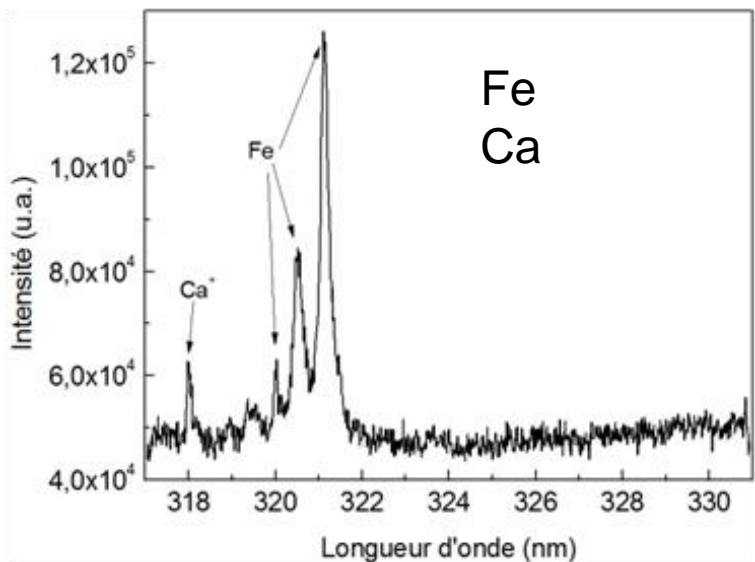
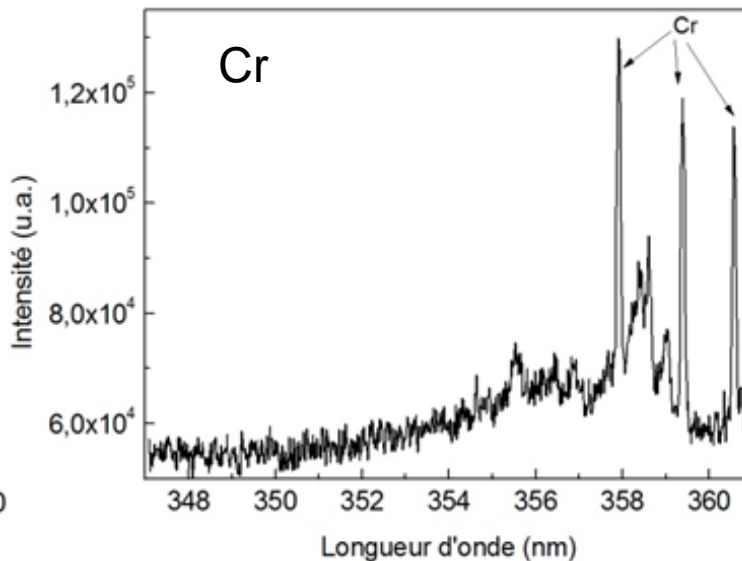
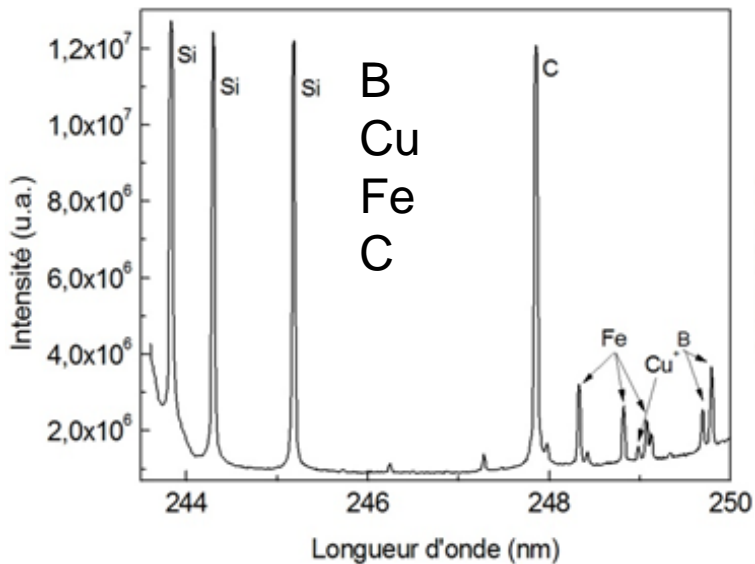
- Principe de la LIBS
 - » Aspects fondamentaux
 - » Aspects expérimentaux
- Optimisation de la sensibilité de la mesure
 - » Influence de l'atmosphère
 - » Influence de la pression
 - » Influence de la longueur d'onde du laser
- **Applications de l'analyse par LIBS**
 - » **Analyse qualitative**
 - » Analyse semi-quantitative
 - » Analyse quantitative

