



Développement d'un dispositif de LIBS pour l'analyse quantitative en ligne des procédés de purification du silicium fondu

Loic Patatut

► **To cite this version:**

Loic Patatut. Développement d'un dispositif de LIBS pour l'analyse quantitative en ligne des procédés de purification du silicium fondu. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. <NNT : 2015GREAI100>. <tel-01278990>

HAL Id: tel-01278990

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01278990>

Submitted on 25 Feb 2016

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Loïc PATATUT

Thèse dirigée par **Malek BENMANSOUR**

codirigée par **David PELLETIER**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et Procédés pour le Solaire (LMPS) du CEA-LITEN**
dans **l'École Doctorale IMEP-2**

Développement d'un dispositif de LIBS pour l'analyse quantitative en ligne des procédés de purification du silicium fondu

Thèse soutenue publiquement le **15 décembre 2015**,
devant le jury composé de :

M. Yves DELANNOY

Professeur, SIMaP, Grenoble, (Président du Jury)

M. Didier LÉONARD

Professeur, ISA, Villeurbanne, (Rapporteur)

M. Daniel MORVAN

Professeur, ENSCP, Paris, (Rapporteur)

M. Mohamad SABSABI

Directeur de recherche, CNRC, Canada (Examineur)

M. Pascal RIVAT

Chef du département recherche, FerroPem, Chambéry (Invité)

M. David PELLETIER

Ingénieur de recherche, CEA-LITEN, le Bourget-du-Lac, (Co-encadrant)

M. Malek BENMANSOUR

Ingénieur de recherche, CEA-LITEN, le Bourget-du-Lac, (Directeur de thèse)



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Malek Benmansour et mon co-encadrant David Pelletier, qui grâce à leur conseils et leur encadrement de qualité ont permis à ce projet de thèse d'aboutir. Ils ont su se rendre disponible à chaque fois que j'avais besoin d'eux malgré leur emploi du temps chargé.

Je remercie vivement Daniel Morvan et Didier Léonard qui ont accepté d'examiner mon travail en qualité de rapporteurs. Je remercie également les autres membres du jury, Yves Delannoy, Mohamad Sabsabi et Pascal Rivat qui m'ont fait l'honneur de participer à ma soutenance.

Un merci tout particulier à Bachir Saadi, pour son soutien aussi bien pratique que moral et sans qui il m'aurait été facile de m'égarer ou de perdre du temps sur des aspects pratiques et expérimentaux. Débuter sa thèse en faisant équipe avec quelqu'un comme toi c'est vraiment le pied.

Je remercie chaleureusement Marion Sérasset, Olivier Bonino et Florian Disdier pour leur bonne humeur et leur aide inestimable sur les expériences délicates où des bras supplémentaires étaient requis.

Mes remerciements vont également à Hélène Ligner qui a effectué les analyses ICP de cette étude et Benoit Marie qui a su me donner quelques coups de pouce qui vont bien à des moments où j'en avais bien besoin.

Merci à Chabli Amal, Sarah Bernardis et Jean-Patrice Rakotoniaina pour leurs relectures attentives sans lesquelles mes différentes publications et le présent manuscrit auraient été bien plus riches en fautes d'orthographe.

Je remercie de plus le reste des collègues des laboratoires LMPS et LCIPV du CEA-INES avec lesquels j'ai été heureux de travailler et d'interagir durant ces trois années.

Enfin je rends hommage à mes parents et ma fiancée pour leur support indéfectible tout au long de la thèse et leur dédie le présent manuscrit.

Table des matières

Introduction générale	21
Chapitre I : Contexte et enjeux de l'étude	25
I Production du silicium photovoltaïque	26
I.1 Élaboration du silicium métallurgique	26
I.2 Propriétés requises pour le silicium de grade solaire	27
I.3 Production du silicium photovoltaïque.....	29
I.3.a Procédé SIEMENS trichlorosilane	29
I.3.b Procédés silanes en lit fluidisé	30
I.4 Purification du silicium par la voie métallurgique	31
I.4.a Extraction des éléments métalliques	32
I.4.b Extraction du phosphore	33
I.4.c Extraction du bore	34
I.5 Suivi des cinétiques de purification	37
I.5.a Techniques d'analyse ex situ/hors ligne classiques	37
I.5.b Techniques d'analyse in situ/en ligne envisagées	38
II La spectroscopie sur plasma induit par laser	42
II.1 Composants d'un dispositif LIBS	42
II.1.a Le laser	42
II.1.b Le dispositif de focalisation et de collecte	42
II.1.c Le spectromètre	43
II.1.d Le détecteur	43
II.2 De l'ablation laser au plasma	44
II.2.a Absorption du laser et chauffage de la cible	44
II.2.b Ablation et génération des premiers électrons	45
II.2.c Formation et expansion du plasma	46
II.2.d Désexcitation et relaxation	48
II.3 Équilibre thermodynamique d'un plasma	49
II.3.a L'équilibre thermodynamique complet.....	50
II.3.b L'équilibre thermodynamique local	51
II.3.c L'équilibre thermodynamique local partiel	52
II.4 Problématique de la quantification en LIBS	53
II.5 Approches quantitative envisageables	54
II.5.a LIBS sans étalonnage	54
II.5.b Approche univariée	55
II.5.c Approche multivariée	55
III Analyse des métaux liquides par LIBS.....	56
III.1 Caractéristiques d'un métal fondu	56
III.2 Solutions technologiques pour l'analyse d'un métal liquide par LIBS.....	58
III.2.a Méthodes non-intrusives.....	58
III.2.b Méthodes intrusives	61
III.3 Revue bibliographique de l'analyse du silicium liquide par LIBS.....	66
IV Conclusion et objectifs de l'étude	69

Chapitre II : Mise au point et optimisation de la LIBS.....71

I Introduction72

II Dispositifs expérimentaux.....73

II.1 Four de fusion du silicium 73

II.2 Eléments de contrôle et d'opération du four 73

II.3 Dispositifs pour la mesure LIBS..... 75

II.3.a Équipement de LIBS..... 75

II.3.b Support mécanique et dispositif de préhension..... 76

II.3.c Dispositif de bullage 77

II.4 Paramètres expérimentaux liés au dispositif LIBS 78

III Méthodologie pour une mesure répétable et reproductible.....79

III.1 Acquisition d'un plasma induit par laser 79

III.1.a Choix des raies analytiques..... 79

III.1.b Intensité des raies d'émission mesurées..... 80

III.1.c Résolution temporelle de l'émission plasma..... 81

III.2 Caractérisation de la dynamique du bullage 82

III.2.a Essais de bullage d'argon en eau 83

III.2.b Étapes d'apparition et de détachement d'une bulle 84

III.2.c Fréquence des bulles..... 84

III.2.d Taille des bulles 85

III.2.e Application numérique 86

III.2.f Conclusion et sélection des conditions de bullage 88

III.3 Définition des conditions pour une mesure répétable..... 88

III.3.a Nombre de tirs à moyenner par acquisition..... 89

III.3.b Nombre d'acquisitions par mesure 90

III.3.c Fréquence des tirs 91

III.4 Étude de la reproductibilité de la mesure LIBS..... 93

III.4.a Métallurgie du silicium liquide 93

III.4.b Validation expérimentale de la stabilité de la charge dans le temps 94

III.4.c Qualification de la reproductibilité de la mesure LIBS qualitative..... 96

IV Optimisation paramétrique du signal LIBS96

IV.1 Intérêt et enjeux de l'optimisation paramétrique..... 96

IV.2 Paramètres liés au laser 98

IV.2.a Optimisation de la focalisation 98

IV.2.b Optimisation de l'énergie du laser 99

IV.3 Paramètres liés à l'environnement et au procédé 100

IV.3.a Optimisation de la température du bain 100

IV.3.b Optimisation de la nature du gaz de bullage (Ar ou He) 101

V Conclusion.....104

Chapitre III : Étude spectroscopique des plasmas induits par laser105

II Principes et méthodes.....107

II.1 Rappel sur les sources d'élargissement des raies..... 107

II.1.a Élargissement naturel..... 107

II.1.b Élargissement Doppler..... 108

II.1.c Élargissements de pression..... 108

II.1.d Élargissement causé par l'équipement 110

II.2 Méthodes de caractérisation spectroscopique 111

II.2.a Mesure de densité électronique par élargissement Stark 111

II.2.b	Mesure de température d'excitation par tracés de Boltzmann	112
II.2.c	Mesure de température ionique par ratio de raie ionique/neutre	112
II.2.d	Mesure de température électronique par la méthode du fond continu	113
II.2.e	Calcul d'incertitude sur les températures	114
II.3	Conditions d'applicabilité de ces méthodes	114
II.4	Raies d'émission utilisées	115
III	Résultats de l'étude spectroscopique.....	117
III.1	Évolution de la densité électronique	117
III.2	Évolution de la température électronique	118
III.3	Évolution de la température d'excitation.....	119
III.4	Évolution de la température ionique.....	120
III.6	Existence de l'équilibre thermodynamique local	122
III.6.a	Distribution énergétique des électrons et phénomènes collisionnels	123
III.6.b	Températures du plasma	123
III.6.c	Relaxation et homogénéité du plasma.....	125
IV	Discussions et interprétations	127
IV.1	Interactions entre le laser et la cible	127
IV.1.a	Effet sur le continuum	127
IV.1.b	Estimation numérique de la masse ablatée par le laser	128
IV.1.c	Mesures de cratères sur le silicium solide	129
IV.3.a	Refroidissement du plasma	132
IV.3.b	Mécanismes collisionnels avec les espèces excitées He(I)	132
V	Conclusion	133
	Chapitre IV : Modèle d'analyse quantitatif	135
I	Introduction	136
II	Construction du modèle d'analyse quantitatif	137
II.1	Normalisation du signal LIBS.....	137
II.1.a	Principe des méthodes de normalisation utilisées	137
II.1.b	Raies de normalisation sélectionnées	138
II.2	Étalonnage du dispositif de LIBS	139
II.2.a	Procédure expérimentale	139
II.2.b	Régression utilisée.....	140
II.3	Courbes d'étalonnage	143
III	Évaluation du modèle.....	144
III.1	Qualité des graphes d'étalonnage	144
III.1.a	Redistribution aléatoire des ordonnées	144
III.1.b	Analyse des résidus	145
III.2	Performances du modèle quantitatif.....	145
III.2.a	Justesse et fidélité	145
III.2.b	Sensibilité	148
III.2.c	Limites de détection et de quantification.....	149
III.3	Validation par des faux inconnus	150
III.4	Contrôle qualité de la validité des étalonnages	152
IV	Application à un procédé de purification par ségrégation.....	153
IV.1	Principe de la solidification dirigée	153
IV.2	Montage et expérience réalisée	155

