



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale et numérique de la précipitation d'impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque

M. Beaudhuin

► **To cite this version:**

M. Beaudhuin. Étude expérimentale et numérique de la précipitation d'impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT : . tel-00459895

**HAL Id: tel-00459895**

**<https://theses.hal.science/tel-00459895>**

Submitted on 25 Feb 2010

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

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

**INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**N° attribué par la bibliothèque**

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble**

**Spécialité :** « Mécanique des fluides, Energétique, Procédés »

préparée au **laboratoire** SIMAP-EPM

dans le cadre de **l'École Doctorale** IMEP2

« Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Énergétique, Environnement, Procédés, Production »

présentée et soutenue publiquement

par

**Mickaël BEAUDHUIN**

le 7 décembre 2009

Étude expérimentale et numérique de la précipitation d'impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque

**Directeurs de Thèses**

***M. Mustapha LEMITI***

***M. Kader ZAIDAT***

**JURY**

M.	Denis CAMEL	, Président
M.	Bernard BILLIA	, Rapporteur
M.	Ivan EGRY	, Rapporteur
M.	Mustapha LEMITI	, Directeur de thèse
M.	Kader ZAIDAT	, Directeur de thèse
M.	Thierry DUFFAR	, co-Encadrant



à ma famille,



# Remerciements

Cette étude a été réalisée au laboratoire SIMAP-EPM (Grenoble) en collaboration avec le laboratoire INL (Lyon) et a été financée par la région Rhône-Alpes et l'ANR.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à Monsieur Denis Camel pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je remercie également Monsieur Bernard Bilia et Monsieur Yvan Egry qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce manuscrit et surtout pour l'intérêt et les remarques constructives qu'ils ont portés à mon étude.

Je remercie plus particulièrement mes directeurs et encadrant de thèse, à Mustapha Lemiti, pour ses conseils et ses encouragements apportés dans mes démarches, à Kader Zaidat, pour son support, sa disponibilité et sa bonne humeur permanente, même lors des premières manip nocturnes ! à Thierry Duffar pour son expertise sur la croissance cristalline et la passion qu'il a su faire partager.

Merci aussi à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ces travaux en m'aidant ponctuellement ou de manière plus continue, merci à Guy Chichignoud et Fiqiri Hodaj pour leur aide dans l'explication des phénomènes thermodynamiques et à Nicolas Eustathopoulos pour les discussions sur le mouillage du Si sur SiC.

Merci aussi à François Bonnel pour son support lors des acquisitions vidéos et à l'équipe du CMTC qui a toujours été présente même lorsque le temps était compté.

Je tiens aussi à remercier l'équipe technique et administrative d'EPM et du SIMAP pour leur aide et leur bonne humeur, mais aussi les thésards et post-doctorants, qui ont fait de ces trois années, des années riches à partager et surtout la team "SIMAP-junior", dont les nouveaux délégués ont déjà montré un enthousiasme débordant ! Je souhaite bon courage aux thésards restant et plus particulièrement à ceux dont la période de rédaction approche à grands pas, à Greg, Jenn, Malika, Seb, Fatou et Amal.

Je n'oublierai pas non plus les expériences non-stop avec Frederic Mercier et les escapades nocturnes en quête de victuailles. Merci aussi pour ces six mois de colloqs et les soirées oenologies avec nos compères Guy et Mike !

Une pensée toute particulière à ceux qui ne comprennent rien à ce que je fais et pour

qui la précipitation est un phénomène météorologique, pour qui la formation des grains est due à la pollinisation ou encore pour qui l'explication la plus probable pour laquelle je veux faire de la recherche est que je n'ai pas encore trouvé... Merci d'être vous, merci pour votre présence et le soutien que vous m'avez régulièrement apporté.

Pour finir, je remercie plus particulièrement mes relecteurs qui ont accompli la tâche fastidieuse de relire ce mémoire. Merci infiniment pour les heures passées à éplucher chaque paragraphe.

Le dernier mot sera pour mes parents qui m'ont apporté un soutien inconditionnel. Merci du fond du coeur !

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>5</b>
<b>Table des matières</b>	<b>7</b>
<b>Table des figures</b>	<b>13</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>21</b>
<b>Introduction</b>	<b>23</b>
<b>1 Contexte et état de l'art</b>	<b>27</b>
1.1 Contexte énergétique mondial . . . . .	28
1.1.1 Demande énergétique mondiale . . . . .	28
1.1.2 L'énergie hydraulique . . . . .	29
1.1.3 La géothermie . . . . .	30
1.1.4 La biomasse . . . . .	30
1.1.5 L'énergie éolienne . . . . .	31
1.1.6 L'énergie solaire photovoltaïque . . . . .	31
1.2 L'énergie photovoltaïque . . . . .	31
1.2.1 Dates Historiques . . . . .	31
1.2.2 Principe de fonctionnement . . . . .	32
1.2.3 Exemple de la photopile en silicium . . . . .	34
1.2.4 Caractéristiques électriques . . . . .	35
1.3 Les technologies photovoltaïques . . . . .	37
1.3.1 Les cellules organiques . . . . .	38
1.3.2 CdTe, CIS et CIGS . . . . .	39
1.3.3 Le silicium amorphe . . . . .	39
1.3.4 Le silicium cristallin . . . . .	40



1.4	Le silicium métallurgique . . . . .	42
1.4.1	Réduction carbothermique de la silice . . . . .	42
1.4.2	Purification par laitier . . . . .	44
1.4.3	Purification par voie gazeuse . . . . .	44
1.4.3.1	Procédé SIEMENS . . . . .	44
1.4.3.2	Le procédé Union Carbide . . . . .	45
1.4.3.3	Le procédé Ethyl Corporation . . . . .	47
1.4.4	Purification par plasma - Procédé PHOTOSIL . . . . .	47
1.5	La solidification du silicium photovoltaïque . . . . .	48
1.5.1	Les procédés de solidification . . . . .	49
1.5.1.1	Silicium monocristallin (Procédé Czochralski) . . . . .	49
1.5.1.2	Silicium multicristallin . . . . .	50
1.5.1.3	Rubans . . . . .	52
1.5.1.4	Conclusions partielles . . . . .	52
1.5.2	Morphologies du silicium "pur" lors de la solidification . . . . .	52
1.5.3	Morphologie du silicium de qualité photovoltaïque . . . . .	58
1.5.3.1	Les joints de grains et les macles . . . . .	58
1.5.3.2	Les précipités de SiC et de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .	59
1.6	Conclusion . . . . .	64
1.7	Objectifs de la thèse . . . . .	64
<b>2</b>	<b>Étude thermodynamique et techniques d'analyses expérimentales</b>	<b>65</b>
2.1	Diagrammes d'équilibre de phases . . . . .	65
2.1.1	Le Silicium . . . . .	67
2.1.2	Le silicium en présence de carbone . . . . .	68
2.1.2.1	Diagramme de phase Si-C . . . . .	68
2.1.2.2	Solubilité du carbone dans le silicium liquide . . . . .	69
2.1.2.3	Effet des impuretés sur la solubilité . . . . .	71
2.1.2.4	Solubilité du carbone dans le silicium solide et coefficient de partage $k_0$ . . . . .	71
2.1.2.5	Conclusion sur la solubilité du carbone dans le silicium et étude thermodynamique comparative . . . . .	72
2.1.3	Le silicium en présence d'azote . . . . .	72
2.1.3.1	Diagramme de phase Si-N . . . . .	72
2.1.3.2	Solubilité de l'azote et coefficient de partage $k_0$ . . . . .	73
2.1.4	Le silicium en présence d'oxygène . . . . .	75

2.1.4.1	Diagramme de phase Si-O . . . . .	75
2.1.4.2	Solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide . . . . .	76
2.1.4.3	Solubilité de l'oxygène dans le silicium solide et coefficient de partage $k_0$ . . . . .	77
2.1.5	Le silicium en présence de C-N-O . . . . .	77
2.1.5.1	Diagramme de phase Si-C-O . . . . .	77
2.1.5.2	Diagramme de phase Si-N-O . . . . .	78
2.1.5.3	Diagramme de phase Si-N-C . . . . .	79
2.1.5.4	Diagramme de phase Si-C-O-N . . . . .	79
2.2	Solutions sursaturées et métastabilités . . . . .	80
2.3	Bilan des techniques d'analyses existantes . . . . .	81
2.3.1	Techniques en creuset . . . . .	82
2.3.2	Lévitiation électrostatique . . . . .	83
2.3.3	Lévitiation acoustique . . . . .	84
2.3.4	Lévitiation aérodynamique . . . . .	85
2.3.5	Lévitiation électromagnétique . . . . .	85
2.3.6	Conclusion sur les techniques de mesure . . . . .	88
2.4	Conclusion générale . . . . .	89
<b>3</b>	<b>Mesures de surfusion de germination du Si en présence de SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>91</b>
3.1	Cahier des charges . . . . .	91
3.1.1	Transfert de matière . . . . .	92
3.1.1.1	Évaporation du silicium sous vide . . . . .	92
3.1.1.2	Évaporation du silicium sous Argon . . . . .	94
3.1.1.3	Conclusion sur les transferts de matières . . . . .	95
3.1.2	Le vide . . . . .	96
3.1.2.1	Qu'est ce que le vide ? . . . . .	96
3.1.2.2	Choix du système de pompage à vide . . . . .	97
3.1.3	L'atmosphère . . . . .	98
3.1.4	La lévitation électromagnétique . . . . .	99
3.1.4.1	Théorie et modélisation préliminaire . . . . .	99
3.1.4.2	Brassage électromagnétique . . . . .	102
3.1.5	Transferts thermiques . . . . .	102
3.1.5.1	Suscepteur graphite . . . . .	102
3.1.5.2	Bilan thermique externe . . . . .	103
3.1.5.3	Bilan thermique interne . . . . .	105

3.1.6	Contrôle de la concentration en $C$ et en $N$ . . . . .	105
3.1.6.1	Formation de $SiC$ . . . . .	105
3.1.6.2	Formation de $Si_3N_4$ . . . . .	107
3.1.6.3	Conclusion sur le choix des gaz . . . . .	108
3.1.7	Techniques de mesures . . . . .	108
3.2	Dispositif expérimental SPYCE . . . . .	108
3.2.1	Protocole . . . . .	110
3.2.1.1	Préparation du suscepteur . . . . .	110
3.2.1.2	Préparation des échantillons . . . . .	111
3.2.2	Validation du dispositif . . . . .	112
3.3	Résultats . . . . .	117
3.3.1	Surfusion de germination du $Si$ pur . . . . .	118
3.3.2	$Si$ en présence de $Si_3N_4$ . . . . .	119
3.3.2.1	Les mesures de surfusion . . . . .	119
3.3.2.2	Apparition des germes en surface . . . . .	122
3.3.2.3	Morphologie . . . . .	123
3.3.2.4	Observation in-situ et post-mortem . . . . .	126
3.3.3	$Si$ en présence de $SiC$ . . . . .	129
3.3.3.1	Surfusion de germination du silicium . . . . .	129
3.3.3.2	Cas particuliers . . . . .	130
3.3.3.3	Relation entre le nombre de mole de $CH_4$ introduit et le carbone dissous . . . . .	131
3.3.3.4	Morphologie . . . . .	131
3.4	Conclusions sur les expériences réalisées avec le dispositif SPYCE . . . . .	133
<b>4</b>	<b>Modèle analytique physico-chimique de la transition facetté-équiaxe dans le Si photovoltaïque</b> . . . . .	<b>135</b>
4.1	Modèle analytique . . . . .	135
4.1.1	Ségrégation chimique . . . . .	135
4.1.2	Germination du $SiC$ . . . . .	138
4.1.3	Croissance du $SiC$ . . . . .	142
4.1.4	Germination du $Si$ . . . . .	145
4.1.4.1	Analogie avec le modèle de croissance libre de Greer [58] . . . . .	145
4.1.4.2	Loi de la thermodynamique classique appliquée à la germination hétérogène du $Si$ sur des précipités de $SiC$ . . . . .	146
4.1.4.3	Conclusion sur les modèles de germination . . . . .	148

4.1.5	Vitesse de croissance du $Si$ équiaxe . . . . .	148
4.1.5.1	Modèle de dendrites thermiques . . . . .	149
4.1.5.2	Modèle de germination et de croissance bidimensionnelle . .	149
4.1.5.3	Modèle de croissance dendritique dans des alliages à faible surfusion . . . . .	150
4.1.5.4	Conclusions sur la croissance du silicium . . . . .	152
4.2	Modèles et résultats . . . . .	154
4.2.1	Implémentation du modèle de transition facettée à équiaxe . . . . .	154
4.2.2	Implémentation du modèle de distribution en taille de grains équiaxes	156
4.2.2.1	Présentation et hypothèses du modèle . . . . .	157
4.2.2.2	Modélisation thermique au niveau de l'interface . . . . .	158
4.2.3	Modélisation de la transition facettée-équiaxe dans le cas de lingot de silicium . . . . .	159
4.2.3.1	Influence du critère de transition d'interface $\Upsilon_t$ . . . . .	160
4.2.3.2	Influence du gradient de température latéral . . . . .	161
4.2.3.3	Influence de l'intervalle de temps . . . . .	162
4.2.3.4	Influence de la vitesse et du gradient . . . . .	164
4.2.4	Distribution en taille des grains . . . . .	164
4.2.5	Couplage des modèles analytiques . . . . .	165
4.3	Conclusions du modèle analytique . . . . .	166
4.4	Perspectives . . . . .	166
	<b>Conclusions générales</b>	<b>167</b>
	<b>Perspectives</b>	<b>169</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>171</b>
	<b>A Propriétés du silicium</b>	<b>187</b>
	<b>B Modèle de coïncidence des noeuds du réseau (ou modèle CSL " Coincidence- Site Lattice ")</b>	<b>189</b>
B.1	Modèle 2D . . . . .	189
B.2	Modèle 3D . . . . .	191
	<b>C Estimation du coefficient de diffusion pour un mélange binaire de molé- cules non polaires</b>	<b>193</b>

<b>D</b>	<b>Calculs FACTSAGE</b>	<b>195</b>
D.1	Dépôt de carbone et nettoyage hydrogène . . . . .	195
D.1.1	Dépôt de carbone par décomposition de $CH_4$ à 300K . . . . .	195
D.1.2	Nettoyage hydrogène . . . . .	197
<b>E</b>	<b>Techniques d'analyses</b>	<b>199</b>
E.1	Microscopie électronique à balayage et microanalyse X . . . . .	199
E.2	Raman . . . . .	201
E.3	IGA . . . . .	202
E.3.1	Analyse azote . . . . .	202
E.3.2	Analyse carbone . . . . .	203
E.4	GDMS . . . . .	203
<b>F</b>	<b>Fréquence d'attachement par diffusion en volume</b>	<b>205</b>
<b>G</b>	<b>Énergie libre de Gibbs</b>	<b>209</b>

# Table des figures

0.1	Wafer de silicium défectueux formé de différentes structures de grains. . . . .	24
1.1	Production d'électricité par habitant et par région du monde en 2007 (en kWh par habitant)[117]. . . . .	28
1.2	Part de chaque énergie dans la production d'énergie primaire renouvelable en UE (2008)[117]. . . . .	29
1.3	Diagramme des bandes de conduction et de valence dans le cas de cristaux à gap a) direct et b) indirect. (1) Absorption, (2) Contribution d'un phonon, (3) Thermalisation, (4) Transition non radiative. . . . .	33
1.4	Irradiance solaire à la surface de la terre. . . . .	34
1.5	a) Structure de diode à jonction $pn$ , b) diagramme de bande d'une jonction $pn$ sous éclaircissement. . . . .	35
1.6	Circuit électrique équivalent et caractéristique $I - V$ d'une cellule solaire vis à vis d'une diode. . . . .	37
1.7	Répartition en pourcentage de puissance électrique, des différentes filières de cellules photovoltaïques produites en 2006.[2] . . . . .	38
1.8	Aires respectives des différentes filières en fonction du rendement et du coût [66].	38
1.9	Évolution du rendement d'une cellule de silicium amorphe (a-SiH) au cours des saisons. . . . .	40
1.10	Évolution de la demande mondiale de silicium pour l'industrie microélectronique et photovoltaïque[21] . . . . .	41
1.11	Représentation schématique d'un four de production de silicium métallurgique [96].	43
1.12	Représentation schématique d'un réacteur Siemens [96]. . . . .	46
1.13	Les différentes étapes du procédé PHOTOSIL. <i>Adapté de la thèse</i> [34] . . . . .	47
1.14	Schéma de principe de la purification par plasma inductif couplé au brassage électromagnétique du silicium [34]. . . . .	49

1.15	Procédé de solidification de silicium photovoltaïque. a) Lingot de silicium monocristallin de 300 mm de diamètre obtenu par le procédé Czochralski ; b) Lingot de silicium polycristallin de largeur 700 mm dans un creuset en verre de silice (maintenu par un creuset en graphite) du procédé HEM ; c) Lingot obtenu par coulée continue de silicium ; d) Ruban de silicium sous forme de tube octaédrique de 300 $\mu\text{m}$ [37]. . . . .	50
1.16	Évolution de la production mondiale de cellule solaire. Source <i>Photon</i> . . . . .	51
1.17	Vitesse de croissance du silicium obtenue avec l'équation 1.27 pour le plan {100} et l'équation 1.28 {111} [12]. . . . .	54
1.18	Dispositif expérimental permettant le suivi du front de solidification in-situ [54].	54
1.19	Interface facettée d'un échantillon de silicium refroidi à 25 $\text{K.min}^{-1}$ et 40 $\text{K.min}^{-1}$ . Les vitesses des plans de croissance {111} à l'état stationnaire sont (a) $V = 167 \mu\text{m.s}^{-1}$ (plan long), $V = 293 \mu\text{m.s}^{-1}$ (plan court) et (b) $V = 290 \mu\text{m.s}^{-1}$ (plan long), $V = 363 \mu\text{m.s}^{-1}$ (plan court). A l'état stationnaire l'angle entre les plans court et long est de 70, ce qui correspond à l'angle entre les faces {111}[52]	55
1.20	a) Croissance des grains de silicium $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ , b) position de l'interface de croissance solide-liquide. Des marches sont observées à la surface du grain $\langle 100 \rangle$ . La vitesse de croissance des grains $\langle 100 \rangle$ est plus grande que celle du grain $\langle 111 \rangle$ . [54]	56
1.21	Vitesse de croissance en fonction de la surfusion pour du silicium pur. Les données proviennent des références [5] et [122] obtenues avec l'aide d'une caméra rapide (HSC) et de photo-diodes (PDs). La ligne pleine montre les résultats obtenus avec le modèle LGK développé au paragraphe 4.1.5 . . . . .	57
1.22	Transmission infra-rouge d'une coupe verticale d'un wafer de silicium montrant des a) clusters de $\text{SiC}$ , b) des barreaux de $\text{Si}_3\text{N}_4$ et c) des filaments de $\text{SiC}$ . La direction de croissance est de bas en haut [103]. . . . .	60
1.23	Distribution en taille des précipités de $\text{SiC}$ et de $\text{Si}_3\text{N}_4$ . D'après la thèse de Ciftja [71] . . . . .	60
1.24	Précipité de $\text{Si}_3\text{N}_4$ ayant agit comme site de germination du $\text{SiC}$ [71]. . . . .	61
1.25	Dendrite équiaxe thermique. La cartographie délimite trois domaines : colonnaire facetté, mixte, équiaxe. (a) $\Delta T_N = 0,85 \text{ K}$ , $N_0 = 8,84.10^3 \text{ m}^{-3}$ , $GE(7\text{mm.h}^{-1}) = 85 \text{ K.m}^{-1}$ , $GC(7\text{mm.h}^{-1}) = 393 \text{ K.m}^{-1}$ . (b) $\Delta T_N = 0,85 \text{ K}$ , $N_0 = 2,4.10^8 \text{ m}^{-3}$ , $GE(7\text{mm.h}^{-1}) = 2,5.10^3 \text{ K.m}^{-1}$ , $GC(7\text{mm.h}^{-1}) = 1,2.10^4 \text{ K.m}^{-1}$ . . . . .	63
1.26	Dendrite équiaxe facettée. La cartographie délimite trois domaines : colonnaire facetté, mixte, équiaxe. (a) $\Delta T_N = 0,85 \text{ K}$ , $N_0 = 8,84.10^3 \text{ m}^{-3}$ , $GE(7\text{mm.h}^{-1}) = 2 \text{ K.m}^{-1}$ , $GC(7\text{mm.h}^{-1}) = 8 \text{ K.m}^{-1}$ . (b) $\Delta T_N = 0,85 \text{ K}$ , $N_0 = 2,4.10^8 \text{ m}^{-3}$ , $GE(7\text{mm.h}^{-1}) = 49 \text{ K.m}^{-1}$ , $GC(7\text{mm.h}^{-1}) = 227 \text{ K.m}^{-1}$ . . . . .	63

2.1	Diagramme de Clapeyron du silicium en fonction de la pression et de la température.[165] Les $\square$ , $\triangle$ , $O$ proviennent de résultats expérimentaux alors que les courbes en traits pleins et pointillés proviennent de calculs théoriques. Si-I a une structure cristallographique de type diamant et Si-II a une structure de type $\beta - Sn$ . . . . .	67
2.2	Grossissement du diagramme de phase Si-C. Variation de la température par rapport au point de fusion du silicium à très faible concentration en carbone [113].	68
2.3	Grossissement des diagrammes de phase Si-C au niveau de l'eutectique $Liquide \rightleftharpoons Si(s) + SiC(s)$ obtenus avec les bases de données a) FACT53, b) ROCA et c) SUPSI . . . . .	69
2.4	Grossissement du diagramme de phase Si-N. Variation de la température par rapport au point de fusion du silicium à très faible concentration en azote[166]. .	72
2.5	Diagramme de phase de Si-N calculé à partir des données thermodynamiques de la base SUPSI couplée avec la base FACT53. . . . .	73
2.6	Figure de gauche : Variation de la température par rapport au point de fusion du silicium à très faible concentration en Oxygène[166]. Figure de droite : Diagramme de phase Si-O calculé [23]. . . . .	75
2.7	Diagramme de phase Si-C-O dans la zone riche en silicium.[39] . . . . .	78
2.8	Diagramme de phase d'équilibre en fraction molaire calculé avec le logiciel FACT-SAGE pour une température de $1700K$ . . . . .	78
2.9	Diagramme de phase calculé avec le logiciel thermodynamique CALPHAD pour une pression de 1bar en fraction molaire. a) $1687K < T < 1757K$ et b) $1757 < T < 2114K$ . [139] . . . . .	79
2.10	Diagramme de phase du système Si-C-O-N. [72] . . . . .	80
2.11	Illustration schématique de la méthode polythermique permettant de mesurer les zones métastables. Les concentrations $C^*$ , $C$ et $C_0$ représentent respectivement les concentrations aux températures $T^*$ , $T$ et $T_l$ . A la température $T^*$ la différence de concentration maximale $\Delta C^*$ correspond à la surfusion maximale $\Delta T^*$ . . . . .	80
2.12	Schéma de principe d'un dispositif expérimental permettant d'effectuer des mesures de surfusion en creuset. . . . .	82
2.13	Schéma d'un dispositif de lévitation électrostatique: (a) He-Ne laser de positionnement, (b) détecteur de position, (c) lentille focale, (d) réflecteur, (e) électrode de positionnement latérale, (f) électrode basse et haute, (g) échantillon, (h) diffuseur de lumière, (i) lumière, (j) filtre He-Ne, (k) microscope, (l) caméra CCD, (m) pyromètre, (n) lampe de chauffage au Xenon[127]. . . . .	83



2.14	Schéma de principe d'un dispositif de lévitation acoustique. La pression, la vitesse de déplacement du gaz ainsi que la force sont représentés au niveau de l'axe de symétrie du lévitateur. Adapté de Herlach <i>et al.</i> [61] . . . . .	84
2.15	Illustration schématique d'une buse permettant la lévitation aérodynamique d'un métal ou d'un semi-conducteur. La fusion de l'échantillon est obtenue avec un laser de puissance. . . . .	85
2.16	Spire de lévitation électromagnétique conique, le champ électromagnétique créé par le passage du courant permet la mise en lévitation d'une charge qui se positionne au niveau de la zone de creux magnétique. . . . .	86
3.1	Pression de vapeur saturante du silicium entre 1600 et 2000 $K$ calculée avec l'équation de Clausius-Clapeyron. . . . .	93
3.2	Comparaison de l'équation de Clausius-Clapeyron et la base de donnée ROCA sous FACTSAGE de la masse de silicium perdue au cours du temps. Les calculs ont été réalisés pour un échantillon de diamètre initial 1,2 $cm$ porté à une température de 1700 $K$ sous vide. Le calcul a été réalisé dans les conditions limites où le coefficient d'évaporation est égal à 1. . . . .	94
3.3	Représentation schématique des différents régimes d'évaporation. . . . .	96
3.4	Présentation des différents systèmes de pompages en fonction de leurs caractéristiques et de leur niveau de vide. En rouge, les systèmes retenus pour l'expérience SPYCE. . . . .	98
3.5	Courant induit dans un échantillon de silicium de 0,6 $cm$ de rayon, à une fréquence de 135 $kHz$ et pour une température de 1700 $K$ . . . . .	100
3.6	Modélisation axisymétrique sous COMSOL de l'inducteur SPYCE en présence d'un échantillon de silicium liquide. Le champ magnétique, les courants induits et les forces appliquées sur la sphère ont été calculés. a) Densité de courant induit (en $A.m^{-2}$ ) et lignes de champ magnétique, b) Champ magnétique (en $T$ ), c) Zoom sur la sphère et densité de courant induit (en $A.m^{-2}$ ), d) Force appliquée sur la sphère calculée selon le tenseur des forces de Maxwell. . . . .	101
3.7	Brassage électromagnétique quadripolaire. Extrait de [137] . . . . .	102
3.8	Compétition entre rayonnement, conduction et convection naturelle en présence d'argon ou d'hélium pour une sphère de silicium de 1,2 $cm$ de diamètre. . . . .	104
3.9	Évolution de la concentration en carbone dissous de 8 à 3000 $ppm$ en fonction du nombre de moles de $CH_4$ injectés et de la masse de silicium. La température du silicium est fixée à 1700 $K$ . . . . .	106

3.10	Nombre de moles de $N_2$ dans le gaz en fonction de la concentration souhaitée dans la goutte pour différentes masses de $Si$ à une température de $1700 K$ . . . . .	107
3.11	Illustration schématique de l'enceinte de lévitation électromagnétique SPYCE. a) Échantillon, b) Suscepteur graphite encapsulé dans une canne en quartz, c) Spire de lévitation électromagnétique composée de cinq spires et de deux contre spires, d) Pyromètre bichromatique, e) Pyromètre monochromatique à fibre optique (OFT), f) Système de pompage à vide composé d'une pompe primaire à membrane, d'une pompe turbomoléculaire et d'une pompe ionique, g) Boîtier de capacité haute fréquence, h) Générateur CELES $50 kW$ $135 kHz$ , i) Déverseur de pression, j) Injection de l'hélium, k) Injection des gaz ( $Ar$ , $CH_4$ , $N_2$ ). . . . .	109
3.12	a) Dispositif expérimental SPYCE (1- Enceinte de lévitation, 2- Groupe de pompage, 3- Alimentations gaz, 4- Camera rapide, 5- Pyromètre optique, 6- Pyromètre à fibre optique, 7- Système d'acquisition et de contrôle), b) Sphère de silicium liquide au centre de l'inducteur de lévitation électromagnétique SPYCE . . . . .	110
3.13	Positionnement du suscepteur au niveau de l'inducteur. A) Suscepteur en verre de silice contenant une capsule de carbone ATJ, B) Echantillon de $Si$ observé après solidification, C) Inducteur. . . . .	111
3.14	Mesures de surfusion successives ramenées à la température moyenne. L'écart type obtenu est de $0,016$ . . . . .	113
3.15	Variation de la concentration de carbone déposée dans l'enceinte en fonction de la concentration en hydrogène à $300 K$ . . . . .	114
3.16	L'interface de solidification solide-liquide sur la surface d'une bille de silicium a été observée par HSC. La surfusion juste avant la solidification était de $120 K$ et l'intervalle entre les images est de $1 ms$ . . . . .	115
3.17	Courbe de refroidissement d'un échantillon de silicium. . . . .	116
3.18	FFT de mesures de températures caractéristiques de l'expérience SPYCE. a) échantillon de masse $3,4 g$ et b) échantillon de masse $2,7 g$ . . . . .	116
3.19	Surfusion de silicium pur. . . . .	118
3.20	Morphologie de surface d'un échantillon de silicium après une recalescence de $300 K$ observée par microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires. La vitesse de solidification n'a pas été mesurée. . . . .	119
3.21	Évolution de la surfusion de germination du silicium en fonction de la concentration en azote. . . . .	121
3.22	Répartition des précipités au niveau des zones mortes d'une bille de silicium. . .	123
3.23	Aiguilles de $Si_3N_4$ observées par Microscopie Électronique à Balayage sous a) électrons secondaires, b) électrons rétrodiffusés. . . . .	124

3.24	a) Aiguille de $\beta - Si_3N_4$ présentant à sa surface des dendrites de $\alpha - Si_3N_4$ , b) Dendrite de $\alpha - Si_3N_4$ sur deux grains, c) Grossissement d'une dendrite $\alpha - Si_3N_4$ , d) Dendrite de $\alpha - Si_3N_4$ à l'intersection de plusieurs grains, e) Influence des grains sur la morphologie des dendrites de $\alpha - Si_3N_4$ , f) Grossissement sur deux grains comportant des dendrites équiaxes et allongées. . . . .	125
3.25	Morphologie dendritique facetté de $Si_3N_4$ dont la croissance a commencé dans le grain et s'est terminée dans l'atmosphère. a) Grossissement 600x, b) Grossissement 1600x . . . . .	126
3.26	Images d'une fin de solidification d'un échantillon de silicium contenant de l'azote (échantillon 091001N) prises toutes les 800ms. . . . .	127
3.27	Reconstruction de l'excroissance d'un échantillon de silicium 090910N réalisée par MEB. Les différentes zones notées a à f sont commentées dans le texte. . . . .	128
3.28	Influence du nombre de moles de $CH_4$ injectés sur la surfusion de germination du silicium. . . . .	129
3.29	Influence du nombre de moles de $CH_4$ injectés sur la concentration en carbone dissous. . . . .	131
3.30	Morphologie des précipités de $3C - SiC$ observés à la surface du silicium. . . . .	132
4.1	Solidification d'un alliage avec une interface solide-liquide en équilibre, (a) diagramme des phases, (b) profil de concentration au niveau de l'interface [49]. . . . .	136
4.2	Rayon critique du $SiC$ en fonction de la sursaturation. . . . .	140
4.3	Nombre de germes en fonction du temps écoulé et de la sursaturation S pour $\gamma_n = 1$ . La température de la solution est de a) 1687 K et b) 1700 K. . . . .	142
4.4	Influence du facteur $\gamma_n$ sur le nombre de germe en fonction du temps, pour une sursaturation de 2,7 et une température de 1700 K. . . . .	142
4.5	Avancement du front de solidification du précipité . . . . .	143
4.6	Vitesse de croissance d'un précipité de $SiC$ (en $m.s^{-1}$ ) en fonction du rayon et de la sursaturation, obtenue à partir de la relation 4.32. . . . .	144
4.7	Évolution du rayon d'un précipité de $SiC$ en fonction du temps, obtenue à partir de la relation 4.31. . . . .	144

4.8	a) Précipités de $SiC$ et germination de $Si$ suivant le critère de Greer, la diminution de la taille du cristal entraîne une diminution de son rayon de courbure entre son interface et le liquide. Comme le rayon ne peut pas aller en dessous d'un rayon critique $r_{Si}^*$ , il y a impossibilité de germination du $Si$ si $r_{SiC} < r_{Si}^*$ . adapté de [58], b) Influence du rayon du précipité de $SiC$ et de la surfusion sur la croissance libre du $Si$ . Deux zones sont mises en évidence où la croissance libre est possible ou impossible. . . . .	145
4.9	Tension superficielle au point triple de la phase solide, liquide et du cristal. . . .	147
4.10	a) Vitesse de croissance du $Si$ calculée à partir de l'équation 4.51 de croissance bidimensionnelle. b) Grossissement pour des vitesses de croissance plus élevées. . .	152
4.11	Comparaison des vitesses de croissance obtenues avec le modèle de dendrites thermiques et le modèle de croissance dendritique de Lipton <i>et al.</i> pour une surfusion de constitution faible.[93] . . . . .	153
4.12	Influence des différentes composantes de surfusion sur la surfusion totale calculée à partir du modèle de Lipton <i>et al.</i> [93]. a) Concentration en soluté égale à 60 <i>ppmw</i> , b) Concentration en soluté égale à 1000 <i>ppmw</i> . . . . .	153
4.13	Organigramme du modèle de transition facettée à équiaxe. . . . .	154
4.14	Transition facettée à équiaxe facettée. . . . .	155
4.15	Organigramme du modèle de croissance équiaxe permettant de prédire la distribution en taille de grains. . . . .	156
4.16	Nombre de grains apparaissant en fonction du temps de naissance $t$ pour un intervalle de temps $dt$ . . . . .	157
4.17	Analyse MEB d'une zone de "grits" sur un wafer de silicium. Une forte concentration en carbone et des précipités de $SiC$ ont été observés au niveau des joints de grains. . . . .	158
4.18	Transition facettée-équiaxe pour un lingot de silicium de 16 <i>cm</i> de hauteur de concentration initiale en carbone égale à 70 <i>ppmw</i> où le critère de transition est fixé à 50 <i>germes.cm<sup>-2</sup></i> avec $\gamma_n = 1$ et $dt = 1 s$ . a) Évolution de la concentration en carbone dans le liquide et au niveau de l'interface, b) Représentation des zones facettées (clair) et équiaxes (sombre) en fonction de la hauteur du lingot. . . . .	160
4.19	Influence du critère de transition sur la première transition facettée équiaxe pour une concentration initiale en carbone de 70 <i>ppmw</i> . . . . .	161
4.20	Longueur de la première zone équiaxe en fonction du critère de transition pour une concentration initiale en carbone de 70 <i>ppmw</i> , un pas de temps de 1 <i>s</i> et un gradient de température de 0,5 <i>K.cm<sup>-1</sup></i> . . . . .	161

4.21	Influence du gradient de température radial sur la première transition facettée équiaxe pour une concentration initiale en carbone de 70 ppmw. . . . .	162
4.22	Zone de transition facettée à équiaxe et équiaxe à facettée en fonction du gradient de température latéral. . . . .	163
4.23	Influence du pas de temps sur la hauteur de transition. . . . .	163
4.24	Gradient de température en fonction de la vitesse de solidification pour une concentration en carbone de 70 ppmw, un pas de temps de 1 s et un critère de transition de $1.10^3 \text{ germes.cm}^{-2}$ . a) Hauteur à laquelle la transition facettée équiaxe a lieu (en m) b) Longueur de la zone équiaxe (en m). . . . .	164
4.25	Comparaison expérience-modèle de la répartition en taille de grains par unité de surface en fonction du rayon des grains équiaxes. . . . .	165
B.1	Détermination des valeurs de $\Sigma$ pour une rotation sur le plan $\{100\}$ d'une structure cubique. . . . .	190
B.2	Quelques relations pour des cristaux cubiques. . . . .	191
C.1	Diffusion mutuelle du Silicium et de l'argon en fonction de la température définie d'après la théorie de Lennard-Jones. a) dans le cas où la pression est égale à $1.10^{-5} \text{ bar}$ , b) dans le cas où la pression est égale à 1 bar . . . . .	194
E.1	Schémas de la colonne optique d'un microscope électronique à balayage (MEB). . . . .	200
E.2	Influence du potentiel sur la taille de la poire d'analyse obtenu par simulation monte-Carlo. . . . .	201
E.3	a) Émission d'un électron secondaire, b) Electron rétrodiffusé, c) Rayonnement X par désexcitation d'un atome se trouvant sur une couche atomique supérieure. . . . .	202
E.4	Schéma du dispositif de HR-GDMS. A : porte échantillon, B : chambre plasma, C : ion optique, D : aimant, E : analyseur électrostatique, F : détecteur. <i>Source Thermofisher</i> . . . . .	203

# Liste des tableaux

1.1	Concentration en impuretés dans un lingot de qualité UMG1 [34]. . . . .	48
2.1	Revue des expériences permettant de mesurer la solubilité du carbone dans du silicium liquide. . . . .	70
2.2	Revue des mesures de solubilité du carbone dans du silicium solide et coefficient de partage . . . . .	72
2.3	Revue des expériences permettant de mesurer la solubilité de l'azote dans du silicium liquide. . . . .	74
2.4	Solubilité de l'azote dans du silicium solide et coefficient de partage. . . . .	75
2.5	Revue des expériences permettant de mesurer la solubilité de l'oxygène dans du silicium liquide . . . . .	76
2.6	Revue des mesures de solubilité de l'oxygène dans du silicium solide et coefficient de partage . . . . .	77
2.7	Bilan des dispositifs de lévitation électromagnétique existant et des conditions opératoires. . . . .	87
2.8	Récapitulatif des limites de solubilité du silicium en présence de carbone, azote et oxygène. Les valeurs de solubilités sont des moyennes et reflètent les valeurs les plus probables. . . . .	89
3.1	Récapitulatif des paramètres critiques choisis pour la mise en place d'un dispositif de mesure de surfusion de germination du silicium en présence d'impuretés de concentration contrôlée. . . . .	92
3.2	Nomenclature des plages de vide . . . . .	97
3.3	Concentration en ppm molaire des impuretés présents dans les gaz neutres utilisés. Ces valeurs sont valables pour <i>Ar</i> , <i>He</i> et <i>N<sub>2</sub></i> . . . . .	99
3.4	Solutions d'attaque chimique pour le nettoyage du silicium. . . . .	112

3.5	Statistique de surfusion de germination pour l'échantillon 090902N en équilibre avec $8,8 \cdot 10^{-5} mol$ de $N_2$ . Les vitesses correspondent au début et à la fin de la phase de refroidissement. . . . .	120
3.6	Résultats obtenus sur l'échantillon 091004C . . . . .	130
A.1	Propriétés du silicium . . . . .	187
C.1	Constantes de Lennard-Jones.[134] . . . . .	194

# Introduction

Le silicium de pureté électronique a été longuement étudié, que ce soit au niveau des propriétés physico-chimiques, électriques, mécaniques mais aussi des mécanismes de cristallisations. Plusieurs secteurs ont bénéficié de ces avancées comme l'industrie de la microélectronique et l'industrie du photovoltaïque. Cependant l'évolution rapide du marché a conduit les industriels du photovoltaïque, qui jusqu'à présent utilisaient les rebuts de silicium provenant de la microélectronique, à trouver de nouvelles sources d'approvisionnement. L'utilisation d'une matière première de moindre qualité, appelée au cours de ce manuscrit silicium photovoltaïque, a entraîné l'apparition de nouveaux phénomènes. En effet la présence d'impureté dans le silicium, aussi faible soit-elle, peut avoir des conséquences drastiques sur la structure de grain.

Au cours de la solidification d'un lingot de silicium photovoltaïque différentes structures de grains peuvent être observées. Une première analyse montre, comme nous pouvons le voir sur la figure 0.1 des structures à gros grains facettés caractérisées par un diamètre de l'ordre du centimètre, des structures maclées composées de plans parallèles et des structures beaucoup plus fines aussi appelées "grit"<sup>1</sup> dont les dimensions sont inférieures à  $2mm$ .

Il a été observé qu'au sein de ces zones de "grit" il existe une forte concentration, en nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ) et en carbure de silicium ( $SiC$ ). Le  $SiC$  possède de bonnes propriétés mécaniques et rompt les fils, ce qui diminue le rendement de production. Seuls les wafers composés de gros grains et de macles sont conservés, ceux contenant des "grits" ont un faible rendement de conversion photovoltaïque.

Cette transition a été étudiée dans la littérature, elle provient de la précipitation de  $Si_3N_4$  et de  $SiC$  lors du rejet de soluté pendant la solidification [97]<sup>2</sup>. Ces précipités agissent ensuite comme agents affinants pour le silicium provoquant une transition de grains facettés à une structure de "grit" aussi définie comme une structure équiaxe. Mangelinck-Noël et Duffar [97]

---

1. Le mot grit qui vient du verbe anglais, grincer, crisser a été employé pour la première fois dans l'industrie photovoltaïque. Lors de la découpe des lingots, lorsque les fils d'aciers recouverts d'une pâte liquide de carbure de silicium se retrouvent dans une zone à petits grains, leurs vibrations à des fréquences audibles provoquent ces grincements.

2. Les articles sont référencés dans la bibliographie par ordre alphabétique avec les pages où ils sont cités.



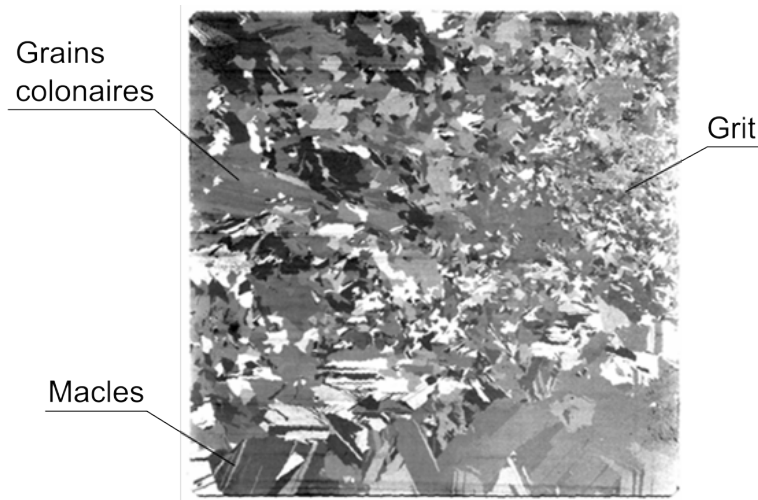


Figure 0.1: Wafer de silicium défectueux formé de différentes structures de grains.

ont modélisé ce phénomène et ont proposé une carte de transition en fonction du gradient de température et de la vitesse de solidification (§1.5.3.2). Plusieurs points restent encore à développer :

- la morphologie et la cinétique de croissance des grains équiaxes,
- l’influence de l’anisotropie sur la croissance,
- les effets hydrodynamiques sur la convection et la sédimentation qui modifient la position des grains équiaxes,
- la surfusion de germination hétérogène du silicium afin de pouvoir effectuer des prédictions quantitatives,
- une meilleure compréhension des mécanismes de précipitations du  $SiC$ ,
- le nombre de précipités qui entraîne l’apparition d’une structure équiaxe mais aussi la dimension de ces “grits”.

Comme nous pouvons le voir, la transition facetté équiaxe demeure avec de nombreuses incertitudes. Plusieurs propriétés physico-chimiques doivent encore être étudiées mais nous avons du faire des choix, plus particulièrement en définissant quelles étaient les propriétés dont la connaissance était une nécessité pour l’avancée des modélisations et quelles étaient celles dont l’impact était plus ou moins négligeable.

Les objectifs que nous nous sommes fixés au cours de ce travail sont :

- de mesurer la surfusion de germination du silicium en fonction de la concentration en impuretés. Pour cela un dispositif expérimental doit être conçu.
- de développer un modèle physico-chimique permettant de prédire la transition facettée-équiaxe et la distribution en taille des grains équiaxes dans un lingot de silicium pho-

photovoltaïque.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres dont la répartition est la suivante :

Le premier chapitre permet de situer le contexte actuel de l'industrie photovoltaïque, quelles sont les différentes technologies en compétition ? quelles sont les sources de matières premières de silicium utilisées et pourquoi est ce qu'elles contiennent des impuretés ? comment les techniques de solidifications employées dans l'industrie photovoltaïque sont perturbées par la présence d'impuretés ? quelle est la morphologie des grains et quel est l'impact des impuretés sur les structures de grains ? Cette présentation permettra de mieux comprendre le choix des objectifs de la thèse.

Le second chapitre présente une étude bibliographique et thermodynamique de la solubilité de quelques impuretés dans le silicium comme l'azote, le carbone et l'oxygène. Cette étude préliminaire introduit les dispositifs expérimentaux qui permettent d'effectuer des mesures de surfusions en présence d'impuretés.

Le troisième chapitre présente le dispositif expérimental développé au sein du laboratoire qui a pour vocation de mesurer la surfusion de germination du silicium en présence d'impuretés. L'étude de matériaux liquides à haute température, dans des conditions de pureté contrôlées nécessite une étude rigoureuse. L'influence de l'azote et du carbone sur la surfusion de germination du silicium sont présentées en même temps que leur morphologie.

Pour finir, le quatrième chapitre présente un modèle analytique original de transition facettée-équiaxe. Contrairement au modèle de transition présenté précédemment [97], il est basé sur une nouvelle approche thermodynamique. Il prend en compte le rejet de soluté au cours de la solidification, la précipitation et la croissance du  $SiC$ , la germination hétérogène et la croissance du silicium équiaxe sur ces germes ainsi que les variations de températures au niveau de l'interface dues au rejet de chaleur latente.



# Chapitre 1

## Contexte et état de l'art

La première énergie à laquelle a eu recours l'homme était sa propre force physique. Avec l'apparition du feu, il y a environ 400 000 ans, il fit appel à la biomasse pour cuire ses aliments et se chauffer. Il fallut attendre jusqu'au huitième millénaire avant notre ère pour qu'il domestique la force animale pour ses déplacements et le transport de matériaux. En développant ses objets, l'homme put commencer à combiner ces énergies primitives et surtout faire appel aux énergies du vent et de l'eau.

L'énergie du vent a servi aux égyptiens pour naviguer sur le Nil 5 000 ans avant J.C. C'est néanmoins beaucoup plus tard, vers le *VII<sup>ème</sup>* siècle, qu'apparurent en Perse les premiers moulins à vent pour moudre le grain et pomper l'eau. Vers l'an 1 000, ils favorisent l'irrigation aux Pays-Bas puis après la découverte des États-Unis, ils sont utilisés pour pomper l'eau dans les ranchs et même pour produire de l'électricité.

L'énergie de l'eau fut tout d'abord utilisée par les grecs qui eurent l'idée des thermes 2000 ans avant J.C., les romains développèrent considérablement cette découverte quelques siècles plus tard puis l'utilisèrent pour le chauffage de certaines demeures. Les moulins à eau apparaissent à Rome et en Chine au *II<sup>ème</sup>* siècle avant J.C. et à la fin du *XVIII<sup>ème</sup>* siècle plus de 500 000 moulins à eau étaient utilisés en Europe. Ils tombèrent en désuétude avec l'apparition de nouvelles sources d'énergies comme le charbon puis l'électricité. L'énergie hydroélectrique a pris le relais et s'est ensuite fortement développée au *XX<sup>ème</sup>* siècle avec l'apparition d'importants barrages.

Le culte du Soleil était répandu dans tout le monde ancien. Chez les Égyptiens, le Soleil était l'image même de la divinité et une ville tout entière lui était consacré, Héliopolis. Les Grecs l'adoraient et juraient, au nom de cet astre, entière fidélité à leurs engagements. Ce fut l'ère industrielle qui a montré l'intérêt du soleil comme source d'énergie et cette découverte n'a jamais été aussi importante qu'à présent où l'on réalise que les énergies fossiles se tarissent

et ont un impact controversé sur les changements climatiques.

Les besoins et les demandes en perpétuelle expansion de l'homme, futiles ou non soient-ils, entraînent une augmentation de la consommation énergétique mondiale. L'utilisation d'énergies propres apparaît comme une évidence mais qu'en est-il réellement ? Quelles places occupent-elles ? Quels sont les enjeux et les contraintes ? Que pouvons nous apporter ?

## 1.1 Contexte énergétique mondial

### 1.1.1 Demande énergétique mondiale

L'électricité est devenue indispensable pour le développement économique dans le monde, mais reste cependant très inégale au niveau de la planète (Fig. 1.1). Les pays industrialisés ont besoin de plus en plus d'énergie au fur et à mesure que des avancées technologiques ont lieu. Mais l'augmentation de leur demande reste faible vis à vis des pays émergents, ainsi l'Amérique du Nord avec une consommation qui atteint 15 000 kWh/hab possède la croissance la plus faible de l'ordre de 0,6% alors que des régions comme l'Afrique du Nord ou encore l'Asie atteignent 5 voire 6%[117].

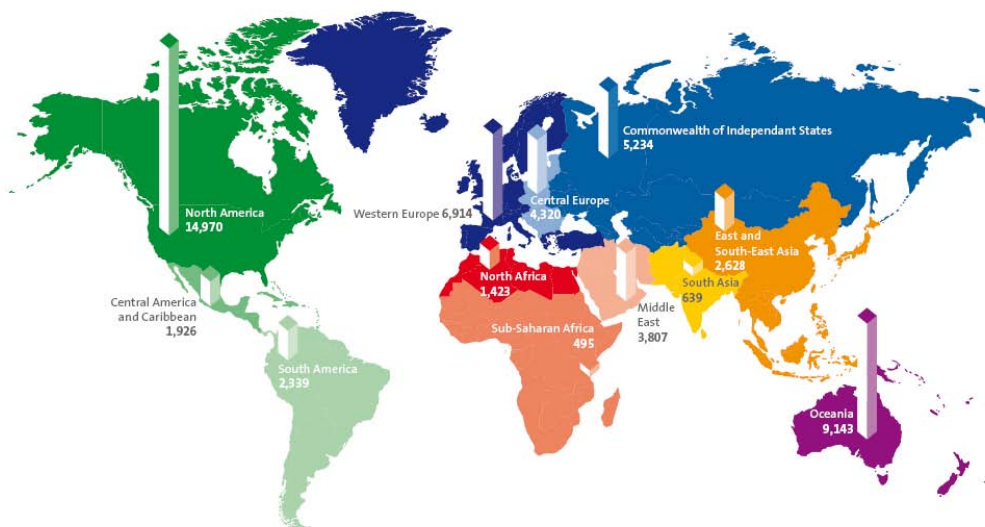


Figure 1.1: Production d'électricité par habitant et par région du monde en 2007 (en kWh par habitant)[117].

En parallèle, on observe que la diminution de la consommation d'énergie polluante qui produit une quantité considérable de gaz à effet de serre est devenue un enjeu politique majeur depuis ces dernières décennies. Les investissements portent ainsi sur des énergies où

l'impact environnemental est plus faible. Actuellement, la place des énergies renouvelables gagne du terrain avec une augmentation de 6,2% par an contre 1,5% pour les énergies fossiles et fissiles.

Ces différentes énergies sont encore inégalement réparties (Fig. 1.2) mais les investissements ne sont pas les mêmes suivant le secteur d'activité. Ainsi les secteurs de l'hydraulique et de la géothermie ne montrent pas d'évolution (environ 1-2%) de la production énergétique depuis la fin des années 90, alors que d'autres secteurs comme la biomasse, l'éolien et le solaire voient leur production énergétique évoluer de 12 à plus de 40% par an.

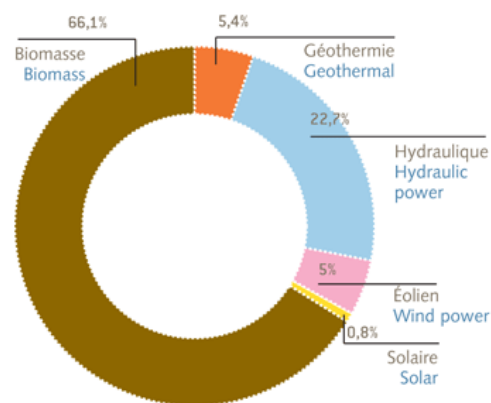


Figure 1.2: Part de chaque énergie dans la production d'énergie primaire renouvelable en UE (2008)[117].

### 1.1.2 L'énergie hydraulique

L'énergie hydraulique ou hydro-électricité est une manifestation indirecte de l'effet du soleil et est apparue au milieu du *XIX<sup>ème</sup>* siècle. Elle utilise les mouvements de l'eau sous toutes ses formes pour faire tourner une turbine qui entraîne un générateur électrique. Il existe trois sources d'énergie hydraulique, les énergies marines, la petite hydro-électricité avec des installations ne dépassant pas les 10 MW et la grande hydraulique où les puissances obtenues atteignent la centaine de megawatt. L'énergie marine reste l'énergie dominante dans ce domaine et est produite à 90% par la France, elle représente 23% de la part des énergies renouvelables. L'évolution de ce secteur reste très faible et n'a pas connu de croissance depuis ces dernières années.

### 1.1.3 La géothermie

La géothermie est l'exploitation de la chaleur stockée issue du sous-sol. L'utilisation des ressources géothermiques se décompose en deux grandes familles : la production d'électricité et la production de chaleur (elle peut aussi être utilisée pour les besoins de climatisation). Elle est essentiellement développée dans les zones volcaniques et dans les zones à activités tectoniques et représente 5,4% de la production d'électricité renouvelable mondiale. L'évolution de la production est relativement faible vis à vis des autres secteurs énergétiques avec une progression de 4% par an en moyenne.

### 1.1.4 La biomasse

La biomasse utilise des matériaux d'origine biologique employés comme combustibles pour la production de chaleur, d'électricité ou de carburant. Elle comprend trois familles principales :

- La biomasse solide : Le bois est la principale ressource ligneuse, mais il faut également prendre en compte d'autres matières organiques telles que la paille, les résidus solides des récoltes, les grappes de maïs, la bagasse de la canne à sucre, les grignons d'olives ...
- Le biogaz : Ce sont les matières organiques qui libèrent le biogaz lors de leur décomposition selon un processus de fermentation (méthanisation). On l'appelle aussi "gaz naturel renouvelable" ou encore "gaz de marais", par opposition au gaz d'origine fossile. C'est un gaz combustible qui peut être directement capté dans les centres d'enfouissement des déchets ou produit dans des unités de méthanisation. Il est issu des sous-produits de l'industrie agro-alimentaire, des boues des stations d'épurations, des lisiers, ou encore des déchets agricoles qui sont ensuite méthanisés dans des unités industrielles.
- Les biocarburants : Ils existent sous forme d'éthanol, de biodiesel, d'huile végétale,... et peuvent être utilisés purs ou comme additifs aux carburants classiques. Cette catégorie de biomasse reste cependant très peu utilisée pour la production d'électricité car sa principale vocation reste la carburation automobile.

La biomasse représente la plus grande part des énergies renouvelables avec une production énergétique qui atteint 66%. Sa progression annuelle est légèrement moins marquée avec une croissance moyenne entre 1997 et 2007 de 12,3%.

### 1.1.5 L'énergie éolienne

Comme les moulins à vent du passé, les éoliennes génèrent des forces mécaniques ou électriques. Son nom provient d'Éole (en grec Ancien Aiolos) qui était le nom donné au dieu du vent dans la Grèce antique. Les pales du rotor des grandes éoliennes ou aérogénérateurs captent l'énergie cinétique du vent et entraînent un générateur électrique. L'énergie éolienne représente en 2008, 5% de la production mondiale d'électricité d'origine renouvelable. Cette production est majoritairement développée en Europe de l'ouest avec 61,2% de la production mondiale. Elle enregistre une croissance de plus de 30% par an en moyenne.

### 1.1.6 L'énergie solaire photovoltaïque

L'irradiation solaire annuelle sur l'ensemble de la planète au niveau de la mer (754 millions de TWh) représente plus de 5000 fois l'énergie que nous consommons, environ 140 000 TWh [47].

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la conversion du rayonnement électromagnétique du soleil en électricité. Ceci est possible depuis la découverte de l'effet photovoltaïque sur les matériaux semi-conducteurs comme le silicium. Ces matériaux photosensibles ont la capacité de générer des électrons et des trous en appliquant une énergie extérieure comme le rayonnement photonique.

Cette énergie qui ne représente que 0,8% des énergies renouvelables mondiales n'est pas encore très significative. Elle est cependant rentrée dans une phase d'augmentation exponentielle de sa production avec une évolution actuelle de plus de 40% par an. Ainsi la production mondiale de photopiles est passée sur la période 1997-2007 de 125,8 MWc à 3733 MWc. Elle devrait dépasser les 10 000 MWc en 2010.

## 1.2 L'énergie photovoltaïque

### 1.2.1 Dates Historiques

- 1839 : Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque.
- 1875 : Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Mais jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, le phénomène reste encore une découverte anecdotique.
- 1912 : Albert Einstein explique le phénomène photoélectrique et obtient le prix Nobel en 1921.



- 1954 : Trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement de 6% au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites.
- 1958 : Une cellule avec un rendement de 9% est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.
- 1973 : La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware.
- 1983 : La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie.
- 1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, ils se généralisent depuis 2001.

### 1.2.2 Principe de fonctionnement

Il existe au sein des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolant des niveaux énergétiques où la position des électrons est classifiée en terme de bande de valence ( $BV$ ) ou bande de conduction ( $BC$ ), la zone intermédiaire pouvant séparer ces deux bandes est appelée "gap". Dans le cas d'un matériau conducteur ce gap n'existe pas, les électrons peuvent se déplacer de la bande de valence vers la bande de conduction sans apport d'énergie supplémentaire. A l'opposé, un isolant possède un gap important qui est de l'ordre de 8 à 10 eV, cette énergie correspond à la barrière devant être franchie par un électron pour passer de la  $BV$  à la  $BC$ . Pour un semi-conducteur, ce gap est plus faible et se situe entre 0,2 ( $PbSe$ ) et 6,3 eV ( $AlN$ ).

Lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à une valeur voisine du vecteur d'onde  $k$  sur le diagramme  $E(k)$  on parle de semi-conducteur à gap direct (Fig. 1.3-a), s'il existe un décalage, on parle de gap indirect (Fig. 1.3-b).

L'effet photovoltaïque concerne les matériaux semi-conducteur, il implique la production de charges négatives (électrons) et positives (trous) sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique (photons). L'énergie transportée par ce rayonnement est définie par la relation :

$$E_{ph}(eV) = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

où  $h$  est la constante de Planck tel que  $h = 6,63.10^{-34} m^2.kg.s^{-1}$ ,  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide et est égale à  $3.10^8 m.s^{-1}$  et  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière (en  $m$ ). Seulement une partie des photons incidents, ceux avec une énergie supérieure ou égale

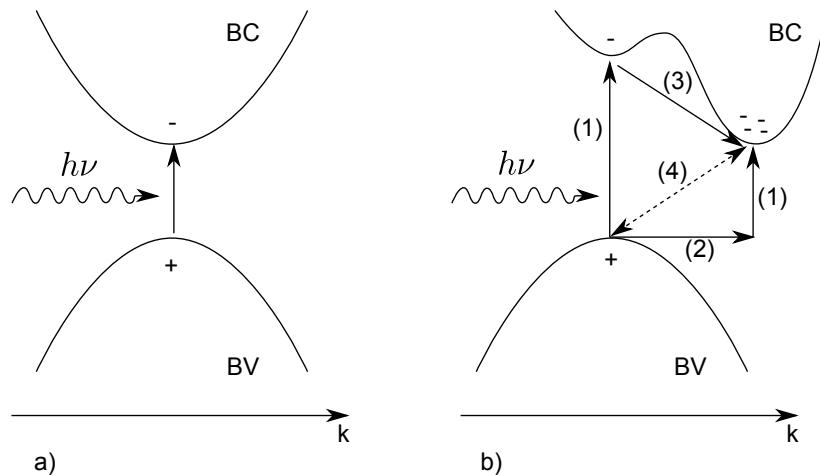


Figure 1.3: Diagramme des bandes de conduction et de valence dans le cas de cristaux à gap a) direct et b) indirect. (1) Absorption, (2) Contribution d'un phonon, (3) Thermalisation, (4) Transition non radiative.

au niveau énergétique du gap, peuvent être convertis en électricité. Lorsque ces photons pénètrent le matériau semi-conducteur, ils peuvent être absorbés et ainsi faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Puisqu'un trou est laissé dans la bande de valence, le processus d'absorption génère une paire électron-trou (exciton).

Ce phénomène n'existe pas dans le cas des métaux car tous les niveaux supérieurs au niveau de Fermi<sup>1</sup> sont autorisés et toutes les longueurs d'onde sont susceptibles d'être absorbées. Les paires électrons-trous générées se recombinent quasi-instantanément ( $10^{-12}$  à  $10^{-13}$  s), ce qui ne laisse pas la possibilité de les exploiter. Pour les isolants, un photon incident devra fournir une énergie supérieure à  $8\text{ eV}$  pour interagir avec un électron. Cette énergie correspond à une longueur d'onde inférieure à  $0,15\ \mu\text{m}$  (UV) et n'est pas couverte par le spectre solaire (voir Fig. 1.4).

Dans le cas des semi-conducteurs à gap direct, l'annihilation d'un électron de la bande de conduction par un trou de la bande de valence entraîne l'émission d'un photon, communément appelée recombinaison radiative (Fig. 1.3-a). Le phénomène inverse de la recombinaison radiative est l'absorption lumineuse.

Le silicium possède un gap indirect ( $1,11\text{ eV}$  à  $298\text{ K}$ ), les transitions électroniques sont par conséquent non radiatives et impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron (Fig. 1.3-b). Pour que cette transition s'effectue, il faut qu'un photon soit préalablement absorbé (ou émis) par l'électron.

1. Le niveau de Fermi traduit la répartition des électrons dans un système en fonction de la température.

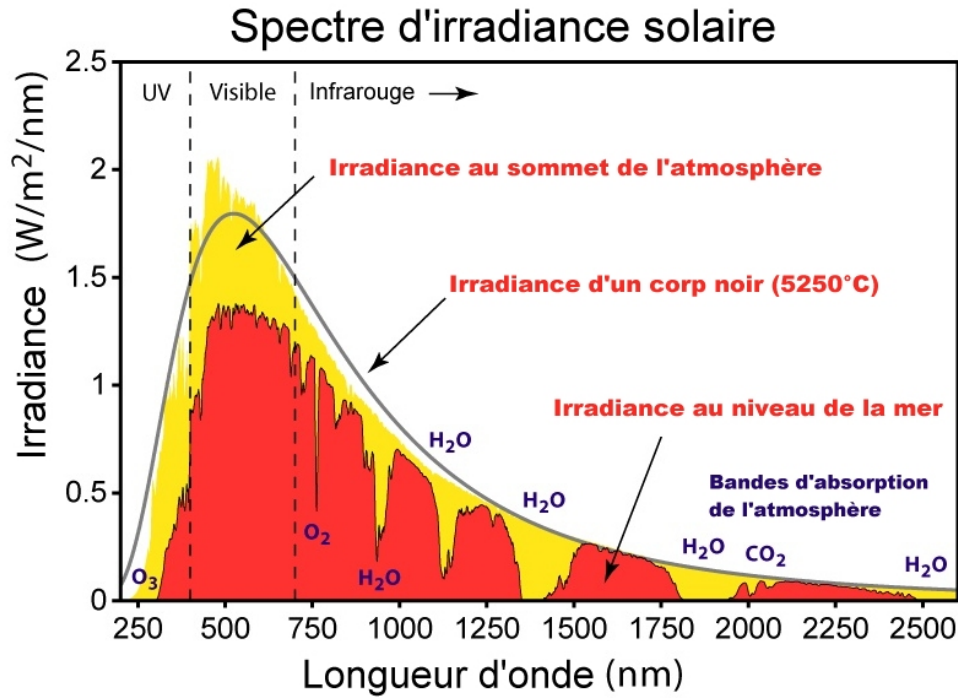


Figure 1.4: Irradiance solaire à la surface de la terre.

### 1.2.3 Exemple de la photopile en silicium

Nous ne rappelons pas ici le principe et les équations fondamentales de la jonction  $pn$  décrits largement par ailleurs pour les semi-conducteurs. Nous nous limitons au rappel du principe et des équations nécessaires au fonctionnement de la cellule photovoltaïque [84].

La jonction  $pn$  résulte de la juxtaposition dans un même matériau semi-conducteur de deux zones; l'une de type  $p$  (majoritaire en trous, minoritaire en électrons) et l'autre de type  $n$  (majoritaire en électrons, minoritaire en trous) (Fig. 1.5). Lorsque les deux matériaux sont en contact, des courants de diffusion de trous et d'électrons se développent autour de la jonction. Ceci crée une charge positive dans la zone  $n$  et une charge négative dans la zone  $p$  entraînant la formation d'une zone de déplétion ou encore une zone de charge d'espace (ZCE). Ainsi ces matériaux créent, au voisinage immédiat de la jonction, une barrière de potentiel qui s'oppose aux courants de diffusion des porteurs majoritaires de chaque zone. Lorsque l'équilibre est atteint, le champ électrique créé par la barrière de potentiel est suffisant pour équilibrer les courants de diffusion des porteurs majoritaires et des porteurs minoritaires.