Analyse qualitative d'un silicium MG



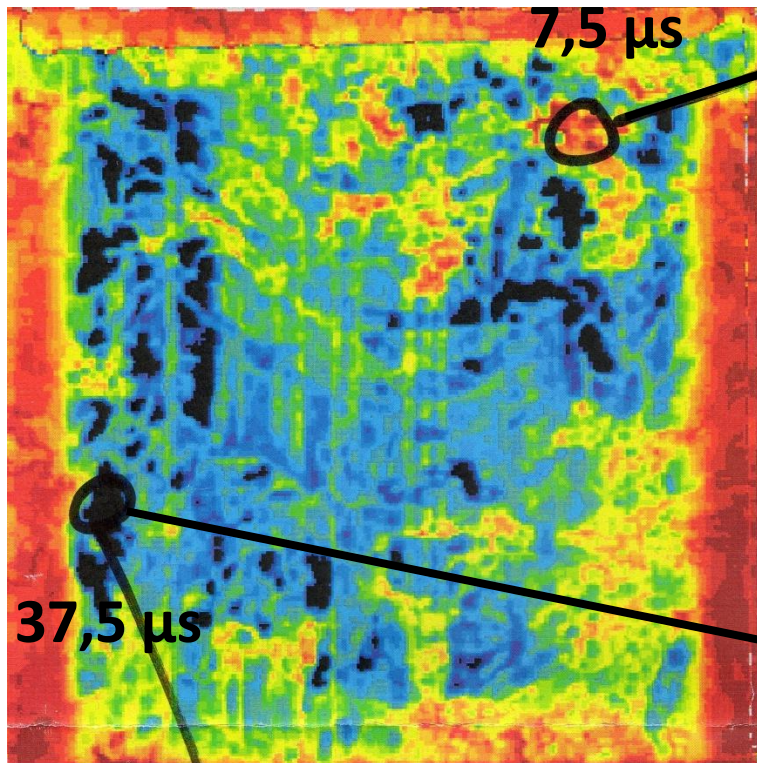
Pureté à 99 %

Analyse qualitative d'un wafer de silicium PV



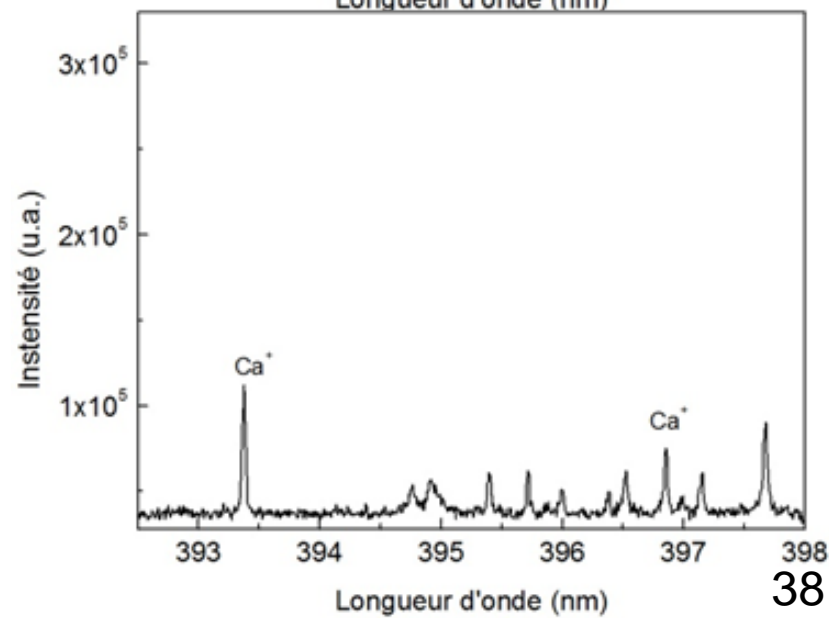
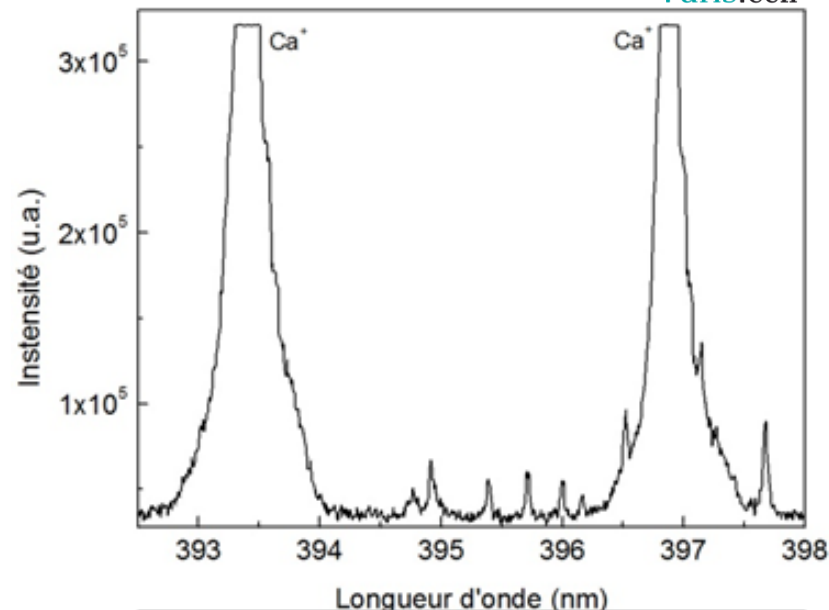
	[ppmm]
Ca	0,1
Cr	0,1
Cu	0,1
Fe	0,1
Mo	0,1
B	0,3
C	4