IV.3	Suivi du rejet d'impuretés dans le liquide	156
IV.3.a	Fraction solide déterminée par palpage.....	156
IV.3.b	Fraction solide déterminée via la mesure LIBS	159
IV.4	Profil de concentration dans le lingot.....	161
V	Conclusion et perspectives	163
	<i>Conclusion générale</i>	<i>165</i>
	<i>Annexe 1 : Modèle numérique du four de laboratoire</i>	<i>169</i>
	<i>Annexe 2 : Fonction de distribution des signaux LIBS.....</i>	<i>177</i>
	<i>Références</i>	<i>183</i>

Table des figures

Figure 1 : Evolution cumulée de la puissance photovoltaïque installée dans le monde depuis 2003 et prévisions pour les années à venir d'après [1].	21
Figure 2 : Répartition des différentes techniques de production de cellules photovoltaïques entre 1980 et 2013 d'après [2].	22
Figure 3 : Schéma de principe d'un four à arc de production du silicium métallurgique d'après [6].	26
Figure 4 : Exemple de réacteur à lit fluidisé pour la production de silicium électronique d'après [16].	31
Figure 5 : Évolution des pressions de vapeur saturantes de différents éléments en fonction de la température [25].	34
Figure 6 : Exemple de dispositif de purification par plasma inductif d'une charge de silicium d'après [35].	36
Figure 7 : Schéma de principe de la mesure AAS en ligne en utilisant le rayonnement thermique du bain comme source lumineuse d'après [44].	40
Figure 8 : Corrélation entre l'absorbance du Mn et la concentration en Mn dans l'acier fondu d'après [44].	40
Figure 9 : Étapes successives de formation/désexcitation d'un plasma LIBS et durées caractéristiques.	44
Figure 10 : Illustration des différents modes d'expansion d'un plasma induit par laser.	48
Figure 11 : Évolution temporelle des émissions plasma et fenêtre d'intérêt en LIBS.	49
Figure 12 : Comparaison de mesures LIBS <i>in situ</i> avec des analyses de laboratoire standard (A) Cr (B) Mn et (C) Ni d'après [78].	59
Figure 13 : Evolution de l'intensité des raies de chrome et de nickel durant le traitement sous vide d'après [78].	60
Figure 14 : Suivi en temps réel par LIBS d'un ajout de 4,98 g de Ni dans de l'acier fondu d'après [74].	60
Figure 15 : Dispositif de LIBS avec immersion d'une lance réfractaire dans le bain d'après [76].	62
Figure 16 : Courbe d'étalonnage du Ni dans un acier liquide d'après [79].	62
Figure 17 : Schémas de principe de dispositifs de mesure LIBS avec une sonde d'immersion (A) d'après [80] et (B) d'après [82].	63
Figure 18 : Comparaison de courbes d'étalonnage sur un alliage d'aluminium solide et liquide pour (A) Mg normalisé par une raie de Fe (B) Mn normalisé par une raie de Fe.	63
Figure 19 : Dispositif LIBS avec bullage latéral sur une poche de décarburation argon-oxygène d'après [85].	64
Figure 20 : Schéma de principe de la LIBS avec canne de bullage sur un bain de zinc d'après [83].	65

Figure 21 : Effet sur les raies de bore à 249,68 et 249,77 nm : (A) de la fréquence des impulsions laser (B) de la température du bain d'après [89].	67
Figure 22 : Comparatif de spectres de bore : (A) sous hélium et (B) sous argon pour plusieurs concentrations d'après [89].	67
Figure 23 : Etalonnage du signal LIBS en fonction de la concentration estimée dans les étalons d'après [89].	68
Figure 24 : (A) Vue en coupe du creuset, des isolants et des spires. (B) Vue de l'intérieur du four et de son système de verse.	73
Figure 25 : Dispositifs de mesure de température (A) et de prélèvement d'échantillon dans le bain liquide (B).	74
Figure 26 : Schéma du dispositif LIBS utilisé.	75
Figure 27 : (A) Efficacité diffractométrique du réseau (courbe en pointillés bleu) (B) Efficacité quantique de l'intensificateur (courbe verte) d'après les constructeurs.	76
Figure 28 : Dispositif expérimental de LIBS en fonctionnement sur le four de laboratoire: A tête laser, B support de positionnement et de translation de la tête laser, C canne de bullage, D accès pour les mesures de température/prélèvements/additions d'impuretés, E parois du four, F dispositif pyrométrique/caméra.	76
Figure 29 : Canne de bullage hybride montée sur la tête laser.	77
Figure 30 : Paramètres expérimentaux étudiés et démarche définie pour les optimiser.	78
Figure 31 : Exemple de spectre résultant d'un tir laser et définition du signal LIBS.	81
Figure 32 : Profil d'excitation-désexcitation du plasma de silicium en fonction du temps.	82
Figure 33 : Croissance puis stagnation du signal lors de l'agrandissement de la porte après un délai de 2 μ s.	82
Figure 34 : Etapes d'apparition et de détachement d'une bulle 1-4) vue de face et 1*-4*) vue légèrement par-dessous.	84
Figure 35 : Influence du débit de bullage sur la fréquence des bulles pour plusieurs profondeurs d'insertion.	85
Figure 36 : Illustration de ce que désigne « l'épaisseur de bulle à son apogée ».	85
Figure 37 : Evolution de la taille des bulles en fonction du débit et de la profondeur.	86
Figure 38 : Bilan des forces qui s'exercent sur une bulle selon la loi de Tate d'après [92].	86
Figure 39 : Illustration de la problématique consistant à focaliser un laser sur des bulles.	88
Figure 40 : Evolution de l'intensité nette de la raie B(I)249,68 nm tir à tir sur 1000 tirs.	89
Figure 41 : Evolution du RSD et du rapport signal sur bruit (S/N) en fonction du nombre de tirs moyennés pour chaque acquisition.	90
Figure 42 : Evolution de la répétabilité de la mesure en fonction du nombre d'acquisitions (de 100 tirs) moyennées.	90
Figure 43 : Influence de la fréquence des tirs sur le signal et le rapport S/N.	91
Figure 44 : Distribution et dispersion de 20 mesures LIBS consécutives autour de leur valeur moyenne.	92

Figure 45 : Diagrammes de phase des impuretés d'intérêt (d'après [93] pour B, P et Al, d'après [95] pour Fe, d'après [96] pour Cu et d'après [94] pour Ti) dans le silicium.	94
Figure 46 : Descriptif des essais de validation de la charge modèle.	95
Figure 47 : Evolution de la composition de la charge modèle mesurée par ICP-OES :A) sur 3 prélèvements au cours de la même fusion B) sur 3 fusions distinctes.	95
Figure 48 : Reproductibilité des mesures LIBS sur Al A) sur une même journée d'essais B) sur différentes journées.	96
Figure 49 : Effet de la focalisation sur le signal de bore avec et sans normalisation.	98
Figure 50 : Comparaison de l'évolution du signal en fonction de la densité de puissance laser pour les éléments B(I)249,68 et Al(I)396,15.	99
Figure 51 : Comparaison du signal de B à différentes températures pour trois énergies laser.	100
Figure 52 : Différence d'évolution signal=f(densité de puissance laser) selon le gaz de bullage utilisé.	101
Figure 53 : Spectres sur la fenêtre spectrale du bore sous argon et sous hélium (chaque spectre résulte d'une moyenne sur 100 tirs).	102
Figure 54 : Fonction d'appareil de la chaîne d'acquisition LIBS.	111
Figure 55 : Émissivité $\epsilon(r)$ et intensité intégrée $I(y)$ pour un plasma de symétrie cylindrique d'après [119].	115
Figure 56 : Évolution des densités électroniques en fonction de l'énergie du laser et de la nature du gaz de bullage.	118
Figure 57 : Évolution des températures électroniques en fonction de l'énergie du laser et de la nature du gaz de bullage.	119
Figure 58 : Tracés de Boltzmann et équations qui en résultent à 140 mJ (A) sous He (B) sous Ar.	120
Figure 59 : Évolution des températures d'excitation en fonction de l'énergie du laser et de la nature du gaz de bullage.	120
Figure 60 : Évolution des températures ioniques en fonction de l'énergie du laser et de la nature du gaz de bullage.	121
Figure 61 : Excitation et désexcitation des espèces d'hélium et d'argon au cours du temps.	122
Figure 62 : Excitation et désexcitation des espèces de silicium neutres (A) et ionisées(B) au cours du temps sous argon et sous hélium.	122
Figure 63 : Comparaison des différentes températures pour une énergie laser de 140 mJ (A) sous argon et (B) sous hélium.	123
Figure 64 : Spectre moyen (100 tirs) des raies Fe(I) sous argon et sous hélium à 140 et 84 mJ.	128
Figure 65 : Évolution de la masse ablatée à chaque tir en fonction de l'énergie du laser.	129
Figure 66 : Évolution du signal LIBS en fonction de l'énergie du laser (données issues du Chapitre II).	129