Au niveau de la jonction, la bande d'énergie est centrée autour du niveau de Fermi  $E_F$  et il existe, autour de cette énergie, une largeur de bande interdite séparant la bande de valence

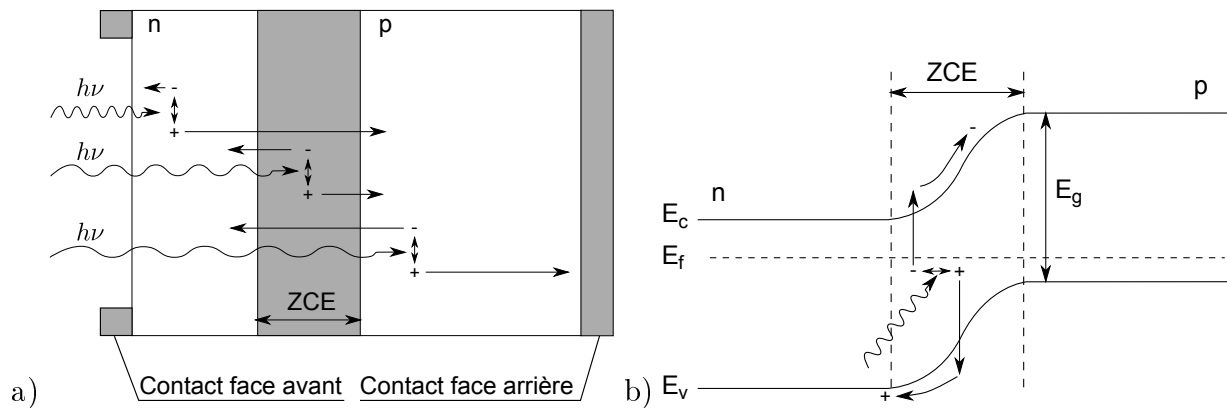


Figure 1.5: a) Structure de diode à jonction  $pn$ , b) diagramme de bande d'une jonction  $pn$  sous éclairage.

d'énergie  $E_v$  et la bande de conduction d'énergie  $E_c$ .

Pour créer un courant dans la jonction  $pn$ , il est nécessaire :

- soit d'abaisser la barrière de potentiel en polarisant la jonction (effet utilisé pour les diodes de redressement)
- soit d'apporter une énergie supplémentaire aux porteurs dans la bande de valence (énergie thermique, énergie lumineuse...)

et de collecter rapidement les charges ayant traversé la bande interdite avant leur recombinaison. Remarquons que, si la température augmente, les électrons remplissent progressivement tous les états d'énergie et peuvent, pour une température donnée, annuler la bande interdite donc l'effet jonction  $pn$  (cas du silicium à  $400^\circ\text{C}$ ). Ceci est à prendre en compte pour les cellules photovoltaïques à jonction  $pn$  dont le rendement diminue avec l'élévation de la température.

En ajoutant des contacts métalliques sur les zones  $n$  et  $p$ , on forme une diode. Sous éclairage, elle génère des paires électrons-trous qui se déplacent d'atome à atome (si  $E_{\text{photon}} \geq E_g$ ), les électrons laissant place à des trous. Lorsqu'une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone  $n$  rejoignent les trous de la zone  $p$  par l'intermédiaire de la connexion extérieure. Ceci donne naissance à la circulation d'un courant électrique.

### 1.2.4 Caractéristiques électriques

- **Sous obscurité**, le courant dans une jonction  $pn$  est appelé courant d'obscurité ou courant de diode et est donné par l'équation de Shockley :

$$I_d = I_0 \left( \exp \left( \frac{qV}{n_{id}k_bT} \right) - 1 \right) \quad (1.2)$$

avec  $q$  la charge élémentaire égale à  $1,6 \cdot 10^{-19} C$ ,  $V$  la tension aux bornes de la jonction (en  $V$ ),  $k_b$  la constante de Boltzmann égale à  $1,38 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$ ,  $T$  la température (en  $K$ ),  $I_0$  le courant de saturation inverse de la jonction  $pn$  et  $n_{id}$  le coefficient d'idéalité de la jonction.

- **Sous éclairement**, les photons incidents vont générer des paires électron-trou de chaque côté de la jonction  $pn$ , c'est à dire dans l'émetteur de type  $n$  et dans la base de type  $p$ . Les porteurs minoritaires ainsi générés, que ce soit les électrons de la base où les trous de l'émetteur, diffusent vers la ZCE et sont entraînés par le champ électrique vers la zone  $n$  pour les électrons et vers la zone  $p$  pour les trous. La jonction  $pn$  sépare par conséquent les porteurs de charges opposées et transforme la génération de courant  $I_l$  entre les bandes en courant électrique au travers de la jonction  $pn$  (Eq. 1.3). En considérant que chaque photon contribue à l'apparition d'un électron pour la génération d'un courant, nous pouvons écrire que le courant électrique est égale à :

$$I_l = qNA \quad (1.3)$$

où  $N$  est le nombre de photons du spectre (après superposition avec le spectre d'absorption du semi-conducteur considéré),  $A$  l'aire du semi-conducteur exposé à la lumière.

La caractéristique  $I - V$  d'une cellule solaire peut être obtenue en traçant le circuit électrique équivalent défini par la figure 1.6 . La génération de courant  $I_l$  par la lumière est représentée par un générateur de courant en parallèle avec une diode qui représente la jonction  $pn$ . Le courant de sortie  $I$  est alors égal à la différence entre le courant généré sous éclairement et le courant de diode  $I_d$ . Les équations 1.2 et 1.3 donnent alors :

$$I = I_l - I_0 \left( \exp \left( \frac{qV}{n_{id}k_bT} \right) - 1 \right) \quad (1.4)$$

On peut noter que lorsque le système est en court-circuit, c'est à dire lorsque  $V = 0$ , tout le courant généré par éclairement passe à travers la diode, on le note  $I_{cc}$ , qui comme nous l'avons noté est simplement le courant d'illumination  $I_l$ . En circuit ouvert ( $I = 0$ ) tout le courant passe par le circuit de charge (Fig. 1.6). L'expression de la tension est donnée par :

$$V_{oc} = \frac{k_bT}{q} \ln \left( \frac{I_l}{I_0} + 1 \right) \quad (1.5)$$

Il n'y a pas de puissance générée sous court-circuit et sous circuit ouvert. Le maximum de puissance  $P_m$  produit par le dispositif est obtenu à un point où le produit  $I - V$  est maximum. Ceci est montré sur la figure 1.6 où la puissance maximum est représentée par la plus grande aire du rectangle  $P$ . On définit habituellement un facteur de forme  $FF$  tel que :

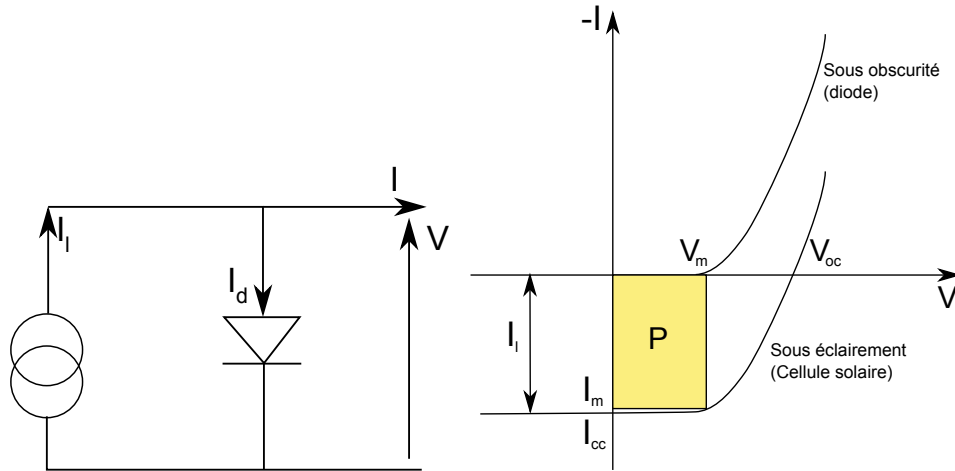


Figure 1.6: Circuit électrique équivalent et caractéristique  $I - V$  d'une cellule solaire vis à vis d'une diode.

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{cc} \cdot V_{oc}} \quad (1.6)$$

où  $V_m$  et  $I_m$  représentent respectivement la tension et le courant au point de puissance maximum.

Le rendement  $\eta$  d'une cellule solaire est défini comme étant la puissance maximum  $P_m$  produite par la cellule divisée par la puissance de rayonnement incidente. On obtient ainsi la relation suivante :

$$\eta = \frac{I_m \cdot V_m}{EE \cdot S} \quad (1.7)$$

avec  $EE$  l'éclairement énergétique en  $W.m^{-2}$  et  $S$  la surface de la cellule en  $m^2$ .

### 1.3 Les technologies photovoltaïques

Il existe actuellement quatre types de technologies photovoltaïques. Les différentes filières présentées sont inégalement utilisées (Fig. 1.7) et sont réparties de la façon suivante :

- Les matériaux organiques.
- Les couches minces de type AsGa, CdTe, CIS,
- Silicium amorphe
- Silicium cristallin, qui comprend le silicium monocristallin, polycristallin<sup>2</sup> et multicristallin

---

2. Le silicium polycristallin se différencie du silicium multicristallin par une taille de grains micrométrique

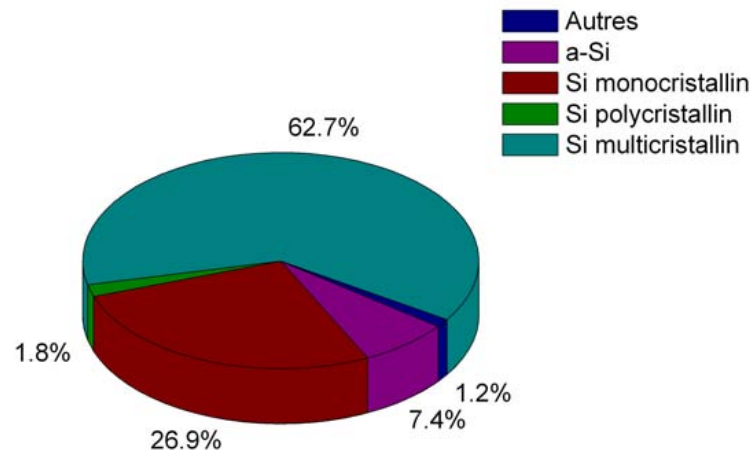


Figure 1.7: Répartition en pourcentage de puissance électrique, des différentes filières de cellules photovoltaïques produites en 2006.[2]

Ces différentes technologies coexistent bien que leurs rendements et leurs coûts (exprimés généralement en €/W) soient vraiment différents (Fig. 1.8).

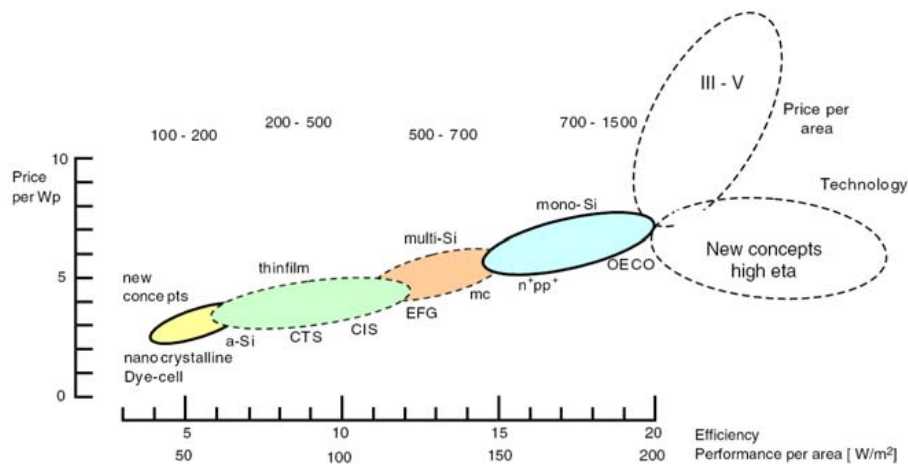


Figure 1.8: Aires respectives des différentes filières en fonction du rendement et du coût [66].

### 1.3.1 Les cellules organiques

Les cellules organiques, comprennent la voie des cellules « humides » dites « Graetzel » ou la voie des polymères organiques dites aussi cellules plastiques. Les progrès sur ces dernières sont rapides mais leur avenir industriel n'est pas encore établi, ils ouvriraient la voie à des

modules de très faible coût. Les rendements de conversion actuels sont de 5% au mieux, ce qui suffit à certains marchés. Cependant la stabilité des performances n'est pas encore maîtrisée et les mécanismes de vieillissement sont encore très peu connus. Elles présentent tout de même l'avantage d'être peu coûteuse, biodégradable et faciles à manipuler.

### 1.3.2 CdTe, CIS et CIGS

D'autres matériaux sont également utilisés dans les filières à couches minces comme le Tellure de Cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre et d'indium (CIS) et de gallium (CIGS).

Le CdTe a été reconnu comme étant un nouveau matériau électronique lorsqu'en 1947 Frerichs synthétisa des cristaux de CdTe en faisant réagir des vapeurs de Cd et de Te dans une atmosphère d'hydrogène et mesura leur photo-conductivité [51]. La largeur de bande de ce matériau est de 1,45 eV et son coefficient d'absorption est élevé permettant d'obtenir des rendements cellules de  $16,7 \pm 0,5\%$  [160]. Une cellule de CdTe est composée d'une couche mince de contact transparente déposée sur un substrat de verre, d'une couche de CdS (Sulfure de Cadmium) de type *n*, d'une couche polycristalline de CdTe dopé *p* et d'un contact métallique face arrière. Ce type de cellule pose des problèmes environnementaux à cause du Cadmium et du Tellure.

Les cellules CIS ont une largeur de bande de 1 eV mais possèdent un coefficient d'absorption élevé ce qui leur permet d'avoir un bon rendement. Elles ont un avenir prometteur mais tout comme pour les cellules au CdTe, leur utilisation pose des problèmes environnementaux.

Les cellules CIGS, grâce à l'incorporation de Gallium, ont une largeur de bande plus élevée et atteignent des rendements pouvant aller jusqu'à  $19,4 \pm 0,6\%$  [126]. En augmentant la concentration en Gallium, la largeur de bande augmente, entraînant ainsi une augmentation de la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ ; ceci permettant d'obtenir de meilleurs facteurs de formes.

On note ainsi que l'inconvénient majeur de ces technologies, même si elles permettent d'obtenir de bons rendements, réside dans l'approvisionnement en matières premières mais aussi aux problèmes de toxicité sur l'environnement.

### 1.3.3 Le silicium amorphe

Les filières couches minces principales sont le Silicium amorphe (a-Si). Elles diffèrent du silicium cristallin par le fait que les atomes de Si présentent seulement un ordre à courte distance où les angles et les longueurs des liaisons Si-Si n'ont pas une unique valeur. Les atomes sont ordonnés jusqu'à 3 – 4 distances inter-atomiques.

Cet arrangement aléatoire permet d'obtenir un gap-direct du Si avec de nombreux niveaux se trouvant au milieu de la zone interdite, ceci étant du à une quantité importante de liaisons



pendantes. Il a été observé que l'incorporation d'hydrogène dans le silicium amorphe a pour effet de passiver les liaisons pendantes permettant ainsi de réduire le nombre de niveaux dans la zone interdite. Même si ces cellules permettent d'obtenir un rendement maximum de  $9,5 \pm 0,3\%$  [99], leur principal inconvénient est leur instabilité au cours du temps. Le rayonnement solaire rompt les liaisons Si-H de faible énergie, provoquant une diminution du rendement. Ces liaisons peuvent tout de même être renouvelées en apportant de l'énergie, par exemple en augmentant la température de la cellule. Cet effet est plus communément connu sous le nom d'effet Staebler et Wronski [145] et s'observe au cours des saisons (Fig. 1.9).

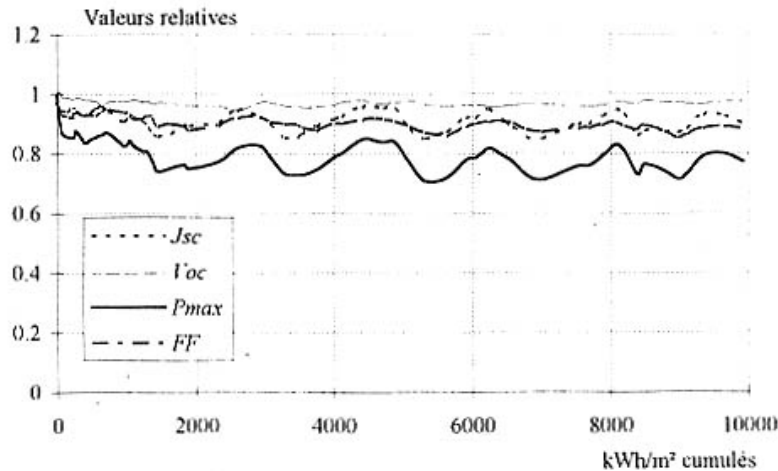


Figure 1.9: Évolution du rendement d'une cellule de silicium amorphe (a-SiH) au cours des saisons.

L'avantage de cette technique est l'utilisation de substrats à bas coût. Le Silicium est déposé à basse température sur un substrat en verre par PECVD. En 2006 cette filière représentait 7,4% du marché mondial (Fig. 1.7).

### 1.3.4 Le silicium cristallin

Même si le silicium cristallin en lingot est annoncé depuis 20 ans comme condamné à court terme, il se développe plus rapidement que toute autre filière et semble être prêt à dominer le marché pendant encore de nombreuses années. Actuellement la taille des lingots et des cellules augmentent continuellement : les dimensions initiales  $(10 \times 10) \text{cm}^2$  sont maintenant de  $(15 \times 15) \text{cm}^2$ , et seront bientôt de  $(20 \times 20) \text{cm}^2$ .

Les lingots de silicium, mono ou multicristallin, sont sciés en tranche de 150 à 300 microns, par des scies à fils coupants 2000 wafers à la fois en quelques heures. Le diamètre du fil de découpe étant de 180 microns d'épaisseur, il entraîne une perte en matière première de l'ordre de 50%.

Les cellules monocristallines sont relativement onéreuses, elles permettent toutefois d'atteindre des rendements records en laboratoire de  $25\% \pm 0,5\%$  [171] alors que les cellules multi-cristallines permettent actuellement d'obtenir au mieux  $20,4\% \pm 0,5\%$  [138].

Il se développe en parallèle des filières silicium qui ont pour but de diminuer la quantité de silicium perdu. Le dépôt sur ruban est une solution testée de longue date et industrialisée par certains fabricants (Solarforce, Schott Solar). La consommation de silicium est divisée pratiquement par deux mais le rendement de fabrication reste plus faible.

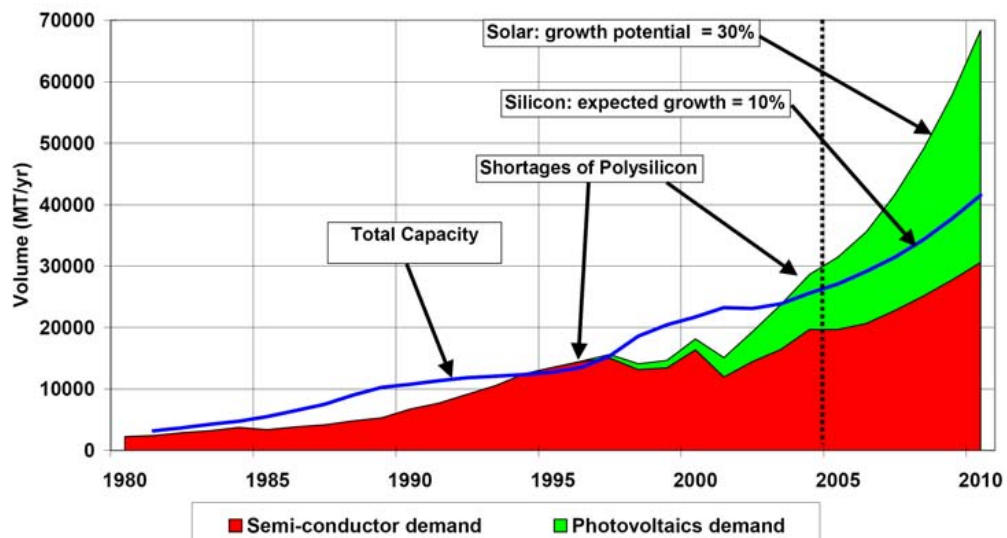


Figure 1.10: Évolution de la demande mondiale de silicium pour l'industrie microélectronique et photovoltaïque[21]

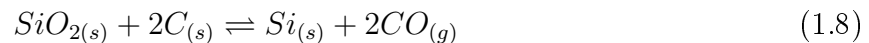
Le silicium cristallin domine le marché à plus de 70% et correspond à une demande forte en silicium comme matière première. Ainsi les besoins actuels en silicium pour l'industrie photovoltaïque sont supérieurs à la demande pour l'industrie micro-électronique. Jusqu'à la fin des années 90, le silicium initial provenait des chutes de l'industrie micro-électronique, source qui est devenue depuis peu, insuffisante comme nous pouvons l'observer (Fig. 1.10). Depuis 2004 l'offre est inférieure à la demande et a entraîné une pénurie. Le marché devient donc intéressant pour les fournisseurs de matières premières et l'utilisation de silicium de qualité moindre tel que le silicium métallurgique.

## 1.4 Le silicium métallurgique

Le silicium est un matériau semi-conducteur qui n'existe pas à l'état natif dans la nature et est toujours combiné à de l'oxygène pour former des oxydes ou des silicates. Une grande partie de la croûte terrestre est formée de silice qui représente environ 26% de la masse totale de la terre. Ceci en fait le second élément le plus abondant après l'oxygène.

### 1.4.1 Réduction carbothermique de la silice

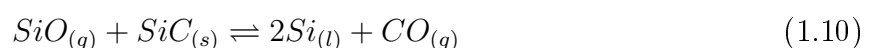
Le silicium métallurgique avec une pureté en Si de 98,5% est produit dans des fours à arc électrique. Le four est composé d'un creuset rempli de quartz et de carbone. Le silicium est obtenu par réduction carbothermique de la silice suivant la réaction :



Des morceaux de quartz de 10 à 100 *mm* avec une pureté et une résistance thermique appropriées sont utilisés. Le carbone provient généralement de copeaux, de charbon ou bien de coke<sup>3</sup>.

Les matières premières, que ce soit le quartz ou le carbone sont sélectionnés de façon à obtenir la meilleure qualité de silicium de façon à optimiser les performances du four et minimiser les impacts environnementaux.

Les minerais sont chauffés par l'intermédiaire d'un intense arc électrique entre les pointes des électrodes en carbone et la masse du four. Le silicium liquide est évacué par la partie inférieure du four et le chargement de la matière première s'effectue en continue par la partie supérieure. Les co-produits de réaction sont le  $CO_{(g)}$  qui est par la suite oxydé en dioxyde de carbone  $CO_{2(g)}$  dans des fours ouverts et relâché ensuite dans l'atmosphère. Le rendement de ce procédé de carboréduction est de 80 à 90% et plusieurs composés intermédiaires apparaissent : le monoxyde de silicium gazeux  $SiO_{(g)}$  et le carbure de silicium  $SiC_{(s)}$ . Dans la partie basse du four ont lieu les réactions suivantes :




---

3. Le coke est obtenu par distillation de la houille dans un four à l'abri de l'air. Son apport dans le processus comprend à la fois la réduction des oxydes, l'obtention de températures élevées et un apport en carbone.

Ces réactions ont lieu aux alentours de 1900 à 2000 °C entraînant la formation d'une grande proportion de  $SiO_{(g)}$  dans cette zone, ce qui est absolument indispensable pour la réaction de réduction 1.10.

Dans la partie supérieure du four (Fig. 1.11), où la température est inférieure à 1900°C,  $SiO_{(g)}$  et  $CO_{(g)}$  se rencontrent et réagissent avec le carbone libre. Par conséquent il y a formation de carbure de silicium  $SiC_{(s)}$  et condensation de  $Si_{(l)}$  dans une matrice de  $SiO_{2(s,l)}$  avec une diminution de la pression partielle de  $SiO_{(g)}$  :

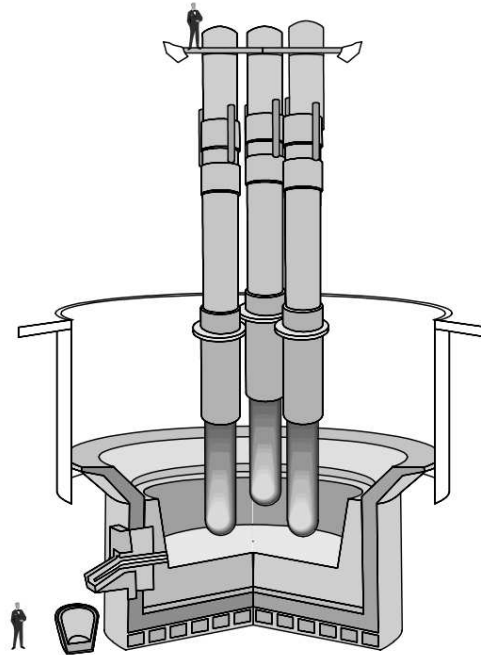
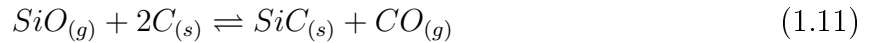


Figure 1.11: Représentation schématique d'un four de production de silicium métallurgique [96].

En fin de procédé, le silicium contient de 1 à 3% d'impuretés, ceci dépendant de la qualité des matières premières utilisées. Les impuretés principales sont toutefois :  $Fe$ ,  $Al$ ,  $Ca$ ,  $Ti$  et  $C$ .

### 1.4.2 Purification par laitier

Le silicium obtenu par le procédé décrit précédemment doit subir un traitement d'affinage. Le silicium brut est traité à l'état liquide par des gaz oxydants et l'ajout d'additif permettant de former un laitier, principalement du sable de silice ( $SiO_2$ ) et de l'oxyde ou du carbonate de calcium ( $CaO/CaCO_3$ ). D'autres composés chimiques tels que la dolomie ( $CaO - MgO$ ), le fluorure de calcium ( $CaF_2$ ) et d'autres peuvent aussi être utilisés. Les éléments moins nobles tels que  $Al$ ,  $Ca$  et  $Mg$  sont oxydés sous forme de  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  et  $MgO$ . En théorie, il est possible d'enlever l' $Al$  et le  $Ca$  à des niveaux de concentration bas mais en pratique, les pertes thermiques limitent le procédé. Après oxydation, le laitier qui contient les impuretés est enlevé mécaniquement ou par gravité.

Le carbone est présent dans le silicium liquide principalement sous forme dissoute de  $C$  et d'une suspension de  $SiC$ . La fraction de  $SiC$  augmente lorsque la température diminue, les particules peuvent alors être enlevées efficacement par le laitier ou par séparation mécanique et ainsi purifier le silicium liquide. La concentration en carbone dissous se situe entre 80 et 100 *ppmw* dans le meilleur des cas.

### 1.4.3 Purification par voie gazeuse

Afin d'obtenir du silicium de qualité suffisante pour concevoir des cellules photovoltaïques, il est nécessaire d'atteindre une concentration en impureté de l'ordre de la *ppb(a)* à la *ppt(a)*. Pour cela, il existe de nombreuses techniques de purification mais seulement quelques unes sont opérationnelles depuis de nombreuses années. Les procédés de purification par voie gazeuse sont des procédés à risque et font partis des sites classés SEVESO II <sup>4</sup>.

#### 1.4.3.1 Procédé SIEMENS

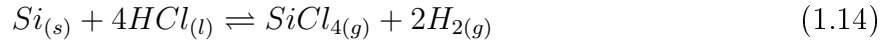
Le procédé SIEMENS est basé sur la décomposition du trichlorosilane à  $1100^\circ C$  sur un barreau de silicium placé à l'intérieur d'une chambre de dépôt. Une représentation schématique du réacteur est donnée en figure 1.12. Le trichlorosilane  $SiHCl_3$  est obtenu par hydrochlorination du silicium métallurgique dans un réacteur à lit fluidisé :



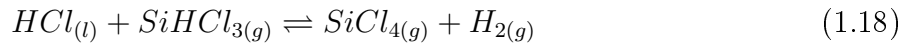
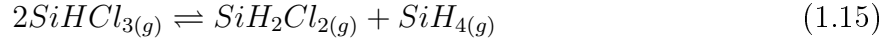
Cette réaction a lieu à  $350^\circ C$  normalement sans catalyseur. Une réaction secondaire a lieu en parallèle :

---

4. la directive SEVESO II vise à prévenir les accidents majeurs impliquant des substances dangereuses et à limiter leurs conséquences pour l'homme et pour l'environnement, afin d'assurer dans toute la Communauté des niveaux de protection élevés.

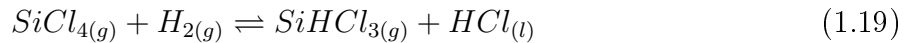


Après une phase de distillation, le  $SiHCl_3$  très pur est introduit dans le réacteur de dépôt. Il se décompose à la surface des barreaux de silicium, chauffés électriquement à  $1100^\circ C$  qui font office de germe suivant les réactions :

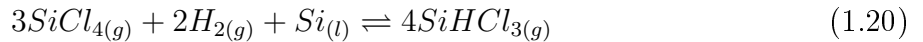


Suite aux réactions et équilibres des équations 1.15 à 1.18, le procédé de dépôt génère des produits intermédiaires. Il existe deux procédés chimiques de base qui permettent de convertir  $SiCl_{4(g)}$  en  $SiHCl_{3(g)}$  :

- Réduction à haute température du tétrachlorure de silicium avec l'hydrogène



- Hydrogénation du tétrachlorure de silicium dans un lit de silicium métallurgique



Cette technique présente malheureusement quelques inconvénients comme une consommation en énergie élevée (90 % de l'énergie est évacuée dans les parois du réacteur), les contacts électriques avec les germes sont en graphite qui est une source de contamination, de nombreux produits dérivés ont besoin d'être récupérés ou recyclés.

### 1.4.3.2 Le procédé Union Carbide

La recherche sur ce procédé a commencé en 1976 juste après le choc pétrolier. Les étapes de ce procédé sont les suivantes :

On effectue tout d'abord une hydrogénation du tetrachlorosilane comme définie précédemment par l'équation 1.20. Le trichlorosilane est ensuite séparé par distillation alors que le tétrachlorosilane est recyclé dans le réacteur d'hydrogénation. Le trichlorosilane purifié est alors redistribué à travers des colonnes à lit fixe remplies de résine échangeuse d'ions quaternaire qui agissent comme catalyseur suivant les réactions :

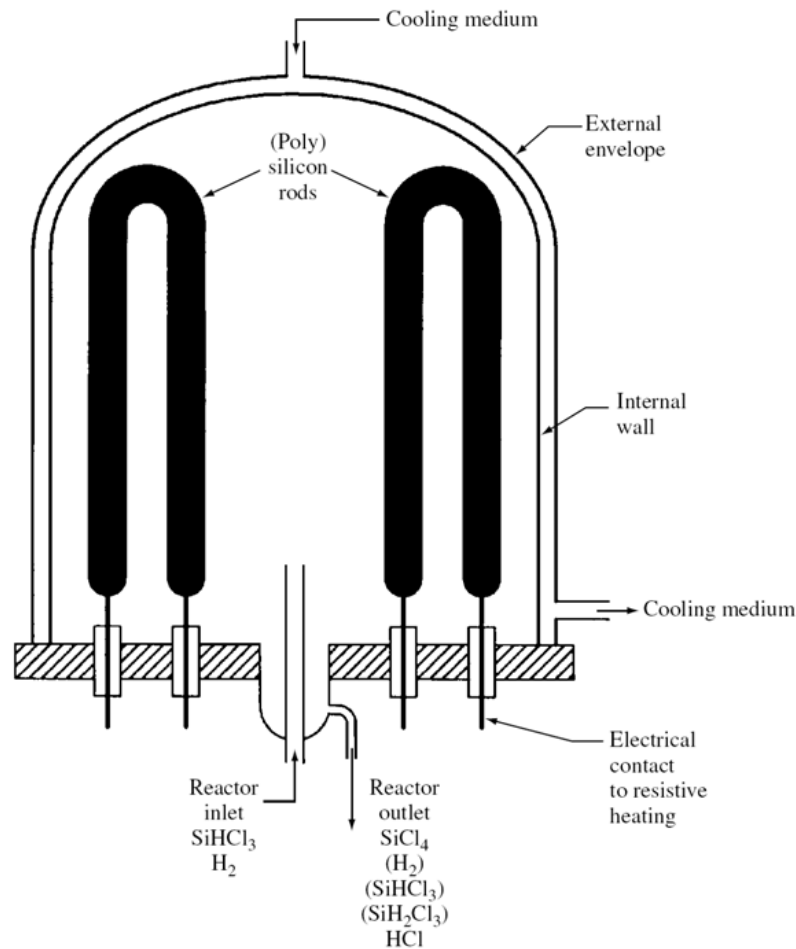
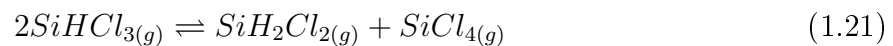


Figure 1.12: Représentation schématique d'un réacteur Siemens [96].



Le produit des réactions 1.21 et 1.22 est séparé par distillation. Tétrachlorosilane et trichlorosilane sont recyclés par hydrogénation 1.20. Le silane est ensuite purifié par distillation et pyrolysé afin de produire du silicium polycristallin sur des barreaux de silicium chauffé :



Ce procédé permet d'obtenir du silane très pur et par conséquent du silicium polycristallin de très haute pureté. Les autres avantages de ce procédé sont qu'il permet de travailler à basse

température, la décomposition est complète, le rendement de conversion est important et il n'y a pas de composé corrosif formé. Cependant, ce procédé reste onéreux étant donné le nombre d'étapes nécessaires à l'obtention du monosilane.

### 1.4.3.3 Le procédé Ethyl Corporation

Ce procédé qui a été développé dans le même contexte économique que ceux décrits précédemment a pour principale originalité, l'utilisation de fluorure de silicium issu des déchets de l'industrie des engrais. Le fluorure de silicium est hydrogéné en monosilane par l'intermédiaire d'hydride aluminium lithium ou d'hydride aluminium sodium.



Le sous produit  $AlMF_4$  est un sous produit pouvant être utilisé dans l'industrie de l'aluminium. Après distillation,  $SiH_4$  est décomposé thermiquement en silicium polycristallin (Eq. 1.23). La différence avec le procédé précédent est l'utilisation de sphère de silicium dans un lit fluidisé plutôt que des barreaux de silicium permettant de travailler à plus basse température. Le coût du procédé est ainsi diminué et la capacité de production peut être augmentée en utilisant plusieurs réacteurs en parallèle. L'inconvénient réside en l'obtention de poudre à cause de la décomposition non homogène de  $SiH_4$ .

### 1.4.4 Purification par plasma - Procédé PHOTOSIL

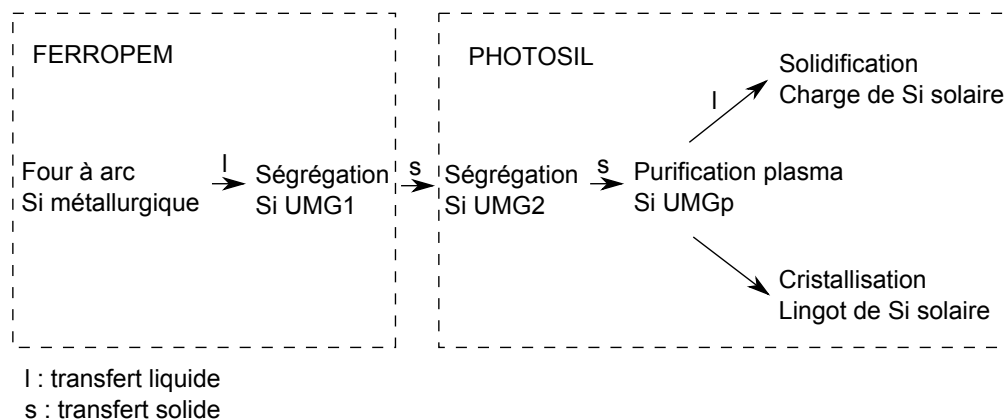


Figure 1.13: Les différentes étapes du procédé PHOTOSIL. *Adapté de la thèse [34]*



Le procédé FERROPEM est utilisé en amont du procédé PHOTOSIL (Fig. 1.13). Il utilise comme matériau de base le silicium de qualité métallurgique MG (Metallurgic Grade) obtenu suivant le procédé du paragraphe 1.4.1. Ce silicium UMG (Upgraded Metallurgic Grade) est fondu et solidifié dans un creuset en graphite. Lors de la première étape de solidification, le rejet de soluté au niveau de l'interface solide-liquide permet d'obtenir un silicium purifié de qualité métallurgique de grade 1, UMG1. Les concentrations typiques après ségrégation sont données dans le tableau 1.1.

Impuretés	Al	B	Ca	Cr	Fe	P	Ti	V
UMG1 (ppmw)	140	8	100	4	400	17	20	5

Tableau 1.1: Concentration en impuretés dans un lingot de qualité UMG1 [34].

Dans le cadre du procédé PHOTOSIL le silicium est purifié par l'intermédiaire d'une torche plasma. La surface d'un bain de silicium fondu est mise en contact avec une torche plasma contenant des espèces réactives telles que  $O_2$  et  $H_2$  (Fig. 1.14). Celles-ci sont excitées par le plasma et réagissent avec les impuretés présentes dans le silicium en créant des espèces volatiles. Le bain de silicium est brassé électromagnétiquement ce qui permet de régénérer les espèces à la surface du bain. Ce traitement est efficace sur des éléments comme le bore, le carbone, l'aluminium, le calcium...

Lorsque la purification est effectuée, il existe deux voies possibles de solidification, soit la solidification est dirigée et contrôlée soit elle est effectuée dans une lingotière pour servir par la suite de charge.

## 1.5 La solidification du silicium photovoltaïque

Pendant de nombreuses années la solidification du silicium très pur a été étudiée mais à présent, la présence d'impuretés entraîne l'apparition de morphologies inattendues quel que soit le procédé de solidification employé. Après avoir présenté les techniques de solidification, un bilan bibliographique sur les morphologies des grains de silicium pur ou en présence d'impureté sera présenté.

Il existe différents procédés de fabrication de silicium photovoltaïque massif qui sont tous basés sur la solidification à partir d'un bain de silicium fondu (Fig. 1.15). Ces différentes techniques sont dominées par les productions de silicium massif monocristallin et multicristallin (Fig. 1.16) et seront développées dans les paragraphes suivants.

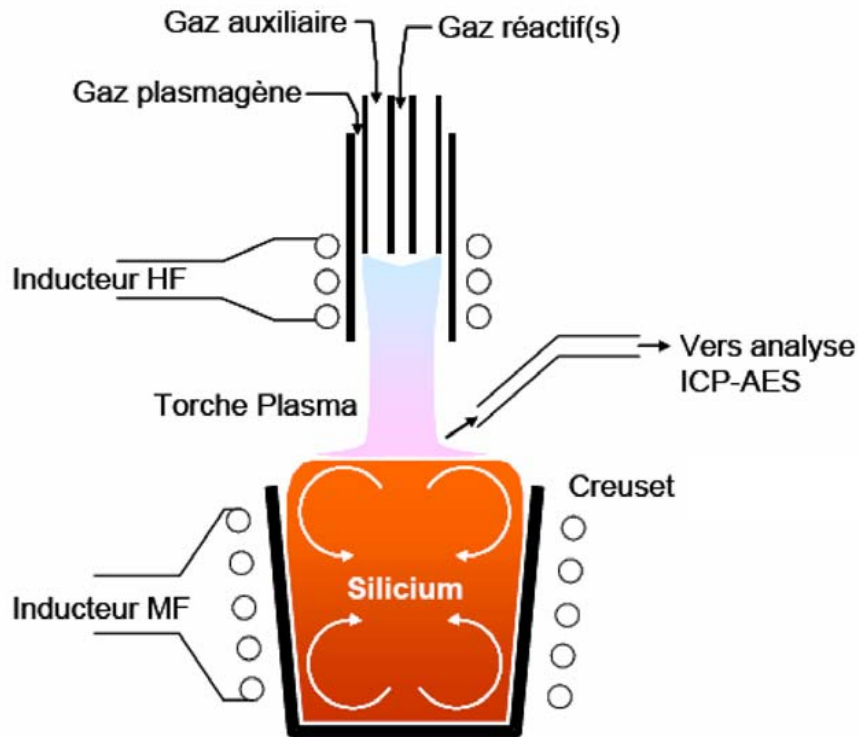


Figure 1.14: Schéma de principe de la purification par plasma inductif couplé au brassage électromagnétique du silicium [34].

## 1.5.1 Les procédés de solidification

### 1.5.1.1 Silicium monocristallin (Procédé Czochralski)

Ce procédé est nommé suivant le nom du scientifique polonais Jan Czochralski qui découvrit cette méthode en 1916 alors qu'il étudiait les vitesses de croissance des métaux. Cette méthode de croissance cristalline permet d'obtenir principalement des monocristaux. Elle est couramment utilisée dans l'industrie du photovoltaïque et représente un pourcentage de production similaire à celui du silicium multicristallin (Fig. 1.16).

Du silicium de haute pureté est fondu dans un creuset en verre de silice (Fig. 1.15-a). Les dopants comme le bore ou le phosphore peuvent être ajoutés dans le silicium intrinsèque et permettent d'obtenir ainsi un silicium de type p ou n. La difficulté de cette méthode provient du fait qu'il faut approcher un germe monocristallin à la surface du bain de silicium sans le faire fondre. Ce germe est ensuite tiré en rotation vers la partie haute du four afin d'initier la solidification. En contrôlant précisément le gradient de température, la vitesse de tirage (entre  $10$  et  $30 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et de rotation, il est possible d'obtenir de larges monocristaux cylindriques qui atteignent à l'heure actuelle  $450 \text{ mm}$  de diamètre pour une hauteur de  $2150 \text{ mm}$  et un

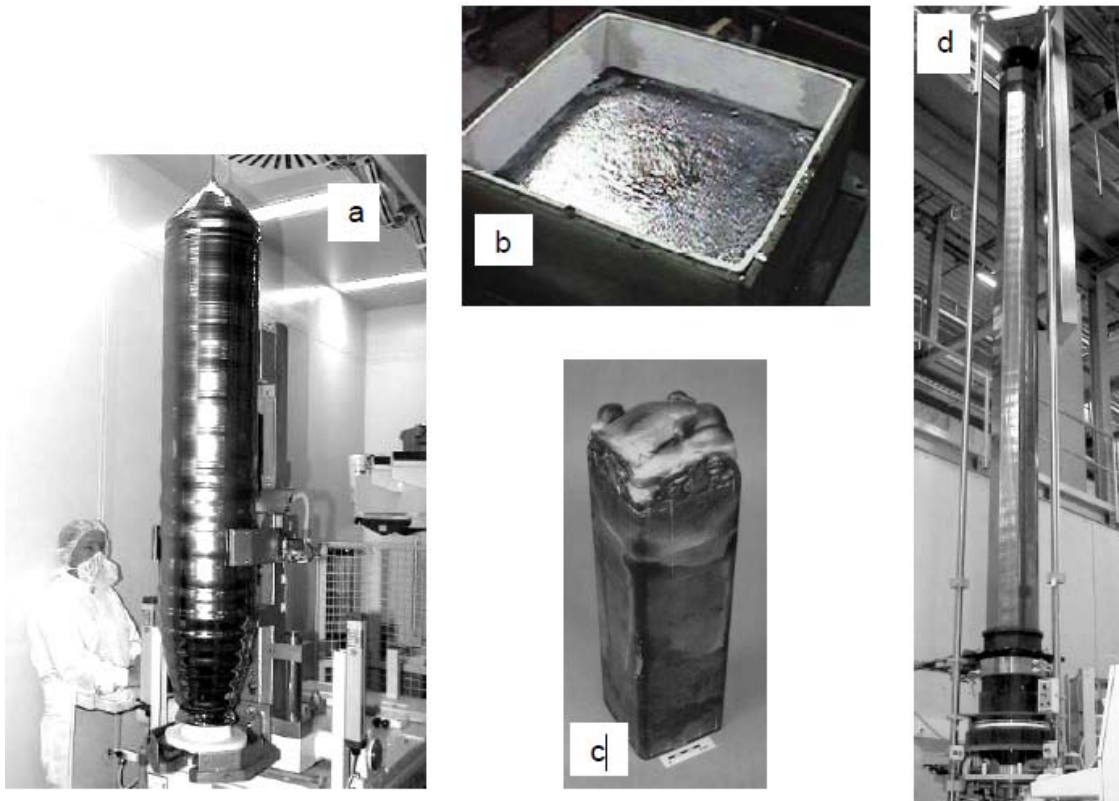


Figure 1.15: Procédé de solidification de silicium photovoltaïque. a) Lingot de silicium monocristallin de 300 mm de diamètre obtenu par le procédé Czochralski ; b) Lingot de silicium polycristallin de largeur 700 mm dans un creuset en verre de silice (maintenu par un creuset en graphite) du procédé HEM ; c) Lingot obtenu par coulée continue de silicium ; d) Ruban de silicium sous forme de tube octaédrique de 300  $\mu\text{m}$  [37].

poids de 940 kg. Le rendement d'élaboration de ce type de cristaux est de  $4,9 \text{ kg.h}^{-1}$  mais présente comme principal inconvénient, une forte concentration en oxygène incorporé par le creuset.

### 1.5.1.2 Silicium multicristallin

Le silicium multicristallin est largement utilisé dans l'industrie du photovoltaïque et il représente une part considérable du marché mondial (Fig. 1.16). Différentes méthodes de production sont utilisées et seront développées dans les paragraphes suivants :

#### – Procédés Bridgman

La méthode de croissance Bridgman consiste à effectuer une solidification dirigée d'un mélange fondu contenu dans un creuset. Le four de solidification est composé de deux zones

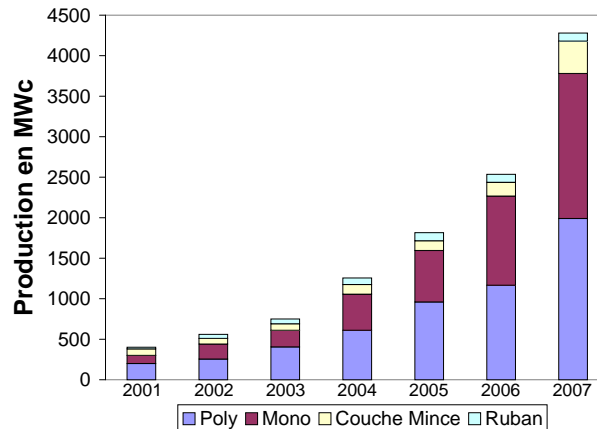


Figure 1.16: Évolution de la production mondiale de cellule solaire. Source *Photon*.

chauffantes permettant de contrôler le gradient. L'avancement du front de solidification s'effectue soit en modifiant les puissances des zones de chauffe, soit en déplaçant le creuset. Dans l'industrie photovoltaïque et principalement dans le cadre du procédé de solidification HEM (Fig. 1.15-b) le silicium est fondu dans un creuset en verre de silice recouvert d'une solution à base de nitrure de silicium. Ce dépôt permet d'éviter au silicium de mouiller le creuset, il permet ainsi un meilleur démoulage mais aussi agit comme une barrière de diffusion de l'oxygène. Étant donné que le verre de silice est mou à des températures supérieures à  $1400^{\circ}\text{C}$ , une chemise en graphite lui assure une tenue mécanique tout au long du procédé. La présence de ces différents éléments dans le four de solidification entraîne la pollution du silicium en N, C et O. Cette technique permet d'obtenir des lingots de la taille de  $700 \times 700 \times 400 \text{ mm}$  pour un poids de  $250 - 400 \text{ kg}$  avec un rendement de production de  $5,7 \text{ kg.h}^{-1}$ . Les vitesses de tirages couramment observées varient de  $3 \text{ à } 5 \mu\text{m.s}^{-1}$ .

#### – Procédé de tirage continu

Ce procédé développé au sein du laboratoire SIMAP-EPM est actuellement exploité par la société EMIX (Fig. 1.15-c). Il est composé d'un creuset froid inductif dans lequel le silicium est fondu. Un courant alternatif traversant les spires inductives produit des courants induits dans le silicium, qui par effet joule augmentent sa température jusqu'à sa température de fusion et au delà. Le champ électromagnétique ainsi créé repousse le silicium liquide des parois et permet d'effectuer une solidification sans contact. L'initiation de la fusion est réalisée par l'utilisation d'un bloc de graphite, qui sert aussi de support au lingot lors de la phase de tirage. Ce procédé permet d'obtenir des lingots de la taille de  $350 \times 350 \times 1000 \text{ mm}$  après découpe avec des vitesses de tirage de l'ordre de  $50 \mu\text{m.s}^{-1}$  et donc un rendement de production de  $20 - 25 \text{ kg.h}^{-1}$ .

### 1.5.1.3 Rubans

Ce procédé de tirage permet d'obtenir directement des wafers d'épaisseurs contrôlées sans avoir recours à la phase de découpe qui entraîne une perte de matière première de 50% dans le cas des lingots. Il permet ainsi d'économiser de la matière première. Ce procédé est basé sur la mise en forme de ruban à partir d'un bain fondu de silicium .

#### – Rubans de silicium sur support graphite

La société SOLARFORCE a développé un procédé qui utilise directement un support en graphite traversant verticalement un bain de silicium fondu. Cette technique permet d'obtenir un wafer de chaque côté du support dont l'épaisseur varie de 50 à 200  $\mu m$  suivant la vitesse de tirage (200–400  $\mu m.s^{-1}$ ). Le creuset et le support en graphite entraîne une contamination indésirable du silicium en oxygène et en carbone..

#### – Rubans de silicium auto-supportés

Cette technique est basée sur le procédé EFG (Edge defined Film-fed Growth) et est exploitée par la société SCHOTT solar (Fig. 1.15-d). Un tube octogonal est directement tiré d'un bain de silicium liquide et atteint une longueur de 6 m pour une épaisseur de 300  $\mu m$ . Un laser est ensuite utilisé pour couper le tube en wafers de 125 × 125 mm. Ce procédé permet d'obtenir des vitesses de tirage élevées de l'ordre de 300  $\mu m.s^{-1}$ . Comme précédemment le creuset peut entraîner une pollution de la charge en oxygène.

### 1.5.1.4 Conclusions partielles

Quel que soit le procédé utilisé, que ce soit le procédé Bridgman, de tirage ou encore en ruban, on observe des transitions morphologiques de grains facettés vers des grains plus fins. Comme nous avons pu le voir, les impuretés peuvent provenir soit de la charge soit du procédé lui même. Nous nous intéresserons plus particulièrement au silicium multicristallin où de nombreuses sources de contamination en plus de celles présentes dans la charge initiale provoquent une modification de la microstructure.

## 1.5.2 Morphologies du silicium “pur” lors de la solidification

Dans le cas où le silicium est “pur” c'est à dire lorsque l'on considère qu'il est de qualité microélectronique, il est possible de définir suivant les vitesses de croissance, si le front de solidification est rugueux, facetté ou dendritique. La transition d'un front de solidification rugueux à un front de solidification facetté à tout d'abord été étudié par Jackson [74] qui définit le facteur alpha de Jackson :

$$\alpha = \frac{\eta \Delta H_f}{Z k_b T_f} \quad (1.26)$$

où  $\eta$  représente le nombre de plus proche voisin adjacent à un atome de l'interface,  $Z$  est le nombre total de voisin d'un atome du cristal,  $\Delta H_f$  est la chaleur latente de fusion (en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ), et  $T_f$  est la température de fusion du matériau (en  $K$ ). Lorsque  $\alpha < 2$  l'interface est rugueuse et lorsque  $\alpha > 2$  l'interface est facettée. Dans le cas du silicium,  $\alpha = 2,7$  pour les plans  $\{111\}$  et  $\alpha < 2$  pour les autres plans de croissance, ce qui montre que seulement les faces  $\{111\}$  sont susceptibles de se développer lors de la croissance [37]. En effet, pour ajouter un atome au plan  $\{111\}$  il est nécessaire que deux atomes soient déjà présents. Par conséquent pour créer un germe sur une face  $\{111\}$  3 atomes sont utilisés, alors que pour une face  $\{110\}$  il suffit de deux atomes et d'un seul atome pour la face  $\{100\}$ . La face  $\{111\}$  ayant la vitesse de croissance la plus faible est la seule susceptible de survivre.

Beatty *et al.* [12] ont simulé à l'échelle atomique, la solidification de silicium pur par la méthode Monte-Carlo. Ils ont relié la vitesse de croissance et la surfusion des plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$ . Si on considère une face  $\{100\}$ , la vitesse de croissance est alors égale à :

$$v_{\{100\}} = 0,12\Delta T \text{ (en } m.s^{-1}\text{)} \quad (1.27)$$

avec  $\Delta T$  la surfusion de température (en  $K$ ). Dans le cas des faces  $\{111\}$  les résultats de simulation de Beatty *et al.* [12] permettent d'obtenir l'équation modifiée du modèle d'Obretenov [116] :

$$v_{\{111\}} = \frac{1,15.10^{24}exp(-140/\Delta T)Sh}{1 + S/\beta b^{1/3}(1,15.10^{24}exp(-140/\Delta T)/0,3\Delta T)^{2/3}} \text{ (en } m.s^{-1}\text{)} \quad (1.28)$$

avec  $S$  la surface de la facette (en  $m^2$ ),  $h$  la hauteur d'une monocouche (en  $m$ ),  $\beta$  est un coefficient numérique égal à 0,97 et  $b$  est un facteur géométrique dépendant de la forme du noyau ( $b = \pi$  pour un cercle,  $b = 4$  pour un carré). Ce modèle sera développé plus en détail dans le paragraphe 4.1.5.2. La figure 1.17 montre les vitesses de croissance pour ces différents plans en fonction de la surfusion.

Des expériences similaires ont été réalisées par HRTEM<sup>5</sup> où des échantillons de silicium de face  $\{111\}$  et  $\{100\}$  ont été fondus. Dans le cas des interfaces solide-liquide  $\{111\}$  un déplacement latéral des atomes a été observé alors que pour les faces  $\{100\}$ , le déplacement des atomes s'effectue uniquement par diffusion [112].

Voronkov a étudié l'influence des défauts comme les dislocations sur la vitesse de croissance du silicium CZ [152], il définit ainsi la vitesse de croissance suivante :

---

5. High Résolution Transmission Electron Microscopy

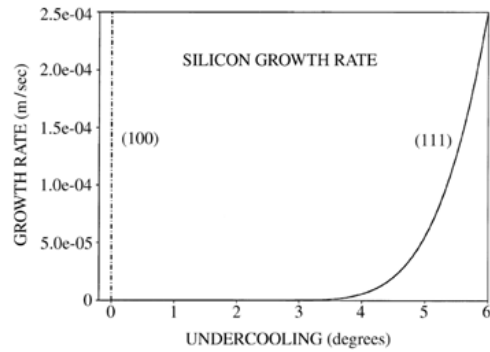


Figure 1.17: Vitesse de croissance du silicium obtenue avec l'équation 1.27 pour le plan  $\{100\}$  et l'équation 1.28  $\{111\}$  [12].

$$v_{dislocation} = 300\Delta T^2 \text{ (en } m.s^{-1}\text{)} \quad (1.29)$$

Les mesures effectuées par Fujiwara *et al.* [52, 54, 53] ont permis d'observer le front de croissance solide-liquide par l'intermédiaire d'une lentille confocale ; la figure 1.18 donne une représentation schématique de ce dispositif. L'enceinte est composée d'un four de solidification dirigé horizontal, d'une fenêtre de visée et d'un microscope optique.

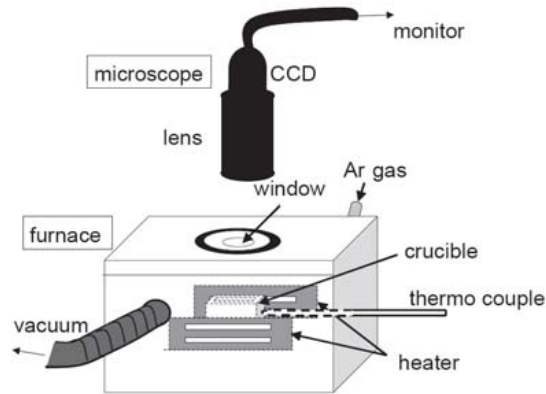


Figure 1.18: Dispositif expérimental permettant le suivi du front de solidification in-situ [54].

Ces mesures ont permis de déterminer la dynamique des facettes mais aussi la vitesse de croissance en fonction de la surfusion par l'intermédiaire d'une caméra infra-rouge.

Ils ont ainsi distingué différents régimes, pour une vitesse de refroidissement de  $3 K.min^{-1}$ , les vitesses des facettes varient entre  $14$  et  $32 \mu m.s^{-1}$  et sont de type plane non-facettées (Fig. 1.19). La transition entre le régime plane et le régime facetté semble se situer pour une vitesse de croissance de  $30 \mu m.s^{-1}$ . Cependant Edwards [40] reporte une vitesse de facette de

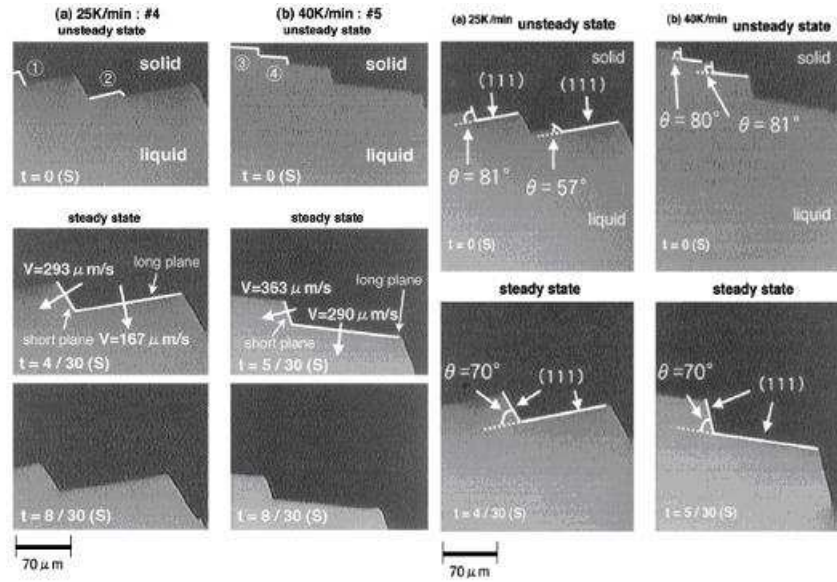


Figure 1.19: Interface facettée d'un échantillon de silicium refroidi à  $25 K.min^{-1}$  et  $40 K.min^{-1}$ . Les vitesses des plans de croissance  $\{111\}$  à l'état stationnaire sont (a)  $V = 167 \mu m.s^{-1}$  (plan long),  $V = 293 \mu m.s^{-1}$  (plan court) et (b)  $V = 290 \mu m.s^{-1}$  (plan long),  $V = 363 \mu m.s^{-1}$  (plan court). A l'état stationnaire l'angle entre les plans court et long est de  $70^\circ$ , ce qui correspond à l'angle entre les faces  $\{111\}$ [52]

$8 \mu m.s^{-1}$  et Abe [4] une vitesse de  $13 \mu m.s^{-1}$ . Par conséquent, il n'est pas possible de conclure sur une transition étant donné qu'on ne prend pas en compte les dislocations, les macles ou encore la présence d'impuretés qui modifient drastiquement la structure de l'interface. Pour des vitesses de refroidissement comprises entre  $25$  et  $40 K.min^{-1}$  les vitesses des plans varient entre  $167$  et  $190 \mu m.s^{-1}$  et sont facettées. A l'état transitoire les facettes désorientées par rapport au plan  $\{111\}$  disparaissent. D'un autre côté, à l'état stationnaire seuls les plans  $\{111\}$  subsistent avec une surfusion de  $7 K$  et une couche limite thermique de  $40 \mu m$ . Ces comportements de croissance ont été relatés aux vitesses de croissance définies par le modèle d'Obretenov (Eq. 1.28).

Dans le cas où la croissance commence sur des germes, les grains  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  présentent tous deux des faces  $\{111\}$  (Fig. 1.20-a). Comme il a été montré précédemment la vitesse des grains  $\langle 100 \rangle$  est plus rapide que celle des grains  $\langle 111 \rangle$  (Fig. 1.20-b).

Lorsque l'on augmente la vitesse de solidification, on déstabilise l'interface en passant d'un front de solidification facetté à un front de solidification dendritique. Les expériences ont été réalisées sur des sphères de silicium fondu en lévitation électromagnétique. Il a été observé 3 domaines morphologiques bien distincts nommés I, II et III comme représenté sur la figure 1.21.



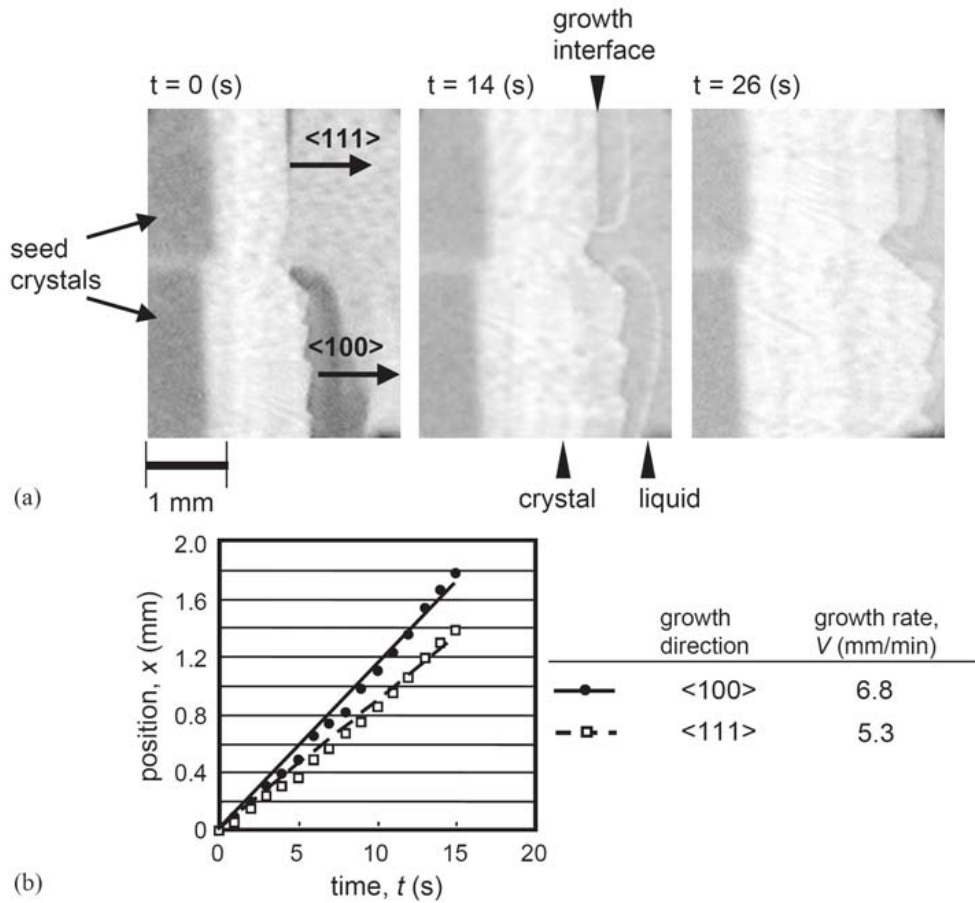


Figure 1.20: a) Croissance des grains de silicium  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ , b) position de l'interface de croissance solide-liquide. Des marches sont observées à la surface du grain  $\langle 100 \rangle$ . La vitesse de croissance des grains  $\langle 100 \rangle$  est plus grande que celle du grain  $\langle 111 \rangle$ . [54]

- Zone I ( $\Delta T < 100K$ ) : La microstructure du silicium est facettée avec un faible index entre les différents plans et elle est caractérisée par la présence de macles [95]. Les bords sont prononcés avec de nombreuses facettes, ceci est une caractéristique de la croissance latérale à faible surfusion. Pour ce type de croissance, ce sont les marches atomiques au niveau de l'interface solide liquide qui entrent en jeu. Celles-ci peuvent provenir des défauts du cristal au niveau de l'interface : macles, dislocations et par la formation de sites de germination bidimensionnelle.