Cartographie de durée de vie d'un wafer
10x10 cm²



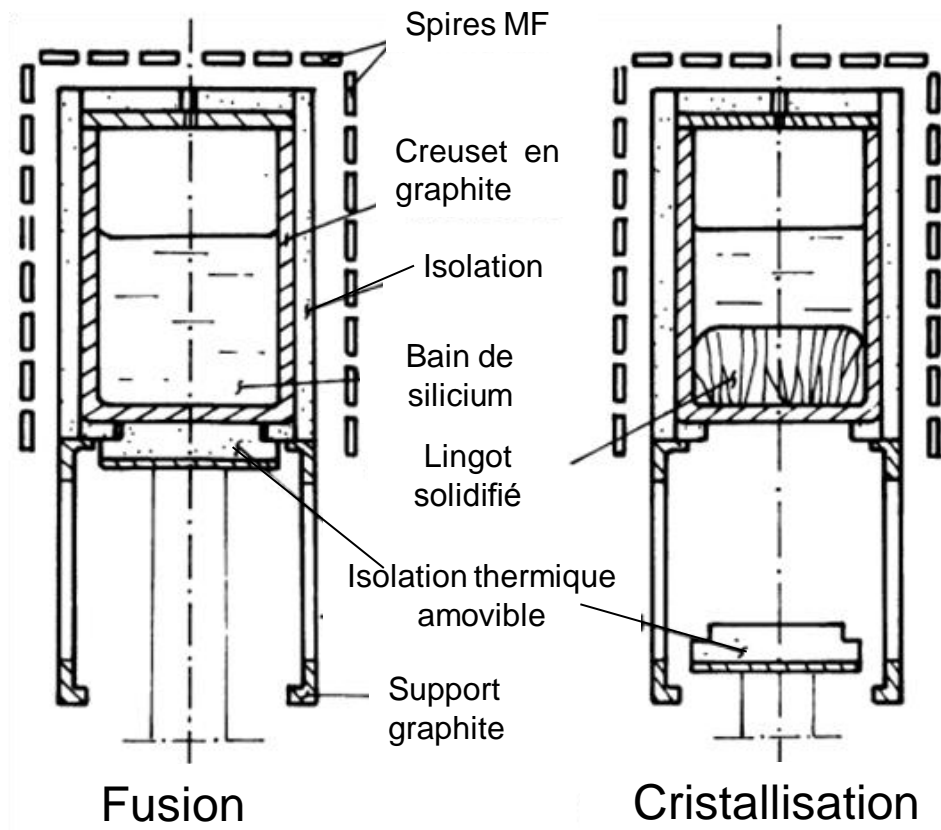
Surfaces analysées : 0,2 cm²

**Identification des impuretés
responsables de la baisse de
durée de vie**



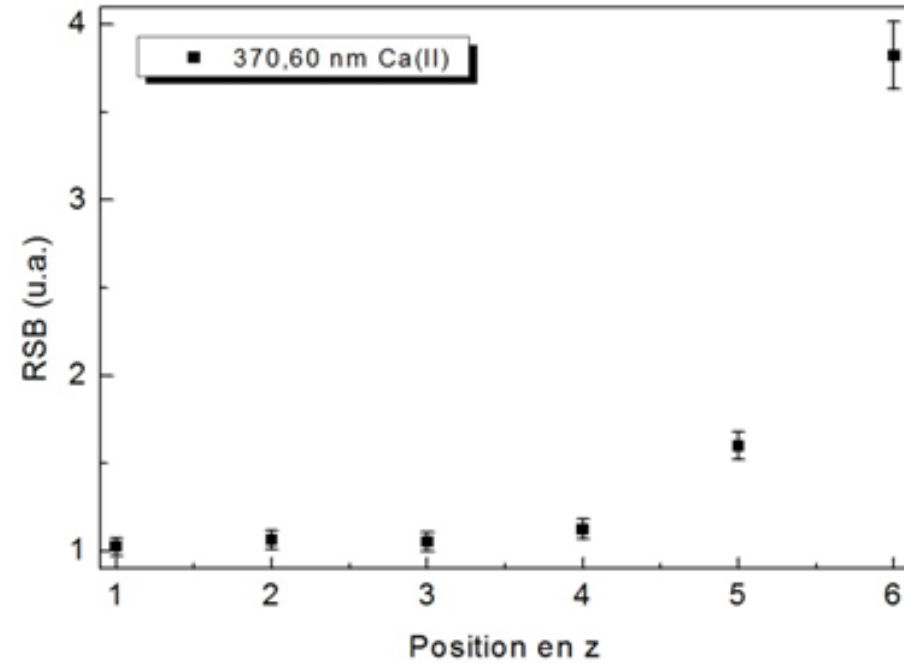
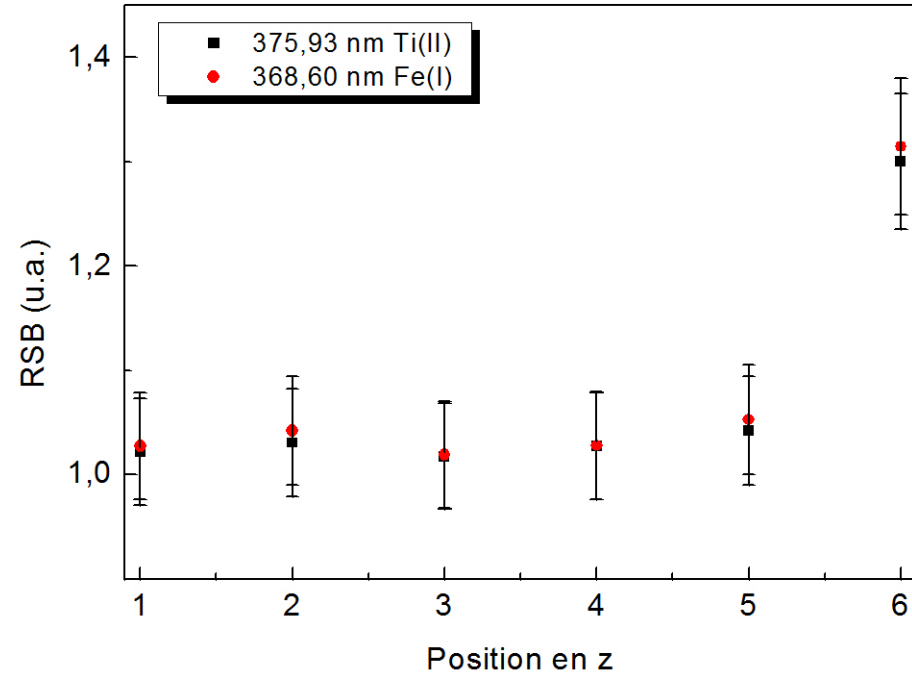
- Principe de la LIBS
 - » Aspects fondamentaux
 - » Aspects expérimentaux
- Optimisation de la sensibilité de la mesure
 - » Influence de l'atmosphère
 - » Influence de la pression
 - » Influence de la longueur d'onde du laser
- **Applications de l'analyse par LIBS**
 - » Analyse qualitative
 - » **Analyse semi-quantitative**
 - » Analyse quantitative