Figure 67 : Aspect de quelques cratères sous argon et sous hélium et (*) même cratères éclairés avec une lumière rasante.	130
Figure 68 : Spectre moyen résultant d'une acquisition des raies de Ti et de Cu utilisées (concentrations ~17 ppm _w).	139
Figure 69 : Procédure d'étalonnage suivie.	140
Figure 70 : Droites d'étalonnage obtenues pour les éléments B, P, Al, Fe, Cu et Ti avec leur intervalle de confiance à 95 %.	143
Figure 71 : Analyse des résidus dans le cas du titane (A) et du phosphore (B).	145
Figure 72 : Illustration de mesures plus ou moins justes et fidèles par rapport à la valeur cible.	146
Figure 73 : Exemple de graphe de correction d'une interférence du phosphore par le cuivre.	148
Figure 74 : Illustration de la sensibilité des raies d'émission sélectionnées pour les éléments titane (A) et aluminium (B).	149
Figure 75 : Exemple de détermination d'une LOD par interception horizontale entre la bande de confiance supérieure et la droite d'étalonnage.	150
Figure 76 : Comparaison entre des concentrations calculées et mesurées par LIBS ou par ICP-OES.	151
Figure 77 : Exemple de carte de Shewhart avec nos 12 mesures LIBS de la concentration en fer d'une charge de silicium « étalon ».	153
Figure 78 : A) Schéma de principe de la solidification dirigée B) Illustration de l'évolution des concentrations dans le solide en fonction de la fraction solide.	154
Figure 79 : Dispositif utilisé pour coupler mesure LIBS et solidification dirigée.	156
Figure 80 : Evolution des concentrations mesurées par LIBS et calculées par la loi de Scheil dans le liquide en fonction de la fraction solide mesurée par palpée.	158
Figure 81 : Photos du lingot vu en coupe verticale (A) selon le diamètre du creuset et (B) perpendiculairement à la première coupe.	159
Figure 82 : Evolution des concentrations mesurées par LIBS et calculées par la loi de Scheil dans le liquide en fonction de la fraction solide calculée à partir des concentrations de fer.	160
Figure 83 : Evolution des concentrations mesurées par LIBS et calculées par la loi de Scheil dans le liquide après ajustement du C ₀	161
Figure 84 : Comparaison des teneurs prédites par la loi de Scheil et de celles mesurées par ICP-MS ou GDMS dans la zone palpée.	161
Figure 85 : Géométrie et conditions aux limites du modèle numérique.	172
Figure 86 : Maillage de la géométrie réalisé avec Ansys Meshing.	173
Figure 87 : (A) Boucles de champs d'induction (u.a) et (B) force d'induction générée dans les éléments conducteurs (u.a).	174
Figure 88 : Températures (K) dans le système.	175
Figure 89 : (A) Vecteurs vitesse (m/s) et (B) fonction de courant (Kg/s) dans le silicium liquide.	175

Figure 90 : Boîtes à moustache des séries statistiques évaluées.	178
Figure 91 : Pplots des lois de probabilité qui permettent d'obtenir la meilleure linéarité et de maximiser p pour chacune des séries de données.	180
Figure 92 : Densité de probabilité des trois séries de données.....	181

Liste des tableaux

Tableau 1 : Exemples de teneurs en impuretés du MG-Si et du SoG-Si d'après [8], [9] et [10].	28
Tableau 2 : Coefficient de ségrégation des principales impuretés du silicium d'après [19]... 32	32
Tableau 3 : Descriptif des différentes techniques physico-chimiques utilisées actuellement pour quantifier les teneurs en impuretés du silicium pour une application PV.....	38
Tableau 4 : Résumé des techniques de caractérisation élémentaire en ligne des métaux liquides.	41
Tableau 5 : Récapitulatif des raies analytiques sélectionnées pour chaque impureté du silicium liquide.....	80
Tableau 6 : Calcul de Reynolds à partir des propriétés de l'eau et du silicium liquide.	83
Tableau 7 : Conditions de bullage et de mesure retenues pour la suite de l'étude.....	92
Tableau 8 : Comparaison entre les propriétés physiques de l'hélium et celles de l'argon[110].	102
Tableau 9 : Paramètres optimisés retenus pour construire les graphes d'étalonnage.	103
Tableau 10 : Raies et données utilisées d'après le NIST [90]......	116
Tableau 11 : Récapitulatif des techniques de spectroscopie utilisées.	117
Tableau 12 : Estimation du temps de relaxation et des longueurs de diffusion des espèces Si et Fe dans le plasma.	125
Tableau 13 : Récapitulatif des raies sélectionnées et de leurs niveaux d'énergie (données NIST [90] et Kurucz [139])......	138
Tableau 14 : Coefficients de corrélation du modèle et valeurs maximales et moyennes issues de la randomisation des Y.	144
Tableau 15 : Figures de mérite sur les concentrations mesurées au cours de 12 essais distincts.	147
Tableau 16 : LOD estimées par le rapport signal sur bruit et par les intervalles de confiance.	150
Tableau 17 : Caractérisation de l'aptitude du modèle à prédire des concentrations proches des concentrations de référence mesurées par ICP-OES.....	152
Tableau 18 : Coefficients de partage à l'équilibre utilisés pour chaque impureté.	157
Tableau 19 : Concentrations mesurées initialement par la LIBS et ajustées.....	160
Tableau 20 : Résumé des lois de probabilité qui décrivent les signaux LIBS.	181

Glossaire des notations

λ	Longueur d'onde
λ_L	Longueur d'onde du laser
z	Profondeur
τ_L	Durée d'une impulsion laser
k_B	Constante de Boltzmann
T	Température
N_e	Densité d'électrons ou densité électronique
m_e	Masse de l'électron
e	Charge de l'électron
V	Vitesse
T_c	Température cinétique
T_e	Température électronique ou température des électrons
T_{exc}	Température d'excitation ou température des neutres
T_{ion}	Température ionique ou d'ionisation ou température des ions
N_k	Nombre d'atomes dans un certain état d'excitation
N_0	Densité totale des espèces émettrices dans le plasma
E_k	Energie du niveau haut d'énergie
$Z(T)$	Fonction de partition pour une température T
g_i	Poids statistique d'un niveau d'énergie i
C	Concentration d'une espèce dans le plasma (neutres et ions)
h	Constante de Planck
E_∞	Energie de première ionisation
ϑ	Nombre d'onde
c	Vitesse de la lumière dans le vide
t	Temps
τ_{rel}	Temps de relaxation du plasma

f_{ki}	Force d'oscillateur de la transition du niveau d'énergie k à i
ΔE_{ki}	Différence de niveaux d'énergie
A_{ki}	Probabilité de transition entre les niveaux k et i
I_{ki}	Intensité de la raie d'émission correspondante à la transition de k vers i
A_l	Intensité intégrée d'une raie d'émission
n	Nombre de données dans un échantillon statistique
x_i	Concentration mesurée
x_m	Moyenne des concentrations
x_0	Concentration de référence (étalon)
y_i	Signal LIBS
y_m	Signal LIBS moyen
σ	Écart type
b_1	Pente d'une droite d'étalonnage
b_0	Ordonnée à l'origine d'une droite d'étalonnage
w_i	Poids statistique
ν	Fréquence
M	Masse atomique
k_0	Coefficient de partage à l'équilibre thermodynamique
k_{eff}	Coefficient de partage effectif d'un procédé
f_s	Fraction solide
C_0	Concentration initiale d'une charge de silicium à purifier
C_L^∞	Concentration dans le liquide à distance du front de solidification
R^2	Coefficient de détermination
$\%_w$	Pourcentage massique ou pourcentage en masse

Liste des acronymes

LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
MG-Si	Metallurgical Grade Silicon
SoG-Si	Solar Grade Silicon
EG-Si	Electronic-Grade Silicon
PV	Photovoltaïque
PV-Si	Silicium photovoltaïque
UMG-Si	Upgraded Metallurgical Grade Silicon
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
GDMS	Glow Discharge Mass Spectrometry
XRF	X-Ray Fluorescence
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
ICCD	Intensified Charge Coupled Device
ETL	Équilibre Thermodynamique Local
LOD	Limit Of Detection
LOQ	Limit Of Quantification
RSD	Relative Standard Deviation
S/N	Signal to noise ratio
ENSCP	École Nationale Supérieure de Chimie de Paris
CNRC	Conseil National de Recherche Canadien

Introduction générale

En raison de l'accroissement des besoins énergétiques mondiaux, des risques climatiques, écologiques et de pénuries liés à l'utilisation intensive des énergies fossiles, plusieurs formes d'énergies renouvelables ont vu le jour au cours du siècle dernier. Parmi elles, la conversion photovoltaïque du rayonnement solaire en électricité connaît une croissance exponentielle depuis les années 2000 et devrait continuer de croître au cours des prochaines décennies tel qu'illustré Figure 1.