La transition entre la zone I et la zone II apparaît lorsque l'interface S/L devient instable.

- Zone II ( $100K < \Delta T < 210K$ ) : Il y a apparition de dendrites facettées avec une symétrie tétragonale, les dendrites sont isolées et ordonnées [5]. La microstructure s'affine et on retrouve tout de même quelques traces d'une croissance facettée (croissance laté-

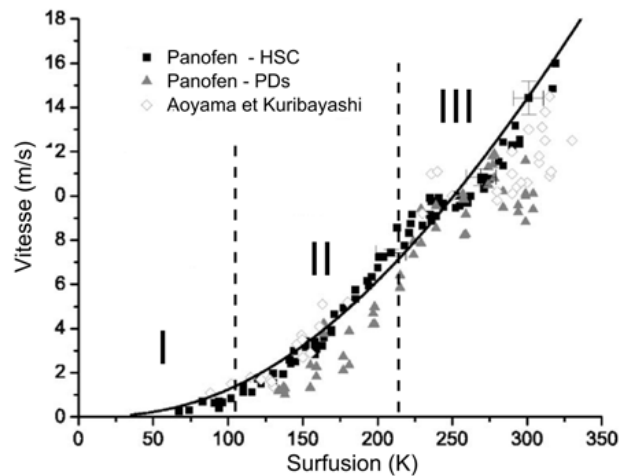


Figure 1.21: Vitesse de croissance en fonction de la surfusion pour du silicium pur. Les données proviennent des références [5] et [122] obtenues avec l'aide d'une caméra rapide (HSC) et de photo-diodes (PDs). La ligne pleine montre les résultats obtenus avec le modèle LGK développé au paragraphe 4.1.5

rale) au niveau des dendrites primaires [95], la croissance continue reste le mécanisme prédominant.

- Zone III ( $\Delta T > 210K$ ) : il a été observé un grand nombre de dendrites désordonnées et désorientées. Il y a un rejet de chaleur latente important ce qui entraîne une diminution rapide de la surfusion et donc une diminution de la taille des grains. Aoyama et Kuribayashi [5] mentionnent l'invalidité des modèles de fragmentation dendritique par les forces capillaires ou par l'instabilité du rayon de pointe de la dendrite. Il est suggéré qu'un mécanisme similaire à celui du Nickel sous de forte surfusion permettrait d'obtenir successivement la germination de nouveaux cristaux à l'interface S/L. Bien que ce mécanisme pourrait expliquer l'augmentation du nombre de dendrites, il n'est pas encore défini si le taux de germination est plus rapide que la vitesse de croissance. Liu *et al* [95] estiment que cette troisième zone se situe en dessus de  $300K$  où il y a disparition de toute trace de morphologie facettée.

Ces 3 zones ont aussi été vérifiées par Aoyama *et al.*[7] pour des températures de transition égale à 80-100-210K. Dans le cas de la solidification de silicium de qualité photovoltaïque, les valeurs de surfusion à l'interface se situent dans la zone I avec une croissance de type facetté.

### 1.5.3 Morphologie du silicium de qualité photovoltaïque

#### 1.5.3.1 Les joints de grains et les macles

Comme nous l'avons vu au cours de l'introduction il existe différentes microstructures de grains dans le silicium photovoltaïque. On observe ainsi des gros grains facettés, des macles mais aussi des grains équiaxes facettés (Fig. 0.1). Ces différentes morphologies modifient le comportement électrique des cellules et interagissent avec les impuretés.

Au niveau des joints de grains, une forte désorientation existe sur plusieurs distances atomiques et sont le siège d'une forte concentration en liaisons pendantes, en dislocations, en lacunes... Cette zone qui demande peu d'énergie pour accueillir un atome devient ainsi une zone préférentielle pour les impuretés. L'influence des joints de grains sur les propriétés électriques du silicium a été largement étudiée dans la littérature [98, 124, 140, 142, 37].

**Impacts sur les propriétés électriques :** Les cellules en silicium multicristallin suffisamment épaisses possèdent la même structure de bande que le silicium monocristallin à ceci près que les défauts structuraux aux joints de grains créaient des niveaux intermédiaires dans la zone interdite. Ces niveaux interagissent sur le transport et la diffusion des porteurs entraînant ainsi leur recombinaison, ils modifient aussi le champ électrique près du joint de grain. Ils sont attribués à des défauts structuraux intrinsèques tels que des liaisons pendantes, des dislocations ou encore à la contamination extrinsèque due aux impuretés.

Dans le cas de silicium multicristallin et contrairement au silicium polycristallin, les joints de grains traversent de part et d'autre les cellules et sont parallèles au champ électrique, ce qui n'affecte donc pas les porteurs majoritaires. De nombreux modèles électriques ont été développés et relatent l'influence de la taille des grains sur la durée de vie des porteurs, le courant d'obscurité, le facteur de forme et l'efficacité des cellules solaires.

Par exemple, Seifert *et al.* [140] ont montré que la recombinaison au niveau des joints de grains est liée à la densité de dislocation et à la ségrégation des impuretés.

Lorsque le silicium utilisé est très pur, il n'a pas été observé de diminution notable du rendement avec la structure de grain [27]. Des wafers réalisés à partir de silicium de pureté électronique ont permis d'observer qu'une taille de grain inférieure à 0,20mm, entraîne une diminution du rendement de 40%. Les premiers effets s'observent à partir d'une taille de grain de 0,25mm. L'effet des macles a aussi été étudié et il a été observé que seuls les macles dont la désorientation est supérieure à la désorientation  $\Sigma 3$  (Annexe B) entraînent une diminution du rendement [156]. En effet les macles  $\Sigma 3$  sont désorientés de façon à ce que toutes les liaisons soient saturées, il n'existe donc pas de défaut perturbant les porteurs de charge.

**Influence sur les impuretés :** Les joints de grains et les macles sont des zones préférentielles pour la capture d'impuretés grâce à la présence de nombreux défauts et de nombreuses liaisons pendantes. Helmreich *et al.* [60] ont montré que les impuretés précipitaient principalement au niveau des joints de grains incohérents. Ils ont aussi montré que lorsqu'il n'y avait pas de joint de grain, les impuretés précipitaient directement dans le grain.

Il a été observé par différents auteurs, une diffusion en phase solide des impuretés métalliques au niveau des joints de grains. Celles-ci agissent comme des getters et purifient les grains, étant donné que la température est un paramètre qui influe sur la diffusion, la température de recuit a un impact sur l'effet getter [36].

Pour des concentrations particulières, l'effet des impuretés peut être positif en diminuant l'activité électrique au niveau des joints de grains par passivation des liaisons pendantes. Dans ce but, il est pratiqué au niveau industriel, une passivation à l'hydrogène qui agit directement sur les défauts et sature les liaisons pendantes.

Ainsi, il faut retenir que même si les joints de grains ont un impact qui peut s'avérer négatif sur les propriétés électriques, ils permettent de purifier les grains et d'obtenir ainsi des zones de conversion plus efficaces qu'un monocristal ayant la même composition chimique initiale. Il existe ainsi une taille de grain optimale qui permet de purifier les grains sans avoir un impact trop important sur le rendement des cellules.

### 1.5.3.2 Les précipités de SiC et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**Aspects morphologiques :** De nombreuses études ont été réalisées sur les précipités de SiC et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans des lingots de silicium photovoltaïque et ont permis d'observer des structures filamenteuses, en tube, en aiguille ou encore sous forme de sphère (Fig. 1.22 et 1.24).

La structure filamenteuse est typique d'une croissance eutectique fibreuse et correspondrait donc à une forte concentration en carbone où la réaction eutectique suivante aurait lieu :



Ciftja [71] a effectué une dissolution des bords d'un lingot et a observé que la moyenne en taille des précipités est de l'ordre 20  $\mu m$  pour une taille maximale de 300  $\mu m$  et une taille minimale de 1  $\mu m$ . La distribution en taille des précipités de SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> suit une loi de Poisson qui est représentée sur la figure 1.23.

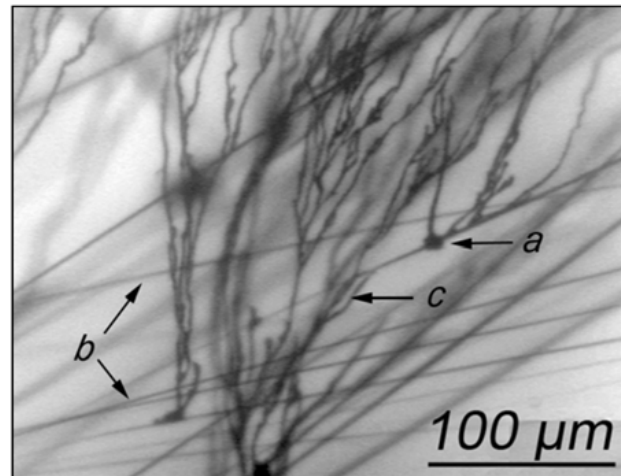


Figure 1.22: Transmission infra-rouge d'une coupe verticale d'un wafer de silicium montrant a) clusters de  $SiC$ , b) des barreaux de  $Si_3N_4$  et c) des filaments de  $SiC$ . La direction de croissance est de bas en haut [103].

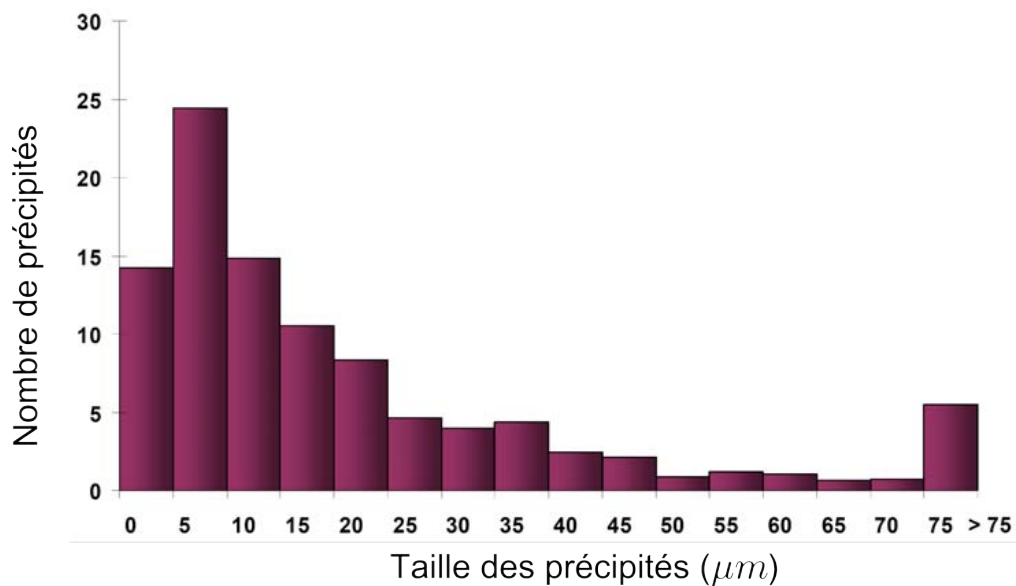


Figure 1.23: Distribution en taille des précipités de  $SiC$  et de  $Si_3N_4$ . D'après la thèse de Ciftja [71]

Sur la figure 1.24, on observe que les précipités de  $Si_3N_4$  sont des sites de germination des précipités de  $SiC$  mais aucune étude sur les mécanismes de germination n'a pour l'instant été réalisée.

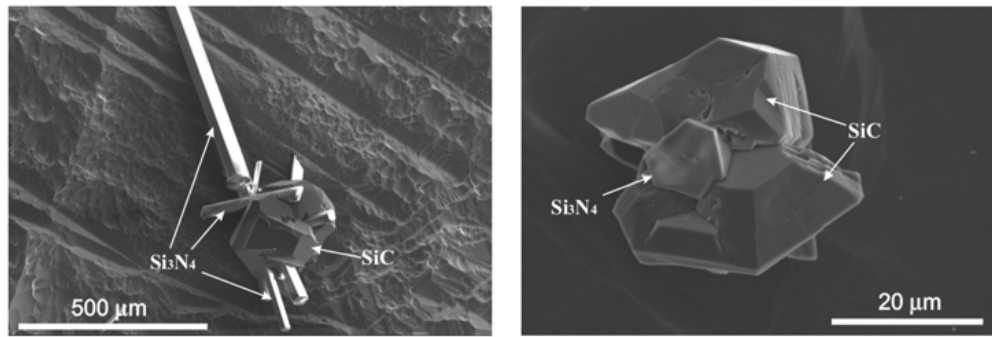


Figure 1.24: Précipité de  $Si_3N_4$  ayant agit comme site de germination du  $SiC$  [71].

**Impact du  $SiC$  et du  $Si_3N_4$  sur les propriétés électriques :** A l'état solide, lorsque la concentration en carbone est inférieure à sa limite de solubilité, il se trouve en position substitutionnelle. Il est lié au silicium en occupant les sites tétraédriques et il est électriquement inactif [123]. Cependant, lorsque sa concentration devient plus importante, il se déplace vers les sites interstitiels et peut être capturé par d'autres impuretés, il forme aussi des complexes  $CO_x$  en présence d'oxygène. Un effet qui lui est aussi attribué est la précipitation de  $SiO_x$  qui est néfaste pour les propriétés électriques. Une explication possible qui a été avancée est que ce phénomène serait dû à la compensation d'expansion volumique du  $SiO_x$  par le carbone [104]. Il a été observé que la présence de  $SiO_x$  diminue la longueur de vie des porteurs. Si la concentration en carbone est supérieure à la limite de solubilité, alors des précipités de carbure de silicium ( $SiC$ ) apparaissent. Le carbure de silicium semble être lié au problème de courts-circuits (shunts) présents dans les cellules [10], mais des travaux montrent que cet effet est principalement dû à l'effet getter des impuretés autour des précipités eux-mêmes [125].

Le nitrure de silicium est électriquement inactif et forme des complexes avec l'oxygène [136]. Cependant, si on se réfère aux travaux de Binetti *et al.* [18], des investigations supplémentaires doivent être réalisées. Ils ont observé une diminution de la durée de vie des porteurs en bord de lingot, corrélée à une concentration importante en nitrure de silicium et en siliciure de fer.

**Leur impact sur la formation de "grits" :** Il a été montré que les précipités de  $Si_3N_4$  et de  $SiC$  entraînent l'apparition de structures de grains fins plus connus sous le nom de grits, mais qui s'apparente à une structure équiaxe [97]. Le front facetté est bloqué par l'apparition d'un nombre important de grains équiaxes suite à la germination hétérogène de  $Si$  sur les précipités. Cette transition suit le blocage mécanique défini par Hunt [69].

Le modèle développé par Mangelinck-Noël et Duffar [97] considère la croissance d'une interface plane qui est plutôt facettée avec de gros grains colonnaires. Comme nous l'avons vu grâce au critère de Jackson, différentes morphologies d'interface peuvent exister. Ce modèle considère que la surfusion à l'interface est une surfusion cinétique, caractéristique d'un front majoritairement facetté, permettant d'utiliser la relation qui lie la vitesse de croissance de l'interface solide-liquide et la surfusion :

$$V = \mu \Delta T_k^2 \text{ (en } m.s^{-1} \text{)} \quad (1.31)$$

avec  $\mu$  le coefficient cinétique de surfusion (en  $m.s^{-1}.K^{-2}$ ) et  $\Delta T_k$  la surfusion cinétique (en  $K$ ).

Les grains équiaxes croissent de façon isotrope dans le liquide, c'est à dire qu'ils n'ont pas d'orientation préférentielle et leur taille est inférieures à celles des grains facettés. La morphologie de ces grains est à la limite entre une morphologie rugueuse et une morphologie facettée. Par conséquent, ils présentent deux modèles de croissance équiaxe où la croissance solutale n'est pas considérée. La première hypothèse de croissance considère des dendrites thermiques, la seconde quant à elle, considère que l'on est en présence de dendrites facettées.

La transition du front facetté vers une structure équiaxe s'effectue après blocage mécanique de l'interface. Le critère étant une densité de site de germination  $N_0$  correspondant à un nombre fini de grains équiaxes apparaissant pour une surfusion de germination  $\Delta T_N$ . Des analyses XPS<sup>6</sup> ont montré la présence d'un grand nombre de précipités de  $SiC$  et une importante concentration en carbone au niveau des joints de grains appuyant cette hypothèse. Ils ont pu tracer des cartes de transition facettée-équiaxe en fonction du gradient de température et de la vitesse de solidification (Fig 1.25 et 1.26). Ils ont observé qu'une diminution de la vitesse de solidification et une augmentation du gradient permet d'obtenir un lingot composé uniquement de grains colonnaires alors que pour une vitesse élevée et un faible gradient on obtient un lingot composé uniquement de grains équiaxes.

Les limitations de ce modèle sont en parties dues aux manques de données sur les interactions entre le silicium et les impuretés telles que le carbone ou encore l'azote, mais aussi sur la surfusion de germination du silicium en leur présence. De plus il ne permet pas de prédire la hauteur à laquelle une transition peut apparaître ainsi que la taille des grains.

---

6. X-ray Photoelectron Spectroscopy

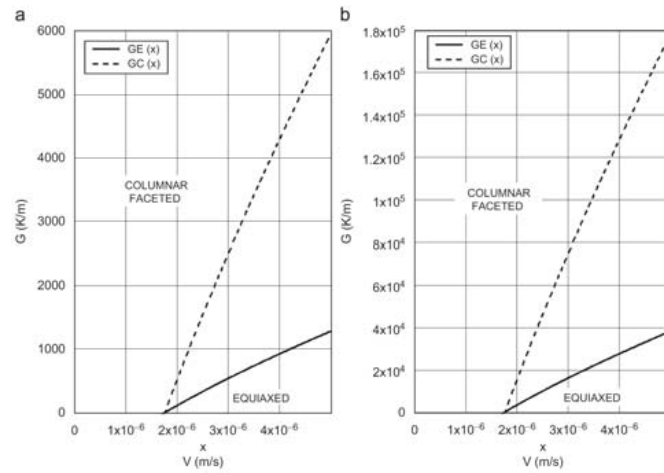


Figure 1.25: Dendrite équiaxe thermique. La cartographie délimite trois domaines : colonnaire facetté, mixte, équiaxe. (a)  $\Delta T_N = 0,85 K$ ,  $N_0 = 8,84.10^3 m^{-3}$ ,  $GE(7mm.h^{-1}) = 85 K.m^{-1}$ ,  $GC(7mm.h^{-1}) = 393 K.m^{-1}$ . (b)  $\Delta T_N = 0,85 K$ ,  $N_0 = 2,4.10^8 m^{-3}$ ,  $GE(7mm.h^{-1}) = 2,5.10^3 K.m^{-1}$ ,  $GC(7mm.h^{-1}) = 1,2.10^4 K.m^{-1}$ .

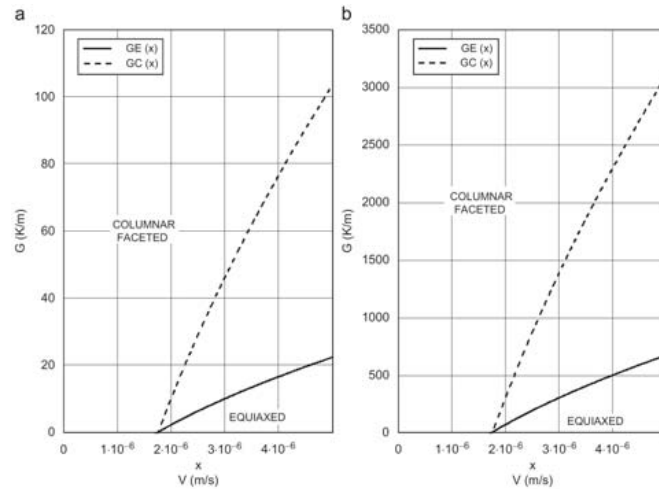


Figure 1.26: Dendrite équiaxe facettée. La cartographie délimite trois domaines : colonnaire facetté, mixte, équiaxe. (a)  $\Delta T_N = 0,85 K$ ,  $N_0 = 8,84.10^3 m^{-3}$ ,  $GE(7mm.h^{-1}) = 2 K.m^{-1}$ ,  $GC(7mm.h^{-1}) = 8 K.m^{-1}$ . (b)  $\Delta T_N = 0,85 K$ ,  $N_0 = 2,4.10^8 m^{-3}$ ,  $GE(7mm.h^{-1}) = 49 K.m^{-1}$ ,  $GC(7mm.h^{-1}) = 227 K.m^{-1}$ .



## 1.6 Conclusion

L'évolution de notre mode de vie vers des technologies demandeuses en énergie électrique a un impact conséquent sur notre environnement. Si nous voulons continuer à profiter de toutes les facilités qui nous sont offertes et afin de palier aux pénuries énergétiques, l'utilisation d'énergies propres et renouvelables est un enjeu majeur pour tous. L'énergie provenant des ressources photovoltaïques montre une augmentation exponentielle de sa production et constitue le coeur de ce travail. Plus particulièrement à travers les cellules en silicium qui représentent 80% des parts de marché. Ces cellules sont à la pointe de la technologie solaire mais elles sont aussi confrontées à une pénurie en matière première. Comme nous avons pu le voir, l'utilisation d'une filière parallèle où la qualité du silicium est moindre a entraîné l'apparition de morphologies de grains indésirables. Si la modélisation des vitesses des interfaces de solidification correspondent avec les résultats expérimentaux, ce n'est pas le cas pour la croissance des grains équiaxes facettés. Il n'existe aucune étude sur ce sujet. Le lien entre la morphologie des grains et l'apparition des précipités semble être évident, mais les données physico-chimiques permettant de prédire leur apparition sont incertaines ou inexistantes. La connaissance des limites de solubilité et de la concentration à partir de laquelle les précipités vont apparaître font partie des paramètres manquant pour la compréhension de ces phénomènes.

## 1.7 Objectifs de la thèse

Nous avons vu qu'il existe de nombreuses incertitudes sur les mécanismes entraînant les changements de morphologie lors de la solidification du silicium photovoltaïque.

- Un dispositif expérimental permettant de mesurer l'influence du carbone et de l'azote sur la surfusion de germination du silicium doit être développé. La dissolution du carbone ou de l'azote dans le silicium aura pour conséquence l'apparition de précipités de  $SiC$  et de  $Si_3N_4$ , qui comme nous l'avons vu semble être à l'origine d'un changement morphologique des grains. Ce dispositif aura aussi pour mission d'étudier les morphologies des précipités qui seront formés.
- En parallèle, un modèle analytique permettant de définir la hauteur de transition facettée équiaxe, l'épaisseur des différentes zones mais aussi la distribution en taille des grains devra être mis en place afin de pouvoir prédire avec plus de précisions la morphologie finale d'un lingot de silicium photovoltaïque.

## Chapitre 2

# Étude thermodynamique et techniques d'analyses expérimentales

Comme nous avons pu le voir plusieurs types d'impuretés existent dans le silicium photovoltaïque, dans ce chapitre nous nous sommes limités aux impuretés ayant montrées une influence sur les changements morphologiques, principalement le carbone et l'azote. L'oxygène, qui est aussi présent dans le silicium mais dont l'influence sur la structure de grains n'est pas directement observable est étudié comme un tiers composé. Leurs interactions avec le silicium sont présentées suivant deux propriétés essentielles pour la compréhension des mécanismes de précipitation, qui sont la solubilité dans la phase liquide et la solubilité dans la phase solide. Les diagrammes de phases de la littérature seront ensuite comparés aux bases de données du logiciel de thermodynamique FACTSAGE [1]. Ces résultats vont permettre de déterminer la validité des bases utilisées dans le logiciel thermodynamique dans le but de prédire, dans le chapitre suivant, les équilibres entre le carbone, l'azote et le silicium au sein du dispositif expérimental. Pour finir, l'ensemble des dispositifs expérimentaux d'analyses permettant d'accéder aux propriétés physico-chimiques d'éléments en interaction avec le silicium sera présenté.

### 2.1 Diagrammes d'équilibre de phases

Un diagramme de phase est une représentation graphique utilisé en thermodynamique, généralement à deux ou trois dimensions, décrivant les domaines de phases d'un corps pur en équilibre (ou d'un mélange de corps pur). Différents types de représentation existent suivant le type de variables utilisé, température, pression, enthalpie, entropie, concentration,... De façon générale, on représente uniquement les variables de température, de pression et de

concentration.

La règle des phases de Gibbs définit la variance  $v$  d'un système qui est le nombre de variables thermodynamiques indépendantes sur lesquelles il est possible d'agir pour modifier l'équilibre. La variance  $v$  est égale au nombre total de variables caractérisant le système diminué du nombre de relations entre ces variables. Cette relation s'écrit de la façon suivante :

$$v = c - r - k + n - \varphi \quad (2.1)$$

où  $c$  est égal au nombre de corps purs en présence,  $r$  est le nombre d'équations chimiques indépendantes,  $k$  est le nombre de relations imposées par l'expérimentateur,  $n$  est le nombre de facteurs (variables intensives) dont dépend le système qui sont dans la très grande majorité des cas, la température et la pression ( $n = 2$ ). Mais il arrive que la pression ne soit pas un facteur d'équilibre (dans ce cas  $n = 1$ ) et pour finir  $\varphi$  est le nombre de phases présentes dans le système.

Dans le cas très courant d'un mélange sans contrainte extérieure  $k = 0$ , dans lequel aucune réaction chimique n'a lieu  $r = 0$  et pour lequel les facteurs d'équilibre sont la pression et la température  $n = 2$ , on obtient la relation :

$$v = c + 2 - \varphi \quad (2.2)$$

en général la pression est fixée et  $n = 1$ .

Dans le cas d'un corps pur, on peut appliquer la loi de Clausius Clapeyron qui permet de définir l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température d'équilibre au cours d'un changement d'état physique. Elle est définie par l'équation différentielle :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (2.3)$$

avec  $\Delta H$  la chaleur latente de changement d'état,  $T$  la température,  $\Delta V$  la variation de volume au cours du changement de phase et  $P$  la pression.

Au cours de la solidification d'un alliage binaire, les conditions d'équilibre à l'interface nécessitent que les compositions du liquide et du solide à l'interface,  $C_L^*$  et  $C_S^*$  respectivement, soient fixées par le diagramme de phase. Ceci permet d'introduire le coefficient de partage  $k_0$ , où

$$k_0 = \frac{C_S^*}{C_L^*} \quad (2.4)$$

On introduit généralement le coefficient de partage effectif  $k_{eff}$  qui est le rapport de la composition du solide à l'interface  $C_S^*$ , divisé par la composition au loin dans le liquide  $C_0$ , supposée homogène :

$$k_{eff} = \frac{C_S^*}{C_0} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-\frac{v\delta}{D_L}}} \quad (2.5)$$

avec  $v$  la vitesse de croissance,  $\delta$  la couche limite de diffusion solutale et  $D_L$  le coefficient de diffusion du corps pur en solution.  $k_0$  et  $k_{eff}$  seront développés plus en détail dans le chapitre 4.

### 2.1.1 Le Silicium

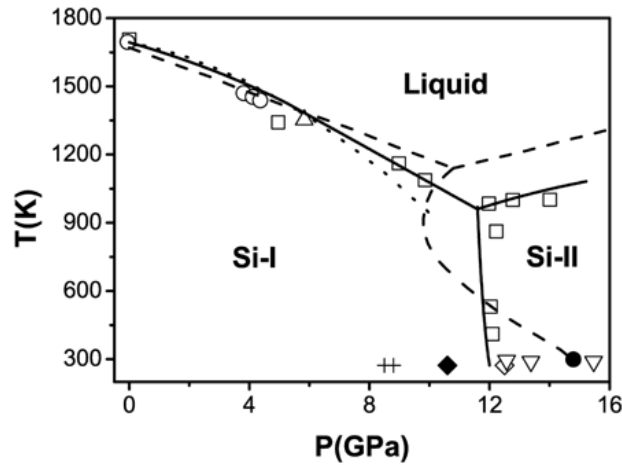


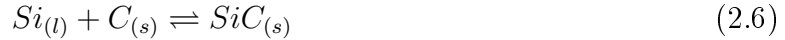
Figure 2.1: Diagramme de Clapeyron du silicium en fonction de la pression et de la température.[165] Les  $\square$ ,  $\triangle$ ,  $O$  proviennent de résultats expérimentaux alors que les courbes en traits pleins et pointillés proviennent de calculs théoriques. Si-I a une structure cristallographique de type diamant et Si-II a une structure de type  $\beta - Sn$ .

On trouve dans la littérature plusieurs études réalisées par Yang *et al.* [165] sur le diagramme de Clapeyron du silicium pour des conditions de température et de pression élevées. Aucune donnée n'est cependant mentionnée pour des pressions faibles, inférieure au bar. On observe sur la figure 2.1 plusieurs transitions. A pression atmosphérique, on est en présence de  $Si - I$  qui possède la même structure cristallographique que le diamant, la transition de la phase  $Si - I$  vers la phase liquide à lieu à  $1687 K \pm 0,9 K$  [20]. Lorsque la pression augmente, il y a une transition de phase à l'état solide, la structure cristallographique  $Si - I$  se réarrange en structure de type  $\beta - Sn$  et est nommée  $Si - II$ . De même la température de fusion du silicium diminue étant donné que  $\Delta H < 0$  et  $\Delta V > 0$  (Eq. 2.3).

## 2.1.2 Le silicium en présence de carbone

### 2.1.2.1 Diagramme de phase Si-C

Depuis le début des années 1950, de nombreuses études ont été menées dans le but de définir les limites de solubilité du carbone dans le silicium liquide. L'équilibre thermodynamique entre le silicium liquide et le carbone solide est donné par la réaction 2.6.



Les différentes observations montrent l'existence d'un point eutectique qui a tendance à se confondre avec la composition du silicium pur. La composition eutectique serait de l'ordre d'une dizaine de ppmw pour une variation de température par rapport au point de fusion du silicium (Fig. 2.2) de  $0,04^\circ C$ .

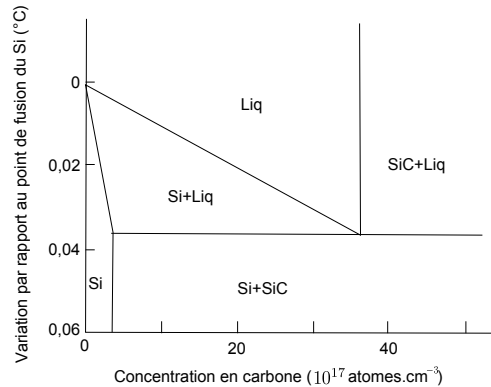


Figure 2.2: Grossissement du diagramme de phase Si-C. Variation de la température par rapport au point de fusion du silicium à très faible concentration en carbone [113].

Le diagramme de phase du silicium est très mal défini lorsque la concentration en carbone est faible. Nous avons utilisé le logiciel de calcul thermodynamique FACTSAGE [1] qui permet de calculer, entre autre, les diagrammes de phase entre plusieurs constituants. Ce logiciel contient de nombreuses bases de données thermodynamiques, en particulier trois bases seront utilisées, les bases de données FACT53, SUPSI et ROCA [130, 129, 1]. Ces bases nous ont permis de tracer les diagrammes de phases représentés à la figure 2.3.

La concentration au point eutectique de ces diagrammes de phase est de 6860 ppmw pour SUPSI, 26 ppmw pour FACT53 et 36 ppmw pour ROCA. La valeur obtenue avec la base SUPSI semble être trop importante, comme nous le verrons par la suite elle ne correspond pas aux valeurs expérimentales, elle sera donc écartée. Nous choisissons la base ROCA comme référence pour le couple d'éléments  $Si - C$  étant donné que la concentration donnée au point eutectique est la plus proche des valeurs expérimentales.

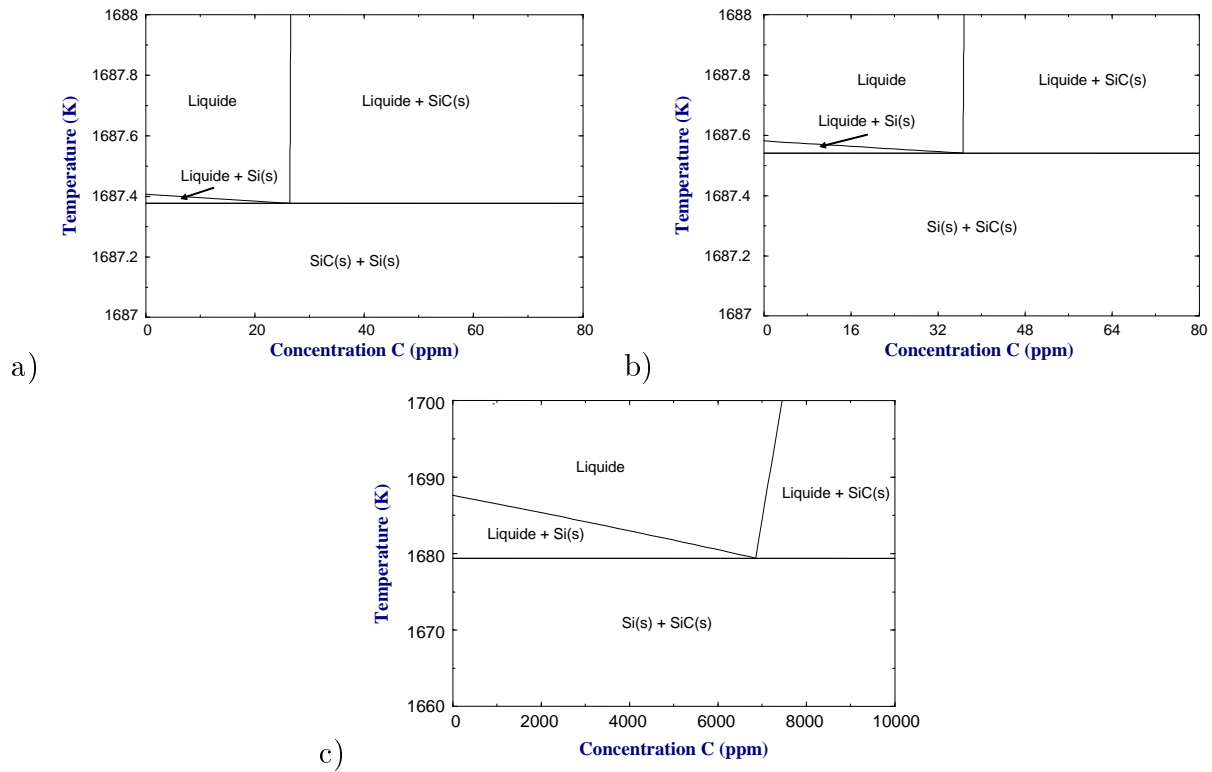


Figure 2.3: Grossissement des diagrammes de phase Si-C au niveau de l'eutectique  $Liquide \rightleftharpoons Si(s) + SiC(s)$  obtenus avec les bases de données a) FACT53, b) ROCA et c) SUPSI

Le carbure de silicium existe sous deux configurations, la forme hexagonale  $\alpha - SiC$  avec un grand nombre de polytypes (2H, 4H, 6H) et la forme cubique  $\beta - SiC$ . La phase hexagonale apparaît à haute température ( $> 2000^\circ C$ ) alors qu'à "basse" température ( $< 2000^\circ C$ ) la forme cubique  $\beta - SiC$  est majoritaire.

### 2.1.2.2 Solubilité du carbone dans le silicium liquide

Il s'avère que les mesures de solubilité du carbone sont très délicates étant donné que les concentrations sont faibles. On observe de nombreuses contradictions avec un écart maximale d'un facteur quatre suivant les techniques employées, ces valeurs ont été répertoriées dans le tableau 2.1.

Nozaki *et al.* [113] ont utilisé un barreau de silicium recouvert d'une solution aqueuse de carbone (Aquadal) qu'ils ont ensuite fondu et solidifié à plusieurs vitesses par fusion de zone. A l'aide de cette technique, ils ont calculé le coefficient de partage effectif  $k_{eff}$  en fonction de la vitesse. L'extrapolation à une vitesse nulle a permis de remonter au coefficient de partage à l'équilibre  $k_0$ . En utilisant la relation 2.4 et en connaissant  $C_s$  on obtient la

Tableau 2.1: Revue des expériences permettant de mesurer la solubilité du carbone dans du silicium liquide.

Année/Réf	Creuset	Méthode de caractérisation	Températures (°C)	Solubilité (ppmw)
1958[59]	Silice	Gravimétrie	1520 – 1725	$1,307.10^{11} \exp\left(-\frac{36258}{T}\right)$
	Flux d'argon		1412	64
1959[135]	Graphite ou alumine Argon à 35 bar	Gravimétrie	1412	23
1970[113]	FZ	Activation induite par particules chargées	1412	42
1971[11]	Silice	Absorption IR (IRA)	1414	55
1987[118]	Graphite Vide ou Argon	Fusion de Gaz Inerte (IGF) et IRA	1700 – 2150	$4,217.10^9 \exp\left(-\frac{34409}{T}\right)$
1993[72]	Carbure de Silicium & Flux Ar + CO(5%)	IGF et	1412	123
&		IRA	1723 – 1873	$4,266.10^7 \exp\left(-\frac{22240}{T}\right)$
1997[163]		IGF et Dosage coulométrique	1412	79
2000[38]	-	-	1412	110
2008[30]	Graphite	IGF et	1414 – 1559	$8,394.10^6 \exp\left(-\frac{19856}{T}\right)$
		IRA	1412	65

limite de solubilité dans la phase liquide  $C_l$ . La valeur calculée par l'intermédiaire de cette méthode est de 42 *ppmw*. De la même façon, Bean et Newman [11] ont obtenu une solubilité du silicium à l'état liquide en prenant  $k = 0, 1$  et ont obtenu une valeur de 55 *ppmw*.

Scace et Slack[135] ont utilisé un creuset en graphite dans lequel le silicium fondu est maintenu en température. La concentration en SiC est obtenue en mesurant la masse du SiC formé au cours de la solidification. Cette technique présente plusieurs inconvénients, tout d'abord la dissolution du silicium doit être méticuleuse de façon à conserver tous les précipités (en sachant que la taille des précipités est de l'ordre du  $\mu m$ ), l'écroutage tend aussi à sous estimer la quantité de précipités de SiC qui se serait formée au bord du creuset, de même le carbone interstitiel n'est pas pris en compte étant donné qu'il est dissout lors de l'attaque chimique. La concentration limite de solubilité du carbone de 23 *ppmw* est par conséquent sous-estimée.

Durand et Duby[38] ont réalisé une revue bibliographique et extrapolé les résultats de plusieurs auteurs. Ils mentionnent qu'il y a des erreurs de mesure de concentration en carbone. Plus particulièrement pour les techniques de mesures par infrarouge qui ne tiennent pas

compte de la concentration en C ayant précipité sous forme de SiC après la solidification ou encore du SiC formé au cours de la transformation eutectique. D'un autre côté, les techniques d'analyses en milieu humide surestiment la concentration en carbone étant donné qu'elles tiennent compte de la quantité totale de carbone.

Dalaker *et al.* [30] ont utilisé un creuset en graphite, après avoir effectué un maintien en température ; ils effectuent un prélèvement à l'aide d'un creuset en silice. Cependant le contact du silicium et son soluté avec le creuset en silice peut provoquer une erreur de mesure due à la réaction du carbone avec l'oxygène du creuset. L'échantillon doit être rapidement trempé pour éviter ces réactions parasites. Les valeurs de solubilité sont par conséquent légèrement sous estimées.

### 2.1.2.3 Effet des impuretés sur la solubilité

Yanaba *et al.* [164] ont mesuré l'effet du bore, du fer et du phosphore sur la solubilité du carbone dans le silicium liquide. Ils ont observé que le phosphore et le bore augmentent la limite de solubilité du carbone contrairement au fer qui a tendance à la diminuer. De même, Durand et Duby [39] ont observé que l'oxygène augmente aussi légèrement la limite de solubilité du carbone.

### 2.1.2.4 Solubilité du carbone dans le silicium solide et coefficient de partage $k_0$

La solubilité du carbone dans le silicium solide a été mesurée par absorption infrarouge pour des températures allant de 1150 °C à 1400 °C par Bean et Newman [11] et a été revue par Davies and Newman [32]. Ils mentionnent que la solubilité est limitée par la formation de précipités de *SiC*. Les constantes de calibration utilisées pour le spectromètre infrarouge sont dérivées des travaux de Endo *et al.* [46] et ont permis d'obtenir la relation suivante :

$$C_c = 3,31 \cdot 10^{24} \exp\left(\frac{\Delta H_s}{k_b T}\right) \quad (2.7)$$

avec  $\Delta H_s = 221,9 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ . On obtient ainsi en extrapolant au point de fusion du silicium une concentration limite de solubilité du carbone de 3,85 ppmw. La valeur proposée pour  $k_0$  est fixée en fonction des valeurs de la littérature.

La valeur de solubilité reportée par Narushima *et al.* [110] est plus élevée que les autres mesures recensées, ce résultat peut être expliqué par une concentration en oxygène plus importante dans la charge de silicium due au flux d'Ar – 5%CO.



Tableau 2.2: Revue des mesures de solubilité du carbone dans du silicium solide et coefficient de partage

Année/Réf	Températures (°C)	Solubilité (ppmw)	$k_0$
1970[113]	1414	3,8	$0,07 \pm 0,01$
1971[11]	1414	2,3	
	1150 – 1400	$3,4 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{231,5 \cdot 10^3}{kT}\right)$	
1982[87]			$0,058 \pm 0,005$
1994[32]	1414	3,85	0.1
	1150 – 1400	$2,8 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{221,9 \cdot 10^3}{kT}\right)$	
2002[110]	1400	$24 \pm 13$	

### 2.1.2.5 Conclusion sur la solubilité du carbone dans le silicium et étude thermodynamique comparative

Il n'est pas possible de définir avec exactitude quelle est la valeur de la solubilité du carbone dans le silicium. Cependant pour la suite de notre travail nous utiliserons une valeur de composition eutectique égale à 60 ppmw qui est proche de la moyenne des valeurs obtenues dans la littérature et un coefficient de partage  $k_0 = 0,058$ . La base de données ROCA, qui donne une valeur du point eutectique proche des résultats expérimentaux sera utilisée comme référence.

## 2.1.3 Le silicium en présence d'azote

### 2.1.3.1 Diagramme de phase Si-N

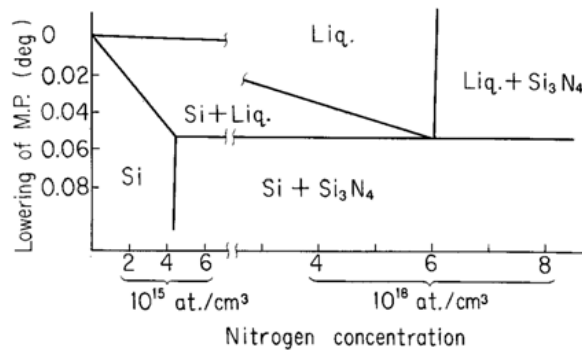


Figure 2.4: Grossissement du diagramme de phase Si-N. Variation de la température par rapport au point de fusion du silicium à très faible concentration en azote[166].

Le diagramme de phase  $Si - N$  fait apparaître le composé  $Si_3N_4$  qui existe sous forme cubique, trigonale ( $\alpha - Si_3N_4$ ) et hexagonale ( $\beta - Si_3N_4$ ). La forme cubique a été découverte

récemment et apparaît à haute pression et haute température uniquement [170].

Le diagramme de phase du silicium en présence d'azote est lui aussi très mal défini à faible concentration (Fig. 2.4). Au cours de nos calculs thermodynamiques sous FACTSAGE, nous avons utilisé la base de données SUPSI couplée à la base de données FACT53, ceci nous a permis de tracer le diagramme de phase  $Si - N$  (Voir Fig. 2.5). On obtient une limite de solubilité de 69 *ppmw* proche du diagramme de phase donné en figure 2.4 qui est de 60 *ppmw*.

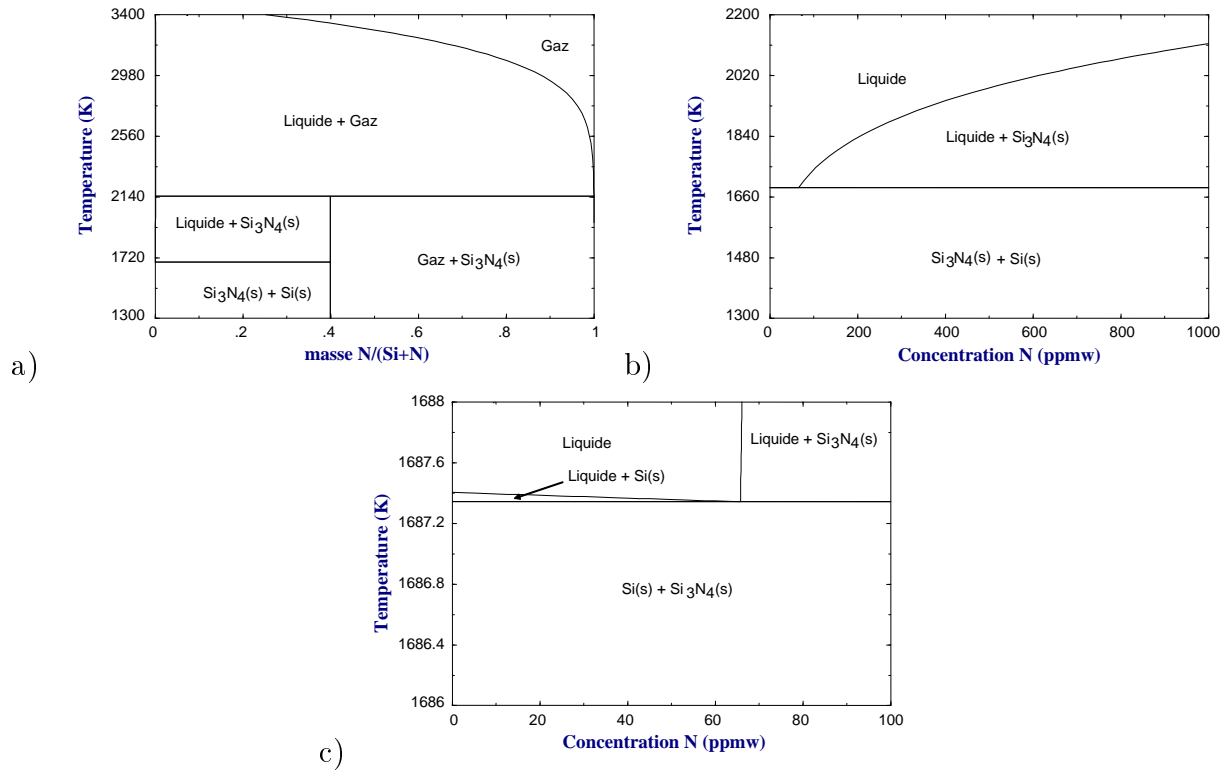


Figure 2.5: Diagramme de phase de Si-N calculé à partir des données thermodynamiques de la base SUPSI couplée avec la base FACT53.

### 2.1.3.2 Solubilité de l'azote et coefficient de partage $k_0$

Il existe différentes méthodes pour doper le silicium en azote : fusion de silicium et de nitrure de silicium, fusion de silicium dans une atmosphère d'argon ou d'ammoniaque, recuit du silicium sous une atmosphère d'azote ou encore par implantation ionique d'azote. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 2.3 pour la solubilité dans le liquide et 2.4 pour la solubilité dans le solide.

Kaiser et Thurmond [79] ont utilisé un four à fusion de zone avec une atmosphère d'azote ou d'ammoniaque. Ils ont remarqué que la réaction entre l'azote et le silicium est très faible

Tableau 2.3: Revue des expériences permettant de mesurer la solubilité de l'azote dans du silicium liquide.

Année/Réf	Conteneur et gaz	Méthode de caractérisation	Températures (°C)	Solubilité (ppmw)
1959 [79]	FZ $N_2$ ou $NH_3$	IRA Résistivité	1414	100
1973 [166]	FZ Sandwich de $Si$ et $Si_3N_4 + Ar - N_2$	Activation de particules IRA	1414	60
1994 [109]	$Si_3N_4$ $N_2 - H_2 = 4 : 1$	Méthode Kjeldahl	1450 – 1600 1414	$10^{6,41 - \frac{9759}{T}}$ 4
2009 [31]	$Si_3N_4$ $Ar$ ou $N_2$		1430 – 1550 1414	$7957.9 \exp(-\frac{24376}{T})$ 42

lorsque la pression est inférieure à approximativement 1 *mbar*. Ce comportement a aussi été observé en présence d'azote dilué dans l'hélium. Lorsqu'il est en présence d'hydrogène, la réaction est faible quelle que soit la dilution. Contrairement à cela, l'ammoniaque réagit instantanément avec le silicium fondu. A basse pression, ils ont observé des décharges lumineuses en présence d'azote qui ont pour conséquence d'augmenter l'activité de l'azote mais aussi la cinétique de réaction avec le silicium.

Hincke et Brantley [63] ont remarqué que le nitrure de silicium n'est pas stable si la pression d'azote est inférieure à 1,33 *mbar* au point de fusion du silicium. Par conséquent, l'équilibre de la réaction entre le silicium et l'azote s'inverse. Cependant, ceci n'a pas été observé au cours des expériences de Kaiser et Thurmond[79] de manière significative. En revanche, lorsque la pression est inférieure à  $1,33 \cdot 10^{-3}$  *mbar* pendant plus de 15 min, il a été observé que la concentration en nitrure de silicium diminue significativement.

Yatsurugi *et al.* [166] ont utilisé un four à fusion de zone dans lequel ils ont placé deux cylindres hémisphériques au milieu desquels se trouve du nitrure de silicium. Le four fonctionne sous atmosphère d'argon avec une concentration en azote de quelques pour cent.

Narushima *et al.* [109] ont utilisé un creuset en nitrure de silicium dans une atmosphère  $N_2 - H_2 = 4 : 1$  à 1 *bar* afin de former un film de nitrure de silicium à la surface du mélange et diminuer la pression partielle d'oxygène. Les concentrations initiales en azote et en oxygène du silicium étaient de 2 et 5ppmw respectivement. Après avoir atteint l'équilibre de réaction, l'échantillon est trempé. La limite de solubilité au point de fusion est une extrapolation des valeurs entre 1450 et 1600 °C. Cette valeur semble être sous estimée par rapport aux autres études.

Dalaker et Tangstad [31] ont effectué des mesures de solubilité en creuset de nitrure de silicium. Comme dans le cas du carbone, ils effectuent des prélèvements à différentes

températures et ils ont testé l'influence d'une atmosphère d'argon ou d'azote sur la solubilité ainsi que du temps de réaction. Aucun effet n'a été observé.

Tableau 2.4: Solubilité de l'azote dans du silicium solide et coefficient de partage.

Année/Réf	Températures (°C)	Solubilité (ppmw)	$k_0$
1973[166]	1414	0,045	0,00075

Les valeurs de solubilité en présence de  $N_2$  sont surestimées étant donné que l'équilibre chimique entre les phases et le facteur limitant et non la solubilité.

### 2.1.4 Le silicium en présence d'oxygène

Au cours des expériences que nous présenterons par la suite, une concentration en oxygène résiduelle est inhérente au dispositif. Afin de comprendre l'influence de cet élément sur la présence de carbone et d'azote dissous, nous nous sommes intéressés aux limites de solubilité de l'oxygène mais aussi aux diagrammes ternaires et quaternaire impliqués.

#### 2.1.4.1 Diagramme de phase Si-O

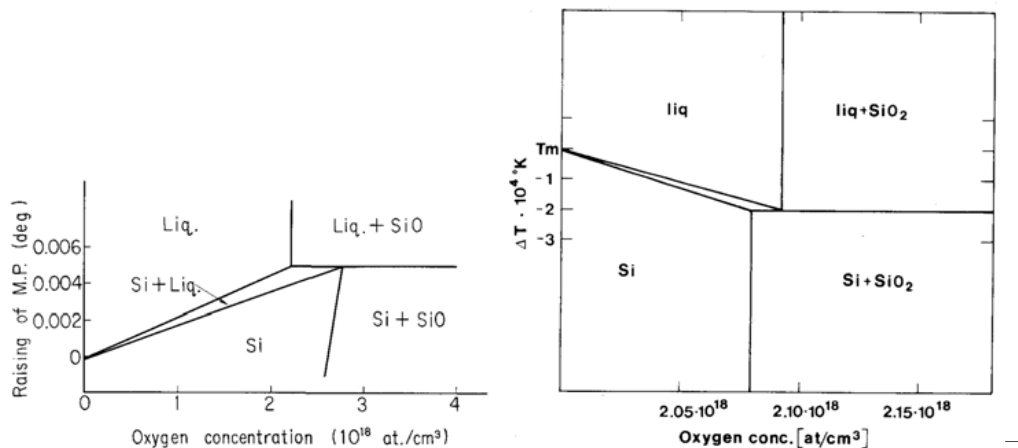


Figure 2.6: Figure de gauche : Variation de la température par rapport au point de fusion du silicium à très faible concentration en Oxygène[166]. Figure de droite : Diagramme de phase Si-O calculé [23].

Nous nous intéresserons dans ce paragraphe aux faibles teneurs en oxygène. Yatsurugi et al. [166] définissent l'oxyde de silicium  $SiO$  comme étant en équilibre thermodynamique avec le silicium pour des températures proches de la température de fusion. Ils expliquent que le

dioxyde de silicium  $SiO_2$  apparaît pour des températures plus faibles. Carlberg et al. [23] ont déterminé par une approche thermodynamique les équilibres existants entre le silicium et l'oxygène. Ils se basent sur un procédé de croissance cristalline CZ fortement chargé en oxygène où la formation de bulles de  $SiO$  a été observée pour des pressions de 1,3mbar. Ils définissent la phase stable avec  $Si$  comme étant  $SiO_2$  de 1bar à 10mbar. Plus tard, en 1989, Ekhult et Carlberg [44] ont montré que la première phase solide qui se forme est la phase  $SiO$  qui, lorsque la température décroît, se transforme en phase  $SiO_2$ . Les diagrammes de phases sont donnés à la figure 2.6.

### 2.1.4.2 Solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide

De nombreuses études ont été réalisées et semblent toutes converger vers la même valeur de solubilité. Celles-ci sont référencées dans le tableau 2.5 qui regroupe des valeurs théoriques et expérimentales. Carlberg *et al.* [24] ont recalculé les valeurs de *Kaiser et al.* [78, 77] et Yatsuguri *et al.* [166] au point de fusion du silicium par la méthode ASTM<sup>1</sup> et ont reporté une valeur de 40ppmw.

Tableau 2.5: Revue des expériences permettant de mesurer la solubilité de l'oxygène dans du silicium liquide

Année/Réf	Conteneur ou/et gaz	Méthode de caractérisation	Températures (°C)	Solubilité (ppmw)
1957[78, 77]	FZ- $O_2$	IRA	1412	23
1973[166]	FZ - $O_2$	IRA	1414	25
1981[120]	-	-	-	$9,8 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{16060}{T+273}\right)$
1982[24]	CZ - $SiO_2$	Calcul thermodynamique	1412	40
1986[23]	Creuset $SiO_2$	Calcul thermodynamique	1414	22
1987[119]	CZ- $SiO_2$	Calcul numérique	1414	27
1990 [64]	Ampoule de $SiO_2$	IGF - IRA	1425 – 1550 1414	$4,6 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{2 \cdot 10^4}{T+273}\right)$ 31
1993[68]	Ampoule de $SiO_2$	IGF - IRA	1447 – 1491 1815	24 26
1994 [108]	Creuset $SiO_2$ $O_2$	IGF - IRA	1420 – 1550 1414	$10^{\left(4,332 - \frac{4620}{T+273}\right)}$ 39

1. American Society for Testing and Materials

### 2.1.4.3 Solubilité de l'oxygène dans le silicium solide et coefficient de partage

$k_0$

On observe dans la littérature beaucoup d'expériences donnant une valeur du coefficient de partage de l'oxygène dans le silicium soit supérieure, soit inférieure à 1. Ils réfèrent à une plage de valeurs qui varie entre 0,3 et 1,25 [16, 166]. Il est fort probable que la présence d'impuretés ou la formation de défauts soit la cause majeure de ces variations. De telles interactions ont été observées de façon explicite dans du silicium dopé à l'antimoine où l'augmentation de dopant diminue la concentration d'oxygène [106]. De même, il a été observé une influence des paramètres de croissance sur la solubilité en créant des défauts comme les lacunes, les interstitiels ou encore les défauts en spirale [86, 50]. La valeur qui est citée comme étant la plus probable est  $k_0 = 0,3$ .

Tableau 2.6: Revue des mesures de solubilité de l'oxygène dans du silicium solide et coefficient de partage

Année/Réf	Températures (°C)	Solubilité (ppmw)	$k_0$
1973[166]	1414	31	1,25
1979[106]	-	-	1,2
1983[92]	-	-	< 1
1984[16]	-	-	0,3 – 1

## 2.1.5 Le silicium en présence de C-N-O

### 2.1.5.1 Diagramme de phase Si-C-O

La seule étude publiée donnant le diagramme de phase Si-C-O a été réalisée par Durand *et al.* [39] et est donnée en figure 2.7. Il s'agit d'un calcul numérique obtenu à partir de la résolution d'expression thermodynamique. Le domaine d'équilibre entre les trois phases est représenté par des lignes "polythermiques monovariantes" liées par quelques conodes solide-liquide. Pour l'équilibre  $SiO_2 + Liquide + Solide$ , les lignes  $EG$  et  $HK$  représentent respectivement la trajectoire de la composition de la solution liquide et de la solution solide. Les lignes  $FG$  et  $JK$  correspondent à l'équilibre  $SiC + L + S$ . A cause d'une très faible variation de composition la température reste proche de la température de fusion du silicium pur. Les équations d'équilibres utilisées pour décrire ces différentes zones sont mentionnées en détails par ailleurs [39].

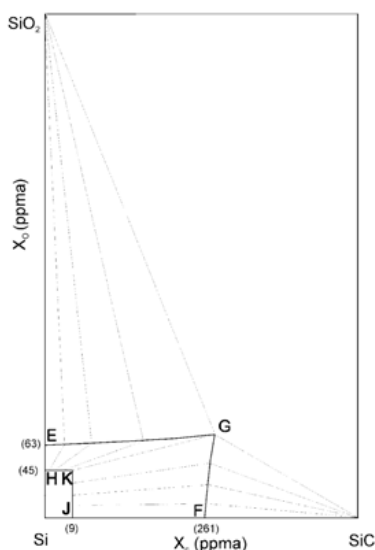


Figure 2.7: Diagramme de phase Si-C-O dans la zone riche en silicium.[39]

### 2.1.5.2 Diagramme de phase Si-N-O

Ce diagramme de phase n'a pas été étudié dans la littérature. Les calculs réalisés avec le logiciel FACTSAGE avec les bases de données SUPSI et FACT53 ont permis d'obtenir le diagramme de phase d'équilibre donné en figure 2.8. Lorsque l'on se trouve dans la phase riche en silicium, l'équilibre thermodynamique s'opère entre les phases liquides, le  $SiO_2$  et le  $Si_3N_4$ .

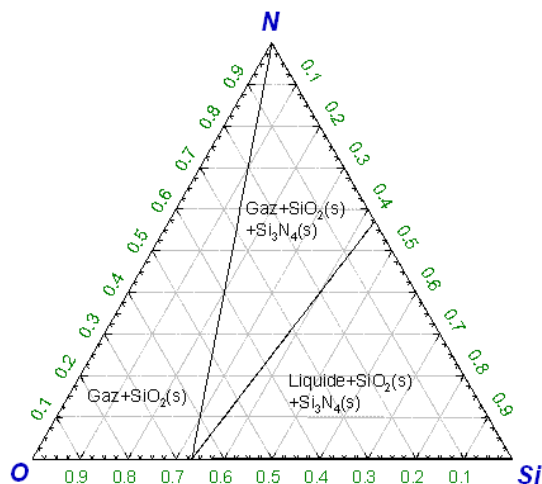


Figure 2.8: Diagramme de phase d'équilibre en fraction molaire calculé avec le logiciel FACTSAGE pour une température de 1700K.

### 2.1.5.3 Diagramme de phase Si-N-C

Le diagramme de phase Si-N-C présenté en figure 2.9 a été réalisé par l'intermédiaire du logiciel thermodynamique CALPHAD [139]. Pour des concentrations en carbone et en azote faible on observe un équilibre entre le liquide, le  $SiC$  et le  $Si_3N_4$ .

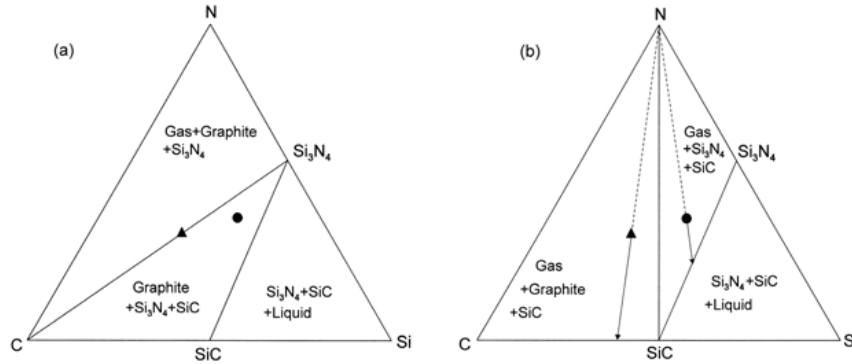
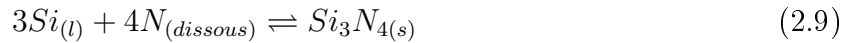


Figure 2.9: Diagramme de phase calculé avec le logiciel thermodynamique CALPHAD pour une pression de 1bar en fraction molaire. a)  $1687K < T < 1757K$  et b)  $1757 < T < 2114K$ . [139]

### 2.1.5.4 Diagramme de phase Si-C-O-N

Le diagramme de phase présenté à la figure 2.10 a été réalisé par Iguchi *et al.* [72] suivant les données thermodynamique de Kubaschewski et Alcock [88]. Il prend en compte les réactions d'équilibres suivantes :



Les plans  $CBFG$ ,  $ABCD$  et  $ABFE$  représentent les conditions où le silicium liquide coexiste respectivement avec  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$  et  $SiC$ . Par conséquent la pression partielle d'oxygène doit être inférieure à  $10^{-11} Pa$  à  $1873 K$  pour qu'il existe un équilibre entre  $Si/Si_3N_4$  et  $Si/SiC$ .



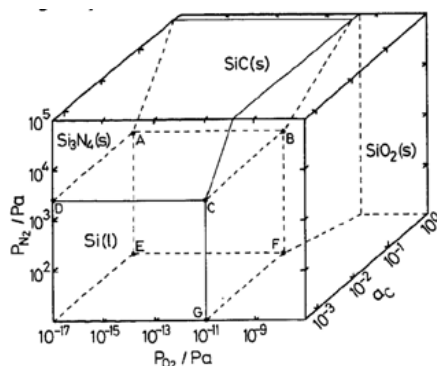


Figure 2.10: Diagramme de phase du système Si-C-O-N. [72]

## 2.2 Solutions sursaturées et métastabilités

Les diagrammes de phases présentés précédemment sont des diagrammes d'équilibre. Il existe cependant une zone métastable à laquelle les transitions ont lieu et qui sont caractérisées par une sursaturation. La mesure de cette sursaturation qui détermine la concentration à laquelle va avoir lieu la précipitation est directement liée à la mesure de la surfusion de germination via le diagramme de phase.