1. Procédé POLIX - Photowatt



- Solidification dirigée
- Procédé discontinu
- Creuset graphite
- Vitesse de tirage

Purification dans le procédé Polix



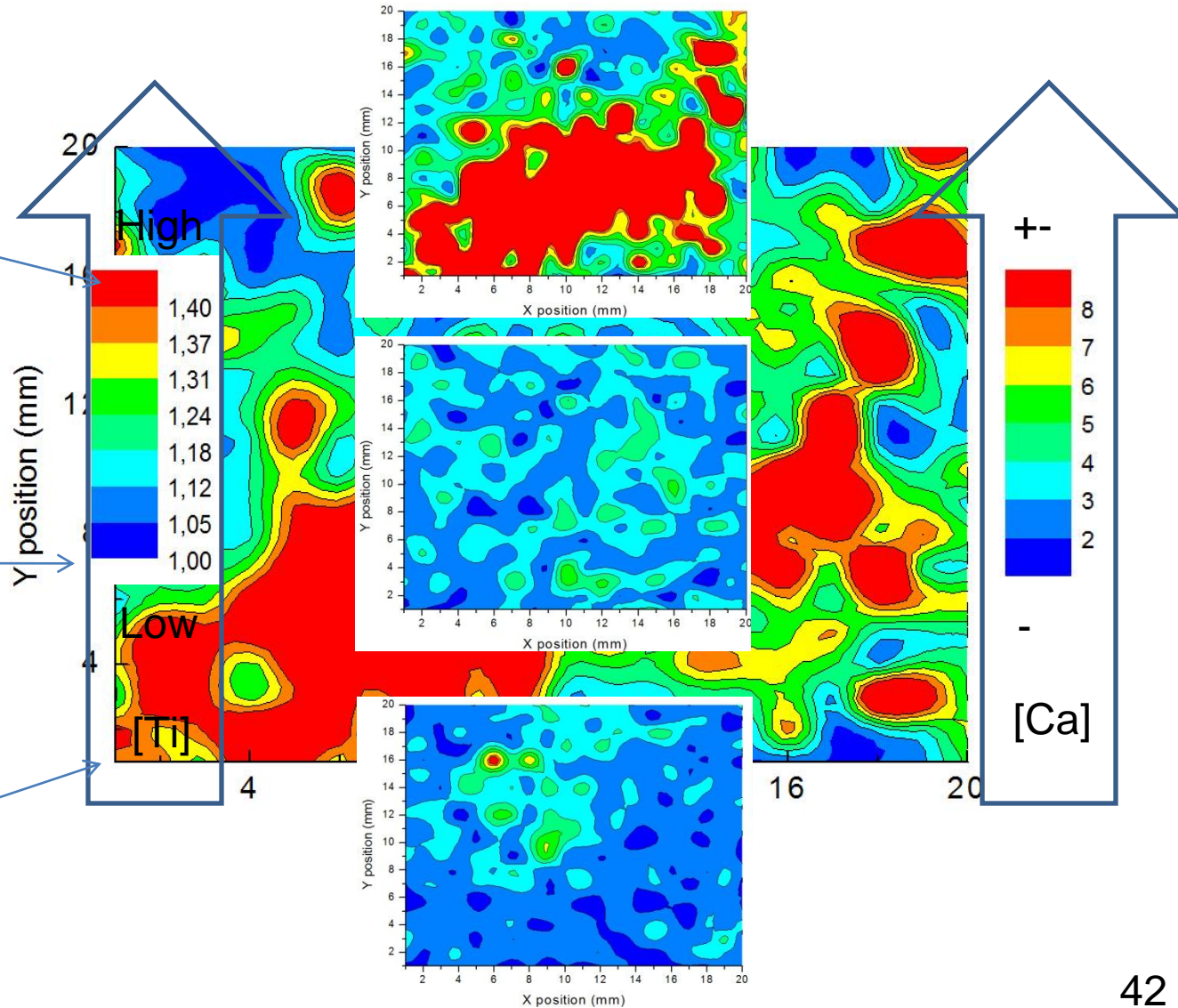
Suivi de la ségrégation le long du lingot