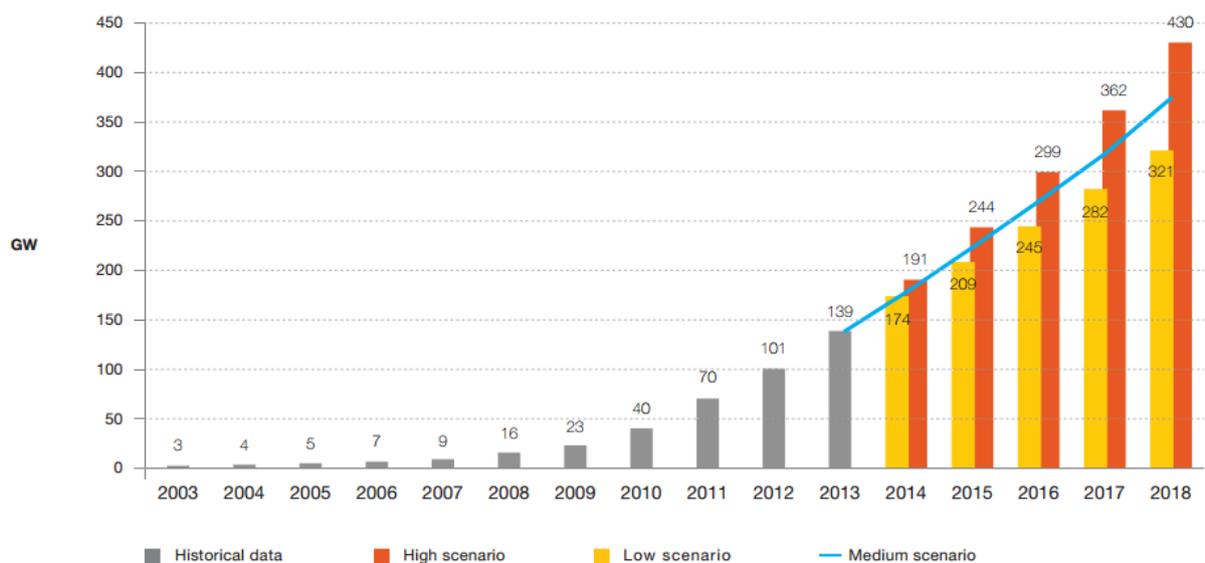


Figure 1 : Evolution cumulée de la puissance photovoltaïque installée dans le monde depuis 2003 et prévisions pour les années à venir d'après [1].

Les panneaux photovoltaïques peuvent être élaborés selon une multitude de technologies faisant appel à différents matériaux semi-conducteurs, aptes à produire un courant électrique sous l'effet des photons du rayonnement solaire par effet photoélectrique. Une partie de ces technologies est basée sur l'utilisation du silicium : à l'état cristallin, sous forme de mono ou de poly-cristaux, ou encore à l'état amorphe. L'autre partie se base sur des empilements de couches minces (<10 μm) telles que des couches de CdTe (Cadmium-Tellure) ou encore de CIGS (Sélénure de Cuivre d'Indium et de Gallium). La technologie la mieux maîtrisée et la plus répandue de par le monde à l'heure actuelle reste celle utilisant le silicium massif sous ses formes mono ou multi cristallines. En 2013 elle représentait 90 % de la production mondiale (Figure 2) et devrait rester largement prédominante à court et moyen terme.

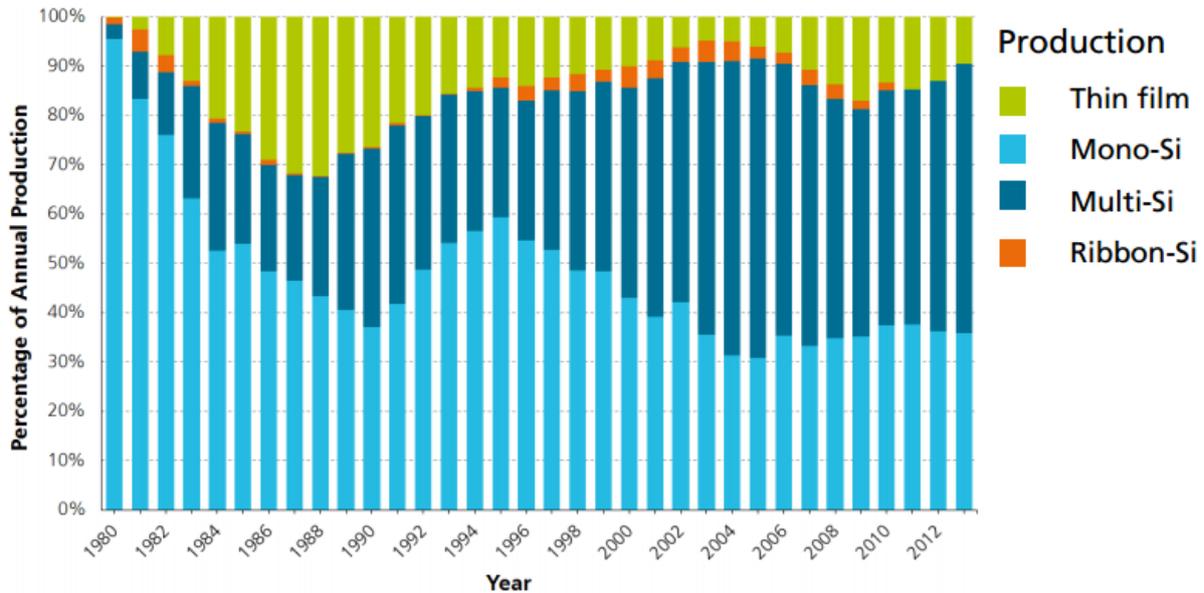


Figure 2 : Répartition des différentes techniques de production de cellules photovoltaïques entre 1980 et 2013 d'après [2].

Le LMPS¹ du CEA-LITEN², où sont menés nos travaux, s'intéresse à l'élaboration et à la mise en forme du silicium pour des applications photovoltaïques. Ce matériau y est notamment purifié pour lui conférer un niveau de pureté suffisant pour permettre ses propriétés photoélectriques. Une telle purification peut s'effectuer avec des procédés de métallurgie dont l'optimisation et le contrôle qualité nécessitent de connaître l'évolution de la composition chimique du métal en fusion. Cette information est actuellement obtenue *a posteriori* via des analyses *ex situ* de type ICP-OES³ ou GDMS⁴ sur des échantillons solides prélevés après la mise en œuvre du procédé. Un outil de mesure *in situ* permettrait alors un gain de réactivité et d'envisager une réduction des coûts de production du silicium solaire. Par extension un tel outil présenterait un intérêt pour tout procédé métallurgique d'affinage.

Dans ce travail de thèse nous proposons d'utiliser la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) pour répondre à ce besoin. Cette technique d'analyse chimique est apparue dans les années 1970 peu après l'invention du laser Nd:YAG [3]. Elle repose sur la caractérisation par spectrométrie d'émission optique d'un micro plasma formé *in situ* par ablation laser. Ainsi, il n'est plus requis d'échantillonner une portion du matériau à analyser et de mettre en œuvre une préparation complexe de l'échantillon préalablement à son analyse. La mesure se fait à distance (facilement plusieurs mètres), de façon très rapide et sur tous types d'échantillons (métaux, céramiques, polymères, gaz, liquides...). Cependant, la technique LIBS met en jeu des phénomènes complexes d'interaction entre faisceau laser, matériau étudié et plasma analysé par spectrométrie d'émission. En raison de la variabilité des plasmas formés, elle souffre d'une répétabilité et d'une reproductibilité souvent limitées qui nuisent à ses performances pour l'analyse quantitative. La technologie LIBS doit donc à l'heure d'aujourd'hui faire ses preuves comme technique de chimie analytique susceptible de supplanter, pour un certain nombre d'applications, les autres techniques de spectroscopie d'émission déjà bien établies. Notre ambition est donc de contribuer au développement de la

¹ Laboratoire des Matériaux et Procédés pour le Solaire.

² Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives - Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et nanomatériaux.

³ *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy*.

⁴ *Glow Discharge Mass Spectrometry*.

LIBS comme technique de mesure quantitative reconnue et utilisée non plus seulement dans les laboratoires mais sur des procédés industriels.

L'intérêt de la LIBS pour une application au domaine du silicium photovoltaïque a déjà été démontré à une échelle du laboratoire. L'enjeu est à présent de transférer cette technologie vers une échelle industrielle. L'objectif de cette thèse est donc de mettre au point et d'optimiser un outil de LIBS pour le contrôle en ligne des procédés industriels de purification du silicium fondu. Le succès de cette entreprise passe par l'élaboration d'une méthode d'analyse quantitative performante permettant de déterminer la composition d'un silicium de grade solaire comprenant des teneurs en impuretés de l'ordre du mg/kg.

Nous rapportons dans le présent mémoire structuré en quatre chapitres, les résultats de la démarche adoptée pour élaborer une telle méthode d'analyse. Celle-ci se compose des étapes suivantes :

- La sélection des conditions d'acquisition du signal et de sa mesure.
- Le choix des paramètres expérimentaux utilisés pour la mesure qui permettent des limites de détections réduites.
- La construction d'un modèle d'analyse quantitatif⁵ qui relie le signal mesuré en LIBS aux concentrations en impuretés dans le silicium via une fonction mathématique appropriée.
- La validation de la méthode et l'évaluation de son degré de performance.
- La mise en application de la méthode à un procédé de purification du silicium de grade solaire.