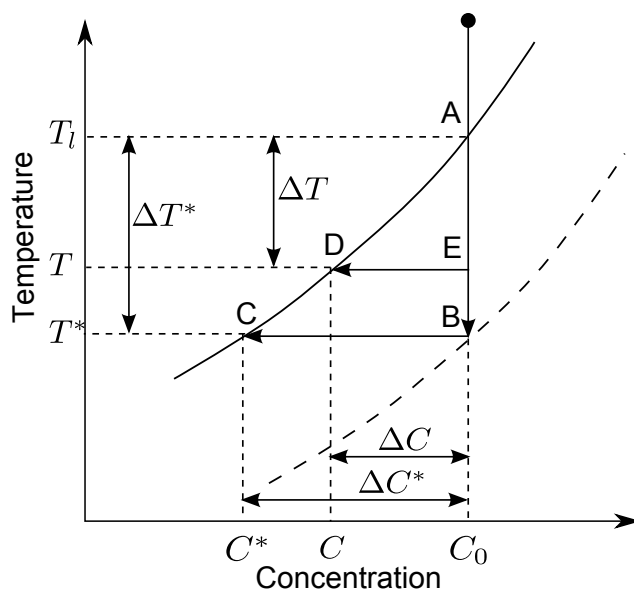


Figure 2.11: Illustration schématique de la méthode polythermique permettant de mesurer les zones métastables. Les concentrations  $C^*$ ,  $C$  et  $C_0$  représentent respectivement les concentrations aux températures  $T^*$ ,  $T$  et  $T_l$ . A la température  $T^*$  la différence de concentration maximale  $\Delta C^*$  correspond à la surfusion maximale  $\Delta T^*$ .

Le principe que nous présentons ici est basé sur la métastabilité des solutions sursaturées qui est un phénomène caractéristique de la précipitation en solution. Il est possible de mesurer la largeur de la zone métastable étant donné qu'elle est liée à l'apparition du premier germe en solution. Différents paramètres entrent en jeu : la température, la concentration en soluté ou encore la présence d'impuretés. En général, cette zone métastable est déterminée par la méthode polythermique dans laquelle le premier germe est détecté visuellement ou par l'intermédiaire d'instruments de mesure [133, 132, 114, 115]. Dans le cas des matériaux opaques comme le silicium, il n'est pas possible d'observer les premiers germes en utilisant des techniques de mesures conventionnelles. La figure 2.11 nous permet de voir qu'il existe un lien entre la sursaturation et la surfusion. En prenant l'exemple d'une concentration de départ  $C_0$  à une température supérieure à  $T_l$ , on se trouve dans une solution liquide. Lorsque la température diminue et atteint le point  $A$  sur le liquidus, le premier germe devrait apparaître. Cependant, pour des raisons énergétiques qui s'expliquent par les lois de la thermodynamique classique, ce germe n'apparaît pas. Deux phénomènes entrent en jeu, tout d'abord une barrière énergétique doit être franchie pour que ce germe existe et même si toutes les conditions sont réunies pour former un germe, il y a un temps de retard à sa formation. La température continue ainsi à diminuer jusqu'au point  $E$  et la sursaturation  $\Delta C$  augmente progressivement tout comme la surfusion  $\Delta T$ . Lorsque l'on atteint le point  $B$ , le premier germe apparaît, on se trouve ainsi à une sursaturation  $\Delta C^*$  et à une surfusion  $\Delta T^*$ . L'apparition de ce premier germe entraîne un rejet de chaleur latente due à l'apparition d'une nouvelle phase. Étant donné que cette chaleur latente est exothermique, la température augmente plus ou moins rapidement et peut atteindre le point  $A$ , c'est ce qu'on appelle la recalescence. Ainsi, en mesurant cette recalescence  $\Delta T^*$  il est possible d'obtenir la sursaturation  $\Delta C^*$ . Comme nous avons vu la surfusion est un phénomène aléatoire et il est possible d'obtenir un précipité n'importe où entre le point  $A$  et le point  $B$ , par conséquent des mesures statistiques sont nécessaires.

## 2.3 Bilan des techniques d'analyses existantes

Différentes techniques expérimentales qui permettent d'accéder à la surfusion seront présentées dans ce paragraphe. Ceci constitue la base de réflexion pour la mise en place d'un dispositif expérimental innovant ayant pour objectif de mesurer la surfusion de germination du silicium en présence de carbone ou d'azote.

### 2.3.1 Techniques en creuset

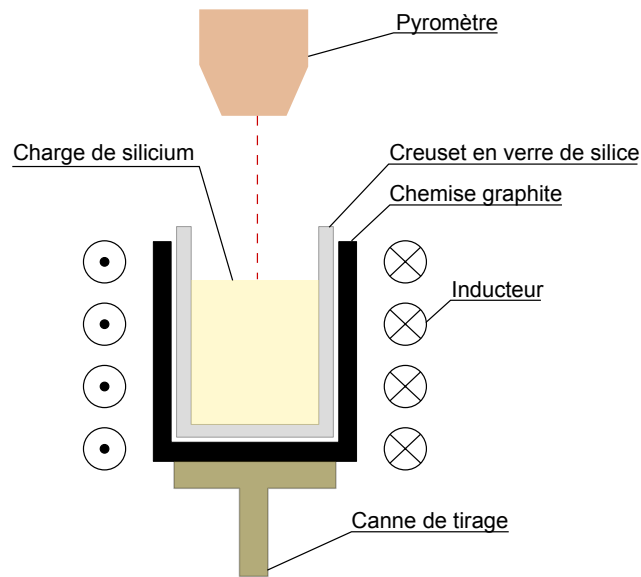


Figure 2.12: Schéma de principe d'un dispositif expérimental permettant d'effectuer des mesures de surfusion en creuset.

Ce dispositif expérimental est constitué d'une bobine à induction électromagnétique, d'un creuset en verre de silice maintenu par une chemise en graphite et d'une charge en silicium de quelques dizaines de grammes (Fig. 2.12) [146]. Le champ électromagnétique induit des courants électriques dans la chemise en graphite qui par effet joule, s'échauffe. Ceci permet par conduction et rayonnement de chauffer la charge en silicium au delà de sa température de fusion. En contrôlant l'intensité du courant dans la bobine ou en déplaçant l'échantillon par l'intermédiaire d'une canne de tirage, il est possible de modifier la température et ainsi d'obtenir une solidification dirigée. Même si ce procédé a pour avantage de se rapprocher des conditions de solidification industrielle, plusieurs facteurs limitent cette méthode :

- La concentration en impuretés n'est pas contrôlable, même si la charge est très pure. La présence de carbone porté à haute température dans l'enceinte devient une source de pollution.
- La germination n'est pas contrôlée étant donné que la charge est en contact avec un creuset, il y a un risque de germination hétérogène. Même s'il a été démontré que le dioxyde de silicium n'est pas un agent germinant, la présence de défauts, d'imperfections à la surface, diminuent la barrière énergétique de germination et entraînent une germination hétérogène sur les parois.

Ce dispositif expérimental, qui permet d'obtenir des mesures de surfusion de germination, ne permet malheureusement pas de définir quel est l'agent germinant. Cette technique a tout de même le mérite d'avoir été le premier système utilisé pour effectuer des mesures de surfusions du silicium en présence d'impuretés. Un dispositif similaire avec un laitier a été développé par Shao et Spaepen [141] permettant d'obtenir de fortes surfusions pour le silicium, cependant le principe même du laitier est en contradiction avec les mesures de surfusion en présence d'impuretés. Les méthodes de mesures en creuset ne sont pas les plus appropriées lorsque l'on désire effectuer des mesures de surfusion où les concentrations sont contrôlées et sont de l'ordre de la ppm. Les techniques sans contact semblent donc plus appropriées pour contrôler la germination et la concentration en impuretés. Les différentes techniques potentielles seront ainsi développées dans les parties suivantes.

### 2.3.2 Lévitiation électrostatique

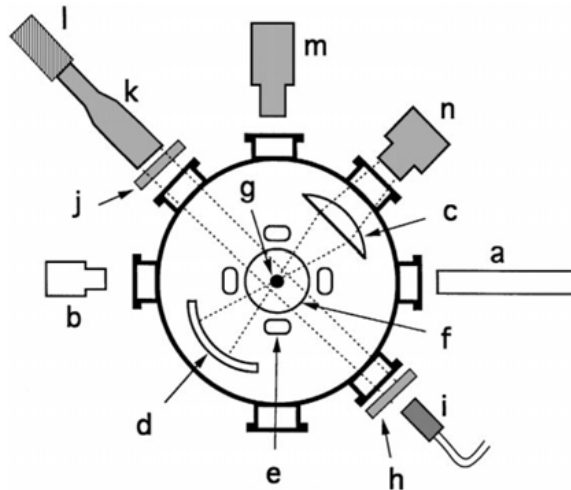


Figure 2.13: Schéma d'un dispositif de lévitation électrostatique : (a) He-Ne laser de positionnement, (b) détecteur de position, (c) lentille focale, (d) réflecteur, (e) électrode de positionnement latérale, (f) électrode basse et haute, (g) échantillon, (h) diffuseur de lumière, (i) lumière, (j) filtre He-Ne, (k) microscope, (l) caméra CCD, (m) pyromètre, (n) lampe de chauffage au Xenon[127].

La lévitation électrostatique permet de mettre en lévitation de petits éléments, qu'ils soient conducteurs ou non, de l'ordre du mm dans des dispositifs expérimentaux à ultra vide (UHV). Cette technique est basée sur les forces de Coulomb agissant sur une particule chargée au milieu d'un champ électrostatique. La position de l'échantillon peut être contrôlée par

rétroaction grâce à différents systèmes comme par exemple la variation de la capacitance, par ondes acoustiques [157] (en présence d'un gaz neutre) ou encore par caméra CCD (Fig. 2.13). Cette dernière offre un accès privilégié à l'échantillon en libérant les parois latérales. Cependant, il est nécessaire de préchauffer l'échantillon en utilisant des lasers [6, 7], plus leur nombre sera important plus la température de la charge sera homogène.

Cette technique a permis d'effectuer des mesures de propriétés thermo-physiques du silicium dans des conditions de pureté contrôlée [172, 127, 7, 6]

### 2.3.3 Lévitacion acoustique

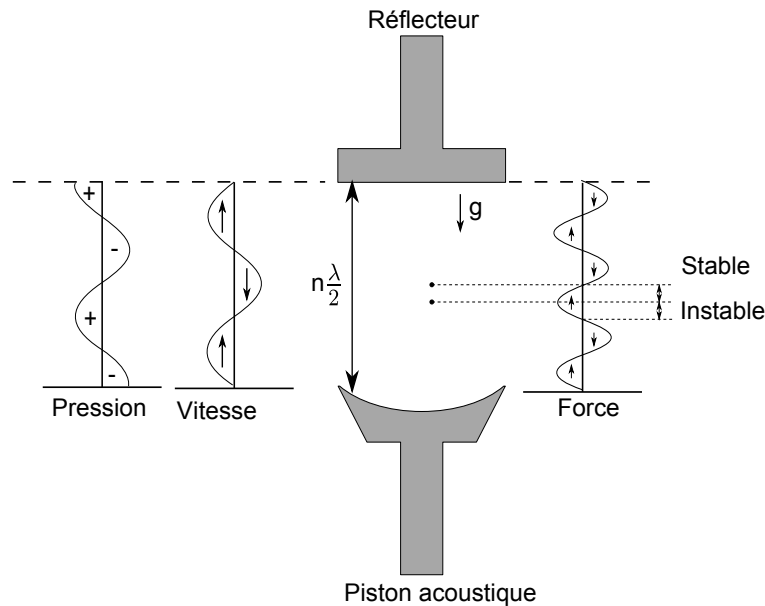


Figure 2.14: Schéma de principe d'un dispositif de lévitation acoustique. La pression, la vitesse de déplacement du gaz ainsi que la force sont représentés au niveau de l'axe de symétrie du lévitateur. Adapté de Herlach *et al.* [61]

Cette technique a été pour la première fois définie en 1934, les ondes de pressions acoustiques créent une force acoustique résultante qui compense la gravitation terrestre [83]. Des échantillons de taille sub-millimétrique ou millimétrique peuvent ainsi être lévités avec un gaz approprié (Fig. 2.14). Tout comme la lévitation électrostatique, la lévitation acoustique ne permet pas de chauffer l'échantillon et nécessite donc une source externe.

### 2.3.4 Lévitration aérodynamique

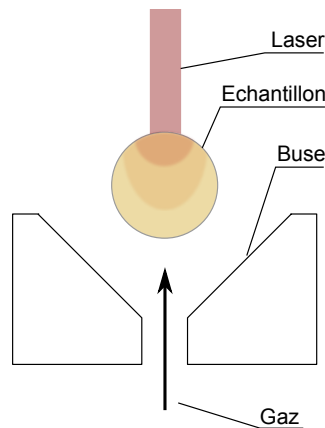


Figure 2.15: Illustration schématique d'une buse permettant la lévitation aérodynamique d'un métal ou d'un semi-conducteur. La fusion de l'échantillon est obtenue avec un laser de puissance.

La lévitation aérodynamique permet de la même manière d'effectuer des analyses sans contact à très haute température. Elle consiste à maintenir en lévitation un échantillon sphérique sous un flux de gaz convergent ou divergent (Fig. 2.15). Un chauffage externe est nécessaire tout comme pour les techniques décrites précédemment.

Cette méthode a été utilisée, par exemple, pour mesurer les tensions de surface du silicium [100].

### 2.3.5 Lévitration électromagnétique

La méthode de lévitation électromagnétique consiste à mettre en lévitation un matériau métallique ou semi-conducteur sous sa forme solide. Cette technique est aussi utilisée pour étudier les propriétés physico-chimiques des matériaux en microgravité [42]. Elle est composée d'une spire de lévitation et d'une contrespire connectée à un générateur haute fréquence créant ainsi un creux magnétique (Fig. 2.16).

Les courants induits par le champ électromagnétique dans la charge entraînent une augmentation de la température, c'est l'effet Joule. Ces mêmes courants induits créent un moment magnétique qui s'oppose au champ primaire entraînant une force de répulsion diamagnétique entre le champ primaire et l'échantillon. L'échantillon est levité si la force est supérieure ou égale au champ de gravitation terrestre et se trouve dans la direction opposée. L'échantillon se positionne dans la zone de champ nul créée au milieu de l'inducteur. Une caractéristique

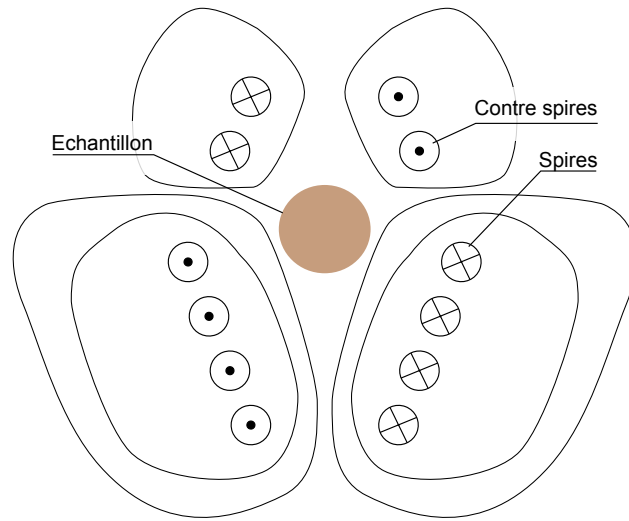


Figure 2.16: Spire de lévitation électromagnétique conique, le champ électromagnétique créé par le passage du courant permet la mise en lévitation d'une charge qui se positionne au niveau de la zone de creux magnétique.

de la lévitation électromagnétique est sa bivalence, elle permet de chauffer et de léviter simultanément un échantillon, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser de source de chaleur externe. Cependant, dans le cas de semi-conducteur, la conductivité électrique est trop faible à basse température, il est donc nécessaire de préchauffer l'échantillon jusqu'à une température où la conductivité est suffisamment importante, de l'ordre de  $1100 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour le silicium. Une fois cette température atteinte, l'échantillon peut être mis en lévitation et être fondu. Les mesures de température s'effectuent principalement par pyrométrie mais aussi ponctuellement par caméra IR. D'autres types de mesures, notamment par diode ou par caméra rapide HSC (High Speed Camera) permettent de mesurer l'avancée du front de solidification lors de la recalescence. Un récapitulatif des dispositifs expérimentaux de lévitation électromagnétique appliqués au silicium est donné dans le tableau 2.7.

Tous les expérimentateurs utilisent des échantillons de silicium  $5N$  voire  $6N$  de l'ordre de  $8 - 10\text{ mm}$  de diamètre. Après avoir effectué un vide de  $10^{-6}\text{ mbar}$  l'enceinte est remplie d'argon  $6N$ . L'échantillon peut être préchauffé par différentes techniques, que ce soit par suscepteur ou par une source externe comme les lasers de puissance, elles permettent toutes d'amener le silicium à l'état liquide. Les fréquences caractéristiques de mises en lévitation sont de l'ordre de  $200$  à  $250\text{ kHz}$  pour une puissance maximale de  $15$  à  $30\text{ kW}$ . L'échantillon est principalement refroidi par un flux d'hélium, on observe aussi quelques expériences où le contrôle de la puissance du générateur permet d'initier la solidification, la puissance perdue par la charge n'est pas compensée par la puissance injectée par le générateur.

Tableau 2.7: Bilan des dispositifs de lévitation électromagnétique existant et des conditions opératoires.

Matériau	Diamètre (mm)	$P_{visite}$ (mbar)	Gaz	Générateur	Préchauffe	Refroidissement	Instruments	Références
$Si(5N)$	-	$10^{-5}$	Ar	15kW	Dopage C et B	Flux d'He	Pyro-bi, HSC, DRX, MEB, MO	[131]
$Si(5.5N)$	10	$10^{-6}$	Ar(5N) 100mbar	-	Suscepteur C et $Al_2O_3$	Flux d'He $30K.s^{-1}$ $P_{générateur}$	Pyro-bi $\pm 10K$ , Pyro-m, MEB	[95]
$Si(5.5N)$	10	$10^{-6}$	Ar(5N) 100mbar	-	Suscepteur C	-	Pyro-bi $\pm 10K$ , MEB	[153]
$Si(6N)$	masse=0,6g	$10^{-6}$	Ar(5N)	-	Suscepteur C et $Al_2O_3$	Flux d'Ar $10 - 25K.s^{-1}$ $P_{générateur}$ $2 - 10K.s^{-1}$	Pyro-bi $\pm 5K$	[91]
Si ou Ge(5N)	5	$10^{-6}$	Ar, [O <sub>2</sub> ] < 2ppb	30kW 200kHz	Laser CO <sub>2</sub>	-	Pyro-m 900 et 1550nm, HSC 40, 5kHz, PD, MO	[89][5]
Si dopé B	8	$10^{-6}$	Ar(6N)	-	Dopage B	Flux d'He(6N)	Pyro-m, Pyro-bi, HSC, DRX	[107]
Si	8	$10^{-5}$	Ar	15kW 200kHz	Laser SC 808nm	-	CMS 0 - 6T, Pyro-bi	[85][148]
Si	8	$10^{-6}$	Ar(6N) 1bar	10kW 250kHz	Suscepteur C et p-NB	Flux d'He [O] < 0, 1ppm $P_{générateur}$	Pyro-bi DRX, HSC	[155],[121]



L'utilisation de carbone ou encore de bore [107, 131] a permis de montrer qu'il était possible de préchauffer le silicium uniquement en le dopant. Les mesures effectuées par Sakuda *et al.* [131] en réalisant un dépôt de carbone sur une sphère de silicium contaminent de façon incontrôlée la charge. Leurs résultats sont tout de même surprenants sachant que l'épaisseur de peau électromagnétique  $\delta$ , qui est égale à  $\sqrt{2/\mu_0\sigma\omega}$  pour une fréquence estimée de 200 kHz, serait égale, dans le cas du carbone, à 4,5 cm alors que son épaisseur est nanométrique. Par conséquent il est difficilement concevable que l'apport de carbone puisse jouer un rôle dans la préchauffe du silicium.

La technique de préchauffage par laser de puissance permet de découpler le chauffage et la lévitation mais de nombreuses contraintes techniques et de sécurité sont à prendre en considération.

L'utilisation de suscepteur semble donc être la technique la plus simple à mettre en place. L'inconvénient de cette technique réside dans l'utilisation d'un encapsulant du carbone constitué de verre de silice qui risque de contaminer, malgré tout, le silicium en oxygène.

### 2.3.6 Conclusion sur les techniques de mesure

Les techniques de mesure en creuset ne permettent pas de contrôler la germination, elles ne sont donc pas appropriées dans le cadre de ce travail. Il est nécessaire de s'orienter vers des techniques, dites sans contact, de lévitation. Elles ont pour avantage de contrôler la concentration en impuretés présentes dans la charge. Les techniques de lévitation acoustique, électrostatique ou hydrodynamique présentent toutes l'inconvénient de devoir utiliser une source de chaleur externe à base de laser de puissance ou encore de concentrateur halogène. De plus, la taille des échantillons, de l'ordre du mm voire inférieure au mm, rend difficile les mesures de température et le contrôle de la concentration en impuretés qui pour notre étude est de l'ordre de la ppmw. La technique de lévitation électromagnétique, avec un suscepteur en graphite, a largement été utilisée par la communauté scientifique sur du silicium et a fait ses preuves. Les échantillons atteignent 10 mm de diamètre et les mesures de température peuvent être réalisées par pyrométrie infrarouge. Cette technique sera donc utilisée pour effectuer des mesures de surfusions de germination du silicium en présence de carbone et d'azote et implicitement de sursaturation.

## 2.4 Conclusion générale

L'étude des diagrammes d'équilibre de phase du silicium en présence de carbone, d'azote ou d'oxygène a montré l'existence, dans les trois cas, d'un point eutectique de l'ordre d'une dizaine de ppmw. Nous retiendrons les valeurs définies dans le tableau 2.8 comme référence pour la suite du manuscrit.

Tableau 2.8: Récapitulatif des limites de solubilité du silicium en présence de carbone, azote et oxygène. Les valeurs de solubilités sont des moyennes et reflètent les valeurs les plus probables.

Éléments	Solubilité du liquide (ppmw)	Solubilité du solide (ppmw)	Coefficient de partage
<i>C</i>	60	3,5	0,058
<i>N</i>	60	0,045	0,00075
<i>O</i>	30		0,3

La comparaison des diagrammes d'équilibre avec les bases de données du logiciel FACT-SAGE a permis de vérifier la validité des bases aux faibles concentrations de soluté, même si une légère déviation existe. Celles-ci pourront ainsi être appliquées lors de la mise en place de l'expérience présentée au chapitre 3. Nous avons vu que la sursaturation et la surfusion sont liées et l'étude de cette dernière nécessite la mise en place d'un dispositif dont la propreté est contrôlée. L'étude bibliographique a montré que le dispositif le plus adapté pour réaliser des mesures de surfusion en contrôlant la concentration en impureté au niveau de la ppmw est basé sur la technique de lévitation électromagnétique.



# Chapitre 3

## Mesures de surfusion de germination du Si en présence de SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Au cours de ce chapitre, nous présenterons comment le dispositif expérimental SPYCE (Silicon PuritY Controlled under Electromagnetic levitation) a été développé et mis en place au sein du laboratoire. Il a été l'objet de multiples présentations au cours de congrès internationaux et a été récemment publié dans Journal of Materials Science [14]. Nous présenterons ensuite les mesures de surfusion de germination du silicium en présence d'une concentration connue en carbone et/ou en azote ainsi que les morphologies de précipités observées.

### 3.1 Cahier des charges

Comme nous avons pu le voir précédemment, lors de la solidification de silicium de qualité photovoltaïque les concentrations typiques sont de l'ordre de la ppmw. Il est donc nécessaire d'avoir un environnement propre dont la concentration en impuretés est inférieure au niveau de concentration étudié, ceci signifie que l'enceinte doit atteindre un niveau de vide optimal et une bonne étanchéité. De même les gaz injectés dans l'enceinte doivent être les plus purs possible afin de ne pas contaminer l'échantillon. Ceci implique aussi la mise en place d'un protocole rigoureux de façon à maintenir la pureté de l'échantillon et du dispositif expérimental.

Différents phénomènes doivent pouvoir être observés dans cette enceinte : la surfusion de germination du SiC et du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, l'apparition et la croissance de précipités, la surfusion de germination du Si et la vitesse de solidification du silicium. Comme nous l'avons vu précédemment la germination est un phénomène statistique par conséquent des cycles doivent pouvoir être réalisés.

Lorsque la concentration en impureté augmente, la surfusion de germination diminue. Ceci s'explique par les lois de la thermodynamique classique développées dans le prochain chapitre. Cette diminution de surfusion implique l'utilisation d'un dispositif de mesure sans contact ayant une résolution de l'ordre du degré voire inférieure.

Les vitesses de croissance du silicium en fonction de la surfusion sont très différentes. Dans notre cas, seule une étude de validation avec du silicium très pur nécessite l'utilisation d'une caméra ultra rapide (1 kHz), en effet pour une surfusion de 300 K la vitesse de solidification atteint 14 m.s<sup>-1</sup>. On utilisera par conséquent, pour de faibles surfusions où la vitesse de solidification est très faible (Fig. 1.17 et 1.21) une caméra standard avec une fréquence d'acquisition comprise entre 50 et 100 Hz.

Suite au bilan que nous avons effectué (Tab. 2.7) et les besoins que nous venons de citer, un récapitulatif des paramètres critiques de l'expérience est donné dans le tableau 3.1 et sera développé au cours des paragraphes suivants.

Tableau 3.1: Récapitulatif des paramètres critiques choisis pour la mise en place d'un dispositif de mesure de surfusion de germination du silicium en présence d'impuretés de concentration contrôlée.

Critère	Désignation
Qualité du silicium	$\geq 6N$
Diamètre de la bille	$> 10mm$
Pression du vide	$\leq 10^{-6}mbar$
Atmosphère	Ar
Qualité de l'atmosphère	$\geq 6N$
Préchauffe	Suscepteur C encapsulé dans du quartz
Refroidissement	Flux d'He et/ou $P_{générateur}$
Système de mesure	Pyromètre bichromatique, Caméra rapide de 50Hz à 1kHz
Techniques d'analyses	MEB, EDX, Raman, IGA, GDMS

### 3.1.1 Transfert de matière

Les conditions de travail qu'elles soient sous vide ou sous atmosphère, modifient considérablement les transferts de matière entre le silicium liquide et son environnement.

#### 3.1.1.1 Évaporation du silicium sous vide

Sous vide le silicium liquide est en équilibre avec sa pression de vapeur saturante. En intégrant l'équation de Clausius -Clapeyron 2.3, on obtient la relation suivante :

$$P_{\acute{e}q} = P_{r\acute{e}f} \exp \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_{r\acute{e}f}} - \frac{1}{T_{\acute{e}q}} \right) \quad (3.1)$$

avec  $P_{\acute{e}q}$  la pression de vapeur saturante (en *bar*),  $P_{r\acute{e}f}$  la pression de référence (en *bar*),  $\Delta H_v$  l'énergie de vaporisation (en  $J.mol^{-1}$ ),  $T_{r\acute{e}f}$  la température de référence (en *K*) et  $T_{\acute{e}q}$  la température d'équilibre (en *K*). En appliquant cette équation avec les propriétés du silicium données en Annexe A.1, on obtient la figure 3.1. Les valeurs obtenues par l'intermédiaire du logiciel FACTSAGE et de la base de données ROCA donnent des résultats similaires. On observe une augmentation de la pression de vapeur de  $2.10^{-7} mbar$  à  $5,5.10^{-4} mbar$  pour une température allant respectivement de 1600 à 2200 *K*. Si on travaille à une température proche de la température de fusion, par exemple à 1700 *K*, la pression de vapeur saturante est de l'ordre de  $1.10^{-6} mbar$  (Fig. 3.1).

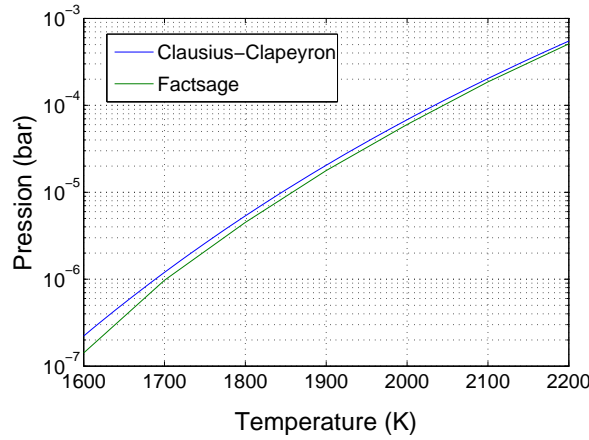


Figure 3.1: Pression de vapeur saturante du silicium entre 1600 et 2000 *K* calculée avec l'équation de Clausius-Clapeyron.

Ceci nous permet de calculer grâce à la relation de Hertz-Knudsen (Eq. 3.2), la masse de silicium évaporée dans l'enceinte. Que ce soit dans le cas du modèle de Clausius Clapeyron, ou de la base ROCA, on observe qu'un temps de 700 *s* suffit pour évaporer totalement un échantillon de silicium de diamètre initial 1,2 *cm* ( quivalent à une masse initiale de 2,3 *g*). On se place ici dans le cas limite où l'évaporation n'est pas limitée c'est à dire pour  $\Upsilon_{\acute{e}vap} = 1$  (Fig. 3.2).

$$v_{\acute{e}vap} = \frac{\Upsilon_{\acute{e}vap} P_{\acute{e}q} \cdot 10^5}{\sqrt{2\pi M R T_{\acute{e}q}}} \quad (3.2)$$

avec  $\Upsilon_{\acute{e}vap}$  le coefficient d'évaporation,  $M$  la masse molaire (en  $kg.mol^{-1}$ ) et  $v_{\acute{e}vap}$  la vitesse d'évaporation en  $mol.m^{-2}.s^{-1}$ .

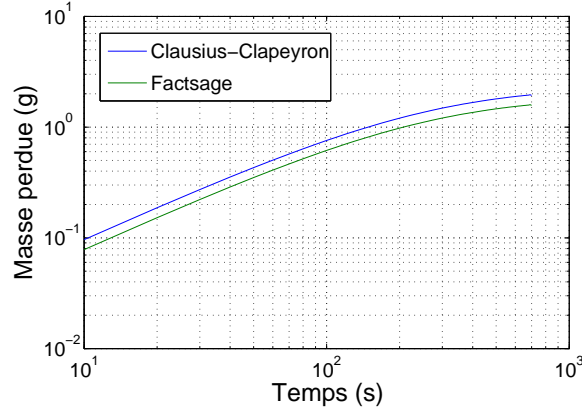


Figure 3.2: Comparaison de l'équation de Clausius-Clapeyron et la base de donnée ROCA sous FACTSAGE de la masse de silicium perdue au cours du temps. Les calculs ont été réalisés pour un échantillon de diamètre initial  $1,2\text{ cm}$  porté à une température de  $1700\text{ K}$  sous vide. Le calcul a été réalisé dans les conditions limites où le coefficient d'évaporation est égal à 1.

### 3.1.1.2 Évaporation du silicium sous Argon

La présence d'argon peu limiter l'évaporation du silicium si sa pression est supérieure à la pression d'équilibre du silicium. Pour cela, on peut appliquer la première loi de Fick :

$$J_A = -D_{AB} \cdot \nabla C_A \quad (3.3)$$

Avec  $J_A$  le flux de diffusion de l'espèce  $A$  (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C_A$  la concentration de l'espèce  $A$  (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) et  $D_{AB}$  le coefficient de diffusion de l'espèce  $A$  dans l'espèce  $B$  (en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Il est aussi possible de formuler le problème de façon à prendre en compte les transferts de matière dus à la convection naturelle. Pour cela, il est nécessaire de calculer le coefficient d'échange global  $\bar{h} = \overline{Sh} \cdot D_{AB} / L$  tel que  $J_A = \bar{h} (C_{A,s} - C_{A,\infty})$  avec  $C_{A,s}$  la concentration de l'espèce  $A$  à la surface et  $C_{A,\infty}$  la concentration de l'espèce  $A$  au loin.  $L$  est la dimension caractéristique et  $\overline{Sh}$  représente le nombre de Sherwood global qui peut être défini, dans le cas d'une sphère, par l'expression suivante [73] :

$$\overline{Sh} = 2 + \frac{0,589 Ra_L^{1/4}}{\left[1 + (0,469/Pr)^{9/16}\right]^{4/9}} \text{ pour } Pr \geq 0,7 \text{ et } Ra \leq 10^{11} \quad (3.4)$$

où  $Ra_L$  représente le nombre de Rayleigh défini par :

$$Ra_L = \frac{g\beta^*(C_s - C_\infty)L^3}{\nu\alpha^*} \quad (3.5)$$

avec  $g$  le coefficient d'accélération de la pesanteur égal à  $9.81 \text{ m.s}^{-2}$ ,  $\beta^*$  le coefficient d'expansion massique (en  $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ),  $\nu$  la viscosité cinématique (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) et  $\alpha^*$  la diffusivité massique (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).  $Pr$  représente le nombre de Prandlt tel que  $Pr = \nu/\alpha^*$ . Le coefficient de dilatation massique peut être écrit sous la forme suivante, dans le cas d'un gaz idéal :

$$\beta^* = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{P,T} \simeq \frac{1}{C} \quad (3.6)$$

où  $\rho$  représente une variable de densité qui est fonction de la pression. Les coefficients  $\alpha^*$  et  $\nu$  sont inversement proportionnels à la pression, on peut donc écrire dans les conditions de pression et de température standard :

$$Ra_L = \frac{\Delta C}{C} \frac{gL^3 P^2}{\alpha_0^* \nu_0} \quad (3.7)$$

où  $P$  représente la pression (en  $Pa$ ) montrant ainsi, que :

$$\overline{Sh} \propto 2 + P^{1/2} \quad (3.8)$$

De même, le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à  $P$  ce qui nous permet d'écrire :

$$J_A \propto \frac{2 + P^{1/2}}{P} \quad (3.9)$$

Ainsi, lorsque  $P$  augmente, le flux de diffusion  $J_A$  diminue. Expérimentalement, nous avons observé que pour une pression de 1bar et des températures proches de la température de fusion, il n'y a pas d'évaporation significative, la perte de masse est négligeable.

Les coefficients de diffusion du silicium dans l'argon ne sont pas connus. L'application de la loi de Lennard-jones est donnée en annexe C et donne un coefficient de diffusion de l'ordre  $10^5 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour une pression de  $1.10^{-5} \text{ bar}$  et de l'ordre de  $1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour une pression de l'ordre de 1 bar.

### 3.1.1.3 Conclusion sur les transferts de matières

Les conditions de travail sous vide permettent de maintenir une pureté tout au long de l'expérience mais l'évaporation rapide du silicium devient un facteur limitant. La présence d'une atmosphère permet de limiter les transferts de matières en diminuant le flux moléculaire du silicium. Différents régimes d'évaporation existent (Fig. 3.3), on passe ainsi d'une évaporation par flux moléculaire, puis par diffusion, par convection et lorsque la pression du gaz devient trop importante, on atteint un régime de convection stationnaire ( $P > 100 - 200 \text{ bar}$ )



[67]. En travaillant sous une pression de 1 bar nous avons vu que l'on diminue le coefficient de diffusion du silicium dans l'argon de cinq ordres de grandeurs ce qui nous situe entre un régime de diffusion et un régime gouverné par la convection. Cependant le vide est nécessaire car il permet de contrôler les impuretés présentes dans l'enceinte. Il sera utilisé dans le but de nettoyer l'enceinte, un gaz neutre sera utilisé pour faire l'atmosphère.

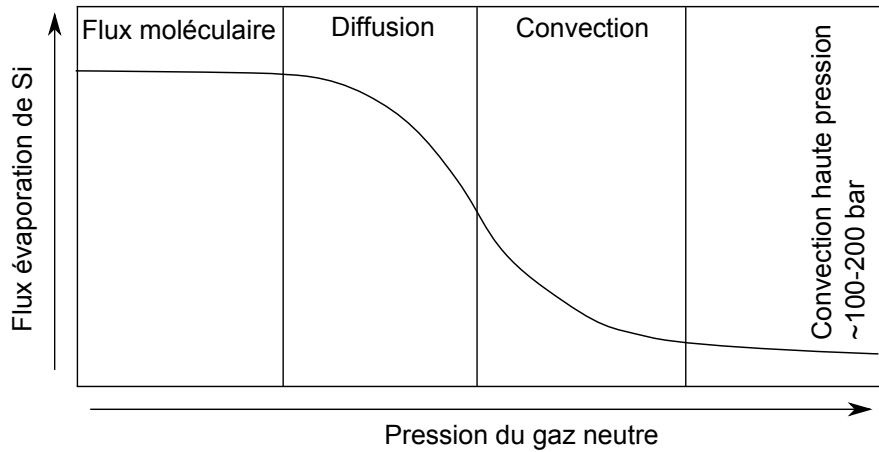


Figure 3.3: Représentation schématique des différents régimes d'évaporation.

### 3.1.2 Le vide

La qualité du vide est limitée par la qualité de l'enceinte et de ses raccords d'étanchéité, cependant il n'est pas nécessaire d'avoir un vide de très grande qualité si les gaz utilisés ne le sont pas. Cette section nous permettra de définir quel dispositif de pompage est le plus adapté pour respecter les deux conditions suivantes : une bonne qualité du vide  $\leq 10^{-6}$  mbar et un taux de contamination négligeable (c'est à dire inférieur à la ppmw).

#### 3.1.2.1 Qu'est ce que le vide ?

Torricelli est défini comme l'instigateur du concept de vide avec la mise en place d'une colonne à mercure en 1643. Cette découverte fût rapidement suivie par Otto von Guericke et sa pompe à vide qui utilisait un piston. Mais l'intérêt pour le vide ne s'est développé qu'au début des années 1900 lorsqu'en 1905, Gaede réalisa plusieurs systèmes de pompage à vide comme les pompes à mercure, les pompes à diffusion, ou encore les pompes ioniques. Il développa aussi les premiers systèmes de mesure du vide avec les sondes à conductivité thermique ou encore les sondes ioniques. Toutes ces inventions forment la base des technologies qui ont permis d'atteindre les qualités de vide actuelles.

Le vide est un espace où les atomes et molécules sous forme gazeuse ont été enlevés. Différentes qualités de vide existent et sont regroupées dans le tableau 3.2, ce tableau regroupe aussi la nomenclature par plage de pression. On peut définir la pression  $P$  exercée par un gaz par la relation suivante :

$$P = n_d k T \quad (3.10)$$

avec  $n_d$  la densité d'atomes (en  $m^{-3}$ ),  $k$  la constante de Boltzman égale à  $1,38 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$  et  $T$  la température (en  $K$ ). Cette relation peut aussi s'écrire de la manière suivante, plus connue sous le nom de théorie des gaz parfaits :

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (3.11)$$

avec  $n$  le nombre de mole,  $R$  la constante des gaz parfaits égale à  $8,314 J.mol^{-1}K^{-1}$ ,  $T$  la température (en  $K$ ) et  $V$  le volume (en  $m^3$ ). De même, il est intéressant de définir le libre parcours moyen des atomes  $\lambda$  qui est égal à :

$$\lambda = \frac{1}{n_d \sqrt{2} \pi d^2} \quad (3.12)$$

où  $d$  représente le diamètre des molécules et le terme  $\pi d^2$  représente la section efficace de collision. Dans le cas de l'azote,  $d$  est égal à  $3,7 \cdot 10^{-10} m$ , les résultats sont mentionnés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2: Nomenclature des plages de vide

<b>P(mbar)</b>	<b>Qualité du vide</b>	<b>Dénomination</b>	$n_d$ (en $m^{-3}$ )	$d$ (en $m$ )
$10^3$			$2,5 \cdot 10^{25}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$
	Vide Faible			
1			$2,5 \cdot 10^{22}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	Vide Moyen			
$10^{-3}$			$2,5 \cdot 10^{19}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
	Vide Poussé	HV		
$10^{-7}$			$2,5 \cdot 10^{16}$	$6,6 \cdot 10^1$
	Ultra Vide	UHV		
$10^{-12}$			$2,5 \cdot 10^{12}$	$6,6 \cdot 10^5$
	Vide Extrême	XHV		

### 3.1.2.2 Choix du système de pompage à vide

Les différents systèmes de pompage existant sont répertoriés sur la figure 3.4. Ils sont divisés en deux catégories, les systèmes à transfert de gaz et les pièges moléculaires. Les systèmes

à transfert de gaz peuvent être divisés en deux sous-catégories qui sont le transfert à volume constant par l'intermédiaire d'une chambre ou d'un piston et les transferts en continu aussi appelés transferts cinétiques. Contrairement à ces deux mécanismes, les pièges moléculaires fonctionnent par ab- ou ad-sorption ou par condensation sur des organes spécifiques. Afin d'atteindre un vide minimale de  $1.10^{-6} \text{ mbar}$  dans le cadre de l'expérience SPYCE, nous avons retenu les systèmes de pompage suivants :

- pompe à membrane, qui permet de pomper de la pression atmosphérique jusqu'à une pression de  $1 \text{ mbar}$
- pompe turbomoléculaire qui permet d'atteindre un vide de  $1.10^{-5} \text{ mbar}$
- pompe ionique qui permet d'atteindre un vide de  $1.10^{-8} \text{ mbar}$ .

Ces systèmes ont pour avantage d'être des systèmes secs, évitant ainsi toute rétro-diffusion dans l'enceinte (huile, eau,...).

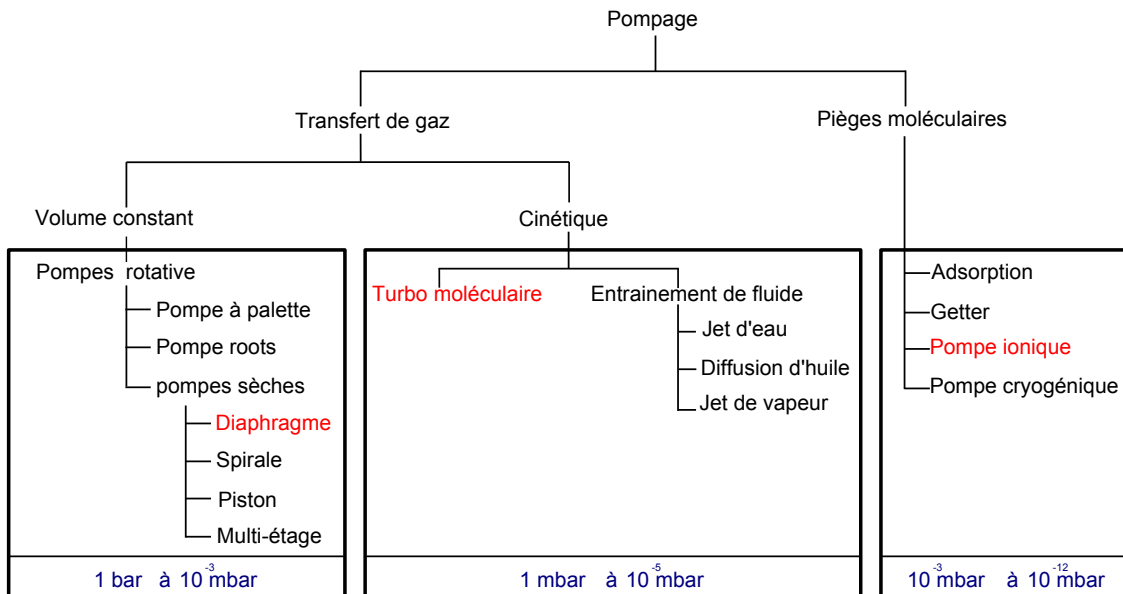


Figure 3.4: Présentation des différents systèmes de pompages en fonction de leurs caractéristiques et de leur niveau de vide. En rouge, les systèmes retenus pour l'expérience SPYCE.

### 3.1.3 L'atmosphère

L'atmosphère utilisée doit avoir une activité nulle avec le silicium. Ceci sous-entend qu'elle ne contient pas d'élément polluant ou que la concentration en impuretés soit inférieure aux concentrations étudiées. La qualité de l'atmosphère devient donc un facteur limitant de l'expérience. Les gaz couramment utilisés, comme l'argon ou l'hélium, sont de qualité 6N et les concentrations caractéristiques sont listées dans le tableau 3.3 :

Tableau 3.3: Concentration en ppm molaire des impuretés présents dans les gaz neutres utilisés. Ces valeurs sont valables pour  $Ar$ ,  $He$  et  $N_2$

Concentration en ppm molaire
$H_2O < 0,5ppm$
$O_2 < 0,1ppm$
$CO < 0,1ppm$
$CO_2 < 0,1ppm$
$C_nH_m < 0,1ppm$
$N_2 < 0,1ppm$
$H_2 < 0,1ppm$

Par conséquent, pour une concentration de  $0,1ppm$  molaire de  $N_2$  dans une enceinte de  $69L$  (qui représente le volume du dispositif expérimental SPYCE) et en utilisant la relation 3.11, on obtient une pression résiduelle de  $1,1 \cdot 10^{-4} mbar$ . Ainsi, il n'est pas nécessaire d'avoir une qualité de vide poussée, étant donné que les gaz utilisés contamineront l'enceinte et par conséquent l'échantillon. L'intérêt d'avoir un bon vide réside alors dans la capacité à contrôler les éléments entrant et donc, de connaître au préalable qu'elle sera la composition en gaz dans l'enceinte y compris en élément polluant.

Le choix du gaz utilisé au cours de l'expérience nécessite une étude thermique préalable et sera développé dans le paragraphe 3.1.5.

### 3.1.4 La lévitation électromagnétique

#### 3.1.4.1 Théorie et modélisation préliminaire

Tout d'abord il est nécessaire d'introduire les équations de Maxwell :

- L'équation de Maxwell-Faraday donne le rotationnel du champ électrique en fonction de la dérivée temporelle du champ magnétique :

$$\nabla \wedge E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (3.13)$$

Où  $\nabla \wedge$  est le rotationnel. La forme intégrale de cette équation est la loi de Faraday

$$fem = -d\phi/dt \quad (3.14)$$

où  $fem$  est la force électromagnétique et  $\phi$  représente le flux magnétique.

- L'équation de Maxwell-Ampère est héritée du théorème d'Ampère, sous forme locale elle s'écrit :

$$\nabla \wedge B = \mu_0 j + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} \quad (3.15)$$

où  $j$  est la densité de courant,  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide et  $\epsilon_0$  est la perméabilité électrique du vide.

L'épaisseur de peau  $\delta$  qui détermine, en première approximation la largeur de la zone où le courant se concentre, est définie par la relation suivante :

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\mu_1 \pi f}} \quad (3.16)$$

avec  $f$  la fréquence en  $Hz$ ,  $\mu_1$  la perméabilité magnétique en  $H.m^{-1}$  et  $\rho$  la résistivité électrique en  $\Omega.m$ . Dans le cas du silicium, pour une fréquence de  $135 kHz$ , on obtient une épaisseur de peau de  $1 mm$ . Cette valeur correspond à la distance où la densité de courant est atténuée d'un facteur  $1/e$ . Si on compare cette valeur à celle obtenue avec la modélisation sous COMSOL sur une sphère de silicium de  $6 mm$  de diamètre, on obtient le même ordre de grandeur. Une représentation plus précise est donnée en figure 3.5.

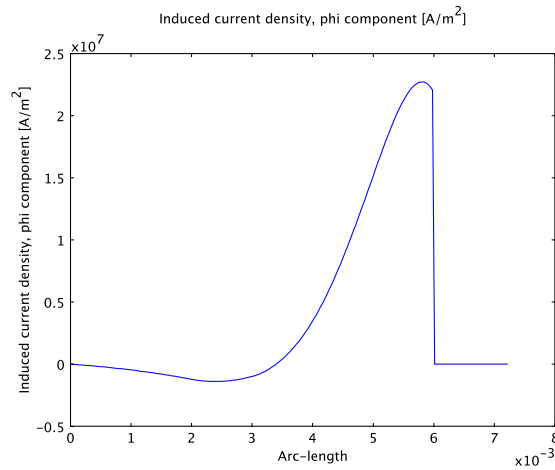


Figure 3.5: Courant induit dans un échantillon de silicium de  $0,6 cm$  de rayon, à une fréquence de  $135 kHz$  et pour une température de  $1700 K$ .

L'expression de la force électromagnétique est la suivante :

$$F = qE + qV_q \wedge B \quad (3.17)$$

où  $F$  est la force (en  $N$ ),  $E$  est le champ électrique (en  $V.m^{-1}$ ),  $B$  est le champ magnétique (en  $T$ ),  $q$  est la charge électrique (en *Coulomb*) et  $V_q$  est la vitesse instantanée de la particule considérée (en  $m.s^{-1}$ ).

On considère un inducteur de lévitation électromagnétique conique composé de cinq spires et de deux contre-spores permettant de maintenir un échantillon conducteur dans un creux magnétique. Si un courant alternatif traverse les spires, un champ magnétique alternatif

résultant est créé (voir Fig. 3.6-a,b). Ce courant primaire crée un courant induit de sens opposé (voir Fig. 3.6-c) au sein du système conducteur, c'est la loi de Lenz. Les courants induits entraînent une force centripète (voir Fig. 3.6-d) appelé force électromagnétique et produisent simultanément de la chaleur par effet Joule. Dans le cadre de cette modélisation, les propriétés du silicium utilisées sont listées dans le tableau A.1, le courant traversant les spires est de  $500\text{ A}$  pour une fréquence de  $135\text{ kHz}$ .

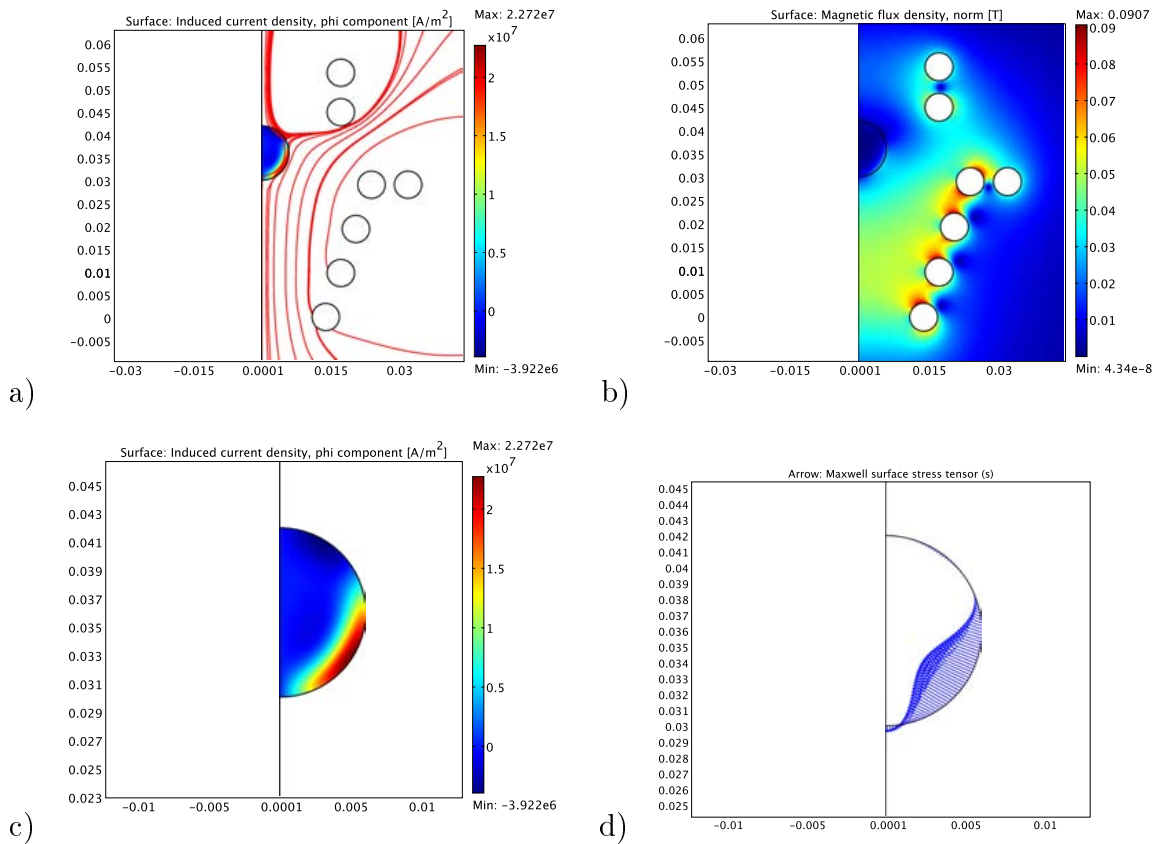


Figure 3.6: Modélisation axisymétrique sous COMSOL de l'inducteur SPYCE en présence d'un échantillon de silicium liquide. Le champ magnétique, les courants induits et les forces appliquées sur la sphère ont été calculés. a) Densité de courant induit (en  $A.m^{-2}$ ) et lignes de champ magnétique, b) Champ magnétique (en  $T$ ), c) Zoom sur la sphère et densité de courant induit (en  $A.m^{-2}$ ), d) Force appliquée sur la sphère calculée selon le tenseur des forces de Maxwell.

Les résultats obtenus dans la configuration de la figure 3.6-d donnent une force résultante dans la direction de l'axe  $z$  de  $30,3\text{ mN}$  alors que l'échantillon exerce une force opposée gravitationnelle de  $27,4\text{ mN}$ . Par conséquent, dans ces conditions, l'échantillon est en lévitation.

### 3.1.4.2 Brassage électromagnétique

La forme de l'inducteur utilisée est de type quadripolaire comme nous pouvons le voir sur la figure 3.6-a. Le champ électromagnétique possède ainsi deux pôles nord et deux pôles sud qui s'alternent à la fréquence du circuit oscillant. On observe à la surface de l'échantillon deux zones où la densité de courant induit absolue est plus importante (voir Fig. 3.6-c), elles sont localisées aux niveaux des tropiques nord et sud de la sphère. Ceci provoque des mouvements de fluide à l'intérieur de l'échantillon liquide sous forme de vortex contrarotatifs (Fig. 3.7) [105].

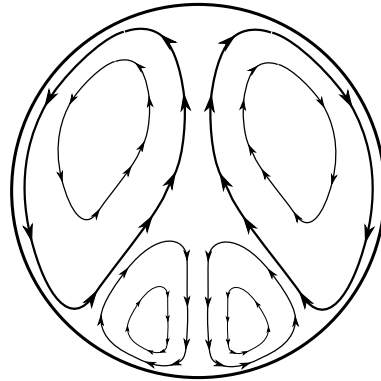


Figure 3.7: Brassage électromagnétique quadripolaire. Extrait de [137]

La vitesse d'Alfven  $v_{alfven}$  définit la vitesse maximale que peut atteindre un fluide soumis à un champ électromagnétique, elle est définie par :

$$v_{alfven}^2 = \frac{B}{d\mu_0} \quad (3.18)$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide égale à  $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ kg.m.A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$  et  $d$  la masse volumique (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ). Dans le cas de l'expérience SPYCE on obtient les vitesses limites de 0,5 à  $2 \text{ m.s}^{-1}$ . Ceci est largement suffisant pour homogénéiser le mélange que ce soit d'un point de vue thermique ou chimique à l'échelle de temps de l'expérience. Bien entendu, ces valeurs représentent les vitesses maximales et on s'attend plutôt à trouver des vitesses de l'ordre de  $20 - 30 \text{ cm.s}^{-1}$  [105, 70].

## 3.1.5 Transferts thermiques

### 3.1.5.1 Suscepteur graphite

Étant donné que le silicium intrinsèque possède une grande résistivité à basse température, il ne couple pas d'un point de vue électromagnétique jusqu'à une température de l'ordre

de  $1100^{\circ}\text{C}$ . Un système permettant de préchauffer l'échantillon a été mis en place. Nous nous sommes orientés vers un suscepteur graphite encapsulé dans du quartz. Les transferts thermiques s'effectuent par radiation et par conduction avec la charge de silicium en modifiant la puissance du générateur et la position de la canne dans l'inducteur. Comme nous avons pu le voir sur la figure 3.6-b, le champ magnétique est plus intense dans la partie basse de l'inducteur. Le déplacement du suscepteur dans le gradient de champ magnétique permet d'ajuster plus précisément la température de l'échantillon.

### 3.1.5.2 Bilan thermique externe

Il existe trois types de transferts thermiques entre la sphère et son environnement pouvant être pris en compte, la conduction, la convection (naturelle ou forcée qui dépend de la géométrie) et le rayonnement.

**Conduction :** Le flux total par conduction est égal à :

$$\Phi_{cond} = 4\pi r^2 k (T_s - T_{\infty}) \quad (3.19)$$

où  $k$  représente la conductivité thermique du gaz (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $r$  est le rayon de la sphère (en  $\text{m}$ ),  $T_s$  est la température à la surface de la sphère (en  $\text{K}$ ) et  $T_{\infty}$  est la température ambiante.

**Convection :** Le flux total de convection est égale à :

$$\Phi_{conv} = hS (T_s - T_{\infty}) \quad (3.20)$$

avec  $h$  le coefficient d'échange global par convection (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ) qui peut être obtenu en calculant le nombre de Nusselt global  $Nu = 2rh/k$ .

– Convection naturelle :

Le coefficient d'échange dans le cas d'une sphère peut être défini par le nombre de Nusselt global [45] :

$$Nu_{nat} = 0,78(GrPr)^{1/4} \text{ pour } 10^5 < Gr < 10^8 \quad (3.21)$$

avec  $Gr$  le nombre de Grashoff du gaz égal à  $g\beta_T(T_s - T_{\infty})r^3/\nu^2$  et  $Pr$  le nombre de Prandtl du gaz tel que  $Pr = \nu/\alpha$  avec  $g$  le coefficient d'accélération de la pesanteur égal à  $9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ,  $\beta_T$  le coefficient d'expansion volumique thermique (en  $\text{K}^{-1}$ ),  $r$  le rayon de l'échantillon (en  $\text{m}$ ),  $\nu$  la viscosité cinématique du gaz (en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) et  $\alpha$  la diffusivité thermique (en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).



– Convection forcée :

Lorsque l'échantillon est refroidi par un flux de gaz, on peut appliquer le nombre de Nusselt global pour le cas d'une sphère [45] :

$$Nu_{forcé} = 0,8Pr^{1/3}Re^{1/2} \text{ pour } 150 < Re < 500 \quad (3.22)$$

avec  $Re$  le nombre de Reynolds du gaz est égal à  $2rU/\nu$  avec  $U$  la vitesse des particules de gaz (en  $m.s^{-1}$ ).

**Rayonnement :** Étant donné que l'échantillon est porté à une température élevée le rayonnement prend part aux pertes de chaleur. Le flux ainsi dissipé est obtenu par la relation :

$$\Phi_{ray} = \epsilon\sigma S (T_s^4 - T_\infty^4) \quad (3.23)$$

où  $\epsilon$  représente l'émissivité totale hémisphérique de l'échantillon et  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann qui est égale à  $5,67.10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$ .

**Compétition des transferts thermiques :** A l'aide de la figure 3.8, on observe que les pertes par conduction sont négligeables si l'atmosphère est composée uniquement d'argon. Les pertes par convection naturelle en présence d'argon sont similaires aux pertes par conduction d'hélium. On observe aussi que le rayonnement devient prépondérant dès  $1250 K$  en présence d'argon et  $1520 K$  en présence d'hélium.

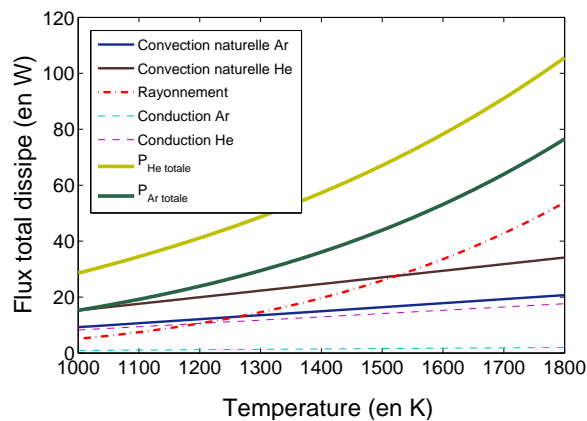


Figure 3.8: Compétition entre rayonnement, conduction et convection naturelle en présence d'argon ou d'hélium pour une sphère de silicium de  $1,2 cm$  de diamètre.

**Conclusions :** Les calculs thermiques permettent de conclure sur le choix des gaz à utiliser au cours des diverses étapes de l'expérience. Ainsi lors de la phase de fusion il est nécessaire de minimiser les échanges thermiques avec l'atmosphère pour cela on utilisera de l'argon. Pour les étapes de refroidissement on utilisera de l'hélium qui permet d'augmenter les échanges de chaleur. De plus, si on considère le refroidissement comme étant un refroidissement par convection forcée, la puissance dissipée totale sera supérieure à celle calculée précédemment.

### 3.1.5.3 Bilan thermique interne

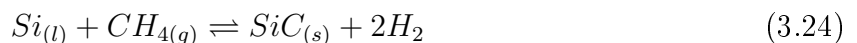
Le champ électromagnétique a pour conséquence d'augmenter le brassage à l'intérieur de la sphère. Ceci a pour effet d'augmenter les transferts de chaleur par convection vis à vis des transferts par conduction. Les in-homogénéités dues au chauffage quadripolaire influencent aussi la convection en entraînant des mouvements du fluide des parties chaudes vers les parties froides. Si on se réfère au travail de thèse de P. Schetelat [137], il a été montré que les différences de température dans le liquide sont de l'ordre de un degré.

### 3.1.6 Contrôle de la concentration en $C$ et en $N$

Une analyse thermodynamique a été réalisée avec l'objectif de pouvoir prédire le nombre de moles de soluté pouvant être incorporé dans du silicium liquide par l'intermédiaire d'une phase gazeuse. Dans ce cadre, nous avons utilisé le logiciel de calcul thermodynamique FACTSAGE présenté précédemment. Il permet de calculer les équilibres chimiques entre plusieurs constituants en utilisant les bases de données FACT53, SUPSI et ROCA [130, 129]. Celles-ci nous ont permis d'étudier l'influence de l'incorporation de carbone et d'azote dans le silicium par l'intermédiaire de gaz réactifs comme le méthane ou le diazote. Cette étude ne tient pas compte de la cinétique de décomposition des gaz, étant donné que les calculs sont réalisés dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Par conséquent on suppose qu'elle est rapide à l'échelle de l'expérience.

#### 3.1.6.1 Formation de $SiC$

Nous avons étudié la décomposition du  $CH_4$  dilué dans une atmosphère d'argon avec du silicium à l'état liquide en utilisant la base de donnée ROCA, la réaction principale à prendre en compte est la suivante :



Les composés intermédiaires suivant intervenant au cours de cette réaction sont :  $H_{(g)}$ ,  $H_{2(g)}$ ,  $C_{(g)}$ ,  $C_{2(g)}$ ,  $C_{3(g)}$ ,  $C_{4(g)}$ ,  $C_{5(g)}$ ,  $CH_{(g)}$ ,  $CH_{2(g)}$ ,  $CH_{3(g)}$ ,  $CH_{4(g)}$ ,  $C_2H_{(g)}$ ,  $C_2H_{2(g)}$ ,  $C_2H_{3(g)}$ ,  $C_2H_{4(g)}$ ,  $C_2H_{5(g)}$ ,  $C_2H_{6(g)}$ ,  $SiH_{(g)}$ ,  $SiH_{4(g)}$ ,  $Si_2H_{6(g)}$ ,  $Ar_{(g)}$ ,  $Si_{(g)}$ ,  $Si_{2(g)}$ ,  $Si_{3(g)}$ ,  $Si_{4(g)}$ ,  $Si_{5(g)}$ ,  $Si_{6(g)}$ ,  $SiC_{(g)}$ ,  $SiC_{2(g)}$ ,  $Si_2C_{(g)}$ ,  $Si_2C_{2(g)}$ ,  $Si_3C_{(g)}$ ,  $Si_3C_{2(g)}$ ,  $Si_4C_{(g)}$ ,  $Si_2H_{6(s)}$ ,  $C_{(s)}$ ,  $Si_{(s)}$ ,  $SiC_{(s)}$ . Parmi ces composés la plupart ont une fraction molaire négligeable inférieure à  $1.10^{-8}mol$ , ceux dont la fraction est significative sont  $Ar_{(g)}$ ,  $Si_{(l)}$ ,  $H_{2(g)}$ ,  $SiC_{(s)}$ ,  $C_{(soluté)}$ ,  $H_{(g)}$ ,  $Si_{(g)}$ .