$$C_s = kC_0(1 - g)^{k-1}$$

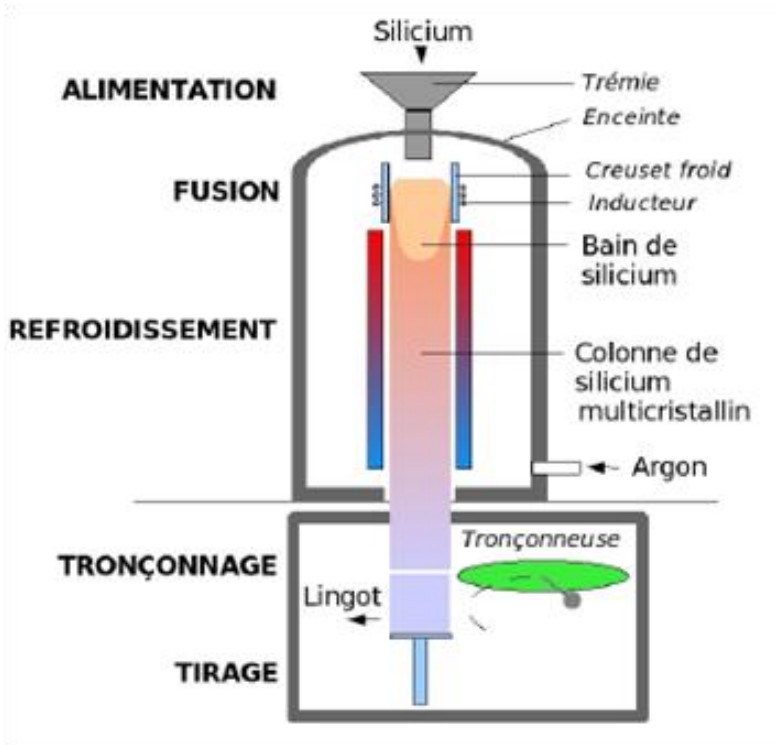
Concentration des impuretés dans la dernière zone liquide en accord avec les valeurs des coefficients de ségrégation (k)

Eléments	k
Fe	$8 \cdot 10^{-6}$
Ti	$2 \cdot 10^{-6}$
Ca	0

Cartographies d'impuretés (POLIX)



2. Procédé 4C – EMIX



Silicium

Fusion →



Lingot
12 m

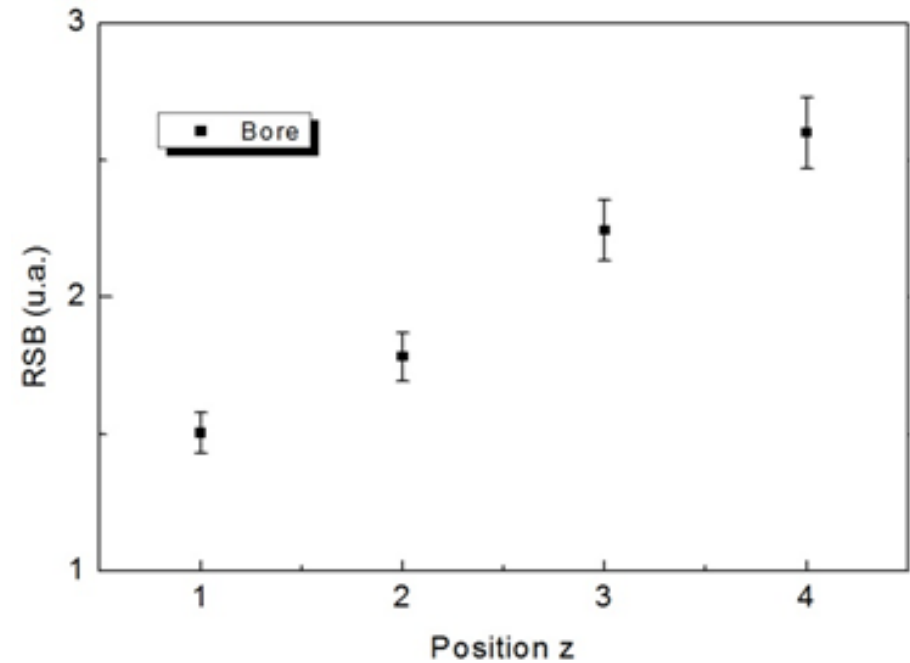
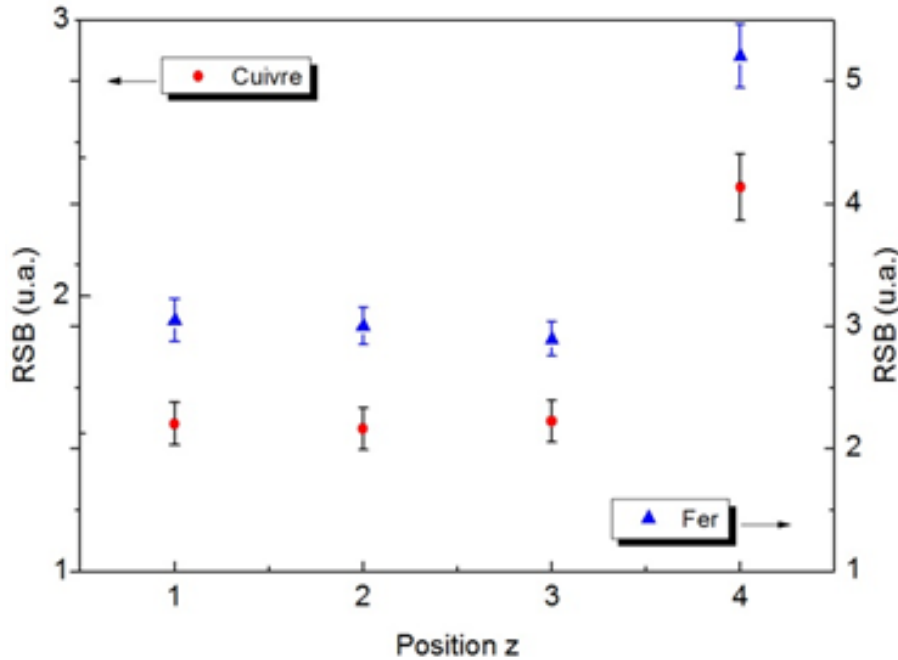
Découpe ↙