Le chapitre I vise à introduire les éléments requis pour appréhender l'étude et son contexte. Il est construit comme une introduction détaillée qui amène à saisir les enjeux, les spécificités de l'étude et à justifier les outils et approches de travail choisis. Il présente dans une première partie l'industrie photovoltaïque et décrit les différentes voies d'élaboration du silicium de grade solaire. Les techniques d'analyse utilisées ou utilisables pour contrôler les procédés de métallurgie associés sont également introduites pour décrire les avantages apportés par le choix de la technique LIBS. Une seconde partie décrit les principes physiques de la LIBS et de la mesure quantitative qu'elle permet. Enfin une revue bibliographique des études déjà menées sur l'analyse quantitative ou qualitative d'un bain de métal en fusion par LIBS est effectuée pour situer nos travaux par rapport à celles-ci.

Les chapitres suivant présenteront les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ainsi que les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation.

Le chapitre II expose l'ensemble des équipements utilisés et les conditions expérimentales qu'ils impliquent. Il s'attache ensuite à définir un protocole expérimental dans lequel les conditions d'acquisition d'un signal LIBS répétable et reproductible seront déterminées. Pour finir, une optimisation paramétrique des principales conditions expérimentales influençant les plasmas LIBS est effectuée afin de maximiser la performance de la technique et de minimiser ses limites de détections.

Le chapitre III consiste en une étude spectroscopique de l'effet des paramètres identifiés comme clef sur les propriétés des plasmas induits par laser (température et densité

⁵ Par modèle d'analyse quantitatif nous entendons tout ce que comprend un graphe d'étalonnage (fonction mathématique utilisée, courbe issue d'une régression, barres d'incertitudes ou intervalles de confiance...).

électronique). Il permettra de comprendre les observations réalisées et de confirmer ou d'infirmer les hypothèses proposées.

Le chapitre IV traite de la construction d'un modèle d'analyse quantitatif, de l'estimation de ses performances et enfin de sa mise en application sur un procédé industriel d'élaboration du silicium solaire.

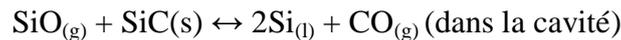
Chapitre I : Contexte et enjeux de l'étude

I Production du silicium photovoltaïque

I.1 Élaboration du silicium métallurgique

L'obtention d'un silicium aux spécifications adaptées à une application photovoltaïque passe en tout premier lieu par l'élaboration d'un silicium dit « métallurgique » ou « MG-Si » (Metallurgical Grade Silicon). Ce MG-Si trouve également des applications dans le domaine microélectronique, dans la fabrication des silicones ou encore dans l'élaboration de certains alliages métalliques.

Le silicium métallurgique est obtenu par un procédé de réduction carbothermique de la silice (SiO_2) par un composé riche en carbone (le plus souvent du bois, du charbon de bois mais aussi du coke de pétrole [4]) dans un four à arc (Figure 3). Le mélange silice-composé réducteur est fondu et chauffé par un arc électrique à une température voisine de 2100 °C. Des réactions en phase gaz se produisent alors et permettent la réduction de la silice par le carbone présent dans le composé réducteur. La fabrication du MG-Si consomme environ 12 kWh d'énergie électrique par kg produit pour un coût de quelques dollars le kg [5]. Il est à noter qu'il est également possible de produire du silicium par réduction de la silice via d'autres techniques qui ne sont actuellement pas utilisées industriellement, telles que l'aluminothermie, la magnésiothermie ou encore la calciothermie. Les réactions chimiques qui interviennent dans les différentes parties du four à arc sont les suivantes [6] :



La réaction globale de la transformation étant :

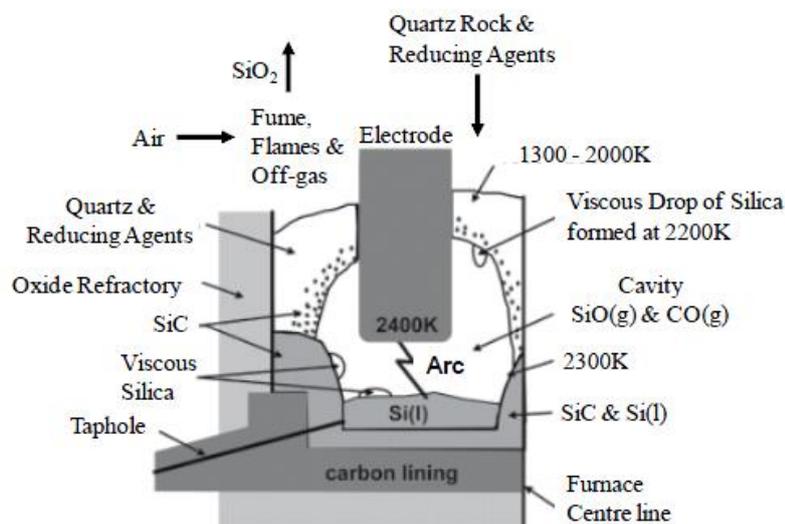
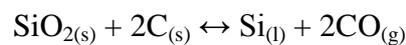


Figure 3 : Schéma de principe d'un four à arc de production du silicium métallurgique d'après [6].

A l'issue de cette étape le silicium produit est extrait du four par le trou de coulée. Le métal liquide est recueilli dans une poche à métal où il est directement affiné par bullage d'un mélange d'air et d'oxygène en vue d'abaisser les teneurs en impuretés métalliques. Le métal affiné est ensuite récupéré dans une lingotière. Il possède une pureté comprise entre 99% et 99,9% qui est directement fonction du degré de pureté des matières premières utilisées. Les impuretés qu'il comporte sont majoritairement du fer, de l'aluminium, du titane, du bore, du phosphore, du calcium, du carbone et de l'oxygène.

1.2 Propriétés requises pour le silicium de grade solaire

L'effet photoélectrique mis en jeu dans une cellule solaire consiste en l'excitation des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) par les photons du rayonnement solaire. Cet effet est généralement décrit comme consistant en la génération de paires électrons (dans la BC) / trous (dans la BV) aussi appelés « porteurs de charge ». L'absorption d'un photon dépend de sa longueur d'onde et du semi-conducteur utilisé : l'énergie du photon doit être supérieure ou égale au gap d'énergie qui sépare les BV et BC. Après formation de ces paires électrons/trous, ces derniers doivent encore être collectés par une électrode, pour générer un courant électrique, avant qu'ils ne se recombinent entre eux. Le temps moyen avant que ces porteurs de charges ne se recombinent est appelé « durée de vie des porteurs de charge ». Ainsi pour obtenir une cellule photovoltaïque de haut rendement il faut réduire les phénomènes de recombinaison et donc maximiser cette durée de vie.

Les phénomènes de recombinaison sont de plusieurs natures [7] :

- Recombinaisons de surfaces - Les recombinaisons sur les liaisons pendantes du cristal qui se termine de façon abrupte à la surface du matériau ou à l'interface avec d'autres matériaux.

- Recombinaisons directes - Les recombinaisons bande à bande où un électron de la BC retourne dans la BV par émission d'un photon. Cet effet n'est pas présent dans le cas du silicium puisque celui-ci est un semi-conducteur à gap indirect : les quasi-moments des électrons et des trous sont différents dans chacune de ses bandes.

- Recombinaisons indirectes - Les recombinaisons avec les charges de niveaux d'énergie intermédiaires entre les BV et BC, introduits par les impuretés présentes dans la matrice de silicium. Ces niveaux énergétiques agissent comme des pièges qui amènent à la recombinaison des paires électron/trou.

- Recombinaisons Auger - Elles font intervenir trois particules (deux électrons et un trou ou deux trous et un électron). L'énergie libérée par la recombinaison d'une paire électron/trou est absorbée par un porteur voisin qui se trouve porté à une énergie supérieure, pour un électron, ou inférieure pour un trou.

Ainsi la présence d'impuretés dans la matrice silicium est en général néfaste à l'effet photoélectrique parce qu'elle favorise la recombinaison des porteurs de charge et de ce fait diminue leur durée de vie. À titre d'exemple, nous pouvons citer les éléments suivants :

- Les impuretés métalliques dans le silicium se caractérisent par des limites de solubilité et des coefficients de diffusion élevés alors qu'elles introduisent de nombreux niveaux d'énergie dans le gap BV/BC.
- Le bore, lorsque sa concentration est trop grande, réduit l'efficacité de la conversion photoélectrique en augmentant la probabilité de la recombinaison Auger. De plus la formation de défauts métastables (type BOx) en présence

d'oxygène est la principale cause de diminution du rendement photovoltaïque dans le temps.

Bien que des concentrations en impuretés aussi faibles que possible soient requises, une cellule solaire classique basée sur une jonction p-n requiert un léger dopage en impuretés. Ce dopage en bore ou en phosphore permet de réaliser respectivement un silicium dopé p (silicium riche en trous) ou n (silicium riche en électrons), la jonction p-n résulte de la juxtaposition de ces deux matériaux.