Nous avons fait varier la température et la masse du silicium ainsi que le nombre de moles de méthane injectés. Ceci nous a permis d'obtenir le nombre de moles de  $CH_4$  décomposées puis dissoutes dans le silicium. Nous avons ainsi pu établir des cartes de concentration en fonction du nombre de moles injectées et de la masse du silicium comme nous pouvons le voir dans la figure 3.9.

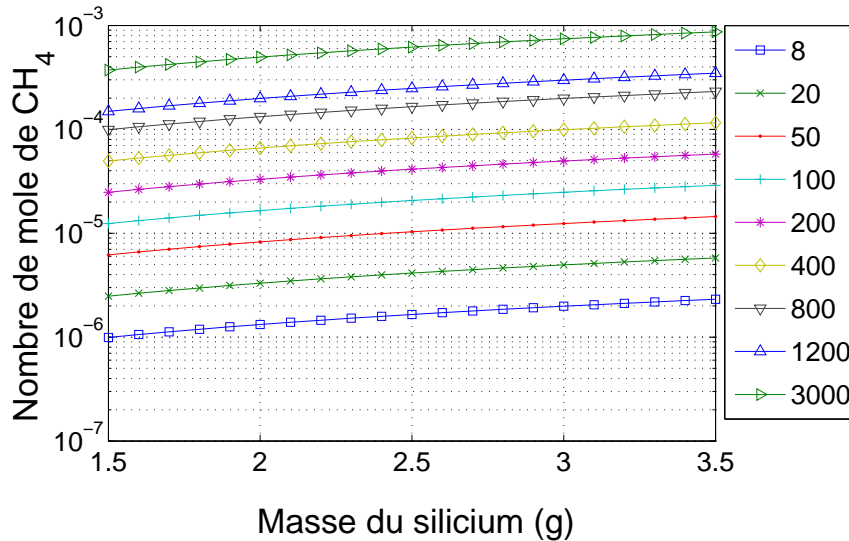


Figure 3.9: Évolution de la concentration en carbone dissous de 8 à 3000 ppm en fonction du nombre de moles de  $CH_4$  injectés et de la masse de silicium. La température du silicium est fixée à 1700 K.

La température du silicium est fixée dans ce cas à 1700 K. On observe une influence non négligeable de la masse du silicium sur la concentration en carbone dissous, ainsi pour un nombre de mole de  $CH_4$  injecté, plus la masse en silicium augmente, plus la concentration en carbone dissous diminue. L'analyse de ces courbes nous a permis de faire ressortir la relation suivante permettant de calculer la concentration en carbone dissous  $C_{C\text{ dissous}}$  en fonction de la masse de silicium  $m_{Si}$  (en g) et le nombre de moles injectés  $n_{CH_4}$  :

$$C_{C\text{ dissous}} = \frac{1,21 \cdot 10^7 n_{CH_4}}{m_{Si}} \quad (\text{en ppmw}) \quad (3.25)$$

Cette équation est applicable dans le cas où le  $CH_4$  est dissous dans une atmosphère d' $Ar$  à  $1\text{ bar}$  pour une température de  $1700\text{ K}$ . Par conséquent nous devons mettre en place un système permettant d'injecter un nombre de moles donnée de  $CH_4$ .

### 3.1.6.2 Formation de $Si_3N_4$

Deux gaz peuvent être utilisés pour produire du  $Si_3N_4$ , l'azote  $N_2$  ou l'ammoniac  $NH_3$ . Il n'y a pas de différence notable entre un équilibre prenant en compte  $N_2 - Si$  et le gaz diluant  $Ar$  qu'un équilibre entre  $NH_3 - Si$  et  $Ar$ . L'unique différence entre ces deux gaz sera la cinétique de décomposition et l'utilisation d'un nombre de moles de  $NH_3$  deux fois plus important que de nombre de moles de  $N_2$  pour dissoudre la même quantité d'azote. Contrairement à la formation du  $SiC$ , il n'a pas été observé d'influence significative de la masse de silicium sur la dissolution de l'azote (voir Fig. 3.10).

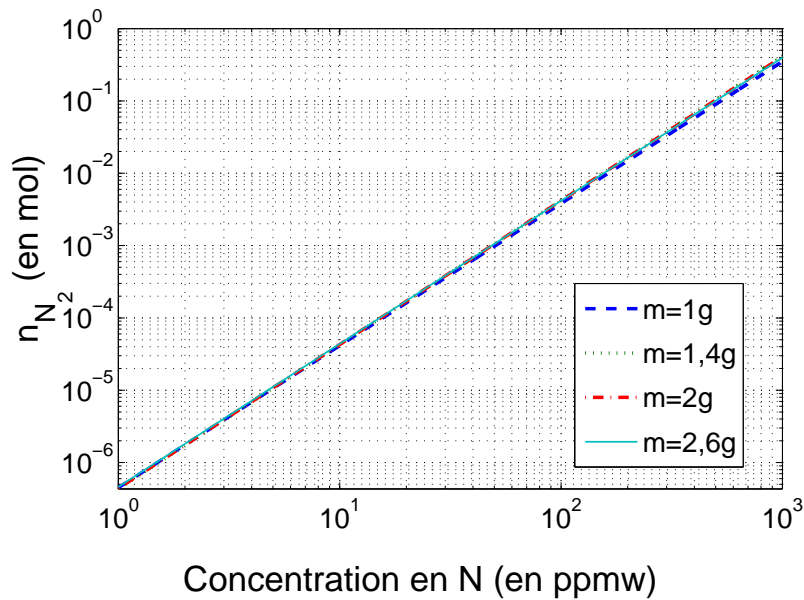


Figure 3.10: Nombre de moles de  $N_2$  dans le gaz en fonction de la concentration souhaitée dans la goutte pour différentes masses de  $Si$  à une température de  $1700\text{ K}$ .

Les nombres de moles de  $N_2$  à injecter sont du même ordre de grandeur que le nombre de moles de  $CH_4$ . Par conséquent un dispositif similaire peut être utilisé.

### 3.1.6.3 Conclusion sur le choix des gaz

Cette étude thermodynamique nous a permis de montrer qu'il était possible de dissoudre du carbone et de l'azote dans du silicium liquide à partir d'une phase gazeuse. Plusieurs gaz candidats ont été étudiés mais une seule série de résultats a été présentée. Le choix s'est porté sur le  $CH_4$  dans le cas de la formation de  $SiC$  pour deux raisons, tout d'abord la quantité de gaz à injecter doit pouvoir être réalisée avec précision, l'utilisation d'hydrocarbure avec un nombre de moles de  $C_n$  trop élevé diminue par  $n$  le volume à injecter mais aussi nous avons été limité par les fournisseurs qui garantissent une pureté contrôlée uniquement pour le  $CH_4$ . Dans le cas de la formation de  $Si_3N_4$ , le choix de  $N_2$  a été réalisé avec les mêmes objectifs, injecter un gaz de pureté contrôlée.

### 3.1.7 Techniques de mesures

Étant donné que la surfusion du silicium décroît rapidement en présence d'impuretés, il est nécessaire d'avoir un dispositif de mesure de température dont la résolution est au minimum de  $1 K$ . Le spot de mesure doit être faible vis à vis du diamètre de l'échantillon de façon à diminuer le rapport signal sur bruit.

Afin de suivre l'apparition des précipités en surface (suite à la réaction entre le gaz et le silicium liquide), leurs croissances, mais aussi l'avancement du front de solidification, une caméra rapide doit être utilisée. Comme nous avons pu le voir sur la figure 1.21, les vitesses de solidification du silicium pour des surfusions de  $300 K$  atteignent  $15 m.s^{-1}$ . Si on considère un échantillon de  $1,2 cm$  de diamètre sa demi-circonférence est égale à  $1,88 cm$  et si le front de solidification atteint la vitesse maximale de  $15 m.s^{-1}$ , cela signifie que la goutte se solidifie en  $1,25 ms$ . Dans le cas d'une vitesse de  $5 m.s^{-1}$ , un temps de  $3,75 ms$  est nécessaire. Pour les vitesses inférieures, qui correspondent au cadre de notre étude, une vitesse d'acquisition maximale de  $1 kHz$  (1 images/ms) est suffisante.

## 3.2 Dispositif expérimental SPYCE

Ces études préalables nous ont permis de concevoir le dispositif SPYCE (Fig. 3.11 et 3.12) en prenant en compte la propreté de l'installation, du matériau et des gaz.

Le dispositif expérimental SPYCE est constitué d'une enceinte ultra-vide de  $69 L$  qui permet d'atteindre un vide dynamique de  $10^{-8} mbar$  à l'aide d'une pompe turbomoléculaire et d'une pompe ionique et un vide statique de  $1.10^{-6} mbar$ . Elle peut ensuite être remplie de gaz neutre comme l'argon jusqu'à une pression maximale de  $2 bar$ . L'enceinte contient un

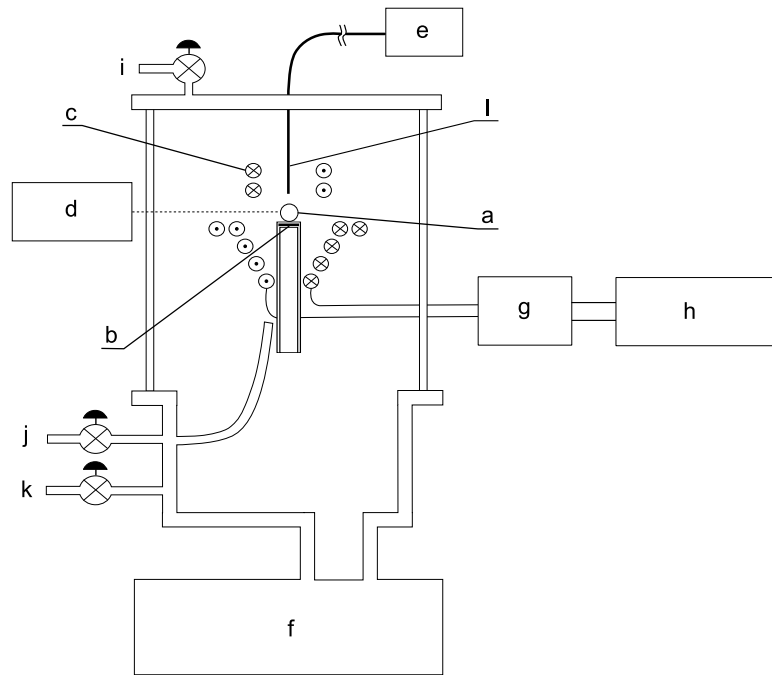


Figure 3.11: Illustration schématique de l'enceinte de lévitation électromagnétique SPYCE. a) Échantillon, b) Suscepteur graphite encapsulé dans une canne en quartz, c) Spire de lévitation électromagnétique composée de cinq spires et de deux contre spires, d) Pyromètre bichromatique, e) Pyromètre monochromatique à fibre optique (OFT), f) Système de pompage à vide composé d'une pompe primaire à membrane, d'une pompe turbomoléculaire et d'une pompe ionique, g) Boîtier de capacité haute fréquence, h) Générateur CELES 50  $kW$  135  $kHz$ , i) Déverseur de pression, j) Injection de l'hélium, k) Injection des gaz ( $Ar$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ).

inducteur qui est directement connecté, par l'intermédiaire d'un passage électrique étanche, à un boîtier de capacités. L'alimentation est obtenue par un générateur haute fréquence CELES 50  $kW$ . Elle permet de mettre en lévitation tout type d'échantillon métallique ou semi-conducteur dont la masse peut varier de 1,5 à 4  $g$ . Les moyens de caractérisation comportent un pyromètre bichromatique, un pyromètre à fibre optique et une caméra rapide.

Nous utilisons un pyromètre bichromatique IRCON 5R1810 avec un spot de mesure de 4  $mm$  et dont la résolution est de 1  $K$  ainsi qu'un pyromètre à fibre optique LUXTRON M100 dont la résolution est de 0,01  $K$  afin de pouvoir mesurer avec précision les variations de température de la goutte de silicium. Les vidéos sont réalisées à l'aide d'une caméra PIXELINK PLA-780 et d'une caméra VISARIO V1 qui permettent d'atteindre des vitesses de 100  $Hz$  et 1  $kHz$  respectivement.

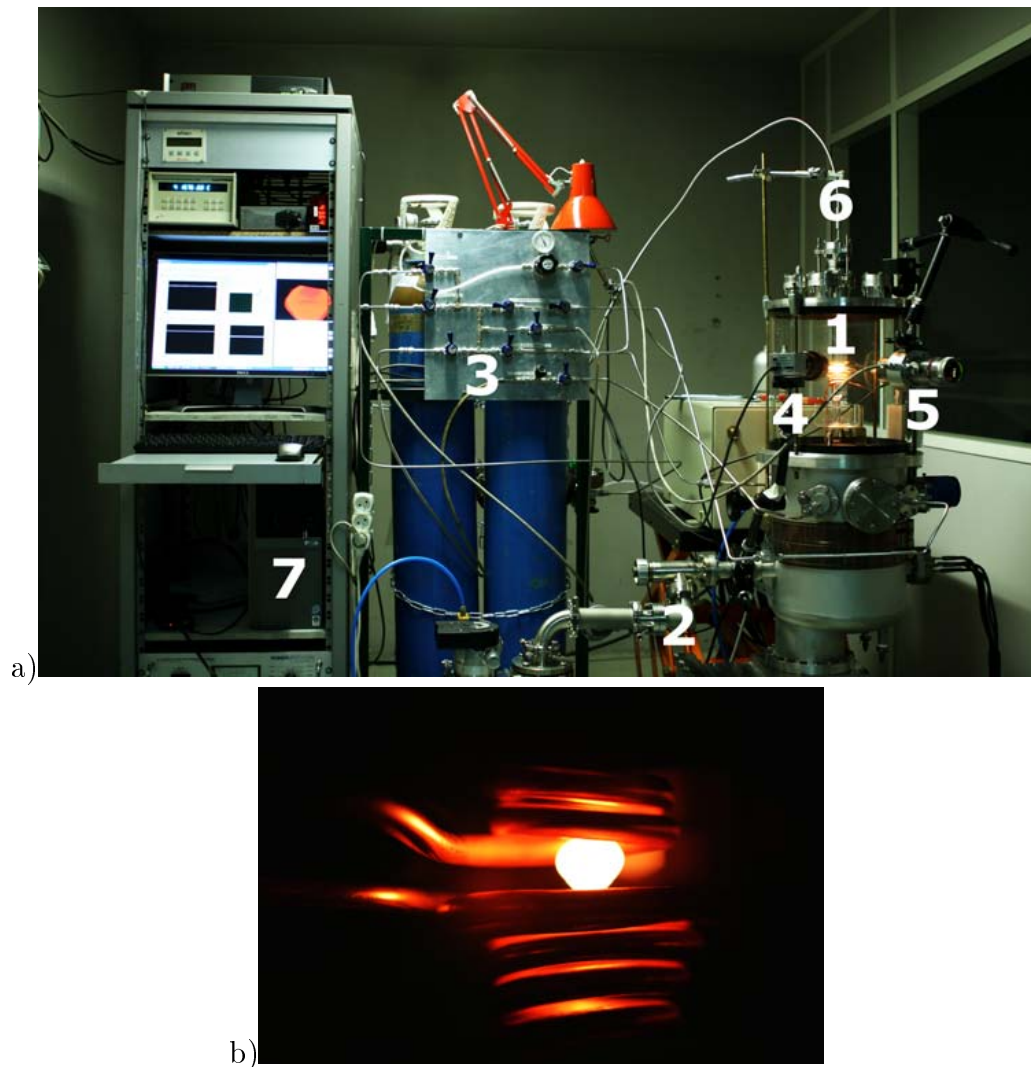


Figure 3.12: a) Dispositif expérimental SPYCE (1- Enceinte de lévitation, 2- Groupe de pompage, 3- Alimentations gaz, 4- Camera rapide, 5- Pyromètre optique, 6- Pyromètre à fibre optique, 7- Système d'acquisition et de contrôle), b) Sphère de silicium liquide au centre de l'inducteur de lévitation électromagnétique SPYCE

### 3.2.1 Protocole

#### 3.2.1.1 Préparation du suscepteur

Le suscepteur est composé d'une assiette de carbone de type ATJ<sup>1</sup> de 500  $\mu m$  d'épaisseur et de 12  $mm$  de diamètre qui est encapsulé dans une canne en verre de silice à fond concave (afin de maintenir le morceau de silicium solide) (Fig. 3.13). Celle-ci est attaquée chimique-

---

1. Qualité de graphite dense

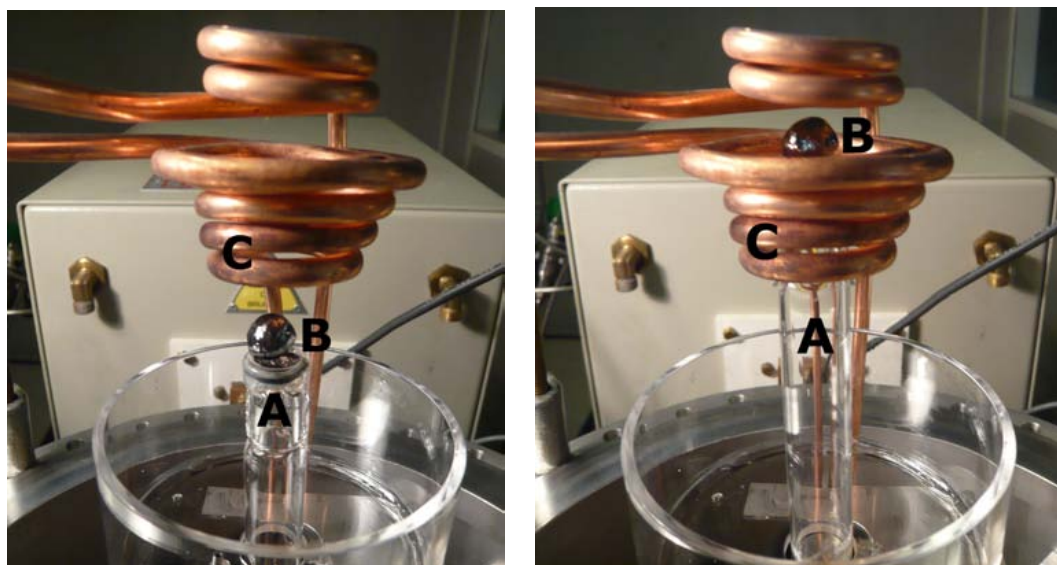


Figure 3.13: Positionnement du suscepteur au niveau de l'inducteur. A) Suscepteur en verre de silice contenant une capsule de carbone ATJ, B) Echantillon de *Si* observé après solidification, C) Inducteur.

ment dans une solution  $HF : H_2O$  de rapport 1 : 5 pendant 60 *min* de façon à retirer toute pollution amenée par le chalumeau dont la flamme est composée de  $C_2H_2 : O_2$ . Après un rinçage de 60 *s* à l'eau dé-ionisée, elle est de nouveau nettoyée dans une solution  $HF : H_2O$  de rapport 1 : 5 pendant 5 *min*. Ces étapes permettent de retirer le silicium amorphe, le carbone et les impuretés métalliques qui ont pu se déposer en surface.

### 3.2.1.2 Préparation des échantillons

Nous utilisons des échantillons de Si de qualité 6N provenant de Alfa Aesar. Ils sont sous la forme de morceaux de silicium de dimension et de masse très variables et seront utilisés tel quel étant donné qu'un procédé d'usinage est proscrit pour éviter toute pollution. Différentes solutions d'attaques chimiques ont été utilisées afin de voir leurs influences sur la surfusion, elles sont répertoriées dans le tableau 3.4. La solution Pirhanna est en général utilisée en pré-nettoyage et suffit lorsque le silicium est déjà de bonne qualité, dans le cas contraire elle est suivie par une attaque RCA. Il existe aussi des solutions d'attaque basique à base de soude ou de potassium qui ne nécessitent pas d'attaques supplémentaires.

Les meilleurs résultats que nous avons obtenus ont fait suite aux nettoyages en solution basique, principalement à base de soude. Il est possible que la multitude de bains et la concentration d'impuretés présentent dans les solutions Pirhanna et RCA (de l'ordre de la ppm) soient à l'origine de la diminution de la surfusion.



Tableau 3.4: Solutions d'attaque chimique pour le nettoyage du silicium.

Nom	Solution	Rapport	But	Temps d'attaque	Rinçage
Pirhanna	$H_2O_2 : H_2SO_4$	1 : 1	Oxydation	15min	
	puis $H_2O : HF$	10 : 1	Gravure	20s	
RCA[82]	$H_2O : NH_4OH : H_2O_2$	5 : 1 : 1	Oxydation	15min 75°C	60s
	puis $H_2O : HF$	10 : 1	Gravure	15s	30s
	puis $H_2O : HCl : H_2O_2$	6 : 1 : 1	Gravure	15min 75°C	15min
NaOH	$H_2O : NaOH$	1 : 5	Gravure	30min 90°C	2min
KOH	$H_2O : KOH$	1 : 5	Gravure	30min 90°C	2min

### 3.2.2 Validation du dispositif

**Tenue et qualité du vide :** L'enceinte peut atteindre un vide  $1.10^{-8} mbar$  en pompage dynamique, un vide limite de  $1.10^{-6} mbar$  est atteint en vide statique. Ceci répond bien au cahier des charges en permettant d'avoir une source d'impuretés résiduelles inférieure à la concentration d'éléments à analyser. De plus, étant donné que les systèmes de pompage utilisés sont des systèmes secs, il n'y a pas de pollution due à la rétro-diffusion d'hydrocarbone.

Un critère de qualité devant être pris en compte, permettant de définir si l'enceinte a été correctement préparée, est la surfusion de silicium pur. Par conséquent, chaque expérience commence par une mesure de la surfusion du silicium pur, ceci permet de contrôler indirectement la propreté de l'enceinte et la pureté de la charge. La surfusion maximale que nous avons obtenue avec l'enceinte SPYCE, dans les conditions opératoires citées précédemment, est de  $308 K$ . La valeur maximale est restée pendant de nombreuses années aux alentours de  $320 K$  lorsqu'en 1996 Li et Herlach [91] ont obtenu une surfusion de  $420 K$ . Par conséquent, la valeur que nous obtenons, qui est supérieure aux surfusions auxquelles nous serons confrontés dans le cas de silicium contaminé par du carbone ou de l'azote, devient notre valeur de référence pour une bonne pureté. Ainsi chaque expérience commence en effectuant une validation du dispositif en mesurant la surfusion de l'échantillon avant contamination.

**Répétabilité :** De nombreuses expériences ont été réalisées sur du silicium pur. Des cycles de fusion solidification ont été successivement répétés sur le même échantillon en lévitation afin d'obtenir une meilleure statistique des résultats. Nous avons observé une surfusion du silicium répétable avec un écart type par rapport à la température normalisée  $T/T_f$  égale à 0,016 (voir Fig. 3.14). Même si la germination est un phénomène statistique qui est décrit par les lois de la thermodynamique classique, il n'y a pas de variation significative de la surfusion de germination. Nous pouvons donc supposer que la répétition du nombre de mesures sur le même échantillon et dans les mêmes conditions, mène à une mesure de surfusion ayant un

faible écart type, cette observation a déjà été constatée dans la littérature [41].

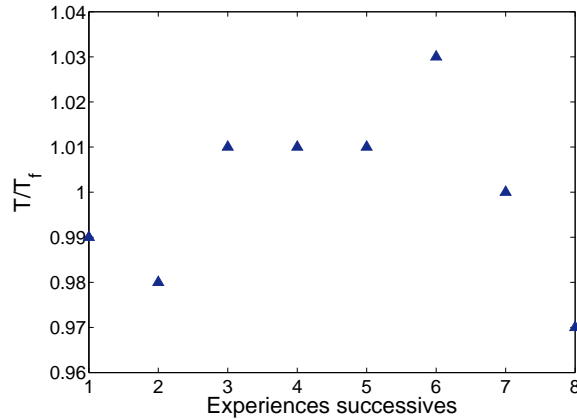


Figure 3.14: Mesures de surfusion successives ramenées à la température moyenne. L'écart type obtenu est de 0,016.

**Reproductibilité :** La qualité du silicium utilisé ne peut pas être vérifiée avant chaque expérience, ceci peut entraîner une disparité des mesures de surfusion d'une expérience à l'autre. De plus, il faut tenir compte de l'utilisation d'un suscepteur en verre de silice qui réagit avec le silicium liquide. De la même façon la pureté du verre ne peut pas être contrôlée et la réaction avec le silicium se traduit, entre autre par une dissolution de l'oxygène. Celui-ci peut être enlevé en maintenant le silicium à une température supérieure à  $1750^{\circ}\text{C}$  où l'oxygène est libéré par la formation de  $\text{SiO}$  gazeux. Celui-ci se dépose sous forme de  $\text{SiO}_x$  dans l'enceinte, dans les canalisations de gaz et au niveau des vannes d'étanchéité. Ce dépôt inhérent à l'utilisation d'un suscepteur en verre de silice provoque une diminution de l'étanchéité du dispositif. De même, l'utilisation de  $\text{CH}_4$  entraîne un dépôt en carbone dans l'enceinte et dans les canalisations, de l'ordre de  $1.10^{-6} \text{ mol}$  pour  $1.10^{-3} \text{ mol}$  injectées. Par conséquent, un nettoyage régulier est nécessaire afin de maintenir une reproductibilité des mesures de surfusion. Dans ce cadre des calculs thermodynamiques avec la base de données ROCA et FACT53 ont été réalisés en observant l'interaction du dihydrogène sur du carbone solide. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.15, le carbone peut être facilement enlevé avec un nombre de moles d'hydrogène faible (les calculs détaillés se trouvent en Annexe D.1), un rinçage de l'enceinte doit ensuite être réalisé de façon à enlever le  $\text{CH}_4$  ainsi formé.

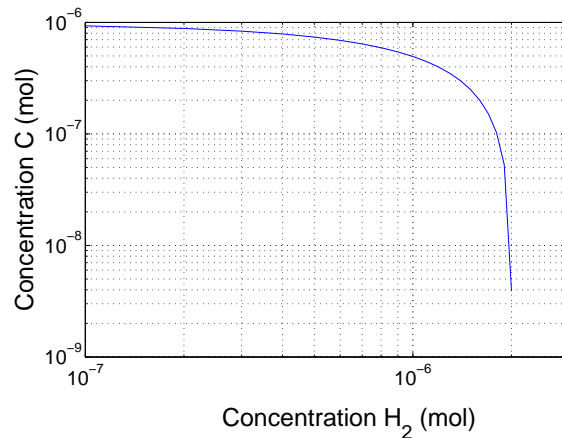


Figure 3.15: Variation de la concentration de carbone déposée dans l’enceinte en fonction de la concentration en hydrogène à  $300\text{ K}$ .

**Mesures :** Les mesures de température sont calibrées avec un pyromètre bichromatique sur la température de fusion du silicium à  $1414^\circ\text{C}$ . Cette valeur est précisément atteinte lors de la recalescence. En parallèle, un dispositif à caméra ultra rapide permettant d’effectuer des mesures à  $1\text{kHz}$  nous a permis de suivre l’avancé du front de solidification comme nous pouvons le voir sur la figure 3.16. Les zones noires et lumineuses représentent respectivement le liquide en surfusion et la phase solide qui rejette la chaleur latente. Grâce au gap d’émissivité entre la phase liquide et la phase solide du silicium, il est possible d’observer l’interface de solidification par l’intermédiaire d’une caméra. Les ombres présentes sur la sphère sont les reflets de l’inducteur. Pour une surfusion de  $120\text{ K}$ , nous avons obtenu une vitesse de solidification de  $2,1\text{ m.s}^{-1}$  qui correspond à une acquisition de  $7\text{ ms}$ . Ce résultat correspond aux valeurs mesurées et aux valeurs théoriques de la figure 1.21.

Les mesures de températures ne sont pas stables et l’on observe une amplitude d’oscillation maximale de  $4\text{ K}$  comme nous pouvons le voir sur la figure 3.17.

Les spectres ont été analysés par une transformé de Fourier rapide (FFT<sup>2</sup>), ceci nous a permis d’extraire les fréquences caractéristiques des échantillons de silicium dans le dispositif SPYCE. Ces spectres FFT ont montré plusieurs fréquences caractéristiques du dispositif, à  $7\text{ Hz}$ ,  $11\text{ Hz}$  et la dernière moins visible à  $14\text{ Hz}$  comme nous pouvons le voir sur la figure 3.18.

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer l’existence de ces fréquences :

- tout d’abord les vidéos numériques montrent une fréquence de rotation de l’échantillon de silicium variant de  $3$  à  $8\text{ Hz}$  au cours des différentes expériences. Pour effectuer

---

2. Fast Fourier Transform

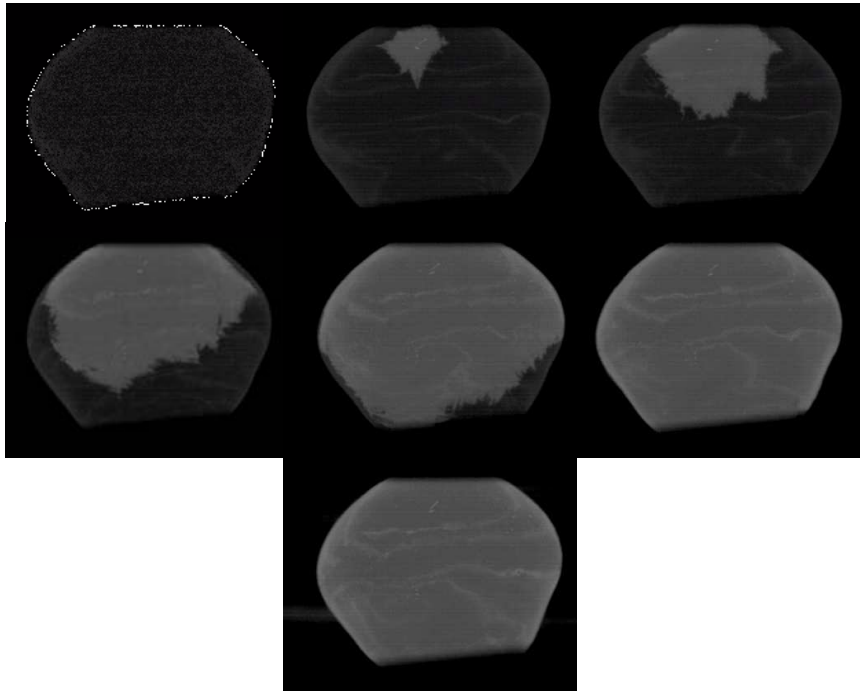


Figure 3.16: L'interface de solidification solide-liquide sur la surface d'une bille de silicium a été observée par HSC. La surfusion juste avant la solidification était de  $120\text{ K}$  et l'intervalle entre les images est de  $1\text{ ms}$ .

cette mesure nous avons suivi une particule en surface et nous avons émis l'hypothèse que la particule n'est pas influencée par les mouvements de convections internes ou par les frottements avec le gaz, on suppose donc que la particule est fixe par rapport à l'échantillon. Ces mesures ont été réalisées sur des particules de taille inférieure au millimètre, nous n'avons pas observé d'effet de taille sur la fréquence de rotation.

- Il est aussi probable que les variations de température proviennent des mouvements de translation de la bille. Egry *et al.* [43] ont observé une fréquence caractéristique de l'ordre de  $5\text{-}6\text{ Hz}$  correspondant à des mouvements de translation. Une analyse du signal délivré par le générateur CELES montre une fréquence caractéristique en présence d'un échantillon aux alentours de  $10\text{ Hz}$  qui est de l'ordre de grandeur des oscillations mécaniques d'un échantillon suivant l'axe  $z$ . Cependant une analyse plus poussée du signal du générateur a montré qu'il existait une multitude de fréquence parasite entre  $1$  et  $60\text{ Hz}$  en l'absence d'échantillon, ceci est intrinsèque au générateur et à sa méthode de hachage du signal triphasé.
- Une autre hypothèse serait liée aux modes de vibrations de la sphère en lévitation.

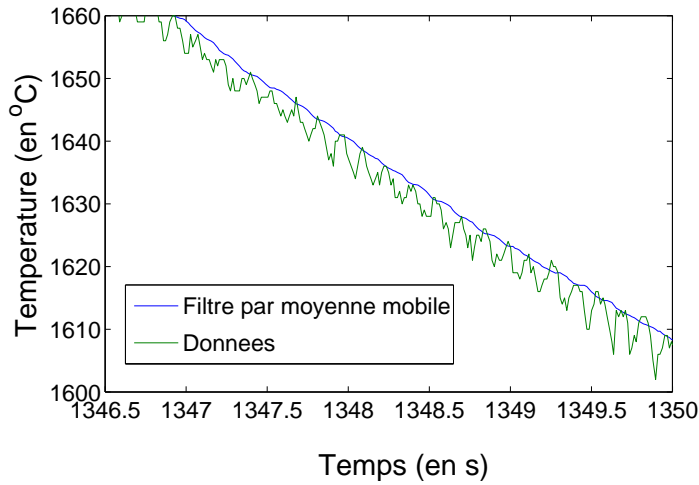


Figure 3.17: Courbe de refroidissement d'un échantillon de silicium.

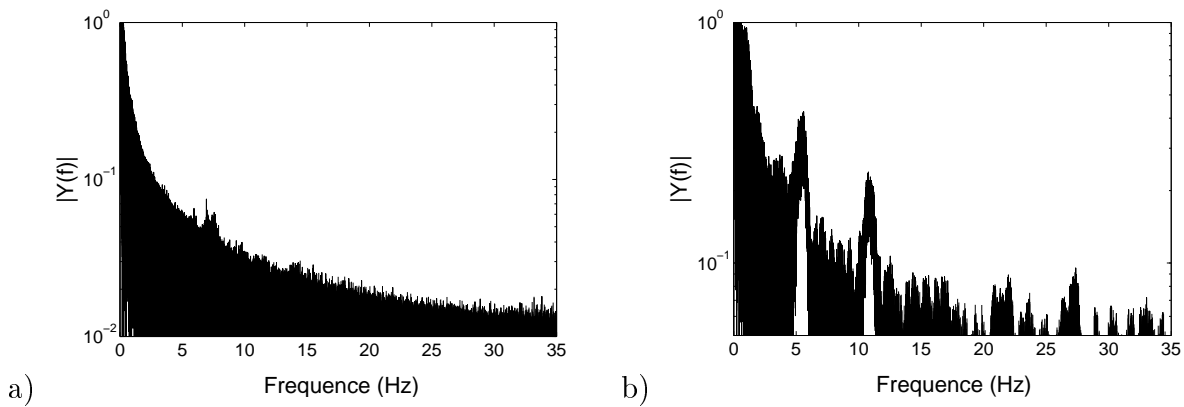


Figure 3.18: FFT de mesures de températures caractéristiques de l'expérience SPYCE. a) échantillon de masse 3,4 g et b) échantillon de masse 2,7 g

Si nous considérons le mode 2 qui est le premier mode où la surface se déforme<sup>3</sup>, la fréquence propre  $f_2$  d'oscillation pour une sphère de masse  $m$  et de tension de surface  $\sigma$  est donnée par la relation [137] :

$$f_2 = \sqrt{\frac{8\sigma}{3m\pi}} \quad (3.26)$$

qui permet de calculer une fréquence propre de 18 Hz lorsque  $m = 2 g$  et de 12,4 Hz lorsque  $m = 4 g$ .

3. Le mode 1 correspond au mode d'oscillation solide.

Ces différents mouvements peuvent perturber la mesure pyrométrique dont le spot de mesure est une intégration sur un disque de  $4\text{ mm}$  de diamètre en modifiant l'angle solide d'acquisition. Une deuxième explication serait que ces mouvements provoquent une réflexion de l'inducteur plus importante lorsque l'échantillon se rapproche de l'inducteur. Une variation de température de l'échantillon qui oscillerait à ces fréquences est très peu probable, surtout pour des amplitudes de température aussi élevées. En effet les temps caractéristiques de variation de température étant plutôt inférieur au  $Hz$ .

Afin d'éliminer ces bruits parasites, différentes techniques sont possibles mais nous avons choisi d'effectuer un traitement numérique en utilisant un filtre passe bas par moyenne mobile. Cette technique nous permet d'obtenir facilement et de façon robuste un pré-traitement de la température.

**Paramètres influents sur la germination :** Comme nous l'avons déjà vu la présence d'impureté influe directement sur le taux de germination cependant il existe d'autres phénomènes inhérent au procédé de lévitation électromagnétique et apparaissant dans des conditions particulières. Il a été observé par Egry [41], sur des échantillons de  $Zr$ , une influence de la vitesse du fluide sur la surfusion. De nombreuses mesures ont été réalisées à différentes vitesses de fluide et une vitesse de  $50\text{ cm.s}^{-1}$  semble être une valeur critique de vitesse entraînant une diminution de la surfusion. Dans notre cas on se situe aux alentours de 20 à  $30\text{ cm.s}^{-1}$  maximum, ce qui ne devrait pas interférer sur nos mesures (§ 3.1.4.2).

### 3.3 Résultats

Étant donné l'influence de la propreté du dispositif expérimental sur la surfusion de germination du silicium, nous avons été contraints d'effectuer deux types d'expériences. Les premières ont permis d'obtenir des surfusions de  $300\text{ K}$  sur du silicium pur. Elles ont été la base de l'investigation que nous avons menée sur l'influence d'éléments comme le carbone ou l'azote sur la surfusion de germination du silicium. Un nombre important d'expériences d'optimisations et de validations ont été réalisées, celles-ci ont montré une stabilité de la surfusion de germination du silicium pur à  $300\text{ K}$ . Nous avons ainsi pu voir l'influence du carbone et de l'azote sur ces surfusions, cependant l'utilisation de  $CH_4$  et/ou de  $N_2$  lors d'une expérience a provoqué une diminution de la surfusion du silicium pur lors des expériences suivantes. En effet l'utilisation de ces gaz pollue l'équipement (enceinte et canalisation) et il est très laborieux de le ramener à un état de propreté initiale. Ceci nous a contraint à réaliser une deuxième séries d'expériences où le critère de surfusion a été revu à la baisse. On considère que la diminution de surfusion due à la précipitation de  $SiC$  ou de  $Si_3N_4$  doit être

au minimum 5 fois inférieure à la surfusion de base du silicium “pur”. Ces échantillons où la surfusion du silicium pur est inférieure seront par conséquent mentionnés différemment.

Nous présenterons tout d’abord, et à titre d’exemple, les résultats obtenus sur du silicium pur où la surfusion de germination est très importante puis nous montrerons les résultats obtenus sur le silicium en présence d’azote puis de carbone.

### 3.3.1 Surfusion de germination du *Si* pur

Le silicium est fondu sur une canne en quartz contenant le suscepteur en graphite, il est ensuite mis en lévitation en augmentant la puissance du générateur. Étant donné qu’il a été en contact avec du verre de silice, on retrouve de l’oxygène dans l’échantillon. Il a été montré dans la littérature que le dioxyde de silicium n’était pas un agent nucléant [62] cependant, afin de diminuer au maximum cette source de contamination, l’échantillon est porté à 1750°C pendant 5 min pour permettre à l’oxygène de s’évaporer sous la forme prédominante *SiO*. Ceci permet aussi de diminuer l’influence de l’oxygène sur les limites de solubilité du carbone et de l’azote, injectés par la suite (§ 2.1.4). Cependant cette phase entraîne une diminution du signal de la fibre optique en opacifiant le capteur ce qui entraîne une diminution du rapport signal sur bruit. La goutte peut ensuite être refroidie pour mesurer la surfusion de germination du silicium pur.

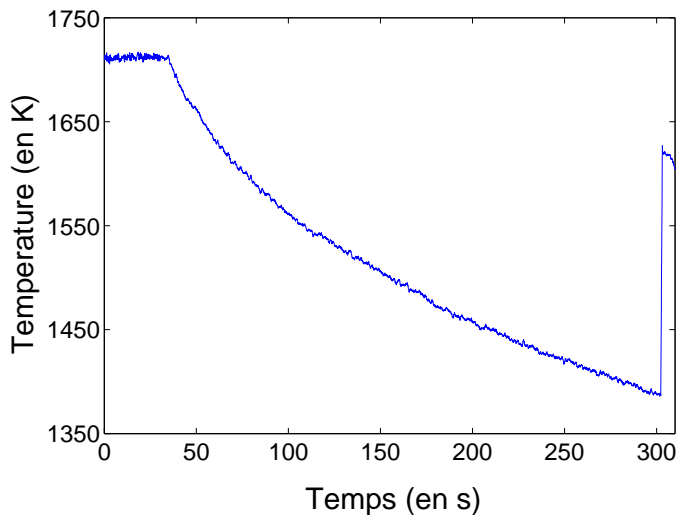


Figure 3.19: Surfusion de silicium pur.

La surfusion maximale pouvant être atteinte dans le cas de matériaux purs est de l’ordre de 30% de la température de fusion  $T_f$  [29]. Lorsqu’on atteint cette limite on parle en gé-

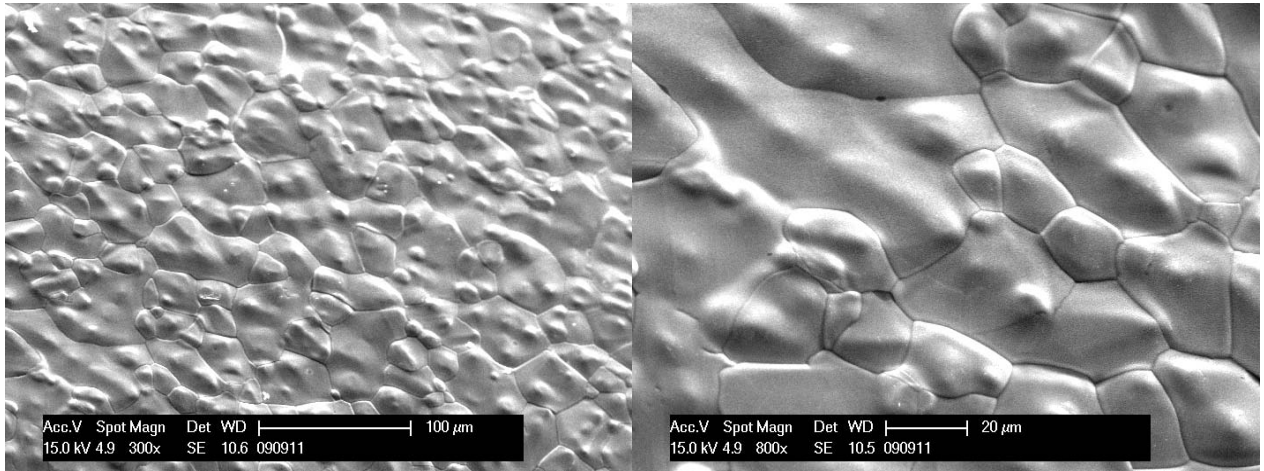


Figure 3.20: Morphologie de surface d'un échantillon de silicium après une recalescence de 300 K observée par microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires. La vitesse de solidification n'a pas été mesurée.

néral de surfusion homogène ou encore intrinsèque. Dans le cadre de nos expériences, nous avons mesuré à plusieurs reprises des surfusions supérieures à 300 K en utilisant des morceaux de silicium 6N provenant de Alfa Aesar. Un exemple de surfusion est présenté à la figure 3.19 montrant une surfusion de 308 K. La recalescence n'atteint pas la température de solidification étant donné que la quantité de chaleur rejetée est en partie évacuée par le refroidissement. La surfusion maximale du silicium qui est égale à 30% de  $T_f$ , c'est à dire à 425 K n'a pas été atteinte mais ces résultats nous permettent tout de même d'observer que le niveau d'impureté est suffisamment faible pour s'approcher de cette limite.

La morphologie du silicium obtenue montre une surface dénuée de structure dendritique. La surface est rugueuse comme nous pouvons le voir sur la figure 3.20. Ces observations sont en cohérences avec celles obtenues par Liu *et al.* [95].

### 3.3.2 Si en présence de $Si_3N_4$

#### 3.3.2.1 Les mesures de surfusion

Pour contrôler la concentration en azote dans le silicium, on utilise les calculs thermodynamiques réalisés précédemment (Section 3.1.6). Ceux-ci nous permettent de déterminer le nombre de moles à injecter dans l'enceinte. La cinétique de réaction n'est pas connue, par conséquent nous fixons un temps de réaction identique au cours de toutes les expériences. Enfin, au minimum 10 cycles sont réalisés sur chaque échantillon de façon à obtenir une



meilleure statistique. Les résultats obtenus n'ont pas montré de variation de la surfusion quel que soit le nombre de cycle.

Les mesures de concentration en azote ont été réalisées par un analyseur LECO TC-436 et décrit en Annexe E.3. Étant donné que l'on se trouve en présence de précipités, il est primordial que l'échantillon soit entièrement analysé. Pour l'échantillon présenté dans le tableau 3.5, la surfusion initiale de 277 K représente la surfusion du silicium pur. Une fois cette étape de vérification effectuée, 8, 8.10<sup>-5</sup> mol d'azote est injectée dans l'enceinte pour un temps de réaction de 10 min. La concentration en azote mesurée sur 98% en masse de l'échantillon est de 1,4 ppmw alors que les calculs thermodynamiques prédisent une valeur de 13 ppmw. Les analyses ont montré une homogénéité de la concentration en azote dans l'échantillon. Comme nous l'avons vu précédemment les calculs thermodynamiques ne prédisent pas la cinétique de réaction et sont délicats à manipuler dans le cas des faibles concentrations en azote, il est possible qu'un temps plus long ait été nécessaire pour atteindre cette concentration. La concentration calculée est tout de même proche de la valeur expérimentale, il est possible que l'on se situe dans les marges d'erreurs du logiciel et de la base de données pour ces concentrations. Il est aussi possible que la mesure de concentration soit sous-estimée.

Tableau 3.5: Statistique de surfusion de germination pour l'échantillon 090902N en équilibre avec 8,8.10<sup>-5</sup>mol de N<sub>2</sub>. Les vitesses correspondent au début et à la fin de la phase de refroidissement.

Surfusion	Température initiale (en °C)	Type de refroidissement	Vitesses (K.s <sup>-1</sup> )
277	1743	Hélium + Puissance	9,1-1,1
19	1628	Hélium + Puissance	7,6-4,5
20	1600	Hélium + Puissance	7,7-5,6
16	1600	Hélium + Puissance	8,1-10
16	1630	Hélium + Puissance	8,9-12,6
17	1615	Hélium + Puissance	7,6-12
18	1595	Hélium + Puissance	9,7-9,7
18	1605	Hélium + Puissance	11-13,3
14	1605	Puissance	5,75-1,6
11	1616	Puissance	11-1,7
11	1600	Puissance	14,7-4,2
15	1615	Puissance	15,1-1,8
11	1610	Puissance	14,1-4,3
11	1610	Puissance	14,3-3,8
12	1605	Puissance	14,3-4,1

Cet échantillon montre une diminution brusque de la surfusion pour une concentration en azote de 1,4 ppmw ± 0,1 ppmw avec une chute de la surfusion de germination du silicium à

$17,7 K \pm 1,4 K$  lorsque la vitesse de refroidissement est supérieure à  $4,5 K.s^{-1}$  et une surfusion de  $12,1 K \pm 1,5 K$  pour une vitesse de refroidissement plus lente inférieure à  $4,5 K.s^{-1}$ . Deux phénomènes sont donc à noter, tout d'abord la surfusion diminue lorsque le silicium est en présence d'azote, d'autre part la vitesse de refroidissement et/ou le type de refroidissement influent sur la surfusion. Une explication possible de ce deuxième phénomène serait un retard à la précipitation du nitrure de silicium, ainsi lors d'une phase de refroidissement lent, la probabilité de former un premier germe augmente étant donné que le taux de germination est fonction du temps (voir Fig. 4.3).

Les expériences réalisées avec des concentrations plus élevées en azote font partie des expériences où la surfusion de germination initiale du *Si* pur était comprise entre 30 et 50 *K* par suite des contaminations antérieures de l'enceinte. Les valeurs de surfusions obtenues permettent d'observer une tendance malgré une barre d'erreur élevée. En effet les mesures de concentration pour ces différents cas se sont avérées délicates. Les échantillons étant fortement concentrés en azote nous avons observé une très forte inhomogénéité avec une prépondérance des précipités en surface. Les analyses chimiques ont confirmé nos premières observations, cependant même si 98% de la masse de chaque échantillon a été analysée l'incertitude est élevée. En effet si on prend l'exemple d'un échantillon ayant une masse de 2.1 *g* et dont la concentration en azote a été mesurée à 620 *ppmw* on obtient, pour une perte de masse de 2,6%, un écart de 16 *ppmw* si la matière manquante est du *Si* et 500 *ppmw* si la matière manquante est de l'azote. Nous représenterons cette variation d'incertitude sous la forme d'un décalage de la barre d'erreur (Fig. 3.21). Ceci montre que la mesure de concentration est le point critique pour le reste des analyses.

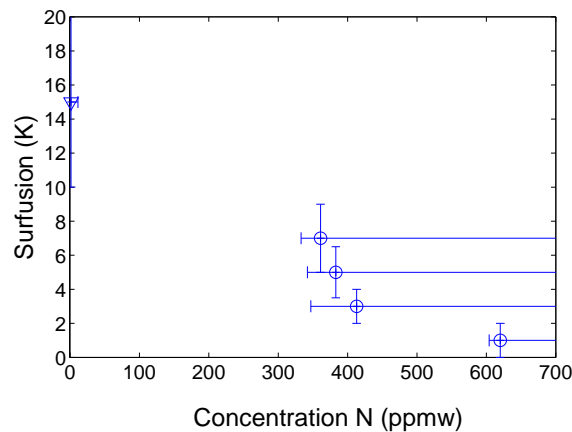


Figure 3.21: Évolution de la surfusion de germination du silicium en fonction de la concentration en azote.

La tendance que nous avons observée au fur et à mesure des expériences montre que plus la concentration en azote augmente dans le silicium, plus la surfusion de germination du silicium diminue. Cependant, il n'est pas possible de déceler la surfusion de germination du nitrure de silicium, et par conséquent la sursaturation, à faible concentration, la surfusion de germination de *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>* est confondue avec la surfusion de germination du *Si* étant donné que la courbe du liquidus est proche de l'eutectique. A forte concentration en azote, la courbe de liquidus s'éloigne de l'eutectique et les surfusions de germination du *Si* diminuent rapidement jusqu'à 1 K. Lorsqu'on regarde les courbes de refroidissement (Fig. 3.17), le bruit que l'on observe sur les mesures de température est supérieur aux valeurs de surfusions attendues pour le *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>* qui serait de l'ordre du Kelvin. Il n'est donc pas possible dans ces conditions, d'extraire ces valeurs quel que soit le filtre utilisé. Nous avons ainsi pu tracer la courbe de surfusion de germination du *Si* en fonction de la concentration en azote dans le silicium qui est donnée à la figure 3.21. Les valeurs encerclées représentent les échantillons où la surfusion du silicium pur n'a pas atteint une valeur proche de 300 K mais était supérieure d'au minimum cinq ordres de grandeur à la surfusion mesurée.

Lorsque la concentration en *N<sub>2</sub>* est élevée, on observe à la caméra des tâches lumineuses en surface qui sont en fait des précipités de *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*. En effet, leur émissivité est supérieure à celle du silicium liquide pour une même température. Cette différence de contraste permet de suivre l'évolution des précipités mais reste limitée par la résolution de la caméra ainsi que par la vitesse de rotation élevée de l'échantillon.

### 3.3.2.2 Apparition des germes en surface

Tous les germes qui ont une taille suffisamment importante se localisent au niveau des zones mortes de l'échantillon (Fig. 3.7), ce phénomène est clairement observable sur la figure 3.22.

Plusieurs phénomènes entrent en jeu : comme nous l'avons vu précédemment, les vortex contrarotatifs, avec une vitesse de rotation de plusieurs dizaines de centimètres par seconde (Paragraphe 3.1.4.2) entraînent l'apparition d'une ou plusieurs zones mortes. Ces vitesses importantes peuvent (suivant la loi de Kolmogorov qui donne l'échelle spatiale à partir de laquelle l'écoulement devient visqueux), permettre de dissiper l'énergie cinétique de l'écoulement. Ceci se traduit par  $Re = 1$  et on obtient la dimension caractéristique de Kolmogorov donnant la taille minimale des tourbillons grâce à la relation :

$$L_{Kolmogorov} \simeq \frac{\eta}{\rho v_{alfven}} \quad (3.27)$$



Figure 3.22: Répartition des précipités au niveau des zones mortes d'une bille de silicium.

Ainsi pour des vitesses supérieures à  $20 \text{ cm.s}^{-1}$  la dimension caractéristique est de  $1,4 \mu\text{m}$ . Les précipités sont donc entraînés par le fluide à ce niveau, ce comportement a déjà été modélisé dans la littérature : les particules de dimensions inférieures à  $1 \mu\text{m}$  restent dans le liquide alors que celles qui ont une taille supérieure à  $10 \mu\text{m}$  sont entraînées jusqu'à une zone morte [19], le champ électromagnétique peut aussi avoir une influence sur le déplacement de ces précipités. Les particules se trouvant entre ces deux valeurs peuvent se trouver soit à la surface, soit dans le liquide. De plus, la différence d'énergie d'un précipité en surface et d'un précipité immergé est égale à  $\sigma_{LV}(\cos\theta - 1)$ , avec  $\sigma_{LV}$ , la tension de surface liquide-vapeur et  $\theta$  l'angle de contact. Si  $\theta > 0$ , alors l'énergie est négative et par conséquent, la position d'équilibre pour le précipité est en surface. Si  $\theta = 0$ , l'énergie de surface est nulle, et le précipité peut se trouver alors, soit en surface, soit dans le liquide. Étant donné que l'angle de contact entre  $\text{Si}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est égale à  $89^\circ$  [167], les précipités restent en surface. Il en sera de même pour les précipités de  $\text{SiC}$  où l'angle de contact avec le  $\text{Si}$  est supérieure à  $20^\circ$ .

### 3.3.2.3 Morphologie

Différentes morphologies de précipités de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ont été observées en surface des échantillons principalement pour des concentrations en azote élevées.

**Les aiguilles :** Elles sont observables lorsque l'échantillon est maintenu en sursaturation pendant un temps suffisamment long. Leur taille est fonction du temps de réaction qui leur est donné pour croître. Après  $20 \text{ min}$  dans une atmosphère sursaturée en  $\text{N}_2$ , on observe des tailles de précipités pouvant aller de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.23-a, des aiguilles de tailles différentes sont

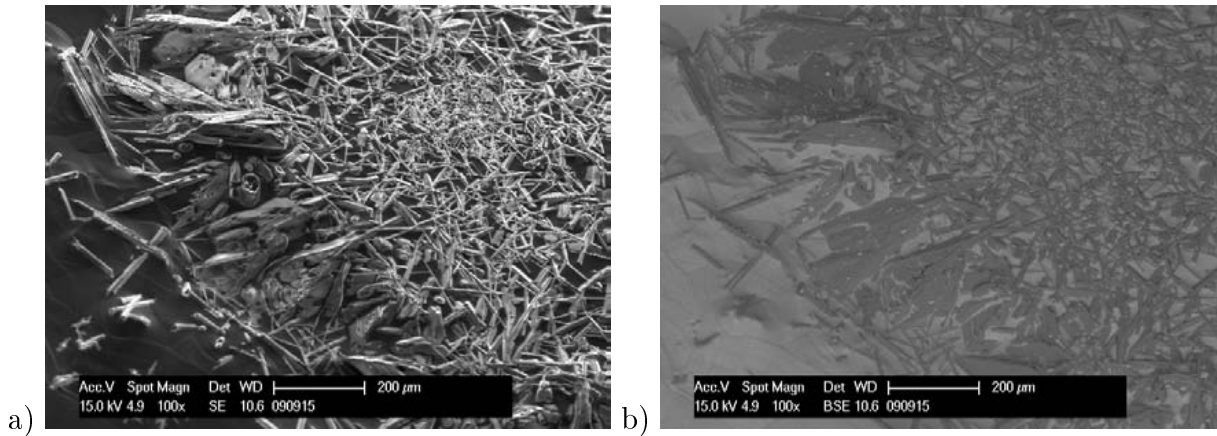


Figure 3.23: Aiguilles de  $Si_3N_4$  observées par Microscopie Électronique à Balayage sous a) électrons secondaires, b) électrons rétrodiffusés.

présentes. Cette micrographie, réalisée par l'intermédiaire d'un microscope électronique à balayage en électrons secondaires (Annexe E.1), montre clairement des aiguilles de différentes dimensions. L'analyse en électrons rétrodiffusés de la figure 3.23-b montre une différence de composition chimique. Pour parfaire cette étude et vérifier qu'il s'agit bien de précipités de  $Si_3N_4$ , une analyse EDX (voir annexe E.1) a été réalisée et a montré la présence d'azote et de silicium dans ces zones, confortant ainsi l'hypothèse que ces précipités sont des aiguilles de nitrure. Parallèlement, les analyses Raman (voir annexe E.1) ont montré qu'il s'agit du polytype hexagonal  $\beta - Si_3N_4$ . Ces aiguilles apparaissent dans des conditions isothermes et pour des temps de réaction suffisamment longs (les premières aiguilles sont observables in-situ après 5 min de réaction). Les conditions sont les même que lors de la solidification de lingots de silicium photovoltaïque : lorsque le nitrure de silicium précipite au niveau de l'interface solide-liquide qui est fortement concentrée en azote, la température est isotherme. Les précipités croissent suivant les théories classiques de diffusion (voir paragraphe 4.1.3).

**Les dendrites :** La deuxième morphologie de précipité ayant été observée est de type dendritique. Différentes observations ont été réalisées :

- certaines apparaissent sur les bords des aiguilles (Fig. 3.24-a)
- d'autres sont situées au niveau des joints de grains (Fig. 3.24-b et d).
- les dendrites se trouvant à cheval sur deux facettes ont une morphologie différentes et caractéristique de la facette concernée (Fig. 3.24-b).
- comme nous pouvons le voir sur les figures 3.24-e et f, si on observe les faces des grains, les dendrites sont majoritairement orientées par rapport au plan de croissance, de plus suivant les facettes, la morphologie des dendrites changent et reste homogène sur toute

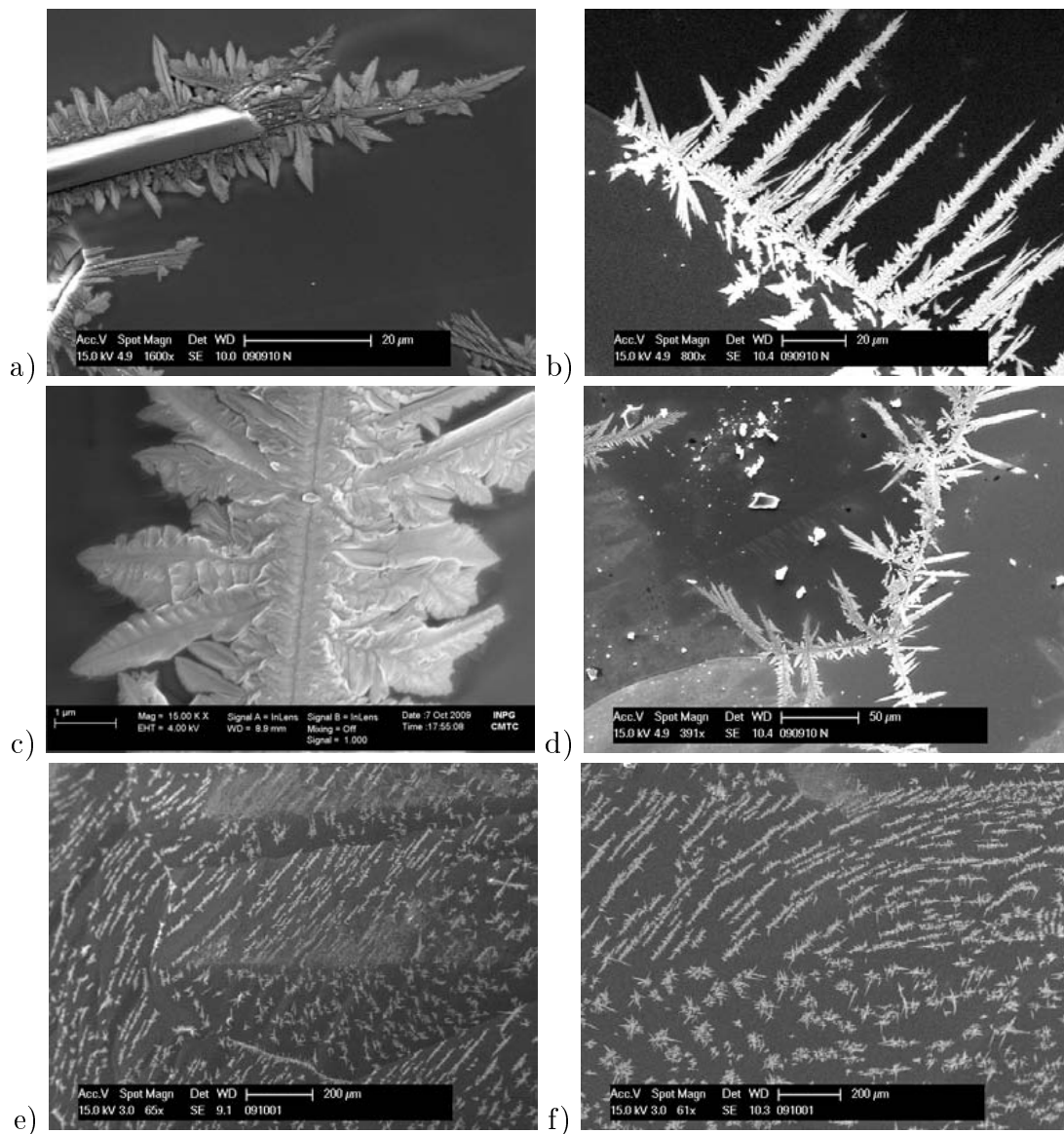


Figure 3.24: a) Aiguille de  $\beta - Si_3N_4$  présentant à sa surface des dendrites de  $\alpha - Si_3N_4$ , b) Dendrite de  $\alpha - Si_3N_4$  sur deux grains, c) Grossissement d'une dendrite  $\alpha - Si_3N_4$ , d) Dendrite de  $\alpha - Si_3N_4$  à l'intersection de plusieurs grains, e) Influence des grains sur la morphologie des dendrites de  $\alpha - Si_3N_4$ , f) Grossissement sur deux grains comportant des dendrites équiaxes et allongées.

la facette concernée. On observe ainsi des dendrites sous formes équiaxes ou encore des dendrites allongées.

Ces dendrites ne sont pas observable in-situ étant donné qu'elles ont une taille qui est de l'ordre du micromètre. Il semblerait qu'elles apparaissent par épitaxie en conservant les propriétés de croissance du grain sur lequel elles sont apparues.

L'identification Raman de ces dendrites montre qu'il y a eu un changement de polytype, on passe ainsi d'un polytype  $\beta-Si_3N_4$  dans le cas des aiguilles à  $\alpha-Si_3N_4$  dans les dendrites.

**Les dendrites facettés :** On observe aussi des morphologies de type dendritique facettée ayant l'apparence d'une plume (Fig. 3.25). La germination du  $Si_3N_4$  a commencé dans le grain et la croissance se termine dans l'atmosphère. Ceci laisse penser qu'il y a eu croissance en phase gazeuse du nitrure. En effet, au niveau de l'interface avec la sphère en lévitation, il existe une couche limite au sein de laquelle la concentration en  $Si$  sous forme gazeuse, est élevée (voir paragraphe 3.1.1). L'apport constant de  $N_2$  par l'atmosphère permet donc aux cristaux de  $Si_3N_4$  de croître. Ce type de morphologie a déjà été observé dans la littérature lors de la croissance de  $Si_3N_4$  en phase gazeuse [161]. Les analyses Raman n'ont pas permis de conclure quand au polytype mais il semblerait que ce type de morphologie soit celui du polytype  $\alpha-Si_3N_4$  [25].