Blocs

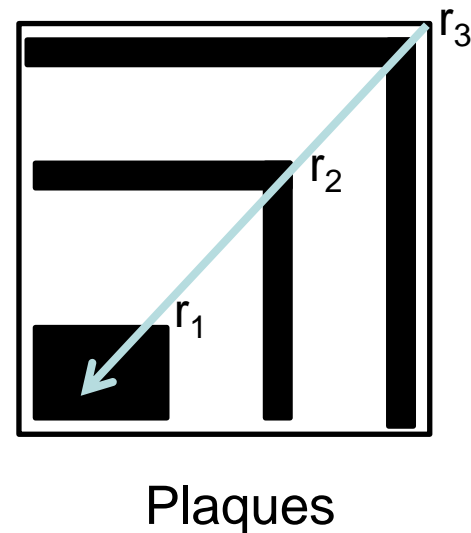
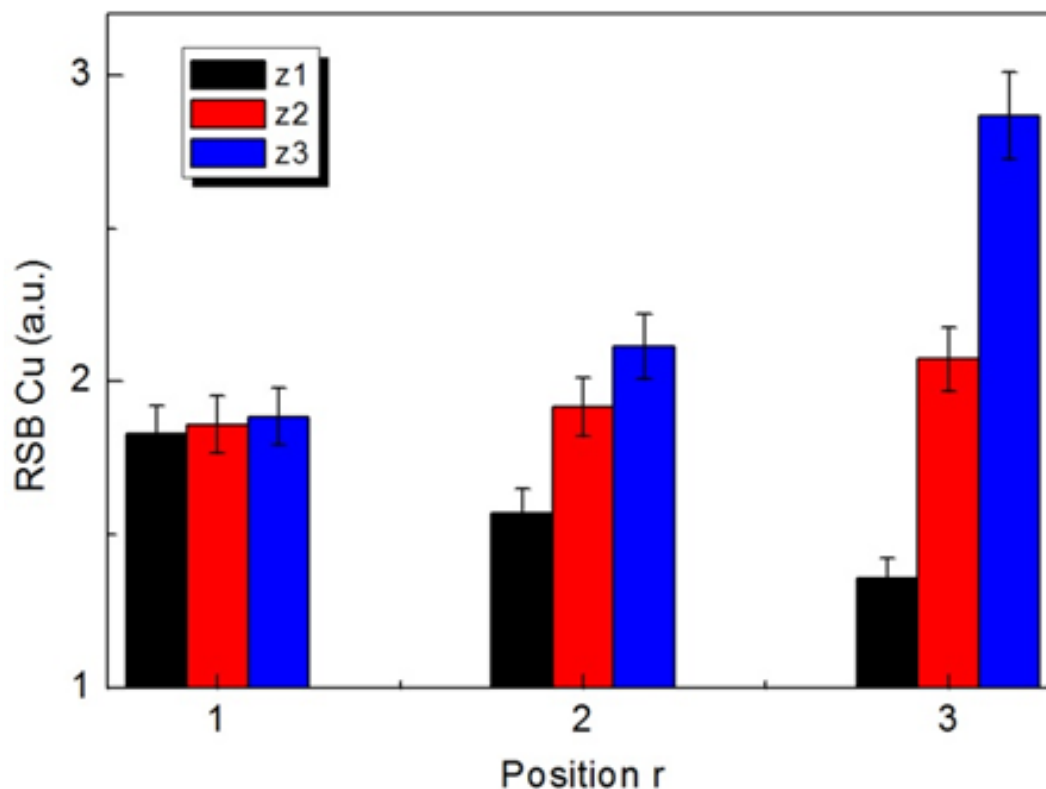
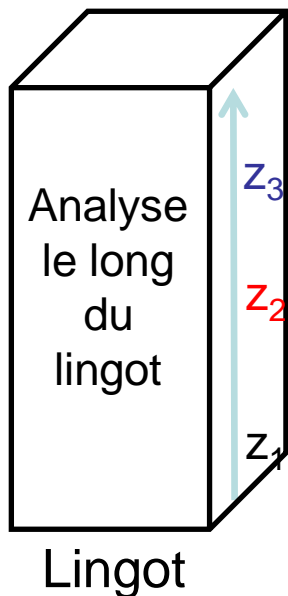
- Creuset Cuivre
- Coulée continue
- Contamination limitée
- Sans contact

Ségrégation dans le procédé 4C



Origine du Cuivre ?