Le Tableau 1 met en comparaison les teneurs en impuretés obtenues en sortie de réduction carbothermique et celles requises pour une application photovoltaïque avec un rendement correct (*Solar Grade Silicon* ou SoG-Si). Ces teneurs sont exprimées en parties par million en unité de masse ppm_w :

$$1\text{ppm}_w = 1 \text{ partie par million en masse} = 1 \text{ mg/kg} \quad (1)$$

La notation ppb_w est aussi utilisée dans ce rapport :

$$1\text{ppb}_w = 1 \text{ partie par milliard en masse} = 1 \text{ } \mu\text{g/kg} \quad (2)$$

Tableau 1 : Exemples de teneurs en impuretés du MG-Si et du SoG-Si d'après [8], [9] et [10].

Référence et année:	[8] (2007)	[10] (2011)	[8] (2007)	[9] (2008)	[10] (2011)
Impuretés	Teneurs en impuretés typiques (ppm_w)				
	MG-Si		SoG-Si		
B	40	50-70	<1	-	0,1-10
C	600	50-1500	<10	-	0,5-1
O	3000	100-5000	<10	-	10-20
Al	100-200	300-15000	<2	-	0,005-0,05
P	20	5-100	<5	-	0,02-2
Fe	2000	300-25000	<10	<40	<1
Ca	500-600	20-2000	<2	-	<2
Ti	200	100-1000	<1	<0,05	<1
Cr	50	50-150	<1	<0,05	<1
Cu	-	5-100	-	<5	-

Dans une matrice de silicium, pour une impureté X, la relation entre ppm_w et ppm_a (parties par million en unité atomique) est définie par :

$$1 \text{ ppm}_w = (M_X / M_{\text{Si}}) \text{ ppm}_a \quad (3)$$

Dans cette relation, M_X et M_{Si} sont les masses molaires respectives de l'impureté X et du silicium. La conversion en concentration effective de l'impureté en atome par unité de volume (at.cm^{-3}) doit tenir compte du nombre d'atomes par unité de volume du silicium cristallin (soit $5.10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$)

$$1 \text{ ppm}_a = 5.10^{16} \text{ at.cm}^{-3} \quad (4)$$

La notation relative ppm est également utilisée dans ce manuscrit. Elle provient des sources bibliographiques qui ne précisent pas si elles font référence à des ppm_w ou des ppm_a.

Au vu de l'écart entre les concentrations du MG-Si (~100-1000 ppm_w) et celles requises pour le SoG-Si (~1 ppm_w), le MG-Si doit être purifié avant d'être utilisé pour ses propriétés photoélectriques dans une application photovoltaïque.

I.3 Production du silicium photovoltaïque

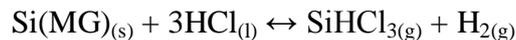
Historiquement depuis les débuts de l'industrie PV, la quasi-totalité du SoG-Si est élaborée en passant par la filière utilisée pour produire le silicium destiné au domaine électronique. Le faible tonnage de la production du SoG-Si ne justifiant pas forcément, à l'époque, le développement d'une filière spécifique au silicium de grade solaire. Le silicium poly-cristallin produit par cette filière électronique est appelé EG-Si (*Electronic Grade Silicon*), sa pureté est de l'ordre de 99,9999999% (souvent abrégée 9N car le pourcentage comporte 9 chiffres « 9 » consécutifs). Par le passé, les pertes de l'industrie électronique (matériau hors spécification ou pollué, chutes de découpe des lingots...) étaient utilisées pour le domaine PV. Le SoG-Si nécessitant un degré de pureté < 9N. Actuellement, le coût très faible de l'EG-Si (14-20 US\$/kg) permet son utilisation comme matière première des panneaux solaires et la majeure partie de sa production (~85 % [11]) est destinée à l'industrie PV.

Il existe deux principaux procédés chimiques permettant la purification du MG-Si pour en faire de l'EG-Si : le procédé Siemens à base de trichlorosilane et les réacteurs à lits fluidisés.

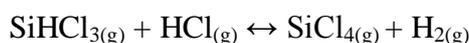
I.3.a Procédé SIEMENS trichlorosilane

Actuellement, la technique de purification la plus utilisée pour produire du silicium électronique est le procédé SIEMENS. Ce procédé consiste en une purification par voie chimique du silicium métallurgique dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [12].

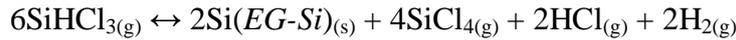
Le MG-Si réagit à 300-350 °C avec de l'acide chlorhydrique (HCl) pour former du trichlorosilane (SiHCl_{3(g)}).



Le SiHCl₃ est ensuite purifié par distillation fractionnée et condensation jusqu'à obtention d'un composé extrêmement pur. Celui-ci est enfin introduit dans un réacteur de dépôt CVD où il subit une décomposition thermique sur des barreaux de silicium ou des fils chauffés à environ 1150 °C en surface desquels il forme un dépôt de silicium. Les réactions chimiques mises en œuvre sont les suivantes :



Le bilan s'écrit :

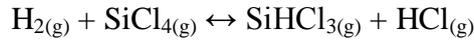


Ce procédé possède traditionnellement plusieurs inconvénients :

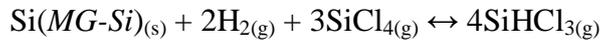
- Il est très lent (la durée de formation du dépôt est de l'ordre de plusieurs jours).
- Il est très énergivore puisque l'essentiel de l'énergie utilisée sur une aussi longue durée est perdue dans les parois du réacteur qui sont refroidies pour éviter que le dépôt de silicium ne se forme à leur surface (environ 120 kWh par kg de silicium).
- Il produit des composés gazeux toxiques, corrosifs et inflammables qui nécessitent des équipements coûteux pour être traités et éliminés.

Des améliorations significatives ont été apportées récemment à ce procédé [13]. Il est en effet possible de recycler les grandes quantités de $\text{SiCl}_{4(g)}$ et d' $\text{H}_{2(g)}$ qu'il produit en les convertissant en SiHCl_3 ré-injectable dans le processus réactionnel :

- Soit par réduction thermique du SiCl_4 à 1000 °C selon :



- Soit par hydrogénation du SiCl_4 dans un bain de MG-Si selon :



Ceci permet de réduire la consommation énergétique du procédé de 20 à 30 kWh/kg. En jouant sur les effets d'échelles, les installations les plus grandes et les plus efficaces permettent de produire du silicium électronique pour une consommation énergétique réduite à ~50kWh/kg [13].

1.3.b Procédés silanes en lit fluidisé

Les procédés en lit fluidisé constituent une variante du procédé trichlorosilane qui utilise le silane ($\text{SiH}_{4(g)}$) comme précurseur de CVD afin de le décomposer en une seule étape réactionnelle [14] :



La décomposition thermique s'effectue cette fois dans un réacteur à lit fluidisé (*Fluidized Bed Reactor* - FBR) schématisé en Figure 4. Ceci permet d'abaisser la température du procédé à 650 °C [15], de diminuer son coût énergétique jusqu'à 20 à 30 kWh/Kg [13] et d'assurer une production en continu. Le silicium produit se présente sous la forme de petits granulés sphériques dont la distribution granulométrique peut être paramétrée en variant les débits d'introduction et d'extraction du silicium, des réactants et des produits.

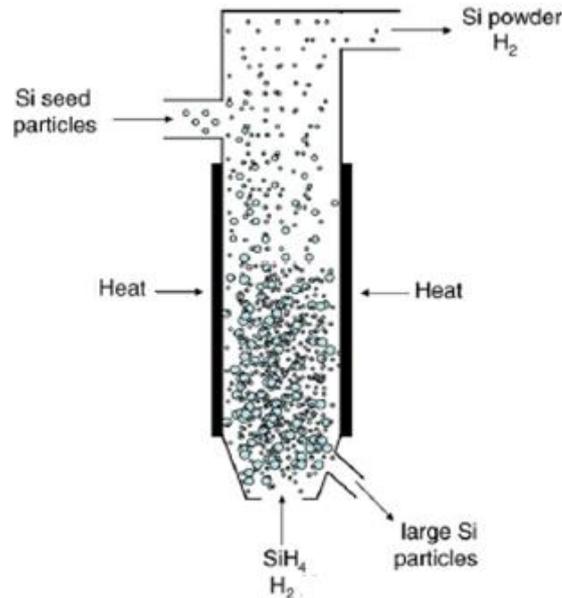


Figure 4 : Exemple de réacteur à lit fluidisé pour la production de silicium électronique d'après [16].

Parmi les inconvénients de ce procédé, nous pouvons citer la génération de poudre causée par décomposition homogène du SiH_4 sur les parois du réacteur qui vient diminuer son rendement [16] et la contamination du silicium par les parois métalliques du réacteur. Pour ces raisons, le silicium produit dans ces réacteurs n'est pas unanimement reconnu par l'industrie microélectronique mais est en revanche tout à fait exploitable par l'industrie photovoltaïque qui requiert un niveau de pureté moindre.

En 2014 la répartition de la production du silicium destiné à l'industrie photovoltaïque était de 82 % pour le procédé SIEMENS trichlorosilane et de 10 % pour le procédé FBR [17]. Ce dernier devrait être amené à croître dans les années à venir jusqu'à représenter plus de 40 % de la production en 2025. Les 8 % restants de la production actuelle sont obtenus par des procédés alternatifs utilisés dans une voie dite « métallurgique » que nous allons maintenant présenter.