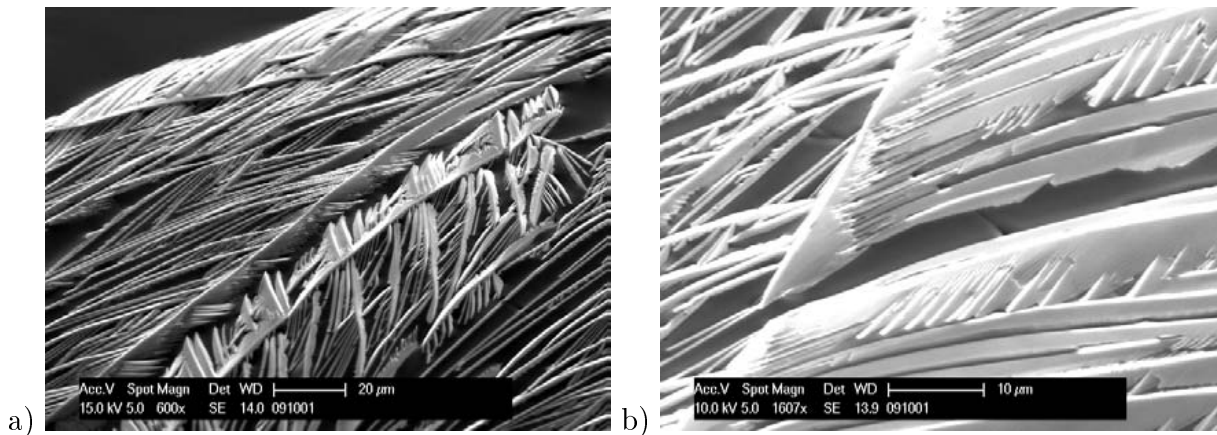


Figure 3.25: Morphologie dendritique facettée de  $Si_3N_4$  dont la croissance a commencé dans le grain et s'est terminée dans l'atmosphère. a) Grossissement 600x, b) Grossissement 1600x

### 3.3.2.4 Observation in-situ et post-mortem

Tout au long de la phase de refroidissement, l'échantillon est suivi par l'intermédiaire d'une caméra. A cause de la rotation de la bille il n'est pas possible d'observer la croissance du silicium. Cependant en fin d'expérience, ces vidéos deviennent plus intéressantes. Les échanges de chaleur avec l'extérieur entraîne un refroidissement beaucoup plus rapide des bords de l'échantillon que de son coeur. De façon imagée, ce phénomène peut être comparé à la terre ou un manteau solide retiens un coeur liquide. Cependant le silicium solide possède un coefficient de dilatation négatif. Le manteau de silicium s'étant formé autour de l'échantillon

se rompt pour laisser solidifier le coeur du silicium encore liquide. Ceci se traduit généralement par une excroissance comme nous pouvons l'observer sur les figures 3.26-1 à 3.26-20.

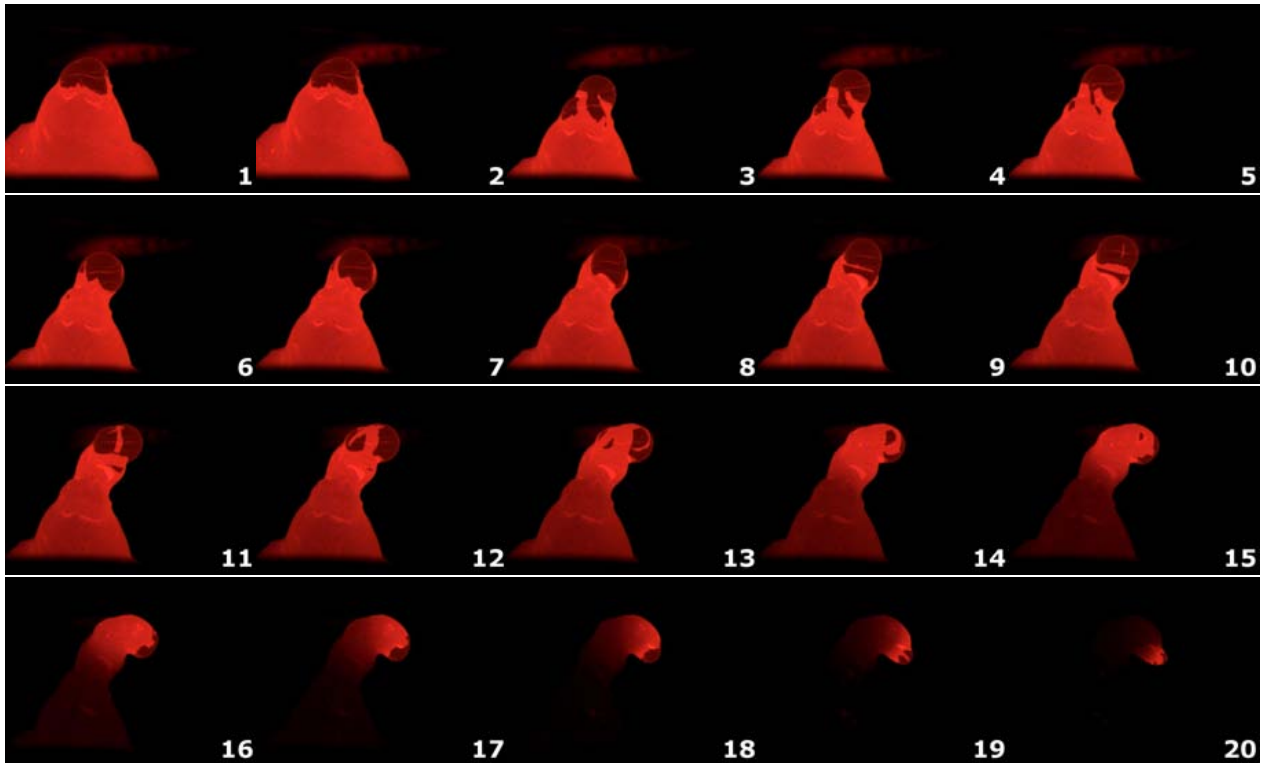


Figure 3.26: Images d'une fin de solidification d'un échantillon de silicium contenant de l'azote (échantillon 091001N) prises toutes les 800ms.

La différence d'émissivité entre le liquide et le solide nous permet d'observer l'avancé du front de solidification. Différentes zones sont observables et comportent des morphologies particulières comme nous pouvons le voir sur la figure 3.27. Par souci de clarté les figures 3.26 et 3.27 ne seront plus mentionnées et les observations seront réalisées en faisant appel aux chiffres et aux lettres caractérisant chacune d'entre elles. La zone *a* est observable sur l'image 1, elle est composée d'une multitude de dendrite  $\alpha-Si_3N_4$  orientées suivant l'axe de croissance des grains. On observe sur les images 3 à 6 une couronne qui s'est progressivement refermée, l'analyse MEB montre au point *b* des dendrites organisées de façon circulaire, l'observation est la même au point *e* mais n'est pas visible sur les images vidéos car l'analyse MEB n'a pas été réalisée sous un angle strictement identique. Sur ces mêmes images on observe deux plans parallèles qui se referment l'un sur l'autre, ne laissant ainsi plus de place pour le liquide, le point *c* correspondant montre un liseré clair de  $Si_3N_4$ . Le commentaire est le même pour les images 8 à 11 et le point *d*. A l'aide des images 11 à 14 et en comparant au point *f* on observe



une zone plus claire qui correspond au rejet d'azote et à l'apparition de la phase  $Si_3N_4$ . Il en est de même pour le point  $g$  qui apparaît entre les images 11 et 15.

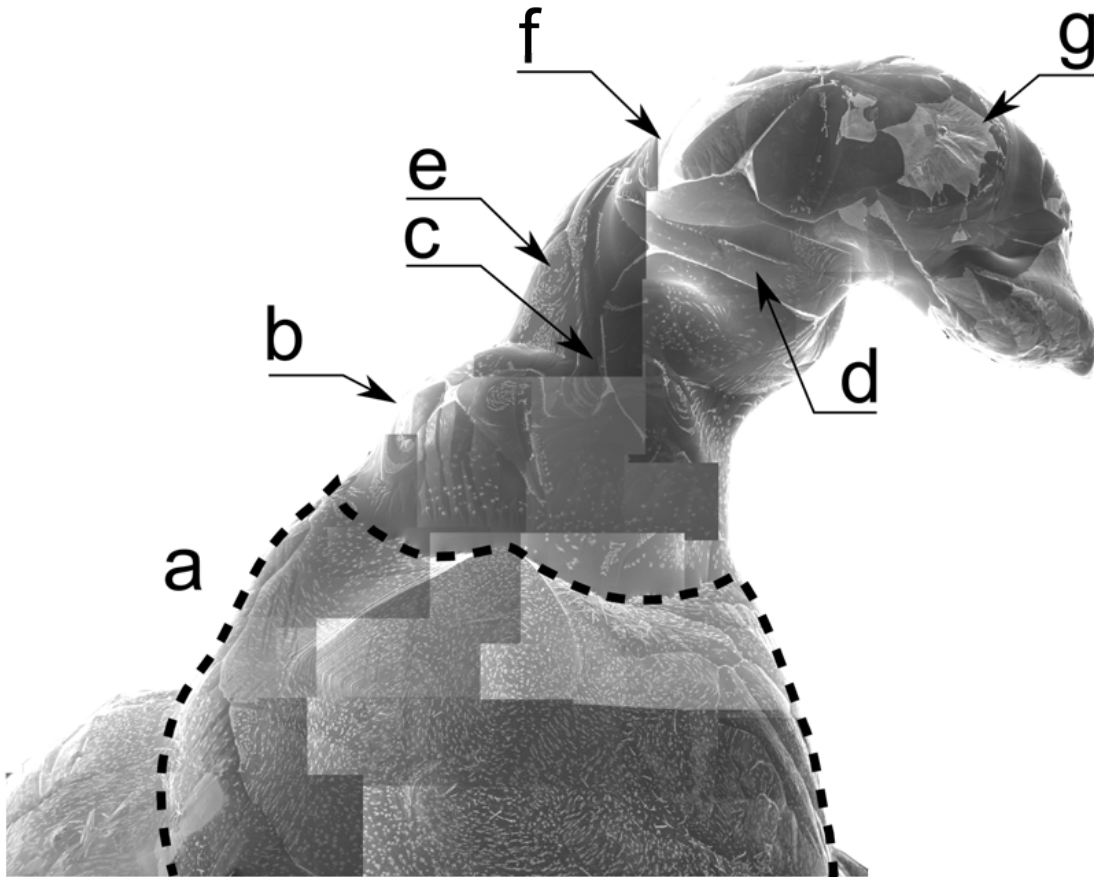


Figure 3.27: Reconstruction de l'excroissance d'un échantillon de silicium 090910N réalisée par MEB. Les différentes zones notées a à f sont commentées dans le texte.

Cette analyse nous a permis d'observer différents comportements de croissance. Nous avons vu que des phases de ségrégation chimique sont observables avec la précipitation de  $Si_3N_4$  entre les grains qui sont directement influencés par la phase de solidification. L'orientation des dendrites est liée intrinsèquement à la direction du front de croissance et on observe que cette dernière zone, correspondant à la dernière goutte de liquide solidifié, comporte moins de dendrites que la partie inférieure ayant solidifié plus rapidement. Ces observations nous permettent aussi de conclure sur l'intérêt d'effectuer un suivi de la goutte en lévitation tout

au long de la phase de réaction puis de solidification. Ceci sous entend qu'il serait nécessaire de stabiliser le mouvement de rotation de l'échantillon.

### 3.3.3 *Si* en présence de *SiC*

Ces expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que les expériences en présence d'azote. Une seule expérience, réalisée avant les expériences avec l'azote, a pu être effectuée dans de bonnes conditions, c'est à dire avec une forte surfusion initiale du silicium ( $> 300K$ ). Les autres expériences donnent des résultats plus ou moins inattendus et seront présentées. Les précipités apparaissent aussi en surface dans la zone morte du champ de vitesse et cela pour les mêmes raisons que celles citées précédemment.

#### 3.3.3.1 Surfusion de germination du silicium

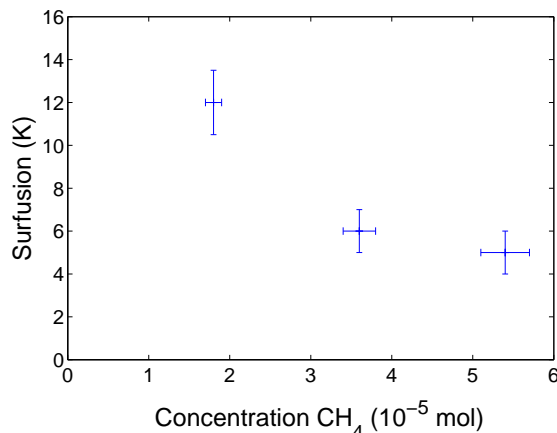


Figure 3.28: Influence du nombre de moles de  $CH_4$  injectés sur la surfusion de germination du silicium.

Nous avons maintenu un échantillon de silicium pur en sustentation pendant un temps suffisamment long de façon à ce que la concentration en oxygène dissous deviennent négligeable. Les surfusions obtenues sur cet échantillon de silicium pur sont de  $300 K$ . L'incorporation dans l'enceinte de  $1,8 \cdot 10^{-5} mol$  de  $CH_4$  pour un temps de réaction de  $600 s$ , a montré une chute de la surfusion à  $12 K \pm 1,5 K$  et ceci pour six cycles. Cette expérience a été répétée avec deux ajouts successifs de  $1,8 \cdot 10^{-5} mol$  de  $CH_4$  sur le même échantillon et a permis d'obtenir une surfusion de  $6 K \pm 1 K$  et  $5 K \pm 1 K$ . Ceci signifie que la quantité globale de carbone, en équilibre avec le silicium, présente dans l'enceinte aux différentes étapes du procédé était de  $1,8$  puis  $3,6$  puis  $5,4 \cdot 10^{-5} mol$  de  $CH_4$ . On observe ainsi que la concentration en  $CH_4$

a une influence direct sur la surfusion. Les mesures de concentrations en carbone dissous n'ont pas pu être réalisées sur cet échantillon mais des analyses ultérieures, effectuées sur des échantillons dont le mode opératoire et la masse sont identiques, définissent qu'un ajout de  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  équivaut à une concentration en carbone dissous de  $25 \text{ ppmw} \pm 5 \text{ ppmw}$  (les tests ont été réalisés sur trois échantillons différents). Cependant l'ajout de  $CH_4$  n'est pas linéaire avec la concentration en carbone dissous (Fig. 3.9), les analyses qui ont été réalisées ne nous permettent pas, pour l'instant, de conclure sur les concentrations plus élevées. On peut tout de même tracer en figure 3.28 la variation de la surfusion en fonction du nombre de mole de  $CH_4$  en équilibre avec le  $Si$  en sachant que l'ajout de  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  de  $CH_4$  équivaut à une concentration en carbone de  $25 \text{ ppmw} \pm 5 \text{ ppmw}$ .

### 3.3.3.2 Cas particuliers

Un échantillon dont la surfusion initiale du silicium "pur" est comprise entre  $40 \text{ K}$  et  $70 \text{ K}$  a montré une surfusion de  $280 \text{ K}$  reproductible sur deux cycles lorsque nous avons ajouté  $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  de  $CH_4$  comme nous pouvons le voir sur le tableau 3.6.

Tableau 3.6: Résultats obtenus sur l'échantillon 091004C

Surfusion $Si$ "pur" (en K)	Surfusion $Si$ après ajout de $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de $CH_4$ (en K)
66	283
69	290

Cette observation qui est en contradiction avec les analyses précédentes pourrait s'expliquer par la complexation du carbone avec une impureté présente dans le silicium dans des conditions stoechiométriques. L'annihilation des ces impuretés par le carbone en un composé n'ayant pas d'action sur la germination serait une explication possible de ce phénomène, un exemple similaire serait un laitier. Afin de parfaire cette observation une analyse GDMS (Annexe E.1) a été réalisée sur 1,3% en masse de l'échantillon, elle a montré la présence des impuretés suivantes :  $Al$  ( $0,4 \text{ ppmw}$ ),  $P$  ( $0,26 \text{ ppmw}$ ),  $Cl$  ( $1,2 \text{ ppmw}$ ),  $Ca$  ( $1,6 \text{ ppmw}$ ),  $Ti$  ( $0,18 \text{ ppmw}$ ) et  $Ge$  ( $1,5 \text{ ppmw}$ ). Ces valeurs sont tout de même difficiles à exploiter étant donné que la masse analysée ( $40 \text{ mg}$ ) est relativement faible si on la compare à la faible homogénéité de l'échantillon. Tout de même il est important de noter que la concentration en carbone mesuré est de  $33 \text{ ppmw} \pm 5 \text{ ppmw}$ . Cette valeur, qui est du même ordre de grandeur que celle obtenue sur l'échantillon présenté à la figure 3.28, montre bien que nous sommes en présence d'un phénomène particulier.

Nous avons essayé de reproduire cette expérience et cela dans les mêmes conditions opératoires sans succès. Nous avons tout de même noté au cours d'expériences où la surfusion

initiale du silicium est plus faible, une légère augmentation de la surfusion de germination après avoir injecté du carbone. Atteindre ces conditions d'équilibre furent sûrement un hasard; si cette théorie d'équilibre stoechiométrique est juste, il aurait fallu quelques ppmw supplémentaires de carbone pour former du  $SiC$  et par conséquent diminuer la surfusion.

### 3.3.3.3 Relation entre le nombre de mole de $CH_4$ introduit et le carbone dissous

Nous avons fait varier le nombre de moles de carbone dans l'enceinte et avons effectué des analyses post-mortem de concentration en carbone dissous. Les échantillons de silicium ont été maintenu à  $1650^\circ C$  pendant  $10\text{ min}$  et les résultats sont données à la figure 3.29. Les valeurs données pour les échantillons dont la concentration est de 33 et 59 ppmw sont légèrement sur-estimées, en effet, leur masse de silicium est inférieure à celle des échantillons à 25 et 93 ppmw dont les masses sont respectivement 2,49, 1,91, 3,19 et 3,1 g.

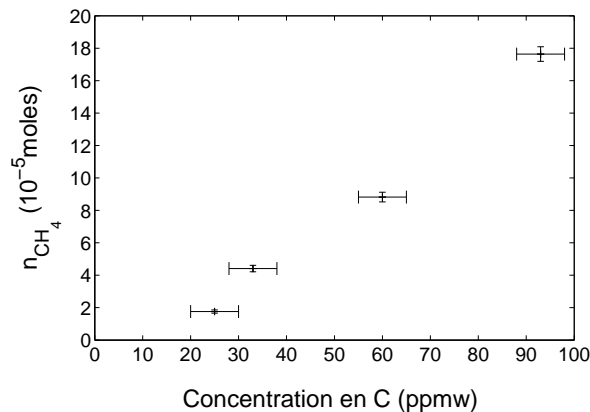


Figure 3.29: Influence du nombre de moles de  $CH_4$  injectés sur la concentration en carbone dissous.

On observe un comportement linéaire signifiant que la réaction  $Si_{(l)} + CH_{4(g)} \rightleftharpoons SiC_{(s)} + 2H_{2(g)}$  est une réaction d'ordre zéro. Des analyses complémentaires avec une masse identique sont nécessaires pour confirmer cette tendance.

### 3.3.3.4 Morphologie

Les morphologies typiques du  $SiC$  observées sont de type facettées dont les dimensions varient de quelques microns à plusieurs microns. Les identifications Raman montrent qu'il s'agit du polytype  $3C - SiC$  suite à la réaction chimique entre le méthane et le silicium.

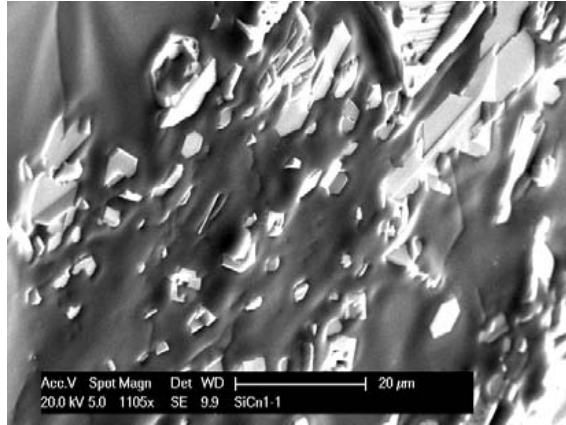


Figure 3.30: Morphologie des précipités de 3C – SiC observés à la surface du silicium.

La figure 3.30 montre des précipités de SiC situés à la surface du silicium, ceux-ci sont maintenus à l'interface liquide-gaz comme nous l'avons vu précédemment dans le cas du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. On constate cependant des difficultés de mouillage du SiC par le Si contrairement à ce que l'on pourrait attendre, étant donné que  $\theta_{Si/SiC} \simeq 30^\circ$ . Ce comportement pourrait s'expliquer par la présence d'oxygène dissous mais des analyses plus poussées doivent être envisagées afin d'observer plus en détails l'interface entre le SiC et le Si. Il est possible que la courbure que l'on observe ne reflète pas la courbure proche de l'interface, c'est à dire à quelques nanomètres.

## 3.4 Conclusions sur les expériences réalisées avec le dispositif SPYCE

Nous avons mis en place un dispositif expérimental capable de mesurer la surfusion de germination du silicium sous atmosphère contrôlée. De plus nous avons montré qu'il était possible d'élaborer des matériaux hautement réactifs par cette méthode et d'étudier leur morphologie avec un suivi in-situ. Les analyses post-mortem par MEB, EDX et spectroscopie Raman permettent d'identifier les nouvelles phases formées.

Ces expériences ont montré une relation entre la surfusion de germination du silicium et la concentration en azote ou en carbone. Ainsi lorsque la concentration d'un de ces éléments augmente, la surfusion de germination du silicium diminue. Des phénomènes particuliers, comme une augmentation de la surfusion après avoir injecté du carbone, ont tout de même été observés mais ne permettent pas de conclure par manque d'information sur les concentrations et les interactions dans des systèmes pluri-naires. Alors que lors des phases de solidification de lingot de qualité photovoltaïque, le polytype  $\beta - Si_3N_4$  est couramment observé, nous avons obtenu un deuxième polytype  $\alpha - Si_3N_4$  sous forme de dendrites. Si ce polytype existe au cours de la solidification de lingot, il est fort probable qu'il ne puisse pas être observé suite à une dissolution par attaque acide [102, 143, 71], étant donné que ses dimensions sont de l'ordre du micromètre et son épaisseur de l'ordre du nanomètre. Le carbure de silicium quant à lui, apparaît sous sa forme cubique  $3C - SiC$  qui est caractéristique de ces températures de solidification.

Nous n'avons pas observé de mesures de surfusion de germination de  $Si_3N_4$  ou encore de  $SiC$ , étant donné qu'elles sont noyées dans le bruit de mesure inhérent au dispositif. L'application de filtres pour traiter le signal de sortie n'a pas été satisfaisante dans ce cas. Il semblerait que l'utilisation d'un dispositif plus stable en microgravité soit la seule solution envisageable si l'on désire atteindre des mesures de surfusion inférieures au degré. De plus, l'utilisation de fibre optique reste très délicate à cause de l'évaporation du  $Si$  et de  $SiO_x$  qui opacifie la fibre en début d'expérience est entraînée une diminution du signal.

Les premières expériences que nous avons réalisées ont permis d'obtenir des surfusions pour le silicium pur supérieures à 300 K montrant ainsi que l'enceinte permet d'atteindre un niveau de propreté optimal. L'utilisation de gaz polluants, comme le méthane et le diazote ont montré que le fait de vouloir polluer le silicium entraîne une pollution de l'enceinte. Des méthodes de nettoyage sont en cours de validation entre autre le montage d'une torche à plasma froid permettant d'ioniser un mélange  $Ar - H_2$  qui serait hautement plus réactif et efficace. Les derniers résultats obtenus en réalisant un plasma  $Ar$  avec l'inducteur SPYCE

pendant quelques secondes ont montré une augmentation des surfusions. Par ailleurs, l'utilisation d'un spectromètre de masse capable de travailler à des pressions de 1 *bar* peut être envisagée en complément d'une analyse thermodynamique multi-constituant.

Les résultats obtenus suite à la réalisation de ce dispositif ont permis de valider le fait que le SiC et le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> servent de germes pour la croissance du Si en jouant le rôle d'affinant. Ces résultats permettent de valider les hypothèses de transition facetté-équiaxe et donnent des valeurs de surfusion de germination en fonction de la concentration en carbone et en azote dans le silicium.

# Chapitre 4

## Modèle analytique physico-chimique de la transition facetté-équiaxe dans le Si photovoltaïque

Comme nous avons pu le voir précédemment de nombreuses microstructures sont observées lors de la solidification de lingots de silicium de qualité photovoltaïque. La modélisation du changement morphologique du lingot est complexe. Différentes études ont été réalisées afin de déterminer la répartition en impuretés dans le lingot [128, 94, 80] mais une seule, traite d'un changement de la microstructure [97]. Le modèle qui sera présenté au cours de ce chapitre est un modèle analytique qui permet de prédire la hauteur de transition entre une zone facettée et une zone équiaxe. Il permet aussi de prédire l'épaisseur de la zone équiaxe ainsi que la distribution en taille de grains tout au long de cette zone. Pour cela, nous présenterons les différents mécanismes qui interviennent, entre autres, la ségrégation du soluté, la germination et la croissance du carbure de silicium qui est suivie par la germination hétérogène et la croissance du silicium équiaxe sur ces précipités.

### 4.1 Modèle analytique

#### 4.1.1 Ségrégation chimique

La solidification de la plupart des métaux à partir de leur alliage liquide peut être approximée par l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique à l'interface de croissance dans la mesure où la vitesse de croissance est faible. Si la solidification a lieu à une température  $T$ , les conditions d'équilibre à l'interface nécessitent que les compositions du liquide et du solide



à l'interface,  $C_L^*$  et  $C_S^*$  respectivement, soit fixées par le diagramme de phase (Fig. 4.1) [49]. Ceci permet d'introduire le coefficient de partage  $k_0$  tel que

$$k_0 = \frac{C_S^*}{C_L^*} \quad (4.1)$$

Lorsque les courbes de liquidus et de solidus sont approximées par des lignes droites, le coefficient  $k_0$  devient constant.

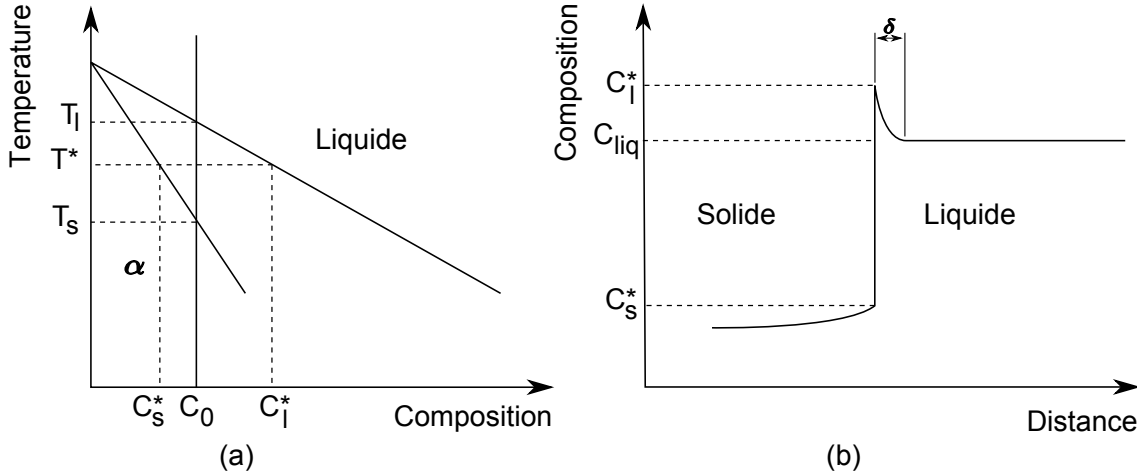


Figure 4.1: Solidification d'un alliage avec une interface solide-liquide en équilibre, (a) diagramme des phases, (b) profil de concentration au niveau de l'interface [49].

Burton et al [22] ont décrit ce phénomène de ségrégation en prenant en compte la convection et la diffusion dans le liquide. On suppose que le phénomène de convection entraîne l'homogénéisation du liquide en dehors de la couche limite de diffusion  $\delta$ . A l'état stationnaire, la distribution de soluté au niveau de la couche limite est donnée par l'équation différentielle :

$$D_L \frac{d^2 C_L}{dx'^2} + v \frac{dC_L}{dx'} = 0 \quad (4.2)$$

avec  $x'$  la distance à partir de l'interface,  $D_L$  le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide et  $v$  la vitesse de déplacement de l'interface. En appliquant les conditions aux limites  $C_L = C_L^*$  à l'interface solide-liquide ( $x' = 0$ ) et  $C_L = C_{liq}$  à  $x' = \delta$ , la solution est :

$$\frac{C_L^* - C_S^*}{C_{liq} - C_S^*} = e^{-\frac{v\delta}{D_L}} \quad (4.3)$$

Cette équation permet de définir le coefficient de partage effectif  $k_{eff}$  qui est le rapport de la composition du solide à l'interface  $C_S^*$ , divisé par la composition au loin dans le liquide  $C_{liq}$  tel que :

$$k_{eff} = \frac{C_S^*}{C_{liq}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-\frac{v\delta}{DL}}} \quad (4.4)$$

On peut observer que lorsque  $\delta$  ou  $v \rightarrow 0$ ,  $k_{eff} \rightarrow k_0$ . Cette expression peut être utilisée pour décrire la distribution de soluté dans des creusets de taille finie si l'épaisseur de la couche limite est petite vis à vis de la longueur du creuset.

Un four de solidification de type Bridgman horizontal a pour avantage de maintenir un gradient de température axial constant au cours de la solidification. Dans le cas d'une configuration Bridgman verticale on fera l'hypothèse que le gradient de température radiale, est lui aussi constant tout au long de la solidification. Ceci nous permet d'introduire la relation de Garandet *et al.* [55] permettant de calculer la couche limite de diffusion à l'interface. Si la relation

$$Pe + GrSc/192 < 1 \quad (4.5)$$

est vérifiée, ils ont montré que l'on peut écrire :

$$s = \frac{\delta}{R} = Pe + \frac{1}{192} GrSc \quad (4.6)$$

avec  $Pe$  le nombre de Péclet défini par  $Pe = Rv_i/D$ ,  $Sc = \nu/D$  le nombre de Schmidt et  $Gr$  le nombre de Grashoff qui peut être défini par :

$$Gr = \frac{\beta_T g \Delta T_{rad} R^3}{\nu} \quad (4.7)$$

$R$  est le rayon du creuset (en  $m$ ),  $v_i$  est la vitesse de l'interface (en  $m.s^{-1}$ ),  $\beta_T$  est le coefficient de dilatation volumique thermique (en  $K^{-1}$ ),  $g$  est l'accélération de la gravité (en  $m^2.s^{-1}$ ),  $\Delta T_{rad}$  est le gradient de température radiale (en  $K.m^{-1}$ ) et  $\nu$  est la viscosité cinématique (en  $m^2.s^{-1}$ ).

Lorsque la condition 4.5 n'est pas respectée c'est-à-dire,  $0 \leq s \leq 1/Pe$  et  $0 \leq s \leq 1$  pour  $Pe \leq 1$ , on résout dans ce cas l'équation :

$$s^5 - 4s^4 + 4s^3 + 192 \frac{Pe}{GrSc} s - \frac{192}{GrSc} = 0 \quad (4.8)$$

Les concentrations en soluté dans le liquide au loin et à l'interface sont approximées par :

$$C_L = C_0 (1 - f_S)^{k_{eff}-1} \quad (4.9)$$

$$C_L^* = \frac{k_{eff} C_0}{k} (1 - f_S)^{k_{eff}-1} \quad (4.10)$$

où  $f_S$  représente la fraction solidifiée.

### 4.1.2 Germination du $SiC$

Nous partons de l'hypothèse que la germination du  $SiC$  se traduit par une précipitation du carbone soluté lorsqu'il est en sursaturation [13]. Il est possible d'atteindre cette métastabilité par refroidissement, par évaporation ou encore par ségrégation. Mais la sursaturation n'est pas suffisante pour commencer la cristallisation, il est nécessaire que quelques germes soient présents. Lorsque les germes sont issus de la solution mère ; on parle de germination homogène, les germes se forment spontanément dans la solution. Si la germination a lieu artificiellement sur les parois ou sur des impuretés, on parle de germination hétérogène. En solution, les molécules de soluté diffusent suivant le mouvement brownien et peuvent se rencontrer d'autant plus facilement que la sursaturation augmente. Par additions successives de molécules aux agrégats (monomères, dimères ...), il est possible d'atteindre la taille du germe critique initiant la cristallisation. Lorsque les germes dépassent une taille critique, ils continuent de croître suivant un processus de diffusion et d'attachement des atomes de soluté.

On décrit ainsi l'équilibre thermodynamique du silicium et du carbone avec le carbure de silicium par la relation

$$(Si) + ((C))_{eq} \rightleftharpoons < SiC > \text{ avec } \Delta_r G_{eq} = 0 \quad (4.11)$$

lorsque l'on s'écarte de cet équilibre on obtient

$$(Si) + ((C))_{hors\ eq} \rightarrow < SiC > \text{ avec } \Delta_r G_{hors\ eq} \quad (4.12)$$

L'énergie libre peut s'écrire suivant la somme de potentiel chimique  $\mu$ ,

$$\Delta_r G_{eq} = \mu_{< SiC >} - \mu_{(Si)} - \mu_{((C)),eq} = 0 \quad (4.13)$$

$$\Delta_r G_{hors\ eq} = \mu_{< SiC >} - \mu_{(Si)} - \mu_{((C)),hors\ eq} \quad (4.14)$$

Les équations 4.11-4.14 permettent d'arriver à 4.15 parce que  $\mu_{(Si),eq} = \mu_{(Si),hors\ eq}$ . En effet la concentration en carbone est négligeable dans les deux cas considérés.

$$\Delta_r G_{hors\ eq} = \mu_{((C)),eq} - \mu_{((C)),hors\ eq} \quad (4.15)$$

Compte tenu de 4.16

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + k_b T \ln a \quad (4.16)$$

avec  $\mu^0$  le potentiel chimique de référence,  $a$  l'activité du constituant, on obtient la relation 4.17

$$\Delta_r G_{hors\ eq} = k_b T \ln \left( \frac{a_{((C)),eq}}{a_{((C)),hors\ eq}} \right) = k_b T \ln \left( \frac{C}{C^*} \right) = -k_b T \ln S \quad (4.17)$$

avec  $S = \frac{C}{C^*}$  la sursaturation de la solution.

L'échange d'énergie libre associée au processus de germination homogène peut être considéré de la façon suivante : l'excès d'énergie  $\Delta G$ , entre une particule solide de soluté et le soluté en solution est égal à la somme de l'énergie libre de surface en excès,  $\Delta G_s$  et l'énergie libre de volume en excès  $\Delta G_v$ .

Nous obtenons ainsi la relation générale suivante :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = n \Delta_r G_{hors\ eq} + A_{sl} \sigma \quad (4.18)$$

avec  $n$  le nombre de molécule de  $SiC$  appartenant à la phase cristalline créée,  $A_{sl}$  la surface de la particule solide de  $SiC$  en contact avec le liquide et  $\sigma_{SiC/Si}$  la tension de surface entre la particule de  $SiC$  formée et le  $Si$  liquide. Si la particule est sphérique de rayon  $r$ , l'équation 4.18 devient alors :

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V_m} k_b T \ln S + 4\pi r^2 \sigma_{SiC/Si} \quad (4.19)$$

$V_m$  représente le volume d'une molécule de  $SiC$  et  $r$  le rayon du cluster.

Lorsque l'enthalpie totale (Eq. 4.19) n'est pas modifiée par ajout ou retrait d'unités élémentaires, on peut dire qu'il existe un noyau thermodynamiquement stable. Ainsi, pour le cas où :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (4.20)$$

On obtient l'équation dite de Gibbs-Thomson donnant le rayon du germe critique :

$$r^* = \frac{2V_m \sigma_{SiC/Si}}{k_b T \ln(S)} \quad (4.21)$$

Le rayon de ce germe est inversement proportionnel à la sursaturation. Ainsi, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.2 lorsque la sursaturation tend vers 1, le rayon du germe critique tend vers l'infini alors que pour une sursaturation de 4, le rayon du germe critique est égal à  $4,5 \cdot 10^{-10} m$ .

Pour créer un germe ayant ce rayon  $r^*$ , la barrière énergétique correspondante est l'enthalpie libre d'activation critique :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi V_m^2 \sigma_{SiC/Si}^3}{3(k_b T \ln(S))^2} \quad (4.22)$$

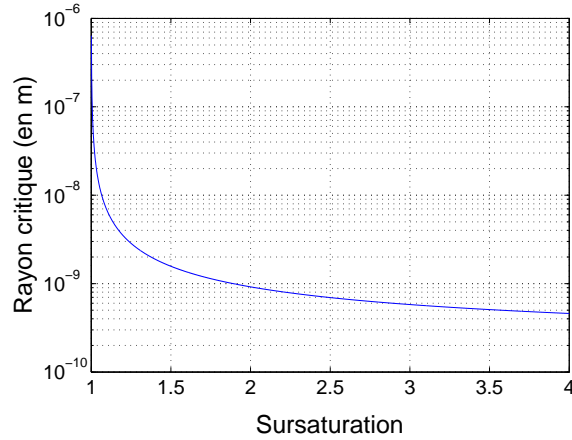


Figure 4.2: Rayon critique du  $SiC$  en fonction de la sursaturation.

Le nombre de monomères dans un cluster de taille critique  $n^*$  peut être développé de la façon suivante :

$$n^* = \frac{V^*}{V_m} = \frac{8r^{*3}}{d_m^3} \quad (4.23)$$

où  $d_m$  représente le diamètre d'une molécule de  $SiC$  et est égal à  $(6M/\pi\rho N_A)^{1/3}$ . En utilisant l'équation 4.21 et 4.23, on obtient l'expression suivante :

$$n^* = \left( \frac{4V_m\sigma_{SiC/Si}}{d_mk_bT\ln(S)} \right)^3 \quad (4.24)$$

A partir des équations 4.21 et 4.22, nous observons que la germination est favorisée lorsque  $S$  augmente et, à  $S$  constant, lorsque  $T$  augmente. Il est important de préciser que le facteur  $16\pi/3$  est un facteur de forme résultant de l'hypothèse d'un germe sphérique. Dans le cas d'un germe cubique d'arête  $2r$  ce facteur vaut 32.

Le taux de germination primaire homogène  $J_{hom}$  peut être défini comme le nombre de germes formés par unité de temps et par unité de volume suivant une loi de type Arrhenius :

$$J_{hom} = \beta_s Z C^* = \beta_s Z C_{bl} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (4.25)$$

avec  $\beta_s$  la fréquence d'attachement des molécules au noyau critique,  $Z$  le facteur d'équilibre défini par Zeldovich [168],  $C^*$  la concentration en nombre de germes de taille critique et  $C_{bl}$  la concentration des sites de germination qui est égale à la concentration en soluté dans la couche limite.

Si on considère que le taux d'attachement atomique  $\beta_s$  est contrôlé par une diffusion en volume (voir Annexe F), on peut écrire [111] :

$$\beta_s = \gamma_n (4\pi c)^{1/2} v_0^{1/3} DC_{bl} n^{1/3} \quad (4.26)$$

où  $c = (36\pi^{1/3})$ , et  $\gamma_n$  est le coefficient d'attachement des molécules. Ce coefficient a pour but de corriger le taux d'attachement en considérant que tous les atomes s'approchant du noyau ne sont pas obligatoirement adsorbés, ce terme est compris entre 0 et 1.

Afin de pouvoir relier le nombre de noyaux critiques stables ou en équilibre, il nous reste maintenant à introduire le facteur  $Z$  de Zeldovich [168] qui permet de corriger la déviation de l'énergie libre à proximité de la taille critique du cluster  $n^*$ . Celui-ci s'exprime par la relation :

$$Z = \sqrt{\frac{\frac{\partial^2 \Delta G^*}{\partial n^2}}{3\pi k_b T}} = \sqrt{\frac{\Delta G^*}{3\pi k_b T n^{*2}}} \quad (4.27)$$

Ceci nous permet maintenant d'obtenir l'équation générale du taux de germination du *SiC* en utilisant les équations, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 :

$$J = \gamma_n (4\pi c)^{1/2} v_0^{2/3} DC_{bl}^2 n^{1/3} \sqrt{\frac{\Delta G^*}{3\pi k_b T n^{*2}}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (4.28)$$

La figure 4.3 montre que pour une sursaturation fixée, le nombre de germes augmente au cours du temps, mettant en évidence l'importance de prendre en compte l'historique de la concentration de la solution. L'évolution du nombre de germes suit une évolution exponentielle avec la sursaturation, par conséquent, il existe une faible plage de manoeuvre au sein de laquelle il est possible de contrôler les germes de *SiC* qui précipitent. De même, la température a une influence sur la germination, alors que pour une sursaturation de 2,6, il est nécessaire d'attendre 4 ms à 1687 K pour obtenir le premier germe, seulement 1 ms est nécessaire à 1700 K. La température doit donc être prise en considération au cours de la modélisation. Ceci s'explique par le fait que pour une sursaturation fixée, la concentration augmente lorsque la température augmente.

Le paramètre  $\gamma_n$  a une influence non négligeable sur le taux de germination et par conséquent sur le nombre de germes. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.4, lorsque le facteur  $\gamma_n$  tend vers 1, le nombre de germes qui apparaît en fonction du temps augmente. Ainsi pour un facteur  $\gamma_n$  égal à 0,1, 200 germes apparaissent dans la solution en 10 ms alors qu'il y en a plus de 2000 pour  $\gamma_n = 1$ .

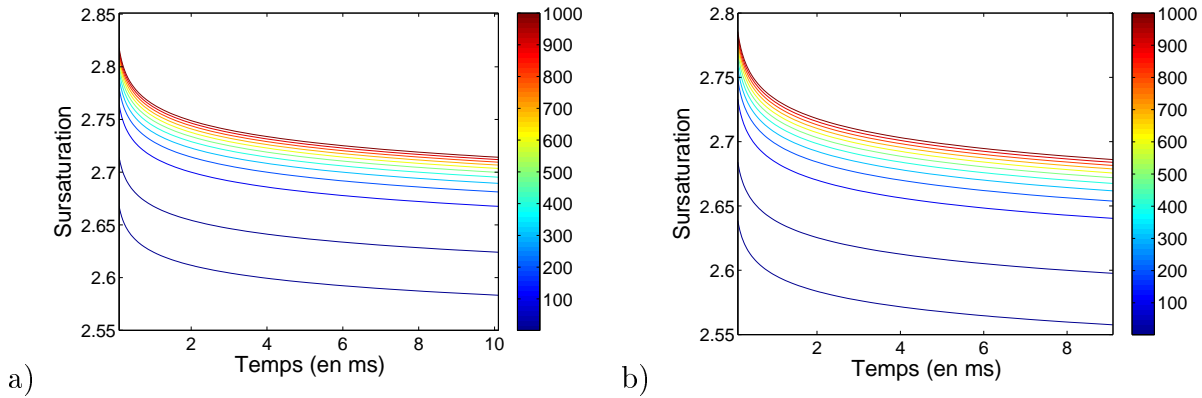


Figure 4.3: Nombre de germes en fonction du temps écoulé et de la sursaturation  $S$  pour  $\gamma_n = 1$ . La température de la solution est de a)  $1687\text{ K}$  et b)  $1700\text{ K}$ .

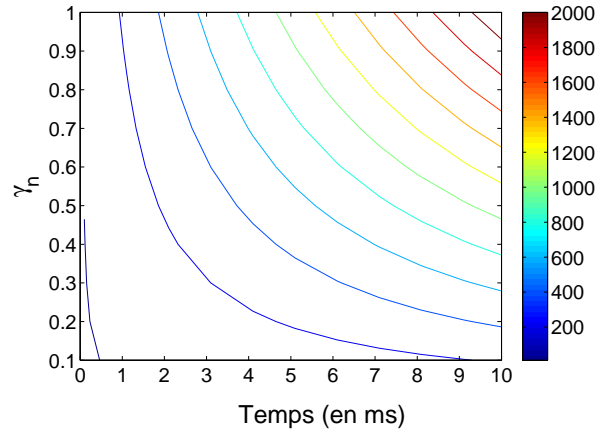


Figure 4.4: Influence du facteur  $\gamma_n$  sur le nombre de germe en fonction du temps, pour une sursaturation de 2,7 et une température de  $1700\text{ K}$ .

### 4.1.3 Croissance du $SiC$

Les germes qui sont apparus en solution et qui ont dépassé la taille critique  $r^*$  vont croître suivant un processus de diffusion. Différents modèles de croissance ont été développés dans la littérature et prennent en compte ce mécanisme. Les plus simples considèrent le précipité comme une sphère [169] où les transferts de matière s'effectuent dans une ou plusieurs dimensions. Les plus évolués prennent en compte la morphologie et les orientations cristallographiques. L'anisotropie du précipité est ainsi modélisée en observant les compétitions entre faces [154, 158]. Cependant, afin de simplifier le problème, nous appliquerons le modèle défini par Zener [169]. Il considère que la vitesse de croissance est uniquement limitée par la diffusion, l'intégration des monomères au précipité étant supposée beaucoup plus rapide. Ainsi,

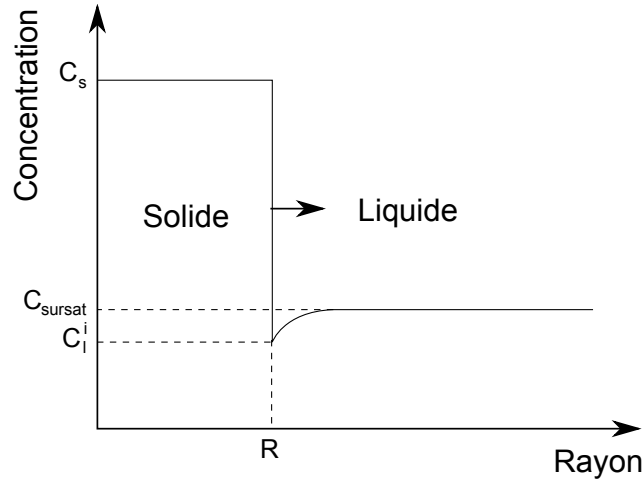


Figure 4.5: Avancement du front de solidification du précipité

dans le cas où l'interface de croissance est définie par la position  $R$ , on obtient la relation suivante :

$$R_{SiC} = \alpha_{3D}(Dt)^{\frac{1}{2}} \quad (4.29)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion atomique,  $t$  le temps considéré et  $\alpha_{3D}$  un coefficient sans dimension appelé aussi coefficient de croissance tridimensionnel.

La figure 4.5 illustre le cas d'une précipitation positive où le soluté diffuse à travers le liquide pour enrichir le précipité.  $C_s$  représente la concentration en soluté du précipité,  $C_l^i$  la concentration dans le liquide à l'interface du précipité et  $C_{sursat}$  la concentration du liquide. Zener a montré que le coefficient  $\alpha_{3D}$  peut être obtenu par l'approximation suivante :

$$\alpha_{3D} = \left( 2 \frac{C_{sursat} - C_l^i}{C_s - C_l^i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.30)$$

La relation finale obtenue en couplant l'équation 4.29 et 4.30 nous donne le rayon du précipité en fonction du temps  $t$  :

$$R_{SiC}(i) = \left( 2 \frac{C_{sursat} - C_l^i}{C_s - C_l^i} Dt \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.31)$$

il est aussi possible d'écrire la vitesse de croissance du précipité à un intervalle de temps  $i$  tel que :

$$v(i) = \frac{C_{sursat} - C_l^i}{C_s - C_l^i} \frac{D}{R_{SiC}(i)} \quad (4.32)$$



Comme nous avons pu le voir sur la figure 4.3, il est nécessaire d'étudier la plage de sursaturation comprise entre 2,5 et 2,9. Ces valeurs correspondent à un rayon initial de précipité compris entre 6 et  $7 \cdot 10^{-10} m$  (voir Eq. 4.21 et Fig. 4.2). En regardant l'influence de la sursaturation et du rayon du précipité sur la vitesse, on obtient la figure 4.6.

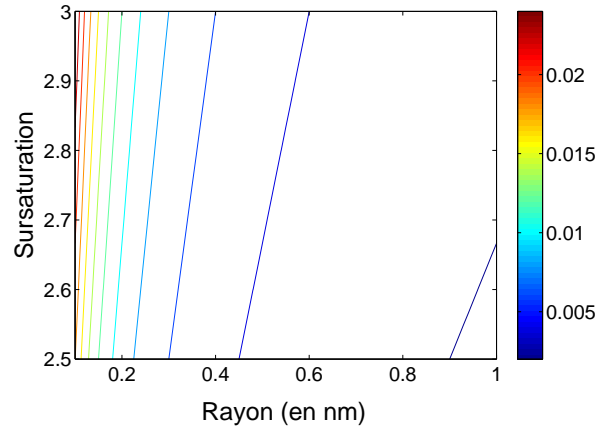


Figure 4.6: Vitesse de croissance d'un précipité de  $SiC$  (en  $m.s^{-1}$ ) en fonction du rayon et de la sursaturation, obtenue à partir de la relation 4.32.

Lorsque le temps augmente, la vitesse de croissance du précipité diminue (Fig. 4.7). Il n'est donc pas nécessaire d'avoir un pas de temps fin lorsque le précipité a atteint une taille conséquente.

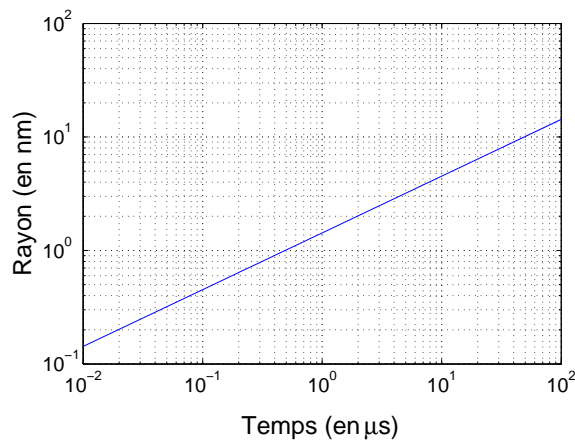


Figure 4.7: Évolution du rayon d'un précipité de  $SiC$  en fonction du temps, obtenue à partir de la relation 4.31.

#### 4.1.4 Germination du $Si$

La présence de  $SiC$  et son influence sur l'apparition de grain de  $Si$  équiaxe est une hypothèse fondamentale du modèle et a été validée par nos expériences présentées au chapitre 3. Il existe deux méthodes permettant de prédire l'apparition de germes de  $Si$ , la première est une analogie avec le modèle de Greer [58] qui a élaboré un modèle de croissance libre pour des particules affinant dans des alliages d'aluminium, la deuxième plus théorique prend en compte les lois de la thermodynamique classique.

##### 4.1.4.1 Analogie avec le modèle de croissance libre de Greer [58]

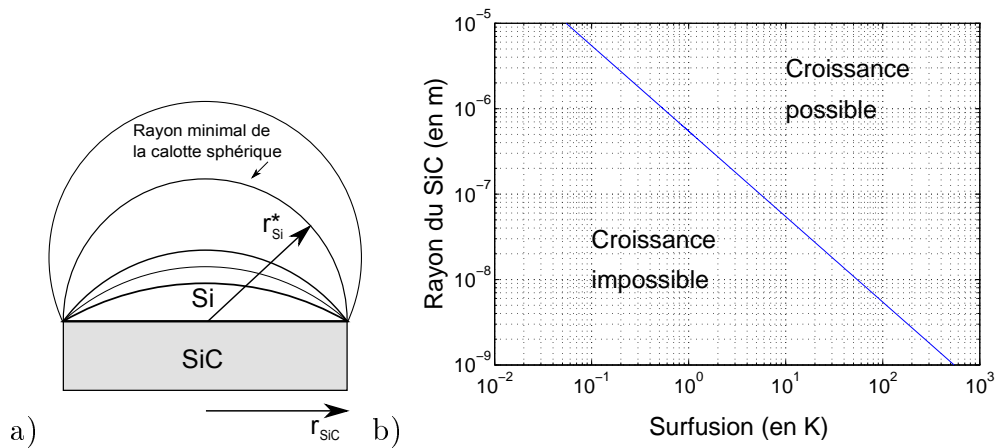


Figure 4.8: a) Précipités de  $SiC$  et germination de  $Si$  suivant le critère de Greer, la diminution de la taille du cristal entraîne une diminution de son rayon de courbure entre son interface et le liquide. Comme le rayon ne peut pas aller en dessous d'un rayon critique  $r_{Si}^*$ , il y a impossibilité de germination du  $Si$  si  $r_{SiC} < r_{Si}^*$ . adapté de [58], b) Influence du rayon du précipité de  $SiC$  et de la surfusion sur la croissance libre du  $Si$ . Deux zones sont mises en évidence où la croissance libre est possible ou impossible.

Elle se base sur le fait que chaque précipité de  $SiC$  peut devenir un site de germination du  $Si$ . Il est supposé qu'un germe de  $Si$  est formé sur une face d'un précipité de  $SiC$ , soit parce que l'angle de contact de la calotte sphérique est relativement faible, soit parce qu'il y a adsorption du  $Si$ . Initialement le nouveau cristal formé peut croître latéralement, mais lorsqu'il recouvre complètement la surface du précipité, il continue de croître en diminuant le rayon de courbure de son interface avec le liquide (voir Fig. 4.8). Ce rayon ne peut pas aller au delà de la valeur critique  $r_{Si}^*$  pour une surfusion donnée. Si le rayon du  $SiC$  est tel que  $r_{SiC} < r_{Si}^*$ , alors la croissance libre du  $Si$  sur  $SiC$  n'est pas possible. Cependant, si la surfusion augmente, ceci entraîne une diminution de  $r_{Si}^*$  et rend possible la

croissance libre du cristal de  $Si$ . La condition critique de croissance libre d'un cristal à partir du rayon minimal de calotte de forme hémisphérique est donnée par la relation  $d = 2r^*$ . La surfusion de croissance libre  $\Delta T_{cl}$  sur un précipité de  $SiC$  de rayon  $r_{SiC}$  est donnée par la relation :

$$\Delta T_{cl} = \frac{2\gamma_{ls}}{\Delta S_{fv} r_{SiC}} \quad (4.33)$$

où  $\Delta S_{fv}$  est l'entropie de fusion par unité de volume (en  $J.K^{-1}m^{-3}$ ) et  $\gamma_{ls}$  l'énergie d'interface liquide-solide.

A l'aide de la figure 4.8-b, on observe que pour des diamètres de précipités de  $SiC$  de  $1.10^{-9} m$ , la surfusion équivalente est de  $500 K$  alors que pour un rayon de  $5,4.10^{-7} m$ , la surfusion à partir de laquelle il est possible d'obtenir un cristal de  $Si$  est de  $1 K$ .

#### 4.1.4.2 Loi de la thermodynamique classique appliquée à la germination hétérogène du $Si$ sur des précipités de $SiC$

Le mécanisme de germination du  $Si$  qui est similaire à celui décrit pour la germination du  $SiC$  ne prend plus en compte la sursaturation mais la surfusion du liquide. On se trouve dans le cas d'un changement de phase liquide-solide. Les premières études qui ont permis de décrire le processus de germination ont été réalisées par Volmer et Weber [151] qui ont traité la condensation de vapeur. Ce modèle a ensuite été amélioré et étendu par Becker et Döring [15] puis par Fisher et Turnbull qui ont utilisé les bases de ce concept pour l'appliquer à la transition de phase liquide-solide [150].

On considère un liquide où le mouvement des atomes est essentiellement dû à la température. Les atomes se rapprochent les uns des autres de façon statistique à des distances comparables à la distance inter-atomique et créent ainsi des clusters. Pour des températures supérieures à la température de fusion, ces clusters disparaissent spontanément. Lorsque la température est égale à la température de fusion, l'énergie libre du solide est égale à l'énergie libre du liquide. Et lorsque le liquide a une température inférieure à la température de fusion, il se trouve dans un état de surfusion où l'énergie libre du solide est inférieure à celle du liquide. Par conséquent, la formation d'un cluster implique un gain d'énergie provenant de la formation d'une fraction du système de l'état liquide en surfusion, à l'état solide de plus faible énergie.

Grâce à l'équation 4.18 et en prenant comme hypothèse que les germes formés ont une forme sphérique, on peut écrire le bilan énergétique suivant :

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{ls} + 4\pi r^2 \gamma_{ls} \quad (4.34)$$

avec  $\Delta G_{ls}$  la différence d'énergie libre de Gibbs par unité de volume, où  $T_f$  représente la température de fusion du solide. Après dérivation de l'équation 4.34, on peut définir le rayon critique  $r^*$  et la différence d'enthalpie libre critique homogène  $\Delta G_{hom}^*$  :

$$r^* = \frac{2\gamma_{ls}}{\Delta G_{ls}} \quad (4.35)$$

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{ls}^3}{\Delta G_{ls}^2} \quad (4.36)$$

En première approximation, nous pouvons définir l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G_{ls}$  en utilisant l'approximation linéaire de Turnbull [149] qui est développée en Annexe G :

$$\Delta G_{ls}(T) = \frac{\Delta H_f}{T_f} \Delta T \quad (4.37)$$

La présence de précipités de  $SiC$  a pour conséquence de diminuer la barrière énergétique de formation du premier germe. On se trouve dans des conditions de germination hétérogène. L'équilibre des tensions interfaciales permet d'introduire l'angle de contact  $\theta$  entre le substrat et le cristal déposé.

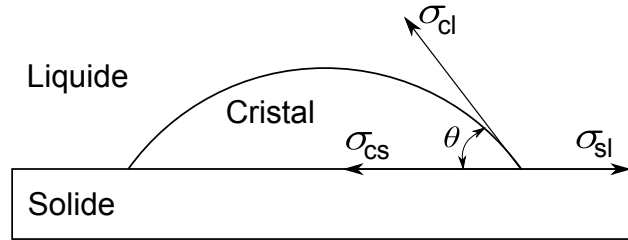


Figure 4.9: Tension superficielle au point triple de la phase solide, liquide et du cristal.

On obtient ainsi la relation suivante :

$$\gamma_{ls} = \gamma_{cs} + \gamma_{SiC/Si} \cos\theta \quad (4.38)$$

Les indices  $c$ ,  $s$  et  $l$  représentent le cristal, le substrat et le liquide. Il existe une relation entre la barrière énergétique homogène et la barrière énergétique hétérogène donnée par :

$$\Delta G_{het}^* = f(\theta) \Delta G_{hom}^* \quad (4.39)$$

avec

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (4.40)$$

L'angle de mouillage modifie la barrière énergétique  $\Delta G_{het}^*$  (Eq. 4.39) et agit directement sur la surfusion. Le cas  $\theta = 180^\circ$  signifie que le système est complètement démoillé, on obtient donc  $f(\theta) = 1$ , ce qui implique que  $\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^*$ . Lorsque  $f(\theta) = 0$ , cela signifie que l'on mouille complètement le substrat. Par conséquent il n'y a pas de surfusion et la solidification a lieu à la température de fusion.

Contrairement à la précipitation du  $SiC$ , nous considérons ici une germination hétérogène, le taux d'attachement s'exprime suivant l'équation 4.41 démontrée à l'annexe F :

$$\beta_{Si} = \gamma_n \left( \frac{1 - \cos\theta}{f(\theta)^{1/3}} \right) (6\pi^2 v_0)^{1/3} n^{1/3} DC_{Si} \quad (4.41)$$

Ceci nous permet d'écrire, en utilisant les relations 4.27, 4.28, 4.36, 4.39, 4.40 et 4.41 le taux de germination hétérogène :

$$J_{Si} = \beta_{Si} Z C_{SiC} \exp\left(-\frac{f(\theta)\Delta G_{hom}^*}{kT}\right) \quad (4.42)$$

#### 4.1.4.3 Conclusion sur les modèles de germination

Ces deux modèles permettent de prédire la germination hétérogène du  $Si$  sur des précipités de  $SiC$ . Le modèle de Greer utilise un critère dont la simplicité à intégrer dans un code de calcul devient intéressante, plus particulièrement lorsqu'il existe des interactions croisées entre les équations. Le modèle thermodynamique ne prend pas en compte la taille des précipités mais uniquement leurs nombres, on considère dans ce cas, que tous les précipités sont des sites potentiels de germination dès lors que le taux de germination du  $Si$  devient supérieur à 1, ce modèle reste donc restrictif. Par conséquent, pour notre modélisation nous utiliserons tout d'abord le modèle de Greer, en vérifiant que l'équation 4.33 est respectée puis nous appliquerons le modèle thermodynamique avec l'équation 4.42. Le couplage de ces deux modèles permet de prendre en compte à la fois la taille et la statistique de germination.

#### 4.1.5 Vitesse de croissance du $Si$ équiaxe

Alors que de nombreux modèles existent dans la littérature pour prédire la vitesse de croissance des dendrites équiaxes, il n'existe pas de modèle pour la croissance de grains équiaxes facettés. Nous présenterons les modèles existants qui reflètent au mieux les conditions de croissance du silicium.

#### 4.1.5.1 Modèle de dendrites thermiques

Dans l'hypothèse où les grains croissent sous forme dendritique, on parle de grains équiaxes thermiques. Plusieurs modèles ont été développés dans la littérature [57, 90, 97] et donnent une loi de vitesse de croissance équiaxe en fonction de la surfusion telle que :

$$v_e = \frac{2\alpha\Delta S_f\Delta H_f\sigma(0,4567)^2}{\gamma_{sl}V_m C_p} \left( \frac{\Delta TC_{pl}/\Delta H_f}{1 - \Delta TC_{pl}/\Delta H_f} \right)^{2,39} \quad (4.43)$$

avec  $\alpha$  la diffusivité thermique,  $\Delta S_f$  l'entropie molaire de fusion,  $\gamma_{sl}$  l'énergie libre d'interface solide liquide,  $\Delta H_f$  la chaleur latente molaire,  $C_{pl}$  la capacité calorifique du liquide et  $\sigma$  une constante égale à  $1/4\pi^2$  [97].

#### 4.1.5.2 Modèle de germination et de croissance bidimensionnelle

Le nombre moyen d'atomes formant une monocouche est défini par  $N_m$  et permet de déterminer la vitesse de croissance du cristal suivant la relation :

$$v_e = \frac{hJA}{N_m} \quad (4.44)$$

Où  $h$  représente la hauteur d'une monocouche (en  $m$ ),  $J$  le taux de germination bidimensionnelle (en  $m^{-2}s^{-1}$ ) et  $A$  la surface du cristal (en  $m^2$ ).

Afin de pouvoir déterminer la valeur de  $N_m$ , on utilise la relation de Evans [48] qui nous donne :

$$N_m = \left(\frac{3}{b}\right)^{1/3} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) x \text{ avec } x = \left(\frac{J}{v_{et}}\right)^{2/3} A \quad (4.45)$$

$\Gamma$  est la fonction gamma complète définie par  $\Gamma(z) = \frac{e^{-\gamma z}}{z} \prod_{n=1}^{+\infty} (1 + \frac{z}{n})^{-1} e^{z/n}$  et  $v_{et}$  représente la vitesse d'étalement de la couche monoatomique. Pour les monocouches supérieures, Obretenov *et al.* [116] définissent le nombre  $N_m$  comme étant égal à  $a_0 + a_1 x$ . Les coefficients  $a_0$  et  $a_1$  étant déterminés par les deux cas limites : croissance monoatomique et croissance polyatomique :

- Cas de croissance monoatomique  $x \rightarrow 0 \Rightarrow J \rightarrow 0, v \rightarrow \infty$  ou  $A \rightarrow 0$ . Étant donné qu'on se trouve dans le cas d'une croissance monoatomique, l'expression  $N$  est égale à 1 ce qui implique que  $a_0 = 1$  et donc  $v_e = hJA$ .
- Cas de croissance polyatomique  $x \rightarrow \infty \Rightarrow J \rightarrow \infty, v \rightarrow 0$  ou  $A \rightarrow \infty$ . Dans ce cas, la théorie statistique de Kolmogorov-Avrami-Evans est applicable [48]. Cette expression est généralement décrite comme :

$$v_e = h\beta(bJv^2)^{1/3} \quad (4.46)$$

Où  $b$  est un facteur géométrique dépendant de la forme du noyau ( $b = \pi$  pour un cercle,  $b = 4$  pour un carré), et  $\beta$  est un coefficient numérique égal à 0,97. En comparant les expressions précédentes ; on peut remonter à  $a_1 = 1/\beta^{1/3}$ .

$$N_m = 1 + \frac{A}{\beta b^{1/3}} \left( \frac{J}{v} \right)^{1/3} \quad (4.47)$$

Par conséquent, on obtient la vitesse de croissance dans l'état stationnaire comme étant :

$$v_e = \frac{hJA}{1 + S/\beta b^{1/3}(J/v)^{2/3}} \quad (4.48)$$

Beatty et Jackson [12] ont simulé, en utilisant la méthode de Monte-Carlo, la croissance de la face (111) du silicium pour des surfusions comprises entre  $13K$  et  $20K$ . Ils ont ainsi pu déterminer le nombre de couches ajoutées en fonction du temps. Ils ont ainsi montré que

$$v = 0,3\Delta T \text{ (m.s}^{-1}\text{)} \quad (4.49)$$

Et

$$J = 1,15 \times 10^{24} \exp(-140/\Delta T) \text{ (m}^{-2}\text{.s}^{-1}\text{)} \quad (4.50)$$

Nous observons ainsi une relation entre la surfusion et la vitesse de croissance en remplaçant  $J$  et  $v$  dans l'équation de la vitesse. En utilisant les équations 4.48, 4.49 et 4.50 on obtient ainsi une vitesse de croissance de l'interface égale à :

$$v_e = \frac{1,15.10^{24} \exp(-140/\Delta T) Ah}{1 + A/\beta b^{1/3}(1,15.10^{24} \exp(-140/\Delta T)/0,3\Delta T)^{2/3}} \quad (4.51)$$

Ce modèle qui prédit la vitesse de croissance, lors de la solidification par le procédé Czochralski, a montré qu'il était applicable dans la croissance de front plan [52, 53].