Diffusion du cuivre dans le procédé 4C

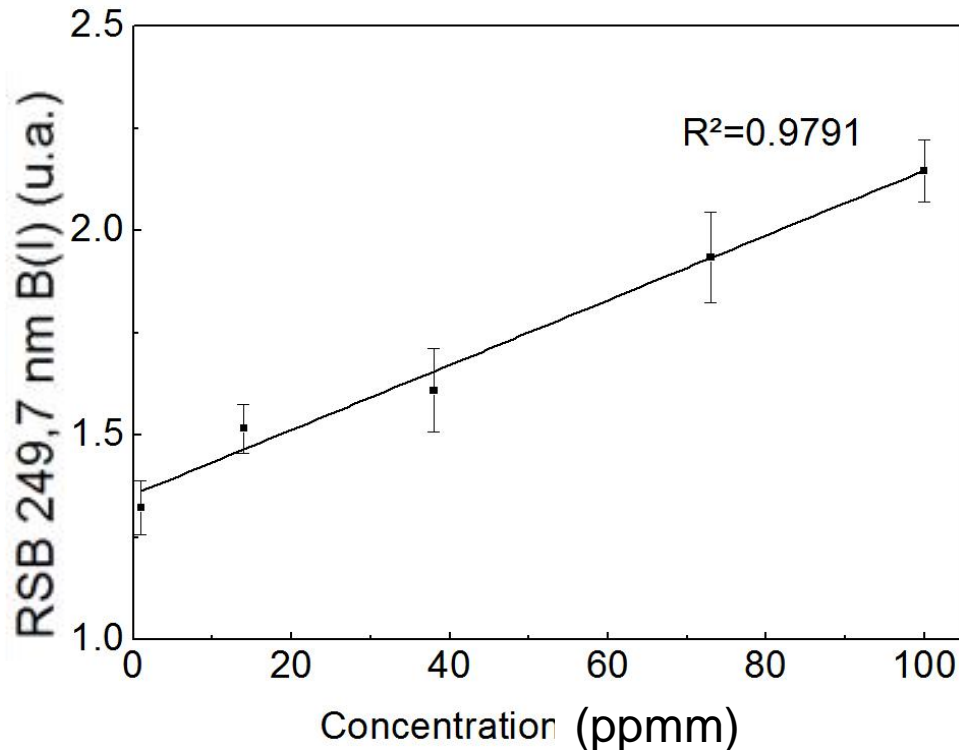


Homogénéité du Cu au centre du lingot

Gradient de concentration le long de la paroi

- Principe de la LIBS
 - » Aspects fondamentaux
 - » Aspects expérimentaux
- Optimisation de la sensibilité de la mesure
 - » Influence de l'atmosphère
 - » Influence de la pression
 - » Influence de la longueur d'onde du laser
- Applications de l'analyse par LIBS
 - » Analyse qualitative
 - » Analyse semi-quantitative
 - » **Analyse quantitative**

Par construction de courbes de calibration



Validation par
comparaison à la GDMS

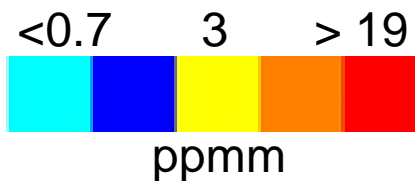
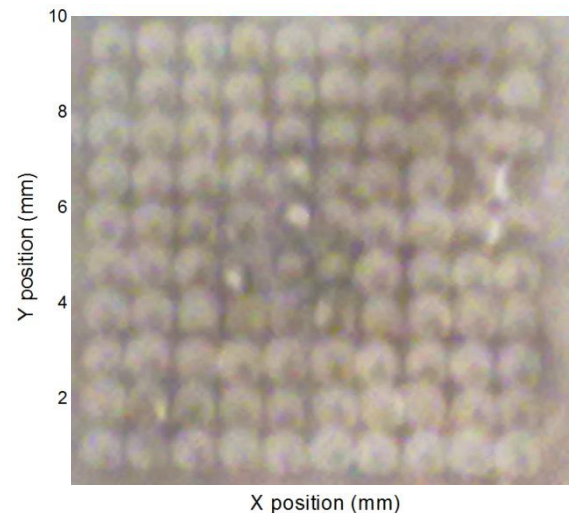
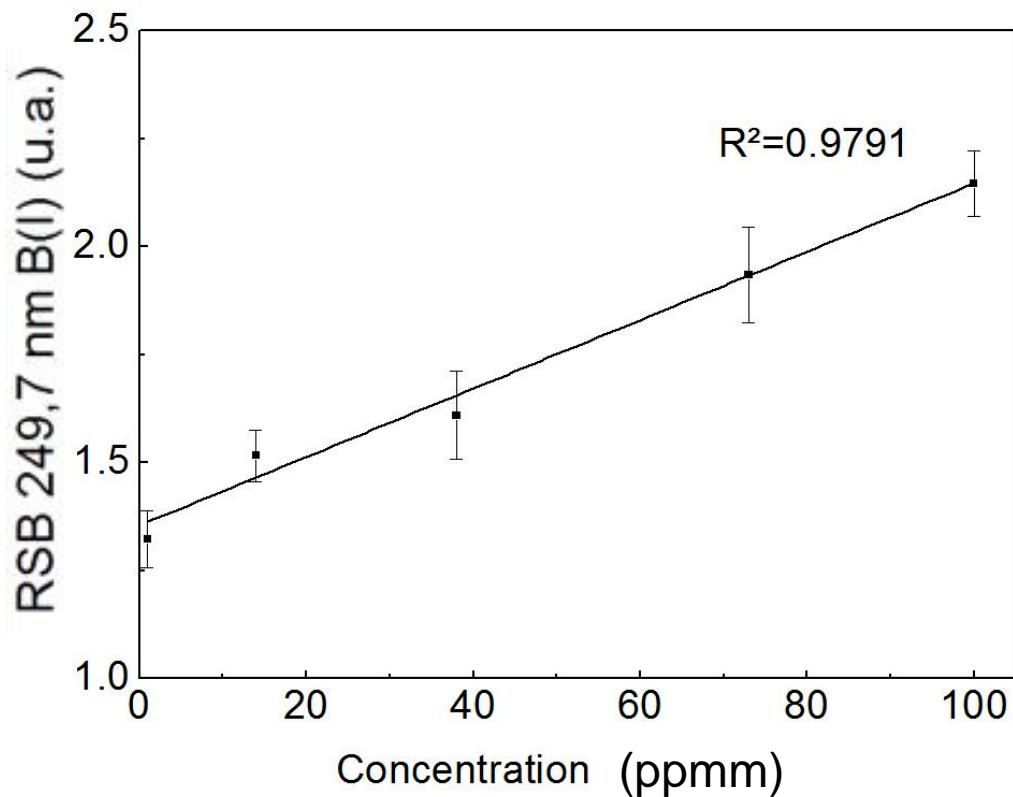
Echantillon	GDMS (ppmm)	LIBS (ppmm)
1	5 ± 1	4 ± 0,3
2	9 ± 2	5 ± 0,4
3	10 ± 2	9 ± 0,4
4	49 ± 10	51 ± 5