I.4 Purification du silicium par la voie métallurgique

Le développement du secteur photovoltaïque dans le monde au cours de ces dernières années a entraîné un accroissement important de la demande en SoG-Si ainsi qu'une nécessité de réduire le prix du kWh généré par les panneaux solaires. Face à cette croissance, une pénurie de silicium électronique est advenue entre 2006 et 2008, démultipliant ainsi le coût du SoG-Si qui était alors de l'ordre de plusieurs centaines de US\$/kg. Ceci a commencé à rendre progressivement envisageable de purifier le MG-Si à l'état liquide (1414-1600 °C) avec un ou plusieurs des procédés de métallurgie présentés dans ce chapitre. Le silicium obtenu via cette voie est appelé «UMG-Si» (*Upgraded Metallurgical Grade Silicon*). Les méthodes que nous allons décrire présentent l'avantage d'utiliser moins d'équipements et d'énergie que le procédé SIEMENS et d'obtenir exactement le niveau de pureté requis pour les applications PV (dopage inclus) sans rejets de polluants (chlorures en particulier).

Dans les paragraphes suivants nous allons rapidement décrire les principaux procédés utilisés dans cette voie de purification. Le but n'est pas ici d'être totalement exhaustif. Les

procédés les moins avancés du point de vue de leur industrialisation, ou toujours en cours de développement à l'échelle du laboratoire, ne seront pas forcément mentionnés.

I.4.a Extraction des éléments métalliques

Le retrait des impuretés métalliques s'effectue principalement en les concentrant par ségrégation dans une partie du silicium qui est ensuite éliminée. Cette ségrégation peut être mise en œuvre soit avec une solidification dirigée soit en mettant en solution le MG-Si dans un solvant.

Ségrégation des métalliques par solidification dirigée

Le phénomène de ségrégation des impuretés intervient dans la plupart des procédés de mise en forme du silicium tels que les procédés Czochralski, Bridgman ou encore les techniques de tirage continu ou en ruban. Tous ces procédés font intervenir une solidification dirigée qui s'effectue lorsque l'extraction de la chaleur nécessaire à la solidification du silicium en fusion et de la chaleur latente générée à l'interface de solidification se produisent selon une seule direction [18]. Pour une température juste en dessous du point de fusion, il est observé lors de cette solidification une migration des impuretés de la phase solide vers la phase liquide. Les impuretés sont donc concentrées vers le haut du lingot et se retrouvent piégées dans la dernière zone solidifiée qui peut aisément être éliminée par découpe ou par attaque acide. Ce phénomène de ségrégation des impuretés dans le liquide est induit par leur limite de solubilité dans le silicium solide. Plus la limite de solubilité d'une impureté est faible, plus elle est facilement rejetée dans le liquide.

A l'équilibre thermodynamique, le bain de silicium est isotherme et les concentrations dans le solide et le liquide peuvent être considérées parfaitement uniformes dans le volume. Dans ces conditions, chaque impureté est caractérisée par un coefficient de ségrégation (ou de partage) à l'équilibre (k_0) dans le silicium qui est égal à la concentration de l'impureté dans le solide divisé par celle dans le liquide au niveau de l'interface de solidification : $k_0 = C_S/C_L$. Cette grandeur théorique est donc connue *a priori* à partir des diagrammes de phases. Le Tableau 2 donne les coefficients de ségrégation à l'équilibre des principales impuretés du silicium. Sur ce tableau les k_0 sont d'autant plus faibles que l'élément considéré possède un rayon/numéro atomique important qui limite son incorporation au réseau du silicium solide et tend à le rejeter dans le liquide.

Tableau 2 : Coefficient de ségrégation des principales impuretés du silicium d'après [19].

Segregation coefficient of impurities in silicon			
Impurity	Segregation coefficient	Impurity	Segregation coefficient
B	8.00×10^{-1}	Fe	6.40×10^{-6}
P	3.50×10^{-1}	Ti	2.00×10^{-6}
C	5.00×10^{-2}	Cu	8.00×10^{-4}
Al	2.80×10^{-3}		

Extraction par solvants

La technique de purification par solvants consiste à mettre en solution le silicium métallurgique dans un solvant (Al, Sn ...) pour ensuite le recristalliser sous une forme de plus grande pureté. Il est par exemple possible de dissoudre du silicium dans de l'aluminium pour former un alliage Al-Si. Le mélange est fondu à une température inférieure à 1000 °C puis la

température est abaissée progressivement pour amener le mélange au point eutectique ($\sim 700\text{ °C}$ [20]) où le silicium précipite sous forme de paillettes. Les coefficients de ségrégation du bore et du phosphore sont plus faibles dans cet alliage (respectivement de 0,2 et 0,06 [21]) que dans le silicium seul (Cf. Tableau 2). L'extraction des dopants est donc favorisée tout en réduisant la consommation énergétique à $\sim 20\text{-}30\text{ kWh/kg}$. Les paillettes ainsi obtenues sont nettoyées de l'aluminium restant par rinçage à l'acide chlorhydrique. Enfin, elles sont à nouveau fondues pour être cristallisées par solidification dirigée en un lingot dont la partie inférieure peut être utilisée comme SoG-Si.

Malgré une efficacité de purification importante pour la totalité des impuretés du MG-Si, cette technique reste limitée par le coût de l'aluminium de haute pureté qu'elle requiert et celui de sa purification après utilisation. Notons enfin qu'il est possible d'effectuer une purification selon le même principe à partir d'autres alliages tel que Si-Ni [22], Si-Sn [23] ou encore Si-Ga [24].

I.4.b Extraction du phosphore

Le procédé le plus efficace pour extraire le phosphore jusqu'à des teneurs inférieures au ppm_w est la déphosphoration sous vide. Avec cette technique, cette impureté est transférée depuis le silicium surchauffé vers une phase gazeuse à basse pression.

Déphosphoration par évaporation sous vide

Par définition, dans un système liquide/gaz, la pression de vapeur saturante (p^0) définit la pression d'équilibre thermodynamique du gaz avec sa phase liquide. Donc à l'équilibre thermodynamique, la proportion de gaz et de liquide ne varie pas. Hors équilibre, si la pression de gaz au-dessus du liquide (p) est inférieure à p^0 le liquide s'évapore. Inversement si $p > p^0$ alors le gaz au-dessus du liquide se condense.

La pression partielle d'un gaz dans un mélange de gaz parfaits est définie comme la pression de ce gaz s'il occupait seul le volume disponible. Ainsi, la pression partielle d'un élément gazeux au-dessus d'un liquide est directement proportionnelle à la pression ambiante au-dessus du liquide. Si la pression partielle p_i d'une impureté i au-dessus d'un bain de silicium est inférieure à sa pression de vapeur saturante p_i^0 , l'impureté s'évapore d'autant plus vite que l'écart est grand. La création d'une atmosphère de pression réduite ($\ll 1\text{ bar}$) au-dessus d'un bain de silicium permet donc de se mettre dans des conditions où les impuretés du silicium s'évaporent ($p_i < p_i^0$). De plus, la différence de pression de vapeur saturante entre le silicium liquide ($p_{Si}^0 \sim 1\text{ Pa}$ à 1635 °C) et certaines impuretés (P, Al, Ca, Fe...) (Figure 5) permet l'évaporation préférentielle de ces impuretés par rapport au silicium sachant que $p_i^0 \gg p_{Si}^0$. Enfin, ce procédé est incontournable et très efficace pour purifier le silicium en phosphore ($p_P \ll p_P^0$ et $p_P^0 \gg p_{Si}^0$) par contre il est inefficace pour sa purification en bore (p_B voisin de p_B^0 et $p_B^0 \ll p_{Si}^0$).

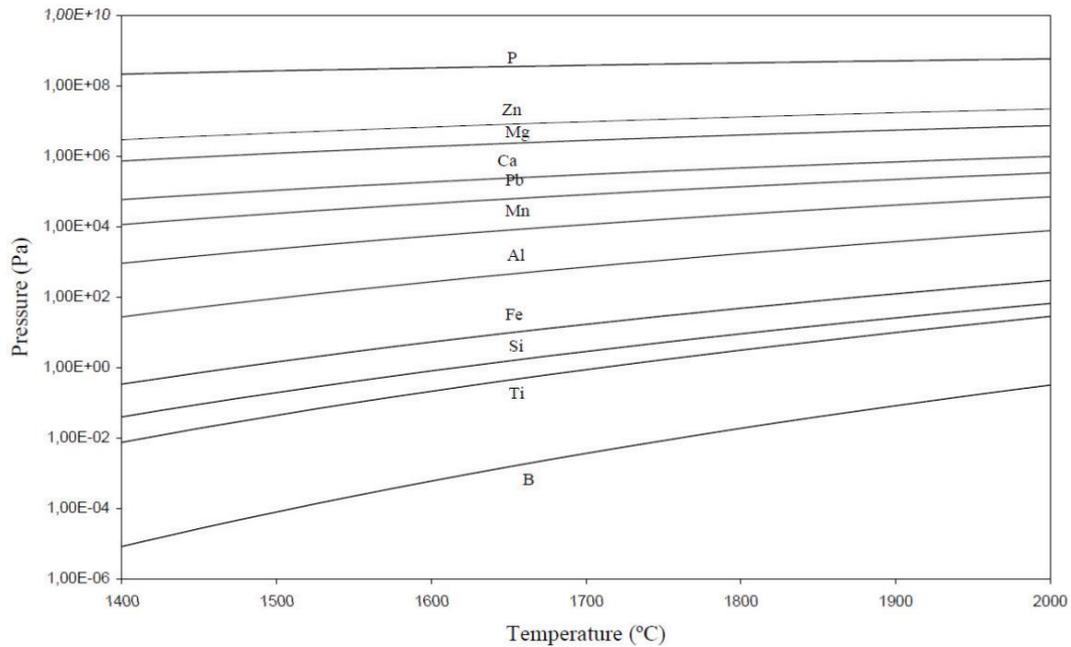


Figure 5 : Évolution des pressions de vapeurs saturantes de différents éléments en fonction de la température [25].