#### 4.1.5.3 Modèle de croissance dendritique dans des alliages à faible surfusion

Ce modèle est basé sur le modèle de croissance dendritique qui a été développé par Lipton *et al.* [93]. Il est fondé sur les hypothèses suivantes, la surfusion est constante au cours de la solidification, la forme de la dendrite est de type parabolique et le transport de chaleur et de matière dans le solide et le liquide est uniquement limité par la diffusion. Aoyama *et al.* [6, 8] ont appliqué ce modèle pour des surfusions inférieures à  $100 K$ . La surfusion totale peut être exprimée par la somme de la surfusion thermique  $\Delta T_t$ , de la surfusion de courbure  $\Delta T_c$ , de la surfusion solutale  $\Delta T_s$  et de la surfusion cinétique  $\Delta T_k$  telle que :

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_s + \Delta T_k \quad (4.52)$$

La surfusion thermique peut être exprimée à partir de l'expression :

$$\Delta T_t = \frac{\Delta H_f}{C_p} Iv(P_t) \quad (4.53)$$

où la fonction d'Ivantsov est exprimée par  $Iv(P) = Pexp(P)E_1(P)$  dans laquelle  $E_1(P)$  est la fonction exponentielle intégrale.  $P_t$  est le nombre de Péclet thermique :

$$P_t = \frac{v_e r_d}{2\alpha} \quad (4.54)$$

où  $r_d$  est le rayon de la dendrite. Dans notre cas, étant donné que le silicium a une croissance facettée, nous prendrons le rayon du silicium et  $\alpha$  est la diffusivité thermique.

La surfusion de courbure est déterminée à partir de la relation :

$$\Delta T_c = \frac{2\Gamma}{r_d} \quad (4.55)$$

où  $\Gamma$  est le rapport entre l'énergie d'interface solide-liquide et la chaleur latente de fusion par unité de volume et est appelé coefficient de Gibbs-Thomson,  $\Gamma = \sigma/\Delta S_f$ .

Le troisième terme de la surfusion totale est la surfusion constitutionnelle qui augmente au fur et à mesure de la solidification à cause du rejet de soluté :

$$\Delta T_s = mC_0 \left\{ 1 - \frac{1}{1 - (1 - k_0) Iv(P_c)} \right\} \quad (4.56)$$

avec  $C_0$  la concentration en soluté,  $m$  la pente du liquidus et  $P_c$  le nombre de Péclet chimique égal à :

$$P_c = \frac{v_e r_d}{2D} \quad (4.57)$$

Le dernier terme est la surfusion cinétique :

$$\Delta T_k = \frac{v_e}{\Psi} = \frac{RT_f^2 v_e}{\Delta H_f V_s} \quad (4.58)$$

où le terme  $V_s$  représente la vitesse du son dans le liquide. Aoyama *et al.* [6] ont trouvé une valeur pour  $\Psi = \Delta H_f V_s / RT_f^2 = 0,4 m.s^{-1}.K^{-1}$  en parfait accord avec leurs résultats expérimentaux.

Il existe une relation entre le rayon de la dendrite et la vitesse de croissance estimée en approximant le critère de stabilité défini par Lipton *et al.* [93, 6]. En appliquant ce résultat au cas d'un matériau pur, on peut écrire la relation suivante :



$$r_d^2 v_e = 2d_0 \alpha / \sigma \quad (4.59)$$

où le paramètre  $d_0$  est la longueur capillaire définie par  $d_0 = \sigma T_f C_p / \Delta H_f^2$ . Par conséquent, en résolvant les équations 4.52 à 4.59 il est possible d'obtenir la vitesse de croissance du *Si*.

#### 4.1.5.4 Conclusions sur la croissance du silicium

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la surfusion au niveau de l'interface de croissance est de l'ordre du degré, de plus la croissance des grains de *Si* équiaxe commence pour des rayons de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-7} m$  dans ces conditions (Voir Fig. 4.8). Le modèle de germination et de croissance bidimensionnelle prend en compte deux facteurs, la surfusion du liquide et la surface du cristal. Les figures 4.10-a et -b montrent qu'une surfusion et un rayon de cristal faible entraînent une vitesse de croissance négligeable. Il est nécessaire d'atteindre des surfusions de plusieurs degrés afin que cette vitesse soit notable. Par conséquent, ce modèle n'est pas applicable pour des dimensions de cristal et/ou des surfusions faibles. Lorsque le cristal atteint une taille suffisante de l'ordre du  $cm^2$ , ce modèle est en accord avec l'expérience [52, 53] et doit être considéré.

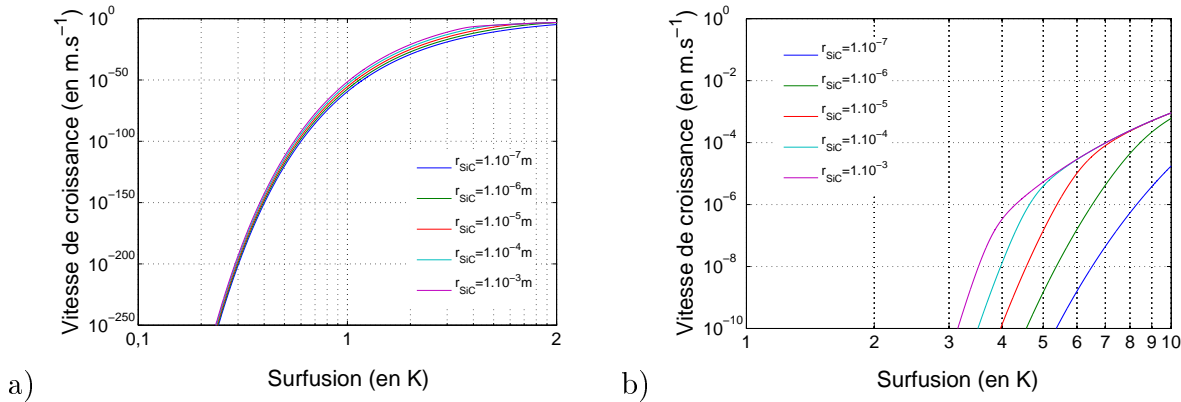


Figure 4.10: a) Vitesse de croissance du *Si* calculée à partir de l'équation 4.51 de croissance bidimensionnelle. b) Grossissement pour des vitesses de croissance plus élevées.

Le modèle de croissance dendritique dans des alliages en surfusion, dans l'hypothèse où la surfusion de constitution est négligeable, et le modèle de dendrites thermiques sont tracés en figure 4.11. Leurs comportements sont similaires lorsque la surfusion augmente et ils seront implémentés dans le modèle de croissance du silicium équiaxe.

Si à présent on regarde quelle est l'influence de la surfusion de constitution sur la surfusion totale on obtient, pour une concentration de  $60 ppmw$  et une concentration de  $1000 ppmw$

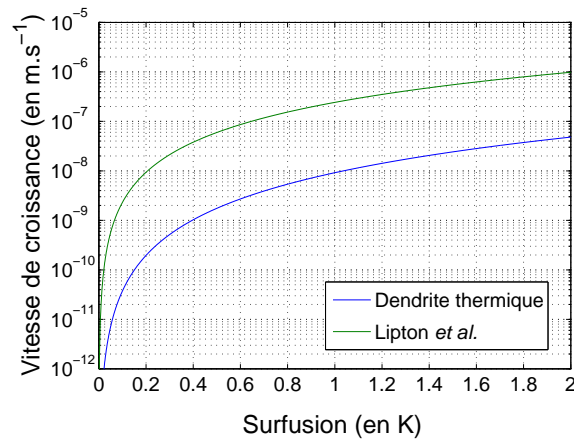


Figure 4.11: Comparaison des vitesses de croissance obtenues avec le modèle de dendrites thermiques et le modèle de croissance dendritique de Lipton *et al.* pour une surfusion de constitution faible.[93]

de soluté, les courbes données en figure 4.12-a et -b. Ces courbes décrivent l'évolution de la surfusion en fonction de la vitesse de croissance des dendrites. On observe clairement que la surfusion cinétique est négligeable, quelle que soit la vitesse, alors que le paramètre le plus important est la surfusion thermique. En passant de 60 à 1000 *ppmw* en soluté, la surfusion de constitution augmente mais reste tout de même négligeable. L'hypothèse précédente était donc justifiée.

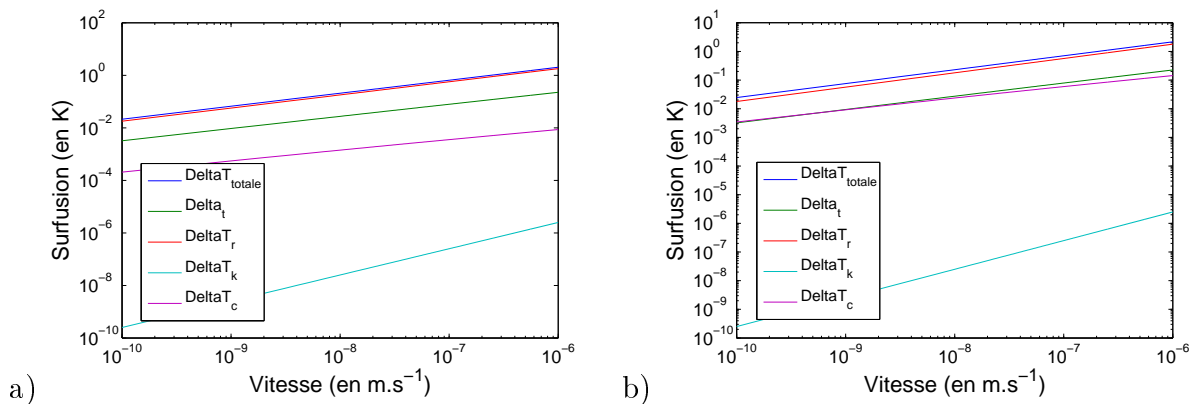


Figure 4.12: Influence des différentes composantes de surfusion sur la surfusion totale calculée à partir du modèle de Lipton *et al.* [93]. a) Concentration en soluté égale à 60 *ppmw*, b) Concentration en soluté égale à 1000 *ppmw*.

## 4.2 Modèles et résultats

### 4.2.1 Implémentation du modèle de transition facettée à équiaxe

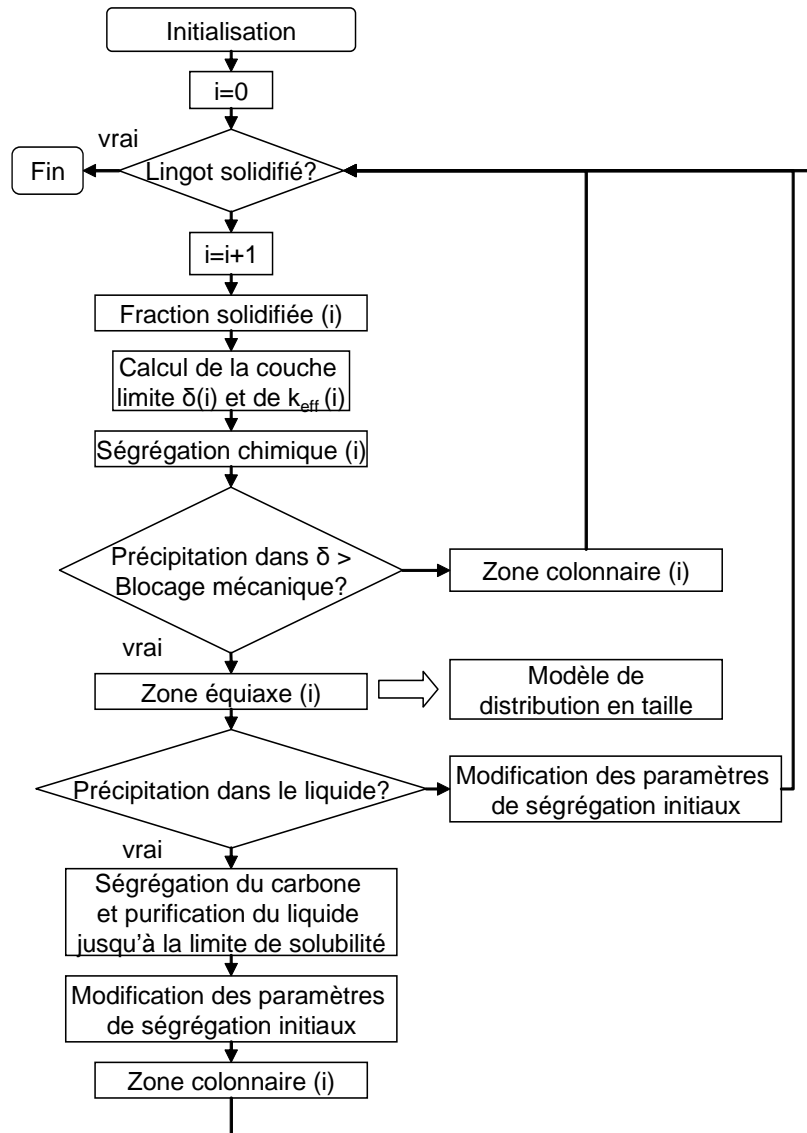


Figure 4.13: Organigramme du modèle de transition facettée à équiaxe.

Ce modèle a été programmé sous le logiciel Matlab, un organigramme détaillant sa structure est donné à la figure 4.13 et représente l'architecture de base du programme. Un sous-programme est ensuite utilisé pour définir la distribution en taille des grains, son organigramme est donné en figure 4.15. A chaque intervalle de temps, le front de solidification

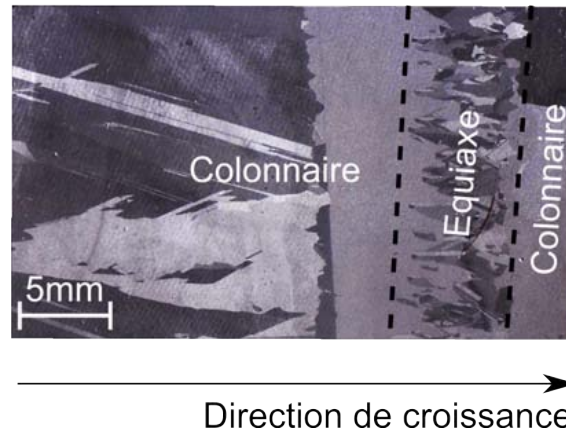


Figure 4.14: Transition facettée à équiaxe facettée.

avance suivant une vitesse de croissance imposée. Au cours de ces intervalles de temps, le logiciel détermine la fraction du lingot qui s'est solidifiée ainsi que l'évolution du soluté dans le liquide. En effet, à cause de la ségrégation chimique, le carbone est rejeté à l'interface solide-liquide comme nous l'avons vu avec l'équation 4.10. Le nombre de germes de  $SiC$  est calculé au niveau de l'interface de solidification, ou plus précisément, au niveau de la couche solutale définie par l'équation 4.8, avec un pas de temps de 1s. On suppose que tous les précipités apparaissent au niveau de l'interface et sont indépendants entre eux. La transition facettée à équiaxe est définie à partir du moment où le nombre de précipités, qui a entraîné une germination hétérogène du silicium, est devenu suffisant pour bloquer l'interface. Les lois de germination montrent une augmentation exponentielle du taux de germination pour de très faible variation de concentration en soluté. Entre le premier pas de temps où quelques germes apparaissent et le second, un nombre suffisant de germes est présent pour engendrer une transition colonnaire facettée à équiaxe. En effet, cette augmentation exponentielle (Eq. 4.28), pour de faibles variations de sursaturation permet de définir à un intervalle de temps près, où se trouve l'interface de transition. Ainsi une zone équiaxe apparaît dans la couche limite solutale et tout le carbone présent dans cette couche précipite au niveau des joints de grains du silicium. La zone équiaxe devient facettée lorsque la concentration de carbone dans le liquide n'entraîne plus la germination de précipités de  $SiC$ . En effet, si la concentration dans le liquide devient suffisamment importante pour entraîner la précipitation de  $SiC$ , on suppose que tout le carbone présent dans le liquide précipite. Ainsi la concentration en soluté dans le liquide diminue rapidement jusqu'à la limite de solubilité et la structure change en passant d'une structure équiaxe à une structure facettée comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.14.

### 4.2.2 Implémentation du modèle de distribution en taille de grains équiaxes

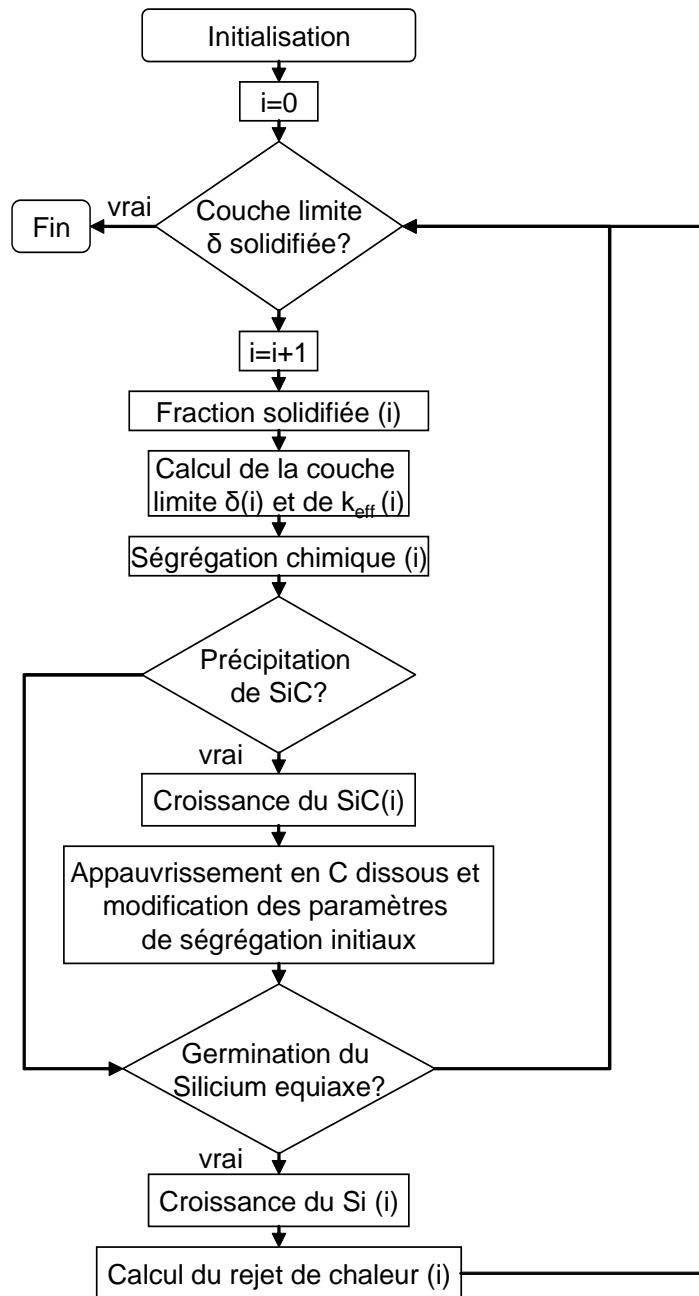


Figure 4.15: Organigramme du modèle de croissance équiaxe permettant de prédire la distribution en taille de grains.

### 4.2.2.1 Présentation et hypothèses du modèle

Ce modèle a été développé sous le logiciel Matlab dont l'organigramme est donné en figure 4.15. Il permet de calculer à chaque niveau de la zone équiaxe, quelle sera la répartition en taille de grains. Il considère que tous les précipités de  $SiC$  sont distribués aléatoirement dans la couche limite solutale  $\delta$ , ils n'interagissent pas chimiquement et mécaniquement entre eux. Chaque nouveau germe apparaît à un temps  $t_i$  et croît suivant l'équation 4.31 ou 4.32. En première approximation, on considère que leur géométrie est sphérique ; un facteur de forme peut être utilisé s'il s'avère nécessaire de prendre en compte l'anisotropie de croissance des précipités. Lorsqu'ils ont atteint une taille critique et pour une surfusion où le critère de Greer est respecté (Fig. 4.8), il y a germination du silicium sur ces premiers précipités. Ce critère est combiné avec le taux de germination du  $Si$  défini par la relation 4.42, si  $J > 1$  alors la germination du silicium est possible. Le nombre de germes de  $Si$  est limité par le nombre de précipités de  $SiC$  disponibles et on considère qu'il n'y a pas de germination homogène spontanée de  $Si$ . Les cristaux de  $Si$  ainsi formés peuvent croître suivant les équations 4.43 ou 4.51 ou 4.59. Grâce à ces différents critères, les germes de  $Si$  apparaissent à des temps différents, ce qui permet de définir une distribution en taille de grain qui est fonction du temps de naissance (Fig. 4.16). Après germination du silicium sur les précipités de  $SiC$ , on suppose qu'il n'y a pas d'interaction mécanique significative entre les grains.

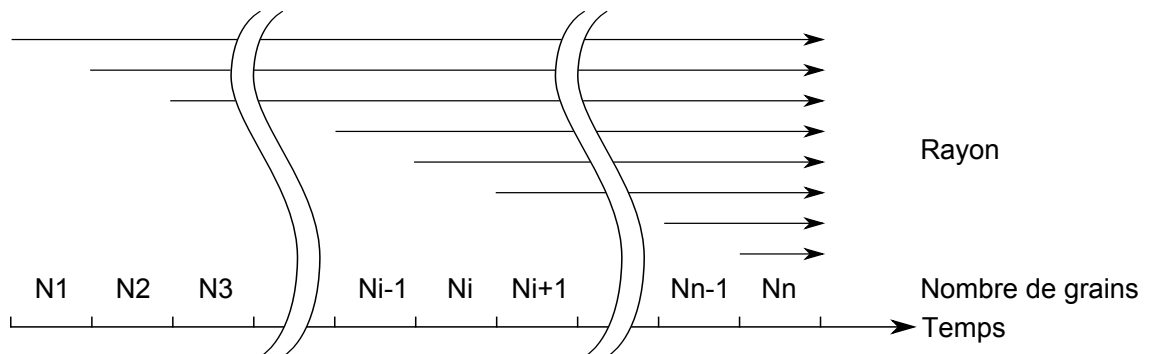


Figure 4.16: Nombre de grains apparaissant en fonction du temps de naissance  $t$  pour un intervalle de temps  $dt$ .

Le rayon du germe  $N_1$  apparaissant au temps  $t_1$  sera plus grand que le rayon du germe  $N_2$  apparaissant au temps  $t_2$  et ainsi de suite... Cependant au cours de la croissance, le carbone est constamment rejeté par les grains de silicium, ce qui entraîne une sursaturation du carbone entre les grains et une précipitation secondaire aux joints de grains. Ceci a déjà été observé expérimentalement comme nous pouvons le voir sur la figure 4.17, où des mesures

EDX ont montré un pic en carbone, celui-ci se trouve soit sous forme dissoute, soit sous forme de précipités de  $SiC$ .

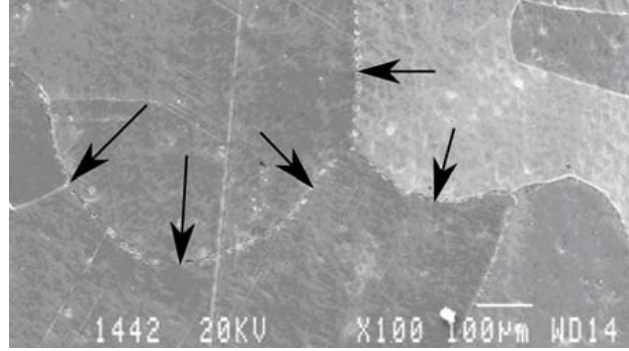


Figure 4.17: Analyse MEB d'une zone de "grits" sur un wafer de silicium. Une forte concentration en carbone et des précipités de  $SiC$  ont été observés au niveau des joints de grains.

#### 4.2.2.2 Modélisation thermique au niveau de l'interface

L'évolution de la température dans la couche limite thermique est traitée comme une succession de petits événements isothermes, de pas de temps  $dt$ . Le rayon du silicium augmente dans l'intervalle de temps donné, suivant la relation :

$$r_{Si}(i+1) = r_{Si}(i) + v_{Si}dt \quad (4.60)$$

où  $v_{Si}$  est la vitesse de croissance du silicium calculée à l'instant  $i$  à l'aide des relations qui sont définies dans la section 4.1.5. Cette croissance entraîne un rejet de chaleur latente totale  $q(i)$  dans la couche limite thermique suivant l'équation :

$$q(i) = \int_0^t \left( \sum \frac{4\pi r_{Si}(i+1)^3}{3} - \sum \frac{4\pi r_{Si}(i)^3}{3} \right) \frac{\Delta H_f}{v_0} dt \quad (4.61)$$

ceci entraîne une augmentation de la température à l'interface suivant la relation :

$$T(i+1) = T(i) + \frac{q(i)}{C_p \rho_{Si(s)}} \quad (4.62)$$

où  $\rho_{Si(s)}$  est la densité du silicium solide. La chaleur massique moyenne  $\bar{C}_p$  augmente avec la fraction de solide et peut être définie en première approximation suivant la formule  $\bar{C}_p = f_s C_{p(s)} + (1 - f_s) C_{p(l)}$ .

### 4.2.3 Modélisation de la transition facettée-équiaxe dans le cas de lingot de silicium

Les résultats typiques obtenus sont représentés sur les figures 4.18. Comme nous l'avons expliqué précédemment, la concentration en carbone au niveau de l'interface augmente jusqu'à ce que les premiers germes de  $SiC$  apparaissent dans la couche limite solutale. On introduit un critère de transition  $\Upsilon_t$  qui définit le nombre de germe par unité de surface nécessaire au changement de morphologie. Si le nombre de précipité formé atteint ce critère, on passe d'une morphologie facettée à équiaxe. On observe que la concentration à l'interface continue à augmenter alors que la structure équiaxe apparaît. En effet, la concentration en carbone ayant précipité n'est pas suffisante pour entraîner une diminution notable de la concentration en soluté. La concentration du liquide augmente continuellement jusqu'à atteindre une sursaturation critique où il y a précipitation. Dans ce cas on part de l'hypothèse que tout le carbone présent en solution précipite, les précipités deviendront ensuite des sites de germination si le critère de Greer et les lois de germination sont respectés dans la zone où ils se situent. Les vitesses de fluides caractéristiques dans les fours HEM sont de l'ordre du  $mm.s^{-1}$  [35], si on utilise l'équation 3.27 de Kolmogorov, un précipité de quelques à plusieurs centaines de nanomètres ne sera pas influencé par les mouvements de convection du silicium liquide. Afin de savoir si les précipités vont sédimenter, il est nécessaire d'introduire le nombre d'Archimède qui caractérise le mouvement d'un corps dans un fluide, dû à leur différence de densité. Il s'agit du rapport entre les forces gravitationnelles, les forces d'inertie et les forces visqueuses donné par :

$$Ar = \frac{gL^3 \rho_{Si(l)} (\rho_{SiC} - \rho_{Si(l)})}{\mu^2} \quad (4.63)$$

On observe que la taille minimale des précipités pouvant ségréger est de 3,5 mm ce qui est bien supérieur aux tailles rencontrées. On supposera donc que les précipités sont immobiles dans la solution et ceux qui ont précipité près de l'interface sont piégés au niveau des joints de grains. Les mouvements du fluide permettent de renouveler l'interface en soluté et par conséquent les particules qui précipitent. Le liquide est ainsi purifié du carbone en solution et on retrouve une zone facettée.

Afin de simplifier l'interprétation et la comparaison des résultats, nous considérerons arbitrairement le premier point de transition facettée à équiaxe comme référence. Au cours de l'étude paramétrique sur l'épaisseur des zones équiaxes, la longueur prise en compte est celle de la première zone équiaxe. Quels que soient les paramètres utilisés, nous n'avons pas observé d'influence du paramètre  $\gamma_n$  sur ces transitions.



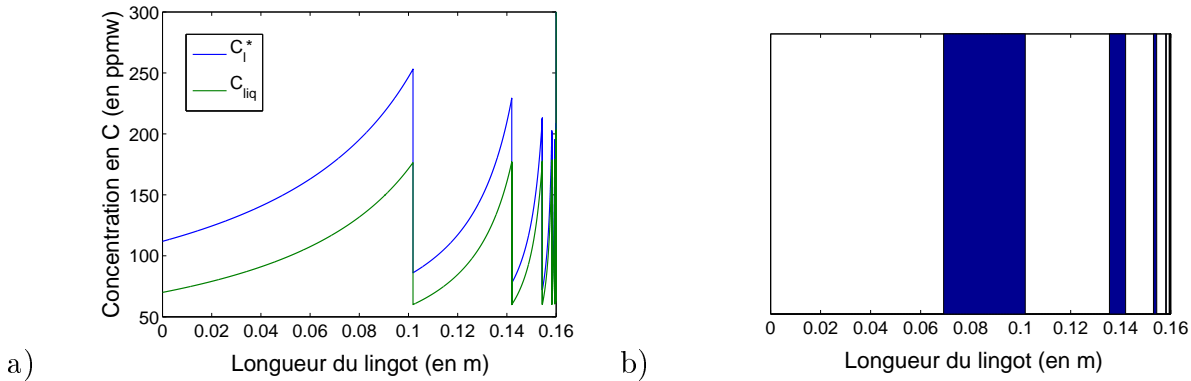


Figure 4.18: Transition facettée-équiaxe pour un lingot de silicium de 16 cm de hauteur de concentration initiale en carbone égale à 70 ppmw où le critère de transition est fixé à 50 germes.cm<sup>-2</sup> avec  $\gamma_n = 1$  et  $dt = 1$  s. a) Évolution de la concentration en carbone dans le liquide et au niveau de l'interface, b) Représentation des zones facettées (clair) et équiaxes (sombre) en fonction de la hauteur du lingot.

#### 4.2.3.1 Influence du critère de transition d'interface $\Upsilon_t$

**Première transition :** Le nombre de germes par unité de surface provoquant la transition d'une zone facettée vers une zone équiaxe est défini par  $\Upsilon_t$  comme la limite à partir de laquelle il y aura un blocage du front facetté et l'apparition d'une zone équiaxe. Ce paramètre a déjà été utilisé dans le modèle de Mangelinck et Duffar [97]. Il est lié à la vitesse de croissance des grains équiaxes, ce qui le lie directement à la surfusion de l'interface. De toute évidence, des valeurs comprises entre 10 et 1000 germes.cm<sup>-2</sup>, donnant chacune naissance à un grain équiaxe est l'ordre de grandeur le plus probable étant donné que la taille des grains équiaxes observés est de l'ordre du millimètre. La figure 4.19 montre les résultats obtenus pour une concentration initiale en carbone de 70 ppmw et un gradient de température radiale de 0,5 K.cm<sup>-1</sup>. La variation de la distance de transition observée entre ces deux critères  $\Upsilon_t$  est linéaire et donne une incertitude sur la position de transition de 1 cm pour un lingot, dont la hauteur totale est de 16 cm et un rayon de 2". La détermination du nombre de germes par unité de surface doit par conséquent être traitée afin d'affiner cette transition. Pour cela, un couplage des algorithmes (Fig. 4.13 et 4.15) est envisageable.

**Dimension de la zone équiaxe :** A l'aide de la figure 4.20, on observe une diminution de la longueur de la zone équiaxe relativement faible lorsqu'on modifie le critère de blocage. La tendance étant, comme nous l'avons vu précédemment, de repousser la distance à laquelle la première transition a lieu. Cependant, l'augmentation du nombre de grains nécessaire à maintenir une zone équiaxe, par le facteur  $\Upsilon_t$  provoque une diminution de la hauteur à

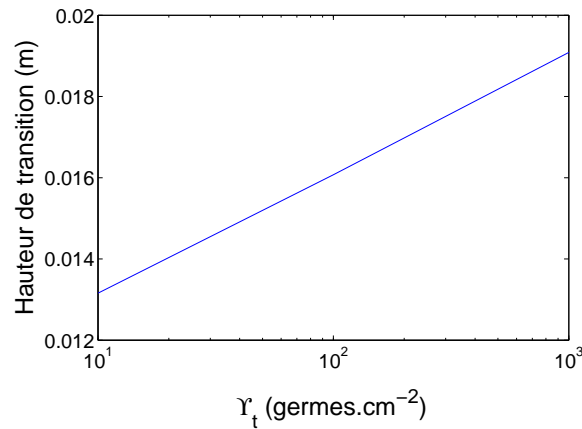


Figure 4.19: Influence du critère de transition sur la première transition facettée équiaxe pour une concentration initiale en carbone de 70 *ppmw*.

laquelle la zone équiaxe se termine. On observe ainsi une diminution de la longueur de la zone équiaxe.

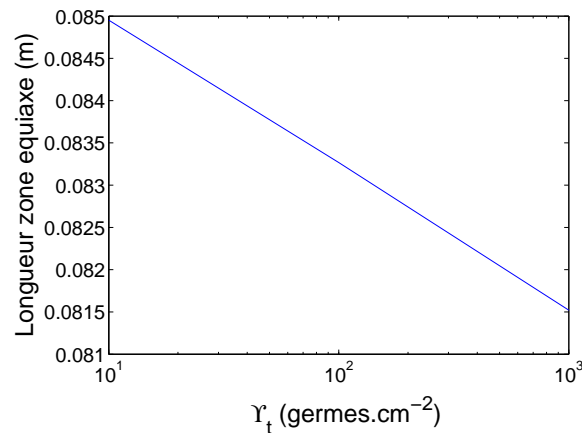


Figure 4.20: Longueur de la première zone équiaxe en fonction du critère de transition pour une concentration initiale en carbone de 70 *ppmw*, un pas de temps de 1 s et un gradient de température de 0,5  $K.cm^{-1}$ .

#### 4.2.3.2 Influence du gradient de température latéral

**Première transition** Les mouvements de convection dans le fluide sont définis comme étant dus à la convection naturelle uniquement. Nous avons fixé pour cela un gradient de température radial variant de 0,1 à 1  $K.cm^{-1}$ , pour une concentration initiale en carbone de

70 ppmw, avec  $\Upsilon_t = 50 \text{ germes.cm}^{-2}$  dans un creuset de 16 cm de hauteur et de diamètre 2". Nous avons observé qu'il entraîne une modification de la première transition facettée équiaxe (voir Fig. 4.21). Ainsi plus le gradient est important plus la distance de transition vers une structure équiaxe recule. En effet, l'augmentation du gradient de température signifie une augmentation des mouvements de convection du fluide, entraînant une homogénéisation de la concentration dans le liquide. L'épaisseur de la couche limite solutale est donc plus faible et la concentration au niveau de l'interface moins élevée. Il est donc nécessaire d'atteindre un niveau de concentration en soluté dans le liquide plus importante de façon à obtenir cette première transition.

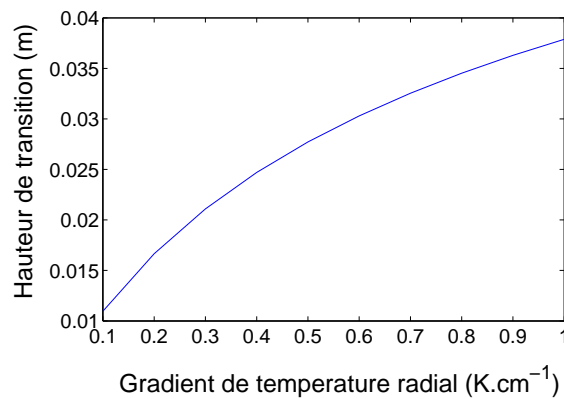


Figure 4.21: Influence du gradient de température radial sur la première transition facettée équiaxe pour une concentration initiale en carbone de 70 ppmw.

**Dimension de la zone équiaxe** En suivant l'évolution de la première transition facettée à équiaxe et la première transition équiaxe à facettée on obtient la figure 4.22. On observe qu'une augmentation de gradient entraîne une diminution de la longueur de la zone équiaxe en augmentant la distance à laquelle la première transition apparaît mais aussi en diminuant la distance à laquelle apparaît la seconde transition.

#### 4.2.3.3 Influence de l'intervalle de temps

On observe qu'il y a une influence du pas de temps sur la transition facettée-équiaxe comme nous pouvons le voir sur la figure 4.23, en augmentant l'intervalle de temps entre chaque mesure, la transition s'effectue plus rapidement. En effet, à chaque pas de temps on calcule quelle est la probabilité qu'un germe apparaisse à l'interface. Cependant, étant donné que nous traitons le problème comme un système linéaire, il n'est pas possible de prendre

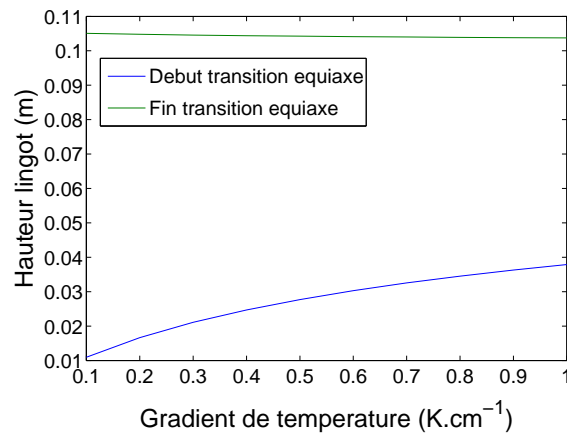


Figure 4.22: Zone de transition facettée à équiaxe et équiaxe à facettée en fonction du gradient de température latéral.

en compte l'histoire complète du liquide. Ce point est une limitation de la programmation sous Matlab où un maillage serait nécessaire. Comme nous l'avons vu précédemment le temps influe sur le nombre de germes apparaissant en solution (voir Fig. 4.3), si on fixe le temps avec le pas, il est normal que lorsque  $dt$  augmente, on augmente le nombre de germes apparaissant en solution et par conséquent, on diminue la hauteur à laquelle la première transition va apparaître.

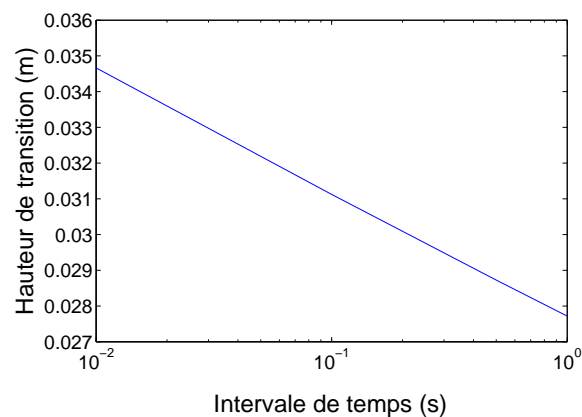


Figure 4.23: Influence du pas de temps sur la hauteur de transition.

#### 4.2.3.4 Influence de la vitesse et du gradient

On fixe arbitrairement le pas de temps à 1 s et une concentration à 70 ppmw afin d'observer le comportement du gradient de température et de la vitesse sur la hauteur de transition facettée équiaxe mais aussi sur la hauteur de la zone équiaxe (Fig. 4.24-a et -b). On observe qu'une augmentation du gradient et une diminution de la vitesse de solidification ont pour effet d'augmenter la distance à laquelle la première transition apparaît, mais aussi de diminuer la hauteur de la zone équiaxe. Ce comportement est en accord avec les cartes gradient-vitesse décrites par Mangelinck et Duffar [97].

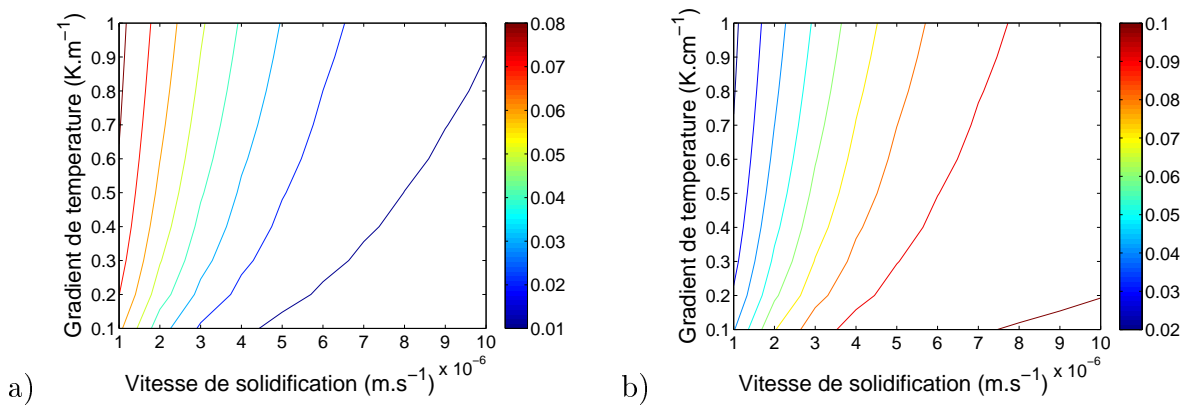


Figure 4.24: Gradient de température en fonction de la vitesse de solidification pour une concentration en carbone de 70 ppmw, un pas de temps de 1 s et un critère de transition de  $1.10^3 \text{ germes.cm}^{-2}$ . a) Hauteur à laquelle la transition facettée équiaxe a lieu (en m) b) Longueur de la zone équiaxe (en m).

#### 4.2.4 Distribution en taille des grains

Il est possible de définir à une position donnée dans le lingot quelle est la répartition en taille de grains. Les calculs sont réalisés dans le volume de la couche limite solutale et on suit la croissance libre du silicium au cours du temps. Les premiers résultats obtenus montrent un comportement similaire avec les résultats expérimentaux (Fig. 4.25). On observe une décroissance du nombre de grains équiaxes lorsque leurs tailles augmentent. Les mesures expérimentales réalisées sur un lingot industriel n'ont pas permis de déterminer avec précision le nombre de grains de rayon inférieurs à 0,2 mm, contrairement au modèle numérique qui donne une première répartition linéaire.

Ce modèle doit être validé en effectuant une étude paramétrique comme nous l'avons fait pour le modèle précédent.

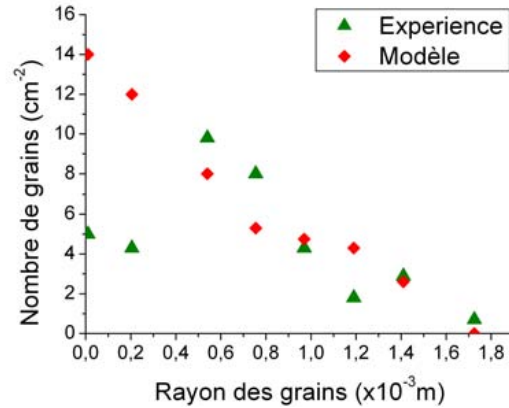


Figure 4.25: Comparaison expérience-modèle de la répartition en taille de grains par unité de surface en fonction du rayon des grains équiaux.

#### 4.2.5 Couplage des modèles analytiques

En combinant le modèle de transition facettée-équiaxe et le modèle de distribution en taille de grains il est possible de s'affranchir de  $\Upsilon_t$  étant donné que chaque précipité est suivi tout au long de son existence. L'inconvénient de ce couplage réside dans les temps des calculs nécessaires pour modéliser l'ensemble d'un lingot. Il n'est pas concevable, tel que cela est programmé actuellement, de pouvoir effectuer une telle analyse. En effet, la multitude de paramètres à prendre en compte à chaque itération augmente de façon quasi-exponentielle le temps d'analyse. Plusieurs jours de calcul sont nécessaires si l'on désire effectuer une analyse précise pour un volume inférieur au volume de la couche de diffusion, ce qui est faible vis à vis de la dimension d'un lingot. Par conséquent, il serait plus judicieux de choisir une zone d'analyse pour effectuer ce calcul et extrapoler la distribution en taille de grains obtenus. Nous n'avons pas eu le temps d'effectuer des analyses suffisantes sur ce couplage pour le présenter dans ce manuscrit.

### 4.3 Conclusions du modèle analytique

La modélisation de la transition d'un front plan facetté à équiaxe facetté dans des lingots de silicium photovoltaïque a été développée d'un point de vue thermodynamique. Ce modèle permet de prédire à quel niveau ces transitions apparaissent mais aussi quelle sera la taille des grits. La comparaison avec les résultats expérimentaux montre des transitions similaires pour les conditions susmentionnées. On observe des transitions entre un front plan facetté et une structure équiaxe facettée mais aussi des transitions entre une structure équiaxe facettée et un front plan facetté lorsque le liquide est "purifié" suite à la précipitation du carbone en solution. Ce modèle donne aussi une distribution en taille de grains dont la distribution en taille est comparable aux expériences, mais il est nécessaire d'effectuer une étude paramétrique. Il est à noter que les paramètres qui affectent la transition front plan-structure équiaxe ainsi que la distribution en taille de grains pour les modèles présentés sont :

- Les taux de germination
- Les modèles de vitesses de croissance des grains équiaxes
- La surfusion de germination, qui a été présentée au cours du chapitre 3

### 4.4 Perspectives

Comme nous l'avons vu, l'hypothèse de précipitation du  $SiC$  dans tout le liquide peut être améliorée. L'étude des champs de vitesses, de la répartition en soluté dans le liquide et des profils de température seraient nécessaires pour effectuer une prédiction plus fine de ces transitions. Le passage vers un modèle numérique  $2D - axi$  ou encore  $3D$  est la suite logique de ce travail. Le modèle  $3D$  permettrait tout de même de mieux prendre en compte des phénomènes supplémentaires de brassage comme les ondes hydrothermales et les vortex contrarotatifs. Ceci est observé lorsque le nombre de Grashoff et le nombre de Prandtl sont faibles.

De même la précipitation du  $Si_3N_4$  comme germe permettant la précipitation du  $SiC$  n'a pas été insérée dans le modèle par manque de temps. Étant donné que le  $Si_3N_4$  a été observé comme étant le site de germination privilégié du  $SiC$  cela signifie que nous avons sous ou sur-estimés les distances de transitions. Il est donc nécessaire d'intégrer ce terme comme site de germination hétérogène du  $SiC$  en modifiant légèrement le taux de germination. Ceci revient à modifier le taux d'attachement et la barrière d'énergie critique par un facteur  $f(\theta)$ .

# Conclusions générales

Nous avons vu que les filières de silicium actuelles entraînaient l'apparition de morphologies indésirables lors de la croissance des lingots. On observe ainsi des gros grains facettés, des structures maclées mais aussi des zones où les grains sont plus petits et sont appelés "grits". La littérature a montré qu'il n'y avait qu'une seule étude traitant en partie ces transitions et qu'il n'existait aucune mesure des propriétés physico-chimiques liée à la précipitation de carbure de silicium et de nitrure de silicium. La première approche fût de déterminer la limite de solubilité du carbone et de l'azote entraînant la formation des grains équiaxes. Nous avons pu voir que les mesures de solubilité relevées dans la littérature sur le carbone, l'azote et l'oxygène dans le silicium comportent toujours des incertitudes. Pour cela une comparaison des diagrammes d'équilibres de phases expérimentaux avec les bases de données du logiciel FACTSAGE a été réalisée. Ceci nous a permis de vérifier la validité des bases de données aux faibles concentrations de soluté, même si une légère déviation existe. Les mesures de concentrations et plus principalement de sursaturations ne sont pas mesurables in-situ cependant à l'aide de la méthode polythermique nous avons vu qu'il existait un lien entre la sursaturation et la surfusion.

Nous avons donc mis en place un dispositif de lévitation électromagnétique dans une enceinte ultra-vide dans le but d'effectuer ces mesures. Les résultats ont montré qu'il était possible de mesurer la surfusion de germination du silicium en présence d'impuretés mais aussi d'étudier la réaction de matériau très réactif et très corrosif à haute température. Nous avons observé que l'utilisation de gaz polluant, ne contamine pas seulement l'échantillon mais aussi tout le dispositif expérimental et une procédure de nettoyage adaptée est nécessaire. Les mesures de températures présentent, après analyse FFT, des fréquences parasites provoquées par plusieurs phénomènes comme le bruit intrinsèque du générateur à transistor CELES dû au hachage du signal triphasé, les oscillations mécaniques de la bille, les modes de vibrations d'un échantillon liquide soumis à des forces électromagnétiques,... Un filtrage passe-bas par moyenne mobile a été réalisé et a permis de s'affranchir en partie du bruit de mesure. Nous avons observé une diminution de la surfusion de germination du silicium lorsque la concen-



tration en azote ou en carbone augmente permettant de valider l'hypothèse que le  $SiC$  et le  $Si_3N_4$  sont des sites de germination.

En parallèle un modèle analytique basé sur les lois de la thermodynamique a été mis en place. Il permet de prédire la transition facettée équiaxe dans des lingots de silicium photovoltaïque. Les résultats ont montré l'influence de la vitesse et du gradient sur la hauteur de transition facettée-équiaxe mais aussi sur l'épaisseur de la zone équiaxe. Un deuxième modèle permettant de définir la répartition en taille de grains tout au long des zones équiaxes a été réalisé. Les premiers résultats obtenus ont montré une certaine concordance avec les résultats expérimentaux.

Actuellement nous sommes en mesure de dire que :

- le  $SiC$  et le  $Si_3N_4$  sont des sites de germinations permettant la transition facettée-équiaxe,
- les mesures de surfusions de germination du silicium diminuent lorsqu'on augmente la concentration en impuretés,
- il est possible d'étudier in-situ la formation de matériaux hautement réactif par lévitation électromagnétique à partir de gaz réactif,
- la vitesse et le gradient de température influent sur la transition facettée-équiaxe mais aussi sur l'épaisseur des zones équiaxes,
- il est possible de déterminer la distribution en taille de grains lors de la solidification de silicium photovoltaïque.

# Perspectives

Dispositif expérimental SPYCE :

- Les mesures de surfusion de germination de  $SiC$  et de  $Si_3N_4$  n'ont pas été observées à cause du bruit de mesure. L'utilisation d'un pyromètre ayant un spot plus fin permettrait de s'affranchir des variations de températures dues au changement d'angle solide du pyromètre. Une fibre optique, qui avait été mise en place au cours de l'expérience n'a pas permis d'effectuer des mesures plus fines à cause d'un dépôt de  $SiO_x$  apparaissant en début d'expérience. Deux méthodes permettraient de corriger ce problème, tout d'abord la suppression du suscepteur en quartz par un laser de puissance au  $CO_2$ , deuxièmement un flux constant d'argon sur la fibre qui permettrait de limiter ce dépôt. Afin de s'affranchir des oscillations mécaniques principalement dues à la présence du champ terrestre et à l'hélicité de l'inducteur, des expériences en microgravité semblent être la voie vers des mesures de températures plus stables.
- Des méthodes de nettoyage sont en cours de validation entre autre le montage d'une torche à plasma froid permettant d'ioniser un mélange  $Ar - H_2$  qui serait hautement plus réactif et efficace. Les derniers résultats obtenus en réalisant un plasma  $Ar$  avec l'inducteur SPYCE pendant quelques secondes ont montré une augmentation des surfusions. Par ailleurs l'utilisation d'un spectromètre de masse capable de travailler à des pressions de 1 bar peut être envisagée en complément d'une analyse thermodynamique multi-constituants.

Modèle physico-chimique de transition facettée équiaxe :

- Comme nous l'avons vu, l'hypothèse de précipitation du  $SiC$  dans tout le liquide peut être améliorée. L'étude des champs de vitesses, de la répartition du soluté dans le liquide et des profils de températures seraient nécessaires pour effectuer une prédiction plus fine de ces transitions. Le passage vers un modèle numérique  $2D - axi$  ou encore  $3D$  est la suite logique de ce travail. Le modèle  $3D$  permettrait toutefois de mieux prendre en compte des phénomènes supplémentaires de brassage comme les ondes hydrothermales et les vortex contrarotatifs. Ceci est observé lorsque le nombre de Grashoff et le nombre

de Prandtl sont faibles.

- Étant donné que le  $Si_3N_4$  a été observé comme étant le site de germination privilégié du  $SiC$  cela signifie que nous avons sur-estimé les distances de transitions. Il est donc nécessaire d'intégrer ce terme comme site de germination hétérogène du  $SiC$  en modifiant légèrement le taux de germination. Ceci revient à modifier le taux d'attachement et la barrière d'énergie critique par un facteur  $f(\theta)$ .
- Des mesures de vitesses de croissance des grains équiaxes s'avèrent nécessaires si l'on veut prédire plus finement quelles seront les tailles de grains.
- La distribution en taille de grains nécessite une étude paramétrique comme cela a été réalisée pour le modèle de transition facettée-équiaxe. L'influence du gradient et de la vitesse a aussi une influence et doit être étudié.

# Bibliographie

- [1] Logiciel commercial thermodynamique FACTSAGE. <http://www.factsage.com/>. 65, 68
- [2] Rapport de l'agence internationale de l'énergie IEA (International Energy Agency), IEA PVPS Task 1, Trends in photovoltaic applications, Report IEA-PVPS T1-15 :2006. 13, 38
- [3] *JANAF Thermochemical panel*. 1960. 187
- [4] T. ABE : The growth of Si single crystals from the melt and impurity incorporation mechanisms. *Journal of Crystal Growth*, 24-25:463 – 467, 1974. 55
- [5] T. AOYAMA et K. KURIBAYASHI : Influence of undercooling on solid/liquid interface morphology in semiconductors. *Acta Materialia*, 48(14):3739 – 3744, 2000. 14, 56, 57, 87
- [6] T. AOYAMA et K. KURIBAYASHI : Novel criterion for splitting of plate-like crystal growing in undercooled silicon melts. *Acta Materialia*, 51(8):2297 – 2303, 2003. 84, 150, 151
- [7] T. AOYAMA, P.F.s PARADIS, T.o ISHIKAWA et S. YODA : Observation of rapid solidification of deeply undercooled Si melts using electrostatic levitation. *Materials Science and Engineering A*, 375-377:460 – 463, 2004. Eleventh International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials. 57, 84
- [8] T. AOYAMA, Y. TAKAMURA et K. KURIBAYASHI : Dendrite growth processes of silicon and germanium from highly undercooled melts. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30(5):1333–1339, 1999. 150
- [9] D.E. ASPNES : *Properties of Crystalline Silicon*, volume 20. INSPEC, 1999. Optical functions of liquid Si, 696. 187

- [10] J. BAUER, O. BREITENSTEIN et J.P. RAKOTONIAINA : Electronic activity of SiC precipitates in multicrystalline solar silicon. *physica status solidi (a)*, 204(7):2190–2195, 2007. 61
- [11] A.R. BEAN et R.C. NEWMAN : The solubility of carbon in pulled silicon crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6):1211 – 1219, 1971. 70, 71, 72
- [12] K.M. BEATTY et K.A. JACKSON : Monte carol modeling of silicon crystal growth. *J. Cryst Growth*, 211:13–17, 2000. 14, 53, 54, 150
- [13] M. BEAUDHUIN, K. ZAIDAT, T. DUFFAR et M. LEMITI : Etude de la germination et de la croissance de SiC dans le Si photovoltaïque. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 97:29–38, 2008. 138
- [14] M. BEAUDHUIN, K. ZAIDAT, T. DUFFAR et M. LEMITI : Silicon PuritY Controlled under Electromagnetic levitation (SPYCE) - influences on undercooling. *Journal of Materials Sciences*, 45(8):2218–2222, 2010. 91
- [15] R. BECKER et W. DORING : Kinetic treatment of grain formation in supersaturated vapors. *Annalen der Physik*, 24:719, 1935. 146
- [16] K.E. BENSON et W. LIN : The role of oxygen in silicon for VLSI. *Journal of Crystal Growth*, 70(1-2):602 – 608, 1984. 77
- [17] H.K.D.H. BHADSHIA : *Worked examples in the Geometry of Crystals*. The Institute of Metals 1 Carlton House Terrace London SW1Y 5DB, 2001. 191
- [18] S. BINETTI, M. ACCIARRI, C. SAVIGNI, A. BRIANZA, S. PIZZINI et A. MUSINU : Effect of nitrogen contamination by crucible encapsulation on polycrystalline silicon material quality. *Materials Science and Engineering B*, 36(1-3):68 – 72, 1996. European Materials Research Society 1995 Spring Meeting, Symposium N : Carbon, Hydrogen, Nitrogen, and Oxygen in Silicon and in Other Elemental Semiconductors. 61
- [19] V. BOJAREVICS et K. PERICLEOUS : Dynamic melting model for small samples in cold. *COMPEL : The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, 27(2):350–358, 2008. localisé dans heating by electromagnetic sources HES-07. 123
- [20] J.C. BRICE et (updated by M.R. BROZEL) : *Properties of Crystalline Silicon*, volume 20. INSPEC, 1999. Melting points of Si, 155-158. 67, 187
- [21] J. BULTMAN et B. GEERLIGS : Solar grade silicon : show stopper or infinite source. *In seminar*, 2005. 13, 41

- [22] J.A. BURTON, R.C. PRIM et W.P. SLICHTER : The distribution of solute in crystals grown from the melt. part i. theoretical. *J. chem. Phys.*, 21(11):1987–1991, 1953. 136
- [23] T. CARLBERG : Calculated solubilities of oxygen in liquid and solid silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 133(9):1940–1942, 1986. 15, 75, 76
- [24] T. CARLBERG, T.B. KING et A.F. WITT : Dynamic oxygen equilibrium in silicon melts during crystal growth by the czochralski technique. *J. Electrochem. Soc.*, 129(1):189–193, 1982. 76
- [25] YI CHANG, P. KONG et E. PFENDER : Characterization of silicon nitride particles synthesized in an atmospheric-pressure convection stabilised arc. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 9(1):73–93, 1989. 126
- [26] S.M. CHATHOTH, B. DAMASCHKE et K. SAMWER : Thermophysical properties of Si, Ge, Si-Ge melts under microgravity. Rapport technique, SEMITHERM : Status report 2007. 187
- [27] T.F. CISZEK, T.H. WANG, R.W. BURROWS, X. WU, J. ALLEMAN, T. BEKKEDAHL et Y.S. TSUO : *In 23rd PV Specialist Conf., Louisville KY, IEEE 0-7803-1220-1*, pages 101–105, 1993. 58
- [28] T.B. COPLEN : Atomic weights of the elements 1999 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 73(4):667, 2001. 187
- [29] L. CORTELLA : *Etude de la germination des métaux réfractaires élaborés dans le tube à chute libre de Grenoble*. Thèse de doctorat, INPG, 1993. 118
- [30] H. DALAKER et M. TANGSTAD : Time and temperature dependence of the solubility of carbon in liquid silicon equilibrated with silicon carbide and its dependence on boron levels. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 50(5):1152–1156, 2009. 70, 71
- [31] H. DALAKER et M. TANGSTAD : The solubility of nitrogen in liquid silicon equilibrated with silicon nitride. *In 3rd International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells SINTEF/NTNU, Trondheim NORWAY, 3-5 June 2009*. 74
- [32] G. DAVIES et R. C. NEWMAN : *"Carbon in Monocrystalline Silicon."* *Handbook of Semiconductors*. Elsevier Science, 1994. 71, 72
- [33] M. DÉCHAMPS, F. BARIBIER et A. MARROUCHE : Grain-boundaries : criteria of specialness and deviation from CSL misorientation. *Acta metall.*, 35:101–107, 1987. 191

- [34] J. DEGOULANGE : *Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque*. Thèse de doctorat, INPG, 2008. 13, 21, 47, 48, 49
- [35] Y. DELANNOY, F. BARVINSCHI et T. DUFFAR : 3D dynamic mesh numerical model for multi-crystalline silicon furnaces. *Journal of Crystal Growth*, 303(1):170 – 174, 2007. Proceedings of the Fifth Workshop on Modeling in Crystal Growth - IWMCG-5. 159
- [36] S DUBOIS : *Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin*. obtention du titre : docteur de l'université paul cezanne, Université Paul Cezanne, Aix Marseille III, Ecole doctorale Physique et Sciences de la Matière, Mai 2007. 59
- [37] T. DUFFAR : Comprehensive review on the grain and twin structure of bulk photovoltaic silicon. 2009. 14, 50, 53, 58
- [38] F. DURAND et J.C. DUBY : Carbon solubility in solid and liquid silicon - a review with reference to eutectic equilibrium. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 20:61–63, 1999. 70
- [39] F. DURAND et J.C. DUBY : Solid-liquid equilibria in the silicon-rich corner of the Si-O-C system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 21(2):130–135, 2000. 15, 71, 77, 78
- [40] W.D. EDWARDS : Liquid-solid interface shape observed in silicon crystals grown by the czochralski method. *Canadian Journal of Physics*, 38:439, 1960. 54
- [41] I. EGRY : Properties, nucleation and growth of undercooled liquid metals : Results of the TEMPUS MSL-1 Mission. *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl*, 15(4):215–224, 1998. 113, 117
- [42] I. EGRY : Thermophysical property measurements in microgravity : Chances and challenges. *International Journal of Thermophysics*, 24(5):1313–1324, 2003. 85
- [43] I. EGRY, G. LOHOEFER et G. JACOBS : Surface tension of liquid metals : Results from measurements on ground and in space. *Phys. Rev. Lett.*, 75(22):4043–4046, Nov 1995. 115
- [44] U. EKHULT et T. CARLBERG : Oxygen solubility in liquid silicon in equilibrium with SiO and SiO<sub>2</sub>. *J. Electrochem. Soc.*, 136(2):551–554, 1989. 76
- [45] N. EL-KADDAH et J. SZEKELY : The electromagnetic force field, fluid flow field, and temperature profiles in levitated metal droplets. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 14(3):401–410, 1983. 103, 104

- [46] Y. ENDO, Y. YATSURUGI, N. AKIYAMA et T. NOZAKI : Infrared spectrophotometry for carbon in silicon as calibrated by charged particle activation. *Analytical Chemistry*, 44(14):2258–2262, 1972. 71
- [47] International energy AGENCY : World energy outlook 2008. 31
- [48] U.R. EVANS : The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals. *Trans. Faraday Soc.*, 41:365–374, 1945. 149
- [49] M.C. FLEMINGS : *Materials Science and Engineering Series - Solidification processing*. McGraw-Hill, 1974. 18, 136
- [50] H. FOLL, U. GSSELE et B.O. KOLBESEN : *Semiconductor Silicon 1977*, page 565. The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Princeton, NJ, 1977. 77
- [51] R. FRERICHS : The photo-conductivity of "incomplete phosphors". *Phys. Rev.*, 72(7):594–601, Oct 1947. 39
- [52] K. FUJIWARA, K. NAKAJIMA, T. UJIHARA, N. USAMI, G. SAZAKI, H. HASEGAWA, Sh. MIZOGUCHI et K. NAKAJIMA : In situ observations of crystal growth behavior of silicon melt. *Journal of Crystal Growth*, 243(2):275 – 282, 2002. 14, 54, 55, 150, 152
- [53] K. FUJIWARA, Y. OBINATA, T. UJIHARA, N. USAMI, G. SAZAKI et K. NAKAJIMA : Grain growth behaviors of polycrystalline silicon during melt growth processes. *Journal of Crystal Growth*, 266(4):441 – 448, 2004. 54, 150, 152
- [54] K. FUJIWARA, Y. OBINATA, T. UJIHARA, N. USAMI, G. SAZAKI et K. NAKAJIMA : In-situ observations of melt growth behavior of polycrystalline silicon. *Journal of Crystal Growth*, 262(1-4):124 – 129, 2004. 14, 54, 56
- [55] J.P. GARANDET, T. DUFFAR et J.J. FAVIER : On the scaling analysis of the solute boundary layer in idealized growth configurations. *Journal of Crystal Growth*, 106(2-3):437 – 444, 1990. 137
- [56] C.J. GLASSBRENNER et G.A. STACK : Thermal conductivity of silicon and germanium from 3°K to the melting point. *Phys. Rev.*, 4A:134, 1964. 187
- [57] M.E. GLICKSMAN et A.O. LUPULESCU : Dendritic crystal growth in pure materials. *Journal of Crystal Growth*, 264(4):541 – 549, 2004. Proceedings of the Symposium - Progress in Crystal Growth. 149