- 5 échantillons de références
- 100 mesures par point
- 85% He 15% Ar
- Pression atmosphérique

Durée de l'analyse : 10 min

Surface : 1 cm²

1 tir / impact



Conclusions

- Mise en place de la technique LIBS pour l'analyse du Si PV
- Optimisation des paramètres :
 - Role de l'atmosphère : >60 % He
 - Sensibilité accrue sous basse pression
 - Role de la longueur d'onde :
 - **Meilleure détection sous basse pression**
- Caractérisation des procédés industriels et des matériaux :
- Mesures qualitative, semi/quantitative par LIBS avec LDD B : $0,23 \pm 0,02$ ppm

- **Détection du Phosphore**

- » Demande ANR (CEA, EMIX, FERROPEM, LGPPTS)

- Evolution de la technique pour le dosage du Phosphore dans le silicium à l'état solide : Emploi d'une double impulsion ?

- **Analyse en ligne des procédés de cristallisation**

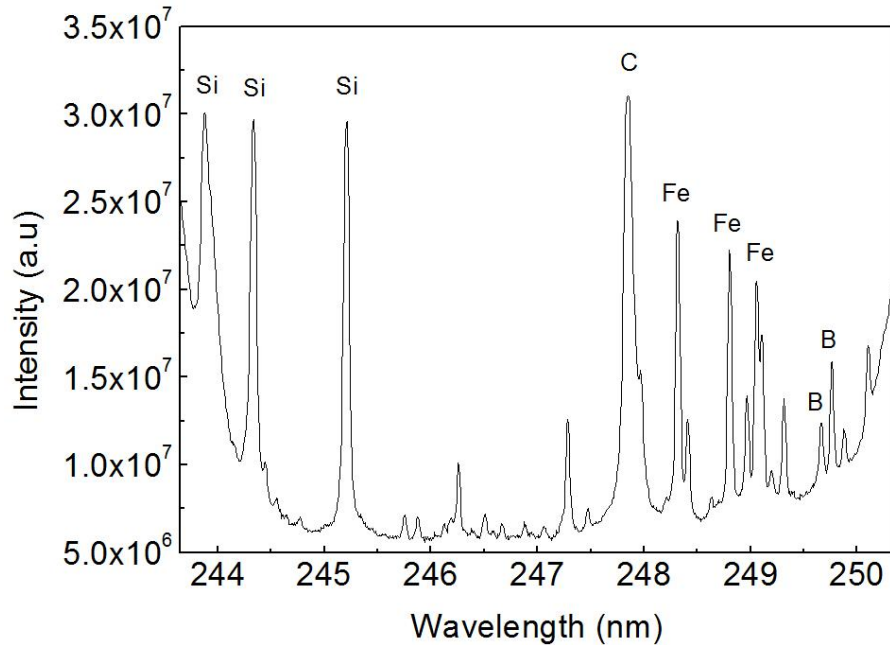
- Dosage des impuretés dans le silicium à l'état liquide

- » Projet OSEO Solar Nano Crystal (EMIX, LGPPTS ...)

Remerciements

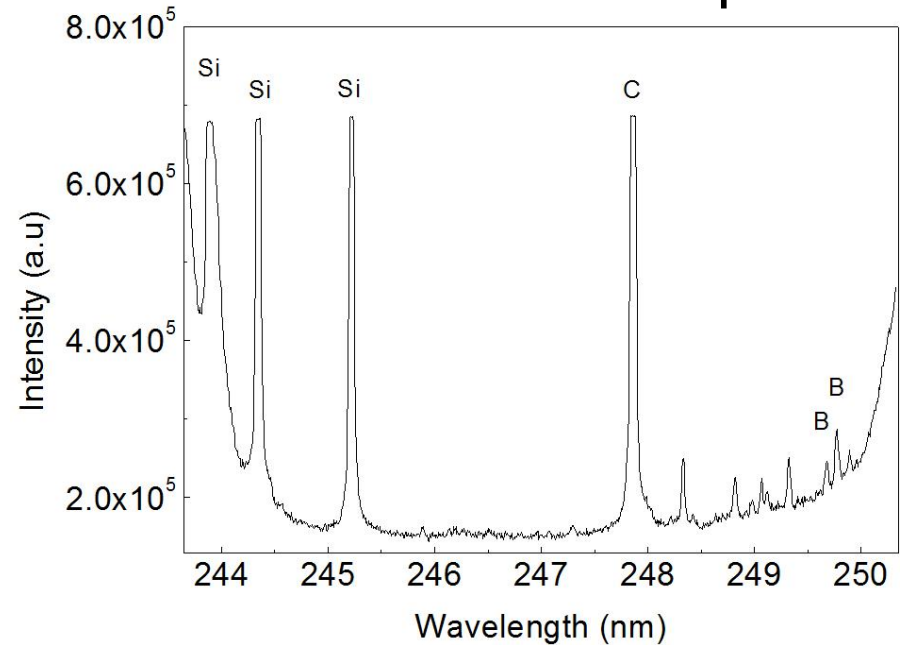
- Sahar Darwiche pour ses conseils avisés et son entière disponibilité
- Daniel Morvan et Malek Benmansour
- L'ensemble de l'équipe du LGPPTS et les docteurs qui en sont sortis

Si Métallurgique



Conditions expérimentales :
Air
P= 1 atm

Photovoltaïque



Echantillon 678 ppm de Bore
Détection des raies à
249,6 et 249,7 nm
Ni confondues – Ni auto-absorbées

➡ **Améliorer ces spectres**

Délai et Porte