Sur la Figure 5, les pressions de vapeurs saturantes augmentent également avec la température du bain. Plus la température est élevée, plus l'évaporation de l'impureté sera rapide. Cependant, cette augmentation de température entraîne également une hausse de la vitesse d'évaporation du silicium pouvant générer une perte de matière non négligeable ou un enrichissement du bain en impuretés (si $p_i^0 < p_{Si}^0$).

Le chauffage du silicium peut s'effectuer par induction, ce qui est une solution économique qui peut être facilement couplée avec l'utilisation d'un laitier [26]. Le chauffage par bombardement électronique [27] sous vide (10^{-2} à 10^{-4} Pa) est quant à lui plus coûteux mais permet, en plus des autres impuretés, d'évaporer le carbone.

I.4.c Extraction du bore

Cet élément chimique constitue l'impureté la plus difficile à extraire par la voie métallurgique en raison de son faible coefficient de ségrégation ($\sim 0,8$) et de sa pression de vapeur saturante très faible ($\sim 10^{-3}$ Pa). Ces deux propriétés empêchent respectivement de le ségréger par solidification dirigée ou de l'évaporer par chauffage sous vide. En revanche cet élément peut facilement être oxydé sous forme de composés qui sont ensuite évacués vers une phase tierce. L'oxydation peut être réalisée via un laitier vers lequel le bore est extrait sous forme d'oxydes $B_xO_y(l)$. Une autre solution consiste à oxyder le bore avec des gaz réactifs, pour former des complexes volatiles de type $B_xH_zO_y(g)$.

Purification par laitier

Le procédé par laitier fait appel à des sels fondus pour lesquels le bore possède une affinité plus grande que pour le silicium. Un mélange à base de SiO_2 est le laitier le plus approprié pour former un milieu oxydant pour le bore en raison de sa faible proportion d'impuretés (le silicium et l'oxygène sont déjà présents dans le bain à purifier). Les mélanges binaires CaO- SiO_2 sont les plus communs.

Il est admis que, peu importe la composition spécifique du laitier utilisé, la déboration s'effectue principalement selon la réaction d'oxydation du bore par la silice :



Pour caractériser l'efficacité de la purification par laitier le coefficient de partage (L_B) est le plus souvent utilisé. Il est défini par :

$$L_B = \frac{[B]_L}{[B]_{Si}} \quad (5)$$

Avec $[B]_L$ la concentration de bore dans le laitier et $[B]_{Si}$ celle dans le silicium fondu en fin de traitement. Des études d'optimisation de ce coefficient de partage ([28]-[29]) montrent que l'efficacité de la déboration par laitier dépend des propriétés du laitier :

- Sa miscibilité avec le silicium liquide doit être limitée.
- Sa densité doit être différente de celle du silicium pour pouvoir les séparer facilement après traitement.
- Une valeur élevée de la tension interfaciale à l'interphase entre le silicium et le laitier, entraîne la formation de gouttes de laitier en suspension dans le bain.
- Son aptitude à laisser diffuser le bore est le principal paramètre qui va influencer la vitesse d'extraction.
- Une faible viscosité facilite le mélange laitier/silicium et réduit l'épaisseur des couches limites de diffusion.
- Sa basicité et la structure de son réseau influence son aptitude à oxyder les impuretés et permettent de diminuer sa viscosité.

Le plus souvent, pour augmenter la basicité du mélange et diminuer sa viscosité, un additif tel que MgO [28], Al₂O₃ [30], Na₂CO₃ [31], CaF₂ [29], BaO ou encore Li₂O [32] lui est ajouté. La température du bain de silicium, le rapport masse de laitier/Si, l'atmosphère ambiante et la qualité du brassage du bain sont également des paramètres à prendre en compte.

Un traitement par laitier permet de purifier facilement de grandes charges de silicium dans des fours métallurgiques. En revanche, les quantités de laitier requises pour purifier du silicium de qualité métallurgique vers du silicium de grade solaire sont relativement importantes. La question du recyclage des laitiers après utilisation se pose donc également.

Extraction par oxydation en phase gaz

Plutôt que d'utiliser un laitier, des gaz réactifs (mélanges Ar:H₂:H₂O:O₂) peuvent être soufflés en surface d'un bain de silicium en fusion pour oxyder le bore sous forme d'espèces volatiles.

Des chercheurs chinois ont travaillé sur un procédé de déboration du silicium dans un four à arc par soufflage à la surface du bain d'un mélange Ar:O₂ ou Ar:H₂O [33]. Ils ont effectué des calculs à l'équilibre thermodynamique entre 1580 et 2230 °C pour déterminer sous quelle forme gazeuse le bore est extrait du silicium. Ainsi, ils ont montré que dans une atmosphère d'O₂ le bore est préférentiellement extrait sous forme de BO_(g) tandis que dans une atmosphère de H₂O:O₂ il passe en phase gazeuse sous forme de B₃H₃O_{6(g)}, BOH_{2(g)} et BOH_(g). Les pressions partielles saturantes de ces derniers composés sont 10⁵ à 10¹⁰ fois

supérieures à celle des premiers, d'où une vitesse d'extraction grandement améliorée lorsque l'atmosphère comprend de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau.

Pour accroître les cinétiques d'une telle purification, un plasma est utilisé pour générer l'atmosphère oxydante dans les applications industrielles. Les torches à induction dans lesquelles le plasma est généré par circulation d'un courant dans une cage en cuivre sont préférées aux torches d'arc soufflé qui introduisent des impuretés liées à l'érosion des électrodes. Le plasma apporte plusieurs avantages par rapport à un soufflage de gaz. Il permet de former une atmosphère oxydante très réactive au-dessus du bain (températures élevées $\sim 10\,000^\circ\text{K}$ et radicaux libres). Il améliore aussi le renouvellement des composés gazeux en surface (débit de gaz plasmagène très important $\sim 50\text{ l/min}$). Ces conditions permettent d'extraire, en plus du bore, d'autres impuretés difficiles à gérer autrement, telles que le calcium, le carbone et l'oxygène.

Morvan et Amouroux ont été les premiers à proposer l'utilisation de gaz réactifs pour la déboration d'un barreau de silicium [34]. Ils réalisent une fusion de zone par un plasma inductif, dans lequel sont introduits les gaz oxydants et déplacent la zone fondue le long du barreau pour ségréger les impuretés métalliques dans une zone qui est ensuite éliminée par attaque acide. Sur cette configuration, le mécanisme limitant la déboration est la diffusion dans le silicium.

Les travaux qui suivent se concentrent uniquement sur l'amélioration des cinétiques du traitement plasma. Le silicium est fondu par induction électromagnétique dans un creuset pour améliorer le brassage du bain [35] (Figure 6). Les étapes limitantes sont alors les réactions à l'interface liquide/gaz avec la formation de silice ($\text{SiO}_{2(s)}$) à la surface du silicium pour les débits d' O_2 très élevés [36]. Les forces d'induction permettent aussi d'empêcher tout contact et donc toute contamination entre la charge de silicium et le creuset.

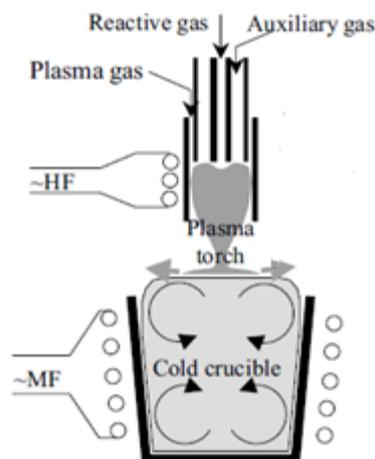


Figure 6 : Exemple de dispositif de purification par plasma inductif d'une charge de silicium d'après [35].

Les gaz plasmagènes principalement injectés dans le plasma d'argon sont un mélange $\text{H}_2:\text{O}_2$. Une étude thermodynamique justifie l'addition d' O_2 et H_2 car les espèces réactives formées (H , O^\cdot et OH^\cdot) permettent d'oxyder le bore, sous forme de $\text{HBO}_{(g)}$ (principalement), $\text{BO}_{(g)}$ et $\text{BH}_{2(g)}$ qui sont tous plus volatiles que le silicium [36]. L'introduction de CO_2 , O_2 ou He dans le plasma a également été étudiée, mais elle n'a pas permis d'améliorer ce procédé [37].

Enfin, une étude a mis en évidence un effet de la polarisation du bain sur les cinétiques d'extraction des impuretés du silicium [38]. L'application d'un potentiel positif (polarisation anodique) permet de faciliter le départ des impuretés métalliques cationiques, ce qui tend à montrer que l'élimination de ces impuretés serait gouvernée par des réactions électrochimiques. En revanche la polarisation ne semble pas avoir d'effet sur les cinétiques d'évaporation du bore ou du phosphore.

I.5 Suivi des cinétiques de purification

L'optimisation d'un procédé industriel métallurgique requiert une information en temps réel sur les différents paramètres expérimentaux, notamment sur la composition chimique du métal en fusion. Le degré d'optimisation envisageable dépend directement de la fréquence et de la qualité de cette information. De plus, pour pouvoir optimiser et évaluer le degré de performance atteint par les procédés de la voie métallurgique, les cinétiques de purification doivent être tracées. Il existe donc une forte demande industrielle pour des