- [58] A. L. GREER, A. M. BUNN, A. TRONCHE, P. V. EVANS et D. J. BRISTOW : Modelling of inoculation of metallic melts : application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B. *Acta Materialia*, 48(11):2823 – 2835, 2000. 10, 19, 145
- [59] R.N. HALL : Electrical contacts to silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 29(6): 914–917, 1958. 70
- [60] D. HELMREICH et D. AST : Microsegregation in cast multigrain silicon. *Proc. Electrochemical Soc.*, 80(5):233–241, 1980. 59
- [61] D. HERLACH, P.GALENKO et D. HOLLAND-MORITZ : *Metastable solids from under-cooled melts*. Elsevier Science, 2007. 16, 84, 210
- [62] T. HIBIYA, S. HOKAMA, Y.KOIKE, M. RINNO, H. KAWAMURA, H. FUKUYAMA, K. HIGUCHI et M. WATANABE : Surface oxidation of electromagnetically levitated molten silicon under a condition of oxygen-supersaturation. *Scripta Materialia*, 54(4):695–699, 2006. Viewpoint set no. 38 on : Frontiers on fabrication and properties of porous and cellular metallic materials. 118
- [63] W.B. HINCKE et L.. BRANTLEY : The high temperature equilibrium between silicon nitride, silicon and nitrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 52(1):48–52, 1930. 74
- [64] H. HIRATA et K. HOSHIKAWA : Oxygen solubility and its temperature dependence in a silicon melt in equilibrium with solid silica. *Journal of Crystal Growth*, 106:657–664, 1990. 76
- [65] J.D. HOFFMAN : Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes. *The Journal of Chemical Physics*, 29(5):1192–1193, 1958. 210
- [66] W. HOFFMANN : Pv solar electricity industry : Market growth and perspective. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(18-19):3285 – 3311, 2006. 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference. 13, 38
- [67] D.H. HOFMANN et M.H. MULLER : Prospects of the use of liquid phase techniques for the growth of bulk silicon carbide crystals. *Materials Science and Engineering B*, 61-62:29–39, 1999. 96
- [68] Xi. HUANG, K. TERASHIMA, H. SASAKI, E. TOKIZAKI et S. KIMURA : Oxygen solubilities in Si melt :influence of Sb addition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(Part 1, No. 9A):3671–3674, 1993. 76

- [69] J.D. HUNT : Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Materials Science and Engineering*, 65(1):75 – 83, 1984. Solidification Microstructure : 30 Years after Constitutional Supercooling. 61
- [70] R.W. HYERS : Fluid flow effects in levitated droplets. *Measurement Science and Technology*, 16:394–401, 2005. 102
- [71] A. ÇİFTİJA : *Solar silicon refining, Inclusions, settling, filtration, wetting*. Thèse de doctorat, Norwegian University of Science and Technology Faculty of Natural Sciences and Technology Department of Materials Science and Engineering NTNU, 2009. 14, 59, 60, 61, 133
- [72] Y. IGUCHI et T. NARUSHIMA : solubility of oxygen, nitrogen and carbon in liquid silicon. *In First International Conference on Processing Materials for Properties ; Honolulu, Hawaii ; USA*, pages 437–440, 1993. 15, 70, 79, 80
- [73] F.P. INCROPERA et D.P. DEWITT : *Fundamentals of Heat and Mass Transfer, Fourth Edition*. John Wiley and Sons, 1996. 94
- [74] K.A. JACKSON : *In Liquid Metals and Solidification ASM, Cleveland, Ohio*, page 174, 1958. 52
- [75] D.R.H. JONES et G.A. CHADWICK : An expression for the free energy of fusion in the homogeneous nucleation of solid from pure melts. *Philosophical Magazine*, 24(190):995–998, 1971. 210
- [76] H.M. KAGAYA, T. SOMA et (updated by M.R. BROZEL) : *Properties of Crystalline Silicon*, volume 20. INSPEC, 1999. Specific heats of c-Si and molten Si, 151-154. 187
- [77] W. KAISER et J. BRESLIN : Factors determining the oxygen content of liquid silicon at its melting point. *Journal of Applied Physics*, 29(9):1292–1294, 1958. 76
- [78] W. KAISER et P.H. KECK : Oxygen content of silicon single crystals. *Journal of Applied Physics*, 28(8):882–887, 1957. 76
- [79] W. KAISER et C.D. THURMOND : Nitrogen in silicon. *journal of applied physics*, 30(3):427–431, 1959. 73, 74
- [80] K. KAKIMOTO, L. LIU et S. NAKANO : Analysis of temperature and impurity distributions in a unidirectional-solidification process for multi-crystalline silicon of solar cells by a global model. *Materials Science and Engineering : B*, 134(2-3):269 – 272, 2006. EMRS 2006, Symposium V ; Advanced Silicon for the 21st Century. 135

- [81] H. KAWAMURA, H. FUKUYAMA, M. WATANABE et T. HIBIYA : Normal spectral emissivity of undercooled liquid silicon. *Meas. Sci. Technol.*, 16:386–393, 2005. 187
- [82] W. KERN : The evolution of silicon wafer cleaning technology. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(6):1887–1892, 1990. 112
- [83] L.V. KING : On the acoustic radiation pressure on spheres. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 147(861):212–240, 1934. 84
- [84] C. KITTEL : *Physique de l'état solide - Cours et problèmes 7ème édition*. Dunod, 1998. 34
- [85] H. KOBATAKE, H. FUKUYAMA, I. MINATO, T. TSUKADA et S. AWAJI : Noncontact measurement of thermal conductivity of liquid silicon in a static magnetic field. *Applied Physics Letters*, 90(9):094102, 2007. 87
- [86] A.J.R. KOCK : *Semiconductor Silicon 1973*, page 83. The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Princeton, NJ, 1973. 77
- [87] B.O. KOLBESEN et A. MÜHLBAUER : Carbon in silicon : Properties and impact on devices. *Solid-State Electronics*, 25(8):759 – 775, 1982. 72
- [88] O. KUBASCHEWSKI et C.B. ALCOCK : *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press, 1979. 79
- [89] K. KURIBAYASHI et T. AOYAMA : Containerless crystallization of silicon. *Journal of Crystal Growth*, 237-239(Part 3):1840 – 1843, 2002. 87
- [90] J.S. LANGER et H. MULLER-KRUMBHAAR : Theory of dendritic growth i - elements of a stability analysis. *Acta Metall.*, 26(11):1681–1687, 1978. 149
- [91] D. LI et D.M. HERLACH : High undercooling of bulk molten silicon by containerless processing. *Europhys. Lett.*, 34(6):423–428, 1996. 87, 112
- [92] W. LIN et D.W. HILL : Oxygen segregation in Czochralski silicon growth. *Journal of Applied Physics*, 54(2):1082–1085, 1983. 77
- [93] J. LIPTON, M.E. GLICKSMAN et W. KURZ : Equiaxed dendrite growth in alloys at small supercooling. *Metall. Trans. A.*, 18A(2):341–345, 1987. 19, 150, 151, 153
- [94] L. LIU, S. NAKANO et K. KAKIMOTO : Carbon concentration and particle precipitation during directional solidification of multicrystalline silicon for solar cells. *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9):2192 – 2197, 2008. the Proceedings of the 15th International

- Conference on Crystal Growth (ICCG-15) in conjunction with the International Conference on Vapor Growth and Epitaxy and the US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy. 135
- [95] R. P. LIU, T. VOLKMANN et D. M. HERLACH : Undercooling and solidification of si by electromagnetic levitation. *Acta Materialia*, 49(3):439 – 444, 2001. 56, 57, 87, 119
- [96] A. LUQUE et S. HEGEDUS : *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons Ltd, 2003. 13, 43, 46
- [97] N. MANGELINCK-NOEL et T. DUFFAR : Modelling of the transition from a planar faceted front to equiaxed growth : Application to photovoltaic polycrystalline silicon. *Journal of Crystal Growth*, 311(1):20 – 25, 2008. 23, 25, 61, 62, 135, 149, 160, 164
- [98] S. MARTINUZZI, I. PÉRICHAUD, C. TRASSY et J. DEGOULANGE : n-type multicrystalline silicon wafers prepared from plasma torch refined upgraded metallurgical feedstock. *Prog. Photovolt : Res. Appl.*, 17:1–10, 2009. 58
- [99] J. MEIER, J. SPITZNAGEL, U. KROLL, C. BUCHER, S. FAÏ, T. MORIARTY et A. SHAH : Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells. *Thin Solid Films*, 451-452:518 – 524, 2004. Proceedings of Symposium D on Thin Film and Nano-Structured Materials for Photovoltaics, of the E-MRS 2003 Spring Conference. 40
- [100] F. MILLOT, J.C. RIFFLET, G. WILLE, V. SAROU-KANIAN et B. GLORIEUX : Analysis of surface tension from aerodynamic levitation of liquids. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(1): 187–192, 2002. 85
- [101] F. MILLOT, V. SAROU-KANIAN, J.-C. RIFFLET et B. VINET : The surface tension of liquid silicon at high temperature. *Materials Science and Engineering : A*, 495(1-2):8 – 13, 2008. Fifth International Conference on High Temperature Capillarity HTC-2007, Alicante, Spain. 187
- [102] O. MJOS : *Directional solidification for solar cells*. Thèse de doctorat, NTNU, 2006. 133
- [103] H.J. MÖLLER, C. FUNKE et S. WÜRZNER : Melt growth of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> precipitates during crystallization of multicrystalline silicon for solar cells. *In 3rd International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells SINTEF/NTNU, Trondheim NORWAY*, 2009. 14, 60
- [104] H.J. MÖLLER, L. LONG, M. WERNER et D. YANG : Oxygen and carbon precipitation in multicrystalline solar silicon. *physica status solidi (a)*, 171(1):175–189, 1999. 61

- [105] R. MOREAU : *Magnetohydrodynamics*. Kluwer Academic Publisher, 1990. 102
- [106] A. MURGAI, H.C. GATOS et W.A. WESTDORP : Effect of microscopic growth rate on oxygen microsegregation and swirl defect distribution in czochralski-grown silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12):2240–2245, 1979. 77
- [107] K. NAGASHIO, M. ADACHI, K. HIGUCHI, A. MIZUNO, M. WATANABE, K. KURIBAYASHI et Y. KATAYAMA : Real-time x-ray observation of solidification from undercooled Si melt. *Journal of Applied Physics*, 100(3):033524, 2006. 87, 88
- [108] T. NARUSHIMA, K. MATSUZAWA, Y. MUKAI et Y. IGUCHI : Oxygen solubility in liquid silicon. *Materials Transactions, JIM*, 35(8):522–528, 1994. 76
- [109] T. NARUSHIMA, N. UEDA, M. TAKEUCHI, F. ISHII et Y. IGUCHI : Nitrogen solubility in liquid silicon. *Materials transactions - JIM*, 35:821–826, 1994. 74
- [110] T. NARUSHIMA, A. YAMASHITA et C. OUCHI : Solubilities and equilibrium distribution coefficients of oxygen and carbon in silicon. *Mater Trans*, 43(8):2120–2124, 2002. 71, 72
- [111] A.E. NIELSEN : *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press : Oxford, 1964. 141, 206
- [112] H. NISHIZAWA, F. HORI et R. OSHIMA : In-situ HRTEM observation of the melting-crystallization process of silicon. *J. Cryst. Growth*, 236:51–58, 2002. 53
- [113] T. NOZAKI, Y. YATSURUGI et N. AKIYAMA : Concentration and behavior of carbon in semiconductor silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 117(12):1566–1568, 1970. 15, 68, 69, 70, 72
- [114] J. NYVLT : Kinetics of nucleation in solutions. *Journal of Crystal Growth*, 3-4:377 – 383, 1968. 81
- [115] J. NYVLT, O. SÖHNEL, M. MATUCHOVA et M. BROUL : *The Kinetics of Industrial Crystallization*. 1985. 81
- [116] W. OBRETENOV, D. KASHIEV et V. BOSTANOV : Unified description of the rate of nucleation-mediated crystal growth. *J. Cryst. Growth*, 96:843–848, 1989. 53, 149
- [117] OBSERV'ER : La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde, collection chiffres et statistiques. edition 2008. 13, 28, 29
- [118] L.. ODEN et R.A. MCCUNE : Phase equilibria in the Al-Si-C system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 18(12):2005–2014, 1987. 70

- [119] A.E. ORGAN et N. RILEY : Oxygen transport in magnetic Czochralski growth of silicon. *Journal of Crystal Growth*, 82:465–476, 1987. 76
- [120] Z. OTSUKA, S. and Kozuka : Thermodynamic study of oxygen in liquid elements of group-IB to group-VIB. *Transactions of the japan institue of metals*, 22(8):558–566, 1981. 76
- [121] S. OZAWA, N. TAKENAGA, T. KODA, T. HIBIYA, H. KOBATAKE, H. FUKUYAMA, M. ADACHI, M. WATANABE et S. AWAJI : Oscillation behavior of a high-temperature silicon droplet by the electromagnetic levitation technique superimposed with a static magnetic field. *Materials Science and Engineering : A*, 495(1-2):50 – 53, 2008. Fifth International Conference on High Temperature Capillarity HTC-2007, Alicante, Spain. 87
- [122] C. PANOFEN et D. M. HERLACH : Rapid solidification of highly undercooled Si and Si-Co melts. *Applied Physics Letters*, 88(17):171913, 2006. 14, 57
- [123] B. PIVAC, A. SASSELLA et A. BORGHESI : Non-doping light impurities in silicon for solar cells. *Materials Science and Engineering B*, 36(1-3):55 – 62, 1996. European Materials Research Society 1995 Spring Meeting, Symposium N : Carbon, Hydrogen, Nitrogen, and Oxygen in Silicon and in Other Elemental Semiconductors. 61
- [124] S. PIZZINI, P. CAGNONI, A. SANDRINELLI, M. ANDERLE et R. CANTERI : Grain boundary segregation of oxygen and carbon in polycrystalline silicon. *Applied Physics Letters*, 51(9):676–678, 1987. 58
- [125] C.V. Hari RAO, H.E. BATES et K.V. RAVI : Electrical effects of SiC inclusions in EFG silicon ribbon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 47(6):2614–2619, 1976. 61
- [126] I REPINS, M CONTRERAS, Y ROMERO, Y YAN, W METZGER, J LI, S JOHNSTON, B EGAAS, C DEHART, J SCHARF, BE MCCANDLESS et R NOUFI : Characterization of 19.9 *IEEE Photovoltaics Specialists Conference Record*, 33, 2008. 39
- [127] W.K. RHIM et K. OHSAKA : Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator : density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity. *J. Cryst. Growth*, 208:313–321, 2000. 15, 83, 84, 187
- [128] P.J. RIBEYRON et F. DURAND : Oxygen and carbon transfer during solidification of semiconductor grade silicon in different processes. *Journal of Crystal Growth*, 210(4): 541 – 553, 2000. 135

- [129] P. ROCABOIS, C. CHATILLON et C. BERNARD : Thermodynamics of the Si-C system i. mass spectrometry studies of the condensed phases at high temperature. *High Temperatures. High Pressures*, 27-28(1):3–23, 1995-1996. 68, 105
- [130] P. ROCABOIS, C. CHATILLON et C. BERNARD : Thermodynamics of the Si-C system ii. mass spectrometric determination of the enthalpies of formation of molecules in the gaseous phase. *High Temperatures. High Pressures*, 27-28(1):25–39, 1995-1996. 68, 105
- [131] Y. SAKUDA, S. AZUMO et K. NAGAYAMA : Undercooling solidification behavior of B or C coated bulk Si by electromagnetic levitating process (Special issue : Third International Symposium on Physical Sciences in Space (ISPS 2007)). *JASMA*, 25(3): 531–535, 2008. 87, 88
- [132] K. SANGWAL : Novel approach to analyze metastable zone width determined by the polythermal method : Physical interpretation of various parameters. *Crystal Growth & Design*, 9(2):942–950, 2009. 81
- [133] K. SANGWAL : A novel self-consistent nylvlt-like equation for metastable zone width determined by the polythermal method. *Crystal Research and Technology*, 44(3):231–247, 2009. 81
- [134] S. SATAKE, N. INOUE, T. KUNUGI, M. SHIBAHARA et H. KASAHARA : Large scale molecular dynamics simulation for two Ar clusters impact on 4H-SiC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 257:639–644, 2007. 22, 194
- [135] R.I. SCACE et G.A. SLACK : Solubility of carbon in silicon and germanium. *The Journal of Chemical Physics*, 30(6):1551–1555, 1959. 70
- [136] P. SCHATZLE, T. ZOLLNER, R. SCHINDLER et A. EYER : Homogeneity analysis of multicrystalline silicon ingots with columnar grain structure. *In Photovoltaic Specialists Conference, 1993., Conference Record of the Twenty Third IEEE*, pages 78–82, May 1993. 61
- [137] P. SCHETELAT : *Modélisation et simulation de la calorimétrie modulée inductive*. Thèse de doctorat, INPG, 2009. 16, 102, 105, 116
- [138] O. SCHULTZ, S.W. GLUNZ et G.P. WILLEKE : Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20 *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 12:553–558, 2004. 41
- [139] H.J. SEIFERT, J. PENG, H. Leo LUKAS et F. ALDINGER : Phase equilibria and thermal analysis of Si-C-N ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 320(2):251 – 261, 2001. 15, 79

- [140] W. SEIFERT, G. MORGENSTERN et M. KITTLER : Influence of dislocation density on recombination at grain boundaries in multicrystalline silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 8(9):1687–1691, 1993. 58
- [141] Y. SHAO et F. SPAEPEN : Undercooling of bulk liquid silicon in an oxide flux. *Journal of Applied Physics*, 79(6):2981–2985, 1996. 83
- [142] R. SHIMOKAWA et Y. HAYASHI : Effect of localized grain boundaries in semicrystalline silicon solar cells. *J. Appl. Phys.*, 59:2571–2576, 1985. 58
- [143] A.K. SOILAND : *Silicon for solar cells*. Thèse de doctorat, NTNU, 2004. 133
- [144] T. SOMA, H.M. KAGAYA et (updated by M.R. BROZEL) : *Properties of Crystalline Silicon*, volume 20. INSPEC, 1999. Thermal expansion coefficients of c-Si, 153-154. 187
- [145] D.L. STAEBLER et C.R. WRONSKI : Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous si. *Applied Physics Letters*, 31(4):292–294, 1977. 40
- [146] L. SYLLA, A. HODROJ, N. MANGELINCK-NOËL et T. DUFFAR : Measurement of undercooling for better understanding of solidification phenomena during the elaboration of polycrystalline silicon. *In Paris*, page 3775, 2004. 82
- [147] K. TERASHIMA : *Properties of Crystalline Silicon*, volume 20. INSPEC, 1999. Si-melt : density, surface tension and viscosity, 3-7. 187
- [148] T. TSUKADA, H. FUKUYAMA et H. KOBATAKE : Determination of thermal conductivity and emissivity of electromagnetically levitated high-temperature droplet based on the periodic laser-heating method : Theory. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(15-16):3054 – 3061, 2007. donne en référence des vitesses de fluides de 10 à 40 cm.s-1 dans le liquide avec les références.... 87
- [149] D. TURNBULL : Formation of crystal nuclei in liquid metals. *Journal of Applied Physics*, 21(10):1022–1028, 1950. 147, 209
- [150] D. TURNBULL et J. C. FISHER : Rate of nucleation in condensed systems. *The Journal of Chemical Physics*, 17(1):71–73, 1949. 146
- [151] M. VOLMER et A. WEBER : Nucleus formation in supersaturated systems. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 119:277–301, 1926. 146
- [152] V.V. VORONKOV : Supercooling at the face developing on a rounded crystallization front. *soviet physics-crystallography*, 17(5):909–917, march-april 1973. 53



- [153] Q. WANG, R.P. LIU, Y.Q. QIAN, D.C. LOU, Z.B. SU, M.Z. MA, W.K. WANG, C. PANOFEN et D.M. HERLACH : Metal-like growth of silicon during rapid solidification by quenching undercooled droplets on a chill plate. *Scripta Materialia*, 54(1):37 – 40, 2006. 87
- [154] R.Y. WANG, W.H. LU et L.M. HOGAN : Faceted growth of silicon crystals in Al-Si alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28(5):1233–1243, 1997. 142
- [155] M. WATANABE, K. HIGUCHI, A. MIZUNO, K. NAGASHIO, K. KURIBAYASHI et Y. KATAYAMA : Structural change in silicon from undercooled liquid state to crystalline state during crystallization. *Journal of Crystal Growth*, 294(1):16 – 21, 2006. New Advances in Crystal Growth and Nucleation - A collection of papers contributed by members of the UK Network of Crystal Growth and Nucleation of Complex Materials or presented at the 2005 Summer School on Crystal Growth and Nucleation of Complex Materials, New Advances in Crystal Growth and Nucleation. 87
- [156] P. WAWER, S. IRMSCHER et H.-G. WAGEMANN : LBIC characterization of twin boundaries in tricrystalline silicon solar cells. *In 26th Photovoltaic V Specialist conf*, pages 127–130, Berlin, Germany, 30sept-3Oct 1997. 58
- [157] J.K.R. WEBER, D.S. HAMPTON, D. R. MERKLEY, C.A. REY, M.M. ZATARSKI et P.C. NORDINE : Aero-acoustic levitation : A method for containerless liquid-phase processing at high temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 65(2):456–465, 1994. 84
- [158] R. WEST et H. FREDRIKSSON : On the mechanism of faceted growth. *Journal of Materials Science*, 20(3):1061–1068, 1985. 142
- [159] J. WOIRGARD et J. de FOUQUET : *Scripta Metall.*, 6:21, 1972. 191
- [160] X. WU : High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar Energy*, 77(6): 803 – 814, 2004. Thin Film PV. 39
- [161] K. YAMADA, J. SATO, S. TOBISAWA et A. B. SAWAOKA : Crystallization of silicon nitride by rapid condensation of high-temperature ultrasupersaturated gas. *Naturwissenschaften*, 77:285–287, 1990. 126
- [162] E. YAMASUE, M. SUSU, H. FUKUYAMA et K. NAGATA : Thermal conductivities of silicon and germanium in solid and liquid states measured by non-stationary hot wire method with silica coated probe. *J. Cryst. Growth*, 234:121–131, 2002. 187
- [163] K. YANABA, M. AKASAKA, M. TAKEUCHI, M. WATANBE, T. NARUSHIMA et Y. IGUCHI : Solubility of carbon in liquid silicon equilibrated with silicon carbide. *Materials Transactions*, 38(11):990–994, 1997. 70

- [164] K. YANABA, Y. MATSUMURA, T. NARUSHIMA et Y. IGUCHI : Effect of alloying elements on the carbon solubility in liquid silicon equilibrated with silicon carbide. *Mat.Trans. JIM*, 39(8):819–823, 2008. 71
- [165] C.C. YANG, J.C. LI et Q. JIANG : Temperature-pressure phase diagram of silicon determined by clapeyron equation. *Solid State Communications*, 129(7):437 – 441, 2004. 15, 67
- [166] Y. YATSURUGI, N. AKIYAMA, Y. ENDO et T. NOZAKI : Concentration, solubility, and equilibrium distribution coefficient of nitrogen and oxygen in semiconductor silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 120(7):975–979, 1973. 15, 72, 74, 75, 76, 77
- [167] Z. YUAN, W.L. HUANG et K. MUKAI : Wettability and reactivity of molten silicon with various substrates. *Appl. Phys. A*, 78:617–622, 2004. 123
- [168] J.B. ZELDOVICH : On the theory of new phase formation : Cavitation. *Acta Physico-chemica U.R.S.S.*, 18(1):1–22, 1943. 140, 141
- [169] C. ZENER : Theory of growth of spherical precipitates from solid solution. *J. Appl. Phys.*, 20:950–953, 1949. 142
- [170] A. ZERR, G. MIEHE, G. SERGHIU, M. SCHWARZ, E. KROKE, R. RIEDEL, H. FUESZ, P. KROLL et R. BOEHLER : Synthesis of cubic silicon nitride. *Nature*, 400:340–342, 1999. 73
- [171] J. ZHAO, A. WANG, M.A. GREEN et F. FERRAZZA : 19.8monocrystalline silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 73:1991–1993, 1998. 41
- [172] Z. ZHOU, S. MUKHERJEE et W.K. RHIM : Measurement of thermophysical properties of molten silicon using an upgraded electrostatic levitator. *Journal of Crystal Growth*, 257(3-4):350 – 358, 2003. 84



# Annexe A

## Propriétés du silicium

Tableau A.1: Propriétés du silicium

	Symbole	Silicium solide ( $T_f - \epsilon$ )	Silicium liquide ( $T_f + \epsilon$ )	Unités	Références
Masse volumique	$d$	2310	2560	$kg.m^{-3}$	[20][127][26]
Masse atomique	$M$	$28,0855(3) \cdot 10^{-3}$	$28,0855(3) \cdot 10^{-3}$	$kg.mol^{-1}$	[20][28]
Volume molaire	$V_m$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$m^3.mol^{-1}$	[20]
Résistivité électrique	$\rho_{el}$	Fonction du dopage	50 – 80	$\mu\Omega.cm$	[9]
Viscosité dynamique	$\mu$		0,75	$mPa.s$	[147]
Viscosité cinématique	$\nu$		$2,9 \cdot 10^{-7}$	$m^2.s^{-1}$	
Tension de surface	$\sigma$		$7,31 \cdot 10^{-1}$	$N.m^{-1}$	[101]
Température de fusion	$T_f$		$1414 \pm 0,9$	$^{\circ}C$	[20]
Chaleur massique	$C_p$	1,032		$J.g^{-1}.K^{-1}$	[76]
Conductivité thermique	$k$	19	56,5	$W.m^{-1}.K^{-1}$	[56][162]
Diffusivité thermique	$\alpha$		$2,2 \cdot 10^{-5}$	$m^2.s^{-1}$	
Énergie de fusion	$\Delta H_f$		$50,693 \pm 3\%$	$kJ.mol^{-1}$	[3]
Émissivité	$\epsilon$	0,6	0,2		[127][81][101]
Expansion Thermique	$\beta$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$K^{-1}$	[144][26]



# Annexe B

## Modèle de coïncidence des noeuds du réseau (ou modèle CSL "Coincidence-Site Lattice ")

### B.1 Modèle 2D

Nous pouvons considérer 2 réseaux interpénétrés (nommés réseau 1 et réseau 2). On définit le réseau 1 comme étant un réseau fixe et le réseau 2 admettant des déplacements géométriques tel que des translations, rotations... Suivant l'orientation et la position du réseau 2 il peut y avoir un point qui coïncide avec un point du réseau 1. Ce point est déterminé comme " site de coïncidence d'un noeud ". Les atomes positionnés à ce niveau sont dans des positions ne subissant pas de contraintes que ce soit dans le réseau 1 ou dans le réseau 2.

Dans le cas où nous avons 2 réseaux identiques, nous pouvons fixer un point de coïncidence comme référence pour notre système de coordonnées. Le réseau 2 subi une rotation d'un angle  $\theta$  autour de l'origine. En se positionnant à des angles de rotations supérieurs à  $45^\circ$  et inférieur à  $90^\circ$  nous obtenons tous les motifs possibles (Fig. B.1).

Une mesure du CSL est donnée par la surface unitaire d'une cellule. Lorsqu'on considère un point proche de l'origine, il faut s'assurer que ses coordonnées ne contiennent pas de facteurs communs, puisque cela signifierai qu'une fraction de la position du vecteur défini un autre point de coïncidence. En particulier les 2 coordonnées ne doivent pas être paires. Pour un point donné  $(x, y)$  du réseau 1, la surface du carré des vecteurs positions est donné par :

$$\Sigma' = x^2 + y^2 \tag{B.1}$$

Pour  $(x, y) = (3, 1)$  on obtient  $\Sigma' = 10$ . Les coordonnées 3 et 1 sont des nombres impairs,

d'où la somme de leur carré est un nombre pair. Il est clair, cependant, que le carré (formé par l'origine et les 3 sites de coïncidence) contient un site en son centre  $[3/2, 1/2) + (-1/2, 3/2) = (1/2)]$ . Pour ce point central on obtient  $\Sigma' = 5$  et c'est la plus petite unité pour un angle de rotation donné

$$\theta = 2\arctan\left(\frac{y}{x}\right) \quad (\text{B.2})$$

(=  $36^\circ$  dans cet exemple) Lorsque  $\Sigma'$  est pair, sa valeur est divisée par 2  $\Rightarrow \alpha = 2$  dans le but d'obtenir la plus petite unité. Lorsqu'il est impair on divise par l'unité  $\Rightarrow \alpha = 1$ . On obtient ainsi l'index de coïncidence  $\Sigma$ .

$$\Sigma = \frac{1}{\alpha}\Sigma' \quad (\text{B.3})$$

Pour le point  $(4, 1)$ , on obtient  $\Sigma' = 17$  et le centre du carré est donné par  $[(2, 1/2) + (-1/2, 2) = (3/2, 5/2)]$  qui n'est pas un CSL, étant donné que ses coordonnées ne sont pas entières. Dans le cas de grandes coordonnées, il faut cependant faire attention à ce que le site de coïncidence n'appartient pas à d'autres CSL.

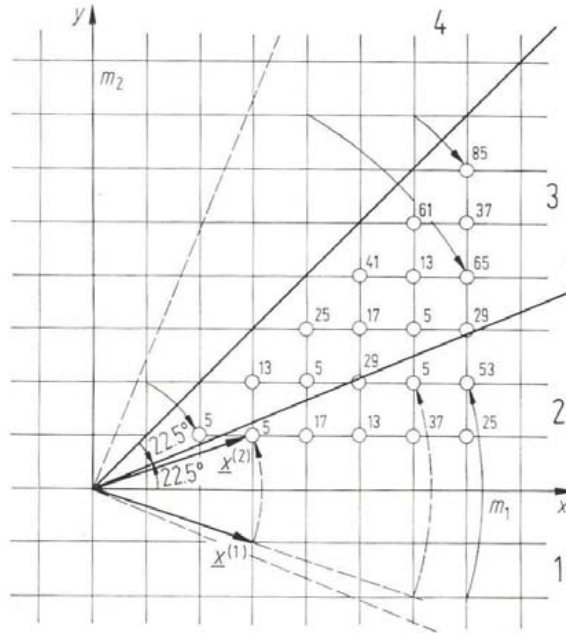


Figure B.1: Détermination des valeurs de  $\Sigma$  pour une rotation sur le plan  $\{100\}$  d'une structure cubique.

On peut noter différents points sur les relations CSL :

- Les joints possédant une grande densité absolue de site de coïncidence peuvent en général être définis comme les sites ayant la plus basse énergie.
- La signification physique du CSL diminue lorsque la valeur de  $\Sigma$  augmente, en effet seul une petite fraction d'atome à l'interface est commune aux 2 cristaux adjacents.

$\Sigma$	Angle	Axis	Twin axes	
3	60.0	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle,$	$\langle 112 \rangle$
5	36.9	$\langle 100 \rangle$	$\langle 012 \rangle,$	$\langle 013 \rangle$
7	38.2	$\langle 111 \rangle$	$\langle 123 \rangle$	
9	38.9	$\langle 110 \rangle$	$\langle 122 \rangle,$	$\langle 114 \rangle$
11	50.5	$\langle 110 \rangle$	$\langle 113 \rangle,$	$\langle 233 \rangle$
13a	22.6	$\langle 100 \rangle$	$\langle 023 \rangle,$	$\langle 015 \rangle$
13b	27.8	$\langle 111 \rangle$	$\langle 134 \rangle$	
15	48.2	$\langle 210 \rangle$	$\langle 125 \rangle$	
17a	28.1	$\langle 100 \rangle$	$\langle 014 \rangle,$	$\langle 035 \rangle$
17b	61.9	$\langle 221 \rangle$	$\langle 223 \rangle,$	$\langle 334 \rangle$
19a	26.5	$\langle 110 \rangle$	$\langle 133 \rangle,$	$\langle 116 \rangle$
19b	46.8	$\langle 111 \rangle$	$\langle 235 \rangle$	
21a	21.8	$\langle 111 \rangle$	$\langle 235 \rangle,$	$\langle 145 \rangle$
21b	44.4	$\langle 211 \rangle$	$\langle 124 \rangle$	

Figure B.2: Quelques relations pour des cristaux cubiques.

## B.2 Modèle 3D

Chaque CSL est caractérisée par un index de coïncidence  $\Sigma$  qui est un entier impair égal au rapport des volumes de la cellule CSL sur le volume de la maille de cette cellule.  $1/\Sigma$  représente la fraction des points de mailles commun aux 2 cristaux. Par conséquent  $\Sigma$  est un bon critère pour définir la périodicité des mailles doubles. Dans le cas de systèmes tridimensionnels prenant en compte une rotation suivant un axe  $\langle hkl \rangle$ , où  $h, k, l$  sont les indices de Miller,  $x$  et  $y$  étant les coordonnées d'un point de coïncidence dans le plan  $(hkl)$ , on obtient la formule suivante [17, 33] :

$$\Sigma = x^2 + y^2(h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{B.4})$$

Woïgard et De Fouquet [159] ont montré qu'un tel système CSL tridimensionnel était généré par une rotation  $\theta_c$  de la maille autour de l'axe  $R(hkl)$  si

$$\theta_c = 2\arctan(y/x\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \quad (\text{B.5})$$





# Annexe C

## Estimation du coefficient de diffusion pour un mélange binaire de molécules non polaires

Le coefficient de diffusion isotherme  $D_{AB}$  d'un élément  $A$  en présence d'un élément  $B$  à pression constante est défini par la relation de Fick :

$$J_A = D_{AB} \cdot \nabla C_A \quad (\text{C.1})$$

où  $J_A$  est le flux d'espèce  $A$  et  $C_A$  est la concentration de l'espèce diffusante.

La diffusion mutuelle définie par  $D_{AB}$ , peut être vue comme étant la diffusion de l'élément  $A$  dans une solution infiniment diluée d'élément  $B$ . Dans le cas des molécules non polaires la théorie de Lennard-Jones permet d'obtenir le coefficient de diffusion mutuel en  $m^2 \cdot s^{-1}$  :

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-7} T^{3/2} \sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}} \frac{f_D}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (\text{C.2})$$

avec  $T$  la température en  $K$ ,  $M_A$  et  $M_B$  la masse molaire des composés  $A$  et  $B$ ,  $P$  la pression totale (en  $atm$ ),  $f_D$  un paramètre de correction compris entre 1,00 et 1,03,  $\sigma_{AB}$  la constante de force de Lennard Jones tel que  $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2) / 2$  et  $\Omega_D$  le terme intégrale de collision défini par :

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635\bar{T})} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996\bar{T})} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411\bar{T})} \quad (\text{C.3})$$

Tableau C.1: Constantes de Lennard-Jones.[134]

$\sigma_{Ar-Ar}(\text{\AA})$	3,4
$\sigma_{Si-Ar}(\text{\AA})$	3,57
$\sigma_{Si-C}(\text{\AA})$	3,385
$\epsilon_{Ar-Ar}(J)$	$1,625 \cdot 10^{-21}$
$\epsilon_{Si-Ar}(J)$	$8,10^{-22}$
$\epsilon_{Si-C}(J)$	$8,01 \cdot 10^{-22}$
$\Omega_{D(Si-Ar)}$	0,61

où  $\bar{T} = kT/\epsilon_{oAB}$ , avec  $k$  la constante de Boltzman,  $\epsilon$  est l'énergie d'interaction maximale où  $\epsilon_{oAB} = (\epsilon_{oA}\epsilon_{oB})^{1/2}$ . Les valeurs de  $\sigma_{12}$ ,  $\Omega_D$  et  $\epsilon_o$  sont en générale tabulées pour les gaz, un extrait est donné dans le tableau C.1

Ce qui nous permet d'obtenir dans le cas du mélange  $Si - Ar$  la relation de diffusion :

$$D_{Si-Ar} = 5,85 \cdot 10^{-5} \frac{T^{3/2}}{P} \quad (C.4)$$

avec  $D_{Si-Ar}$  le coefficient de diffusion du Silicium dans l'argon en fonction de la température et de la pression en  $cm^2 s^{-1}$ . Ceci nous permet de tracer la courbe suivante :

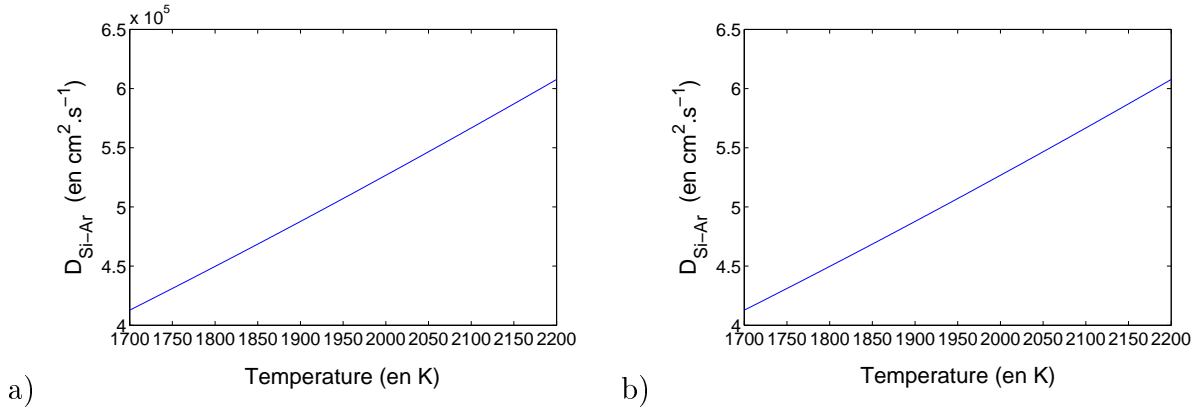


Figure C.1: Diffusion mutuelle du Silicium et de l'argon en fonction de la température définie d'après la théorie de Lennard-Jones. a) dans le cas où la pression est égale à  $1.10^{-5} bar$ , b) dans le cas où la pression est égale à  $1 bar$

# Annexe D

## Calculs FACTSAGE

### D.1 Dépôt de carbone et nettoyage hydrogène

#### D.1.1 Dépôt de carbone par décomposition de $CH_4$ à 300K

T = 300.00 K

P = 1.00000E+00 atm

V = 6.15680E+01 dm<sup>3</sup>

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/mol
Ar	2.5000E+00
CH4	1.0000E-03

PHASE: gas_ideal	EQUIL AMOUNT mol	MOLE FRACTION	FUGACITY atm
Ar	2.5000E+00	9.9960E-01	9.9960E-01
CH4	9.9903E-04	3.9945E-04	3.9945E-04
H2	1.9471E-06	7.7855E-07	7.7855E-07
C2H6	5.5396E-13	2.2150E-13	2.2150E-13
C2H4	1.8042E-24	7.2138E-25	7.2138E-25
CH3	2.9903E-35	1.1956E-35	1.1956E-35
H	9.2032E-39	3.6798E-39	3.6798E-39
C2H2	7.6601E-43	3.0628E-43	3.0628E-43
C2H3	2.7800E-58	1.1116E-58	1.1116E-58
TOTAL:	2.5010E+00	1.0000E+00	1.0000E+00

```

                                mol                                ACTIVITY
C_graphite(s)                   9.7357E-07                       1.0000E+00
*****
Cp_SUM_PHASES   H_EQUIL       S_EQUIL       G_EQUIL       V_EQUIL
                J.K-1         J             J.K-1         J             dm3
*****
5.20007E+01    2.14009E+01    3.87420E+02  -1.16205E+05    6.15680E+01
    
```

Mole fraction of system components:

```

                gas_ideal
Ar                9.9800E-01
C                 3.9881E-04
H                 1.5968E-03
    
```

The cutoff limit for phase or gas constituent activities is 1.00E-70

~~~~~

2.5 Ar + 1E-3 CH4 =

```

2.5010    mol    (  0.99960      Ar                FACT53
                  +  0.39945E-03  CH4             FACT53
                  +  0.77855E-06  H2              FACT53
                  +  0.22150E-12  C2H6           FACT53
                  +  0.72138E-24  C2H4           FACT53
                  +  0.11956E-34  CH3             FACT53
                  +  0.36798E-38  H                FACT53
                  +  0.30628E-42  C2H2           FACT53
                  +  0.11116E-57  C2H3           FACT53)
                (300.00 K, 1 atm, gas_ideal)

                +  0.97357E-06 mol C_graphite      FACT53
                (300.00 K, 1 atm, S1, a= 1.0000)
    
```

The cutoff concentration has been specified to 1.000E-70



T = 300.00 K  
 P = 1.00000E+00 atm  
 V = 6.15434E+01 dm3

| STREAM CONSTITUENTS | AMOUNT/mol |
|---------------------|------------|
| Ar                  | 2.5000E+00 |
| C                   | 9.7357E-07 |
| H2                  | 2.1000E-06 |

|                  | EQUIL AMOUNT | MOLE FRACTION | FUGACITY   |
|------------------|--------------|---------------|------------|
| PHASE: gas_ideal | mol          |               | atm        |
| Ar               | 2.5000E+00   | 1.0000E+00    | 1.0000E+00 |
| CH4              | 9.7357E-07   | 3.8943E-07    | 3.8943E-07 |
| H2               | 1.5286E-07   | 6.1144E-08    | 6.1144E-08 |
| C2H6             | 6.7014E-18   | 2.6806E-18    | 2.6806E-18 |
| C2H4             | 2.7790E-28   | 1.1116E-28    | 1.1116E-28 |
| CH3              | 1.0399E-37   | 4.1594E-38    | 4.1594E-38 |
| H                | 2.5781E-39   | 1.0312E-39    | 1.0312E-39 |
| C2H2             | 1.5024E-45   | 6.0096E-46    | 6.0096E-46 |
| C2H3             | 1.5280E-61   | 6.1121E-62    | 6.1121E-62 |
| TOTAL:           | 2.5000E+00   | 1.0000E+00    | 1.0000E+00 |
|                  | mol          |               | ACTIVITY   |
| C_graphite(s)    | 0.0000E+00   |               | 1.5806E-01 |

# Annexe E

## Techniques d'analyses

### E.1 Microscopie électronique à balayage et microanalyse

#### X

Un microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électron focalisé se déplaçant sur la surface d'un échantillon. Cette technique est basée sur le principe des interactions rayonnement matière capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2  $\mu m$ . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

**Électrons secondaires** Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon (Fig. E.3-a), un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les élec-



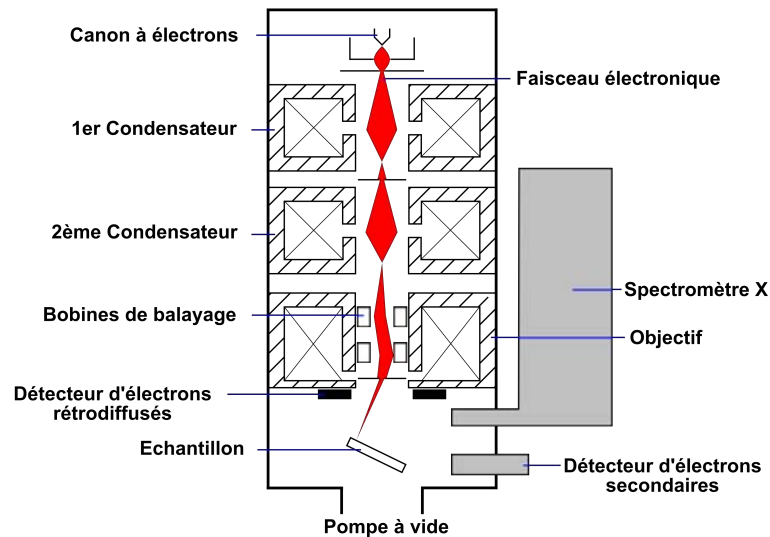


Figure E.1: Schémas de la colonne optique d'un microscope électronique à balayage (MEB).

trons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase.

**Électrons rétrodiffusés** Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon (Fig. E.3-b). Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires, l'influence du potentiel sur la poire d'analyse est donné en figure E.2. Ces électrons peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase.

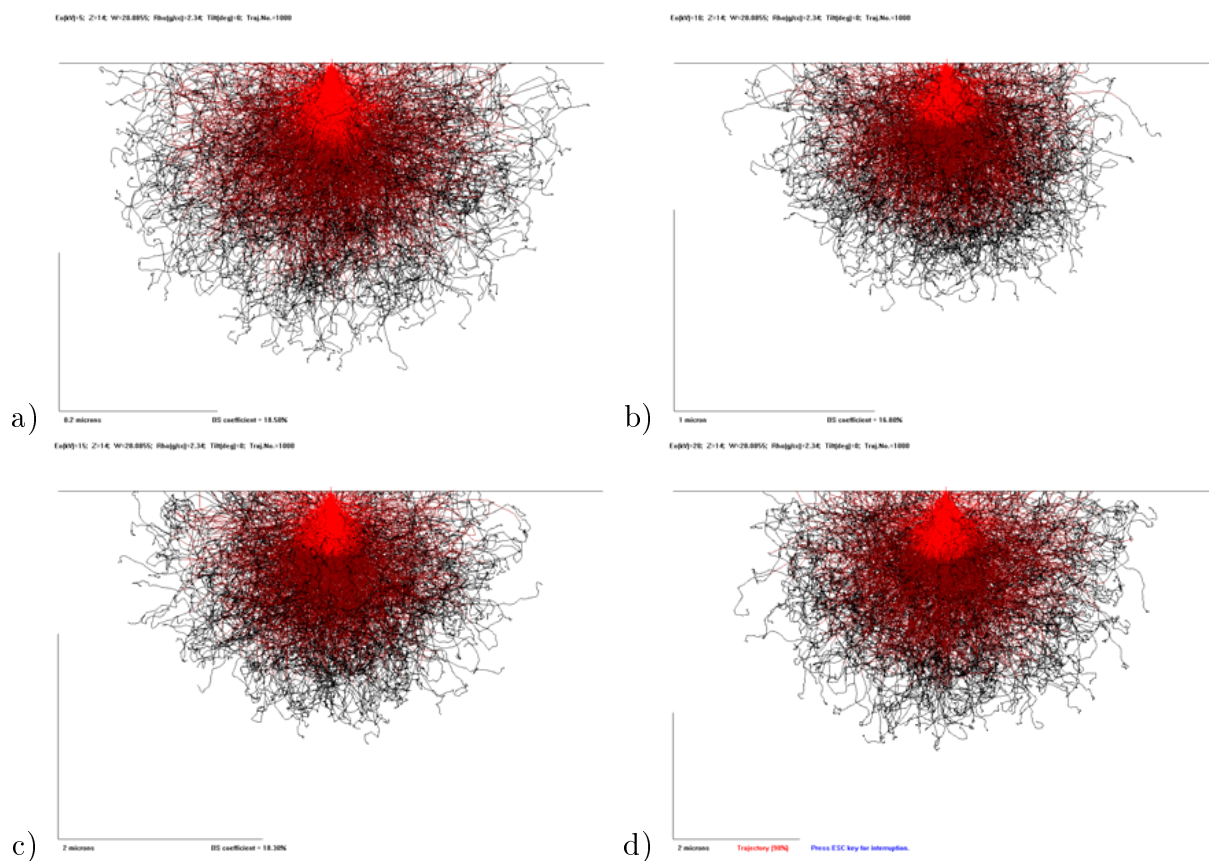


Figure E.2: Influence du potentiel sur la taille de la poire d'analyse obtenu par simulation monte-Carlo.

**Rayons X** L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome d'une couche inférieure (Fig. E.3-c). La désexcitation se produit avec l'émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

## E.2 Raman

En spectroscopie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon

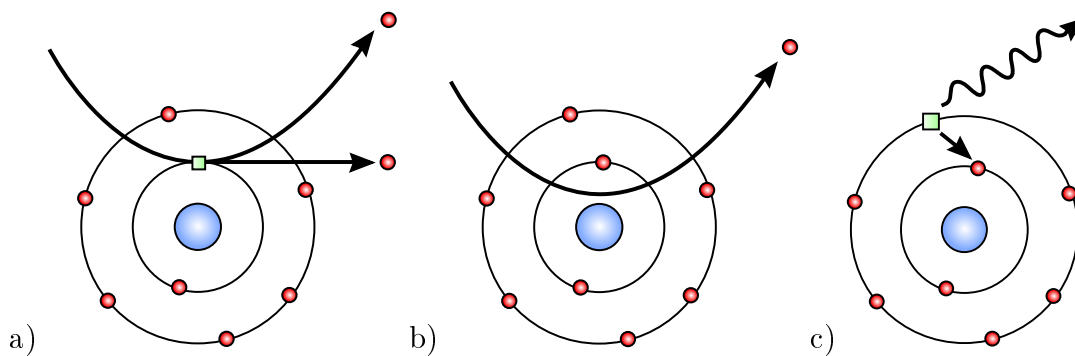


Figure E.3: a) Émission d'un électron secondaire, b) Electron rétrodiffusé, c) Rayonnement X par désexcitation d'un atome se trouvant sur une couche atomique supérieure.

nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. Les informations apportées par la spectroscopie Raman permet d'identifier les phases, les composés chimiques et la structure cristalline du matériaux analysé.

## E.3 IGA

### E.3.1 Analyse azote

L'analyse chimique de l'azote est réalisée avec l'équipement LECO TC-436, couplée à un four par électrode EF-400. Cette technique est basée sur la fusion du matériau sous flux de gaz inerte (Hélium). Le gaz est ensuite transporté vers les détecteurs d'azote qui est mesuré par conductivité thermique (TC).

Le protocole est le suivant :

- Dégazage : Un creuset en graphite est placé entre les deux électrodes du four à Effet Joule EF-400 sous un flux de gaz hélium de haute pureté (grade 6N) qui l'isole de tout gaz atmosphérique. Un courant important passe alors à travers le creuset et permet ainsi de le porter à haute température (jusqu'à 2800 °C environ). Les gaz contenus dans le creuset sont alors évacués.
- Analyse : L'échantillon, de masse comprise entre 200 et 400mg, est automatiquement placé dans le creuset porté à haute température et libère ainsi lors de sa fusion les gaz contenus. Ces derniers sont transportés en direction des détecteurs par un flux constant de gaz neutre (Hélium).

La limite de détection de cette technique est de 1ppmw.

### E.3.2 Analyse carbone

Le carbone est analysé par combustion sous oxygène pur d'un échantillon d'environ 1g. Celui-ci est placé à dans un creuset en céramique déposé à l'intérieur d'un four Horiba EMIA CS 820V. Les gaz libérés,  $CO$  et  $CO_2$  sont alors dosés à travers des cellules infrarouges.

La limite de détection de cette technique est de 10ppmw.

## E.4 GDMS

Un équipement de GDMS comprend un tube à décharge basse pression connectée à un système d'alimentation électrique, d'un spectromètre de masse et d'un système d'acquisition, de traitement et de stockage des données. Sur la figure E.4, les principaux composants de la GDMS sont exposés :

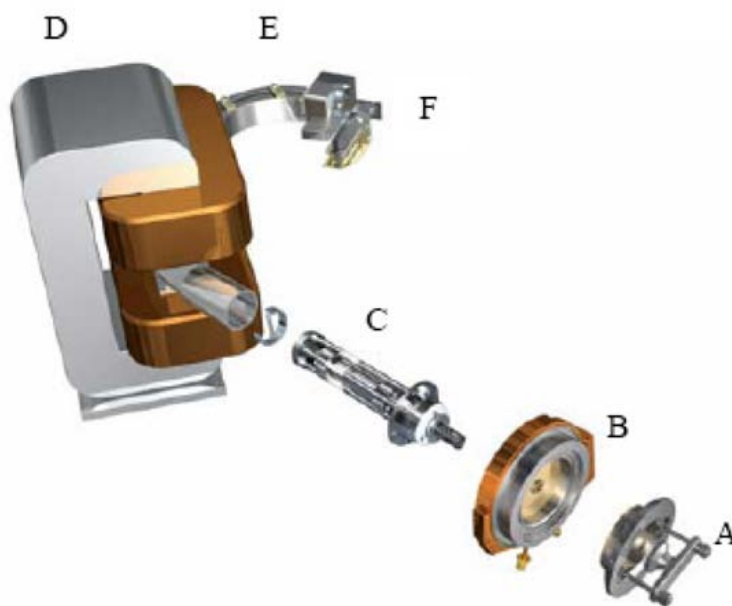


Figure E.4: Schéma du dispositif de HR-GDMS. A : porte échantillon, B : chambre plasma, C : ion optique, D : aimant, E : analyseur électrostatique, F : détecteur. *Source Thermofisher*

La spectrométrie de décharge lumineuse fait intervenir le phénomène de pulvérisation cathodique. L'échantillon (de 4 à 20mm de diamètre) agit comme une cathode et est bombardé par des ions  $Ar^+$  formé dans une chambre plasma. Ce bombardement provoque l'érosion de la surface couche après couche. Les atomes, les électrons et les ions sont enlevés de la surface de l'échantillon. Les ions de l'échantillon sont accélérés et focalisés avant d'entrer dans le champ magnétique. L'analyseur électrostatique sépare les ions par leur ratio  $M/z$

(masse sur charge). L'intensité en coups par seconde d'un élément est mesurée de manière relative par rapport à l'intensité de la matrice de l'échantillon.

Cette technique permet d'effectuer des mesures quantitative jusqu'à l'ordre de la *ppmw* pour l'ensemble des éléments du tableau périodique à l'exception de C, N, O et H.

## Annexe F

# Fréquence d'attachement par diffusion en volume

On considère que la diffusion des molécules du volume vers la surface du cluster est le phénomène limitant. ceci permet de définir le taux d'attachement comme :

$$\beta(t) = \gamma_n j_{d,n}(t) 4\pi R^2 \quad (\text{F.1})$$

où  $j_{d,n}$  est le flux de diffusion (en  $m^2.s^{-1}$ ) des molécules jusqu'à la surface du cluster composé de  $n$  molécules, ayant un rayon  $R$  et une surface  $4\pi R^2 = cv_0^{2/3} n^{2/3}$ ,  $c$  étant égal à  $(36\pi)^{1/3}$ .  $\gamma_n$  est un facteur correctif qui considère que tous les atomes ne sont pas adsorbés à la surface du cluster, sa valeur varie entre 0 et 1. Le flux de diffusion peut être calculé par la loi de Fick :

$$j_{d,n} = D \left( \frac{\partial Z_r}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (\text{F.2})$$

dans laquelle  $D$  est le coefficient de diffusion des monomères en solution (en  $m^2.s^{-1}$ ). La loi F.2 montre qu'il est nécessaire de connaître la concentration  $Z_r(t)$  (en  $m^{-3}$ ) de monomères en solution en fonction du temps  $t$  est de la distance  $r$  du centre du cluster. Cette concentration est la solution de l'équation de diffusion dans un système de coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial Z_r}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial Z_r}{\partial r} \right) \quad (\text{F.3})$$

avec les conditions initiales et les conditions aux limites suivantes :

$$Z_r(t) = Z_1 \text{ à } t = 0, \quad Z_r(t) = 0 \text{ à } r = R, \quad Z_r(t) = Z_1 \text{ à } r = \infty \quad (\text{F.4})$$

Ce problème est analogue à celui formulé par Nielsen[111] pour la croissance par diffusion d'un cristal isolé en solution. Mais dans ce cas on ne prend pas en compte les atomes qui quitte la surface du cluster, par conséquent ce n'est pas le flux net qui est définie ici, c'est pourquoi la concentration à l'interface est égale à 0. Lorsque la concentration en monomères  $Z_1$  de la solution, c'est à dire pour  $r = \infty$ , est constante avec le temps, la solution du système d'équations F.3 et F.4 est de la forme :

$$Z_r(t) = Z_1 \left( 1 - \frac{R}{r} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{r-R}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) \right) \quad (\text{F.5})$$

où

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x'^2) dx' \quad (\text{F.6})$$

est la fonction erreur. A partir des équations F.2 et F.5 on obtient la relation :

$$j_{d,n} = \frac{DZ_1}{R} \left( 1 + \sqrt{\frac{R^2}{\pi Dt}} \right) \quad (\text{F.7})$$

Cette expression montre que pour  $t > R^2/D$  le flux de diffusion devient indépendant du temps, on peut ainsi écrire le flux de diffusion stationnaire :

$$j_{d,n} = \frac{DZ_1}{R} \quad (\text{F.8})$$

Cette expression simplifiée est valable autant pour les solutions liquide que pour les solutions solide étant donné que le temps pour atteindre un régime stationnaire est très faible, de l'ordre du nanoseconde dans le cas d'une solution. Par conséquent si on introduit ce flux de diffusion provenant de l'équation F.8 dans l'équation F.1 on obtient :

$$\beta_n = \gamma_n 4\pi R D Z_1 \quad (\text{F.9})$$

Si on se réfère à la relation d'Einstein, le coefficient de diffusion des monomères peut être décrit par la relation suivante :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_0} \quad (\text{F.10})$$

où  $\eta$  est la viscosité de la solution et  $R_0$  est le rayon du monomère.

En remplaçant  $R$  par son expression  $(c/4\pi)^{1/2} v_0^{1/3} n^{1/3}$  on obtient la relation suivante :

$$\beta_n = \gamma_n (4\pi c)^{1/2} v_0^{1/3} n^{1/3} D Z_1 \quad (\text{F.11})$$

Dans le cas d'une germination hétérogène ce taux d'attachement est bien plus complexe. Si on considère un site de germination ayant la forme d'un disque et où les clusters prennent la forme de calotte sphérique avec un angle de mouillage supérieur à  $\pi/4$  alors on peut modifier l'équation F.11 tel que :

$$\beta_n = \gamma_n \left( \frac{1 - \cos\theta}{f(\theta)^{1/3}} \right) (6\pi^2 v_0)^{1/3} n^{1/3} DZ_1 \quad (\text{F.12})$$

qui prend en compte la surface latérale de la calotte  $2\pi R^2(1 - \cos\theta)$  et le rayon  $R = (3v_0/4\pi f(\theta))^{1/3} n^{1/3}$ . Si  $\theta = \pi$  il n'y a pas mouillage et par conséquent on conserve l'équation F.11.





# Annexe G

## Énergie libre de Gibbs

La formation d'une phase solide à partir d'un état liquide nécessite un potentiel thermodynamique provenant de la différence entre l'énergie libre de Gibbs de la phase solide  $G_s$  et de la phase liquide  $G_l$ . La différence d'énergie libre de Gibbs peut être exprimé sous la forme :

$$\Delta G_{ls}(T) = \Delta H_{ls}(T) - T\Delta S_{ls}(T) \quad (\text{G.1})$$

avec

$$\Delta H_{ls}(T) = \Delta H_f - \int_T^{T_f} \Delta C_p(T) dT \quad (\text{G.2})$$

$$\Delta S_{ls}(T) = \Delta S_f - \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (\text{G.3})$$

$$\Delta H_f = T_f \Delta S_f \quad (\text{G.4})$$

où les différences d'enthalpie et d'entropie,  $\Delta H_{ls}$  et  $\Delta S_{ls}$  sont déterminées par l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$ , l'entropie de fusion  $\Delta S_f$  et la différence de chaleur spécifique entre le solide et le liquide  $\Delta C_p$ . A l'aide des équations G.1 à G.4 on peut écrire :

$$\Delta G_{ls}(T) = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_f} - \int_T^{T_f} \Delta C_p(T) dT + T \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (\text{G.5})$$

avec  $\Delta T = T_f - T$  la surfusion.

Différents modèles ont été développés pour décrire la différence d'énergie libre de Gibbs en fonction de la température. L'approche la plus simple est l'approximation linéaire proposé par Turnbull[149] qui fait l'hypothèse d'une variation de chaleur latente à la température d'équilibre négligeable  $\Delta C_p = 0$ .  $\Delta G$  est alors proportionnel à la surfusion  $\Delta T$  :

$$\Delta G_{ls}(T) = \frac{\Delta H_f}{T_f} \Delta T \quad (\text{G.6})$$

Lorsque  $\Delta C_p \neq 0$  mais est indépendant de la température l'équation G.5 donne une relation moins simplifiée :

$$\Delta G_{ls}(T) = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_f} - \Delta C_p \left[ \Delta T - T \ln \left( \frac{T_f}{T} \right) \right] \quad (\text{G.7})$$

En effectuant un développement limité du logarithme autour de  $T_f$ , c'est à dire pour un  $\Delta T$  faible on obtiens la relation de Jones et Chadwick[75] :

$$\Delta G_{ls}(T) = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_f} - \Delta T^2 \left[ \frac{\Delta C_p(T_f)}{T_f + T} \right] \quad (\text{G.8})$$

En supposant que la différence d'enthalpie est linéairement dépendante de la température, Hoffmann[65] dériva une expression pour  $\Delta G_{ls}(T)$  tel que  $\Delta H_{ls} = \Delta H_f (T - T_\infty) / (T_f - T_\infty)$ . En prenant comme condition  $\Delta H_{ls} = 0$  pour  $T = T_\infty$ , il s'ensuit grâce à l'équation G.2 que  $\Delta C_p(T) = 2\Delta H_f T / T_f^2 = 2\Delta S_f T / T_f$  et par conséquent la différence d'énergie libre de Gibbs :

$$\Delta G_{ls}(T) = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_f} \frac{T}{T_f} \quad (\text{G.9})$$

Cette expression qui permet de s'affranchir du  $\Delta C_p$  donne une mauvaise approximation dans le cas de système métallique[61].



# Résumé

L'évolution de la production mondiale de cellule photovoltaïque a entraîné une pénurie en silicium de haute pureté. Le silicium de qualité moindre provoque, lors de la cristallisation, l'apparition de morphologies indésirables (grits) dues à la précipitation de carbure et de nitrure de silicium. Cependant les paramètres physico-chimiques liés à ces phénomènes sont encore inconnus. Dans ce but, nous avons développé une expérience de lévitation électromagnétique sous ultra vide permettant de mesurer la surfusion de germination du silicium en présence de carbone et d'azote dans des conditions contrôlées. Les résultats ont montré une diminution drastique de la surfusion en augmentant la concentration en impureté. En parallèle un modèle de transition facetté-équiaxe a été développé. En s'appuyant sur des modèles analytiques, il permet de prédire les transitions colonnaires-grits au cours de la solidification d'un lingot ainsi que la répartition en taille des grains dans les zones de grits.

**Mots clés : Silicium photovoltaïque, lévitation électromagnétique, surfusion de germination, précipitation, modélisation analytique, transition colonnaire facetté-équiaxe facetté.**

# Abstract

The rapid evolution of photovoltaic silicon cells production induced to use a silicon with a lower purity. This silicon involves silicon carbide and silicon nitride precipitation which lead to new undesirable morphological structure called grits. However physico-chemical parameters which control these phenomenons are still unknown. Thereby, we developed an experimental levitation set-up under ultra high vacuum which allows measuring nucleation undercooling of silicon containing known concentration of carbon and nitrogen. The results showed a rapid decrease of the undercooling whith increasing impurities concentration. In parallel a facetted to equiaxed facetted transition model has been developed. Using analytical theoretical models, it allows predicting the columnar facetted to equiaxed facetted transition all along the ingot solidification and the grain size distribution.

**keywords : Photovoltaic silicon, electromagnetic levitation, nucleation undercooling, precipitation, analytical modeling, columnar facetted to equiaxed facetted transition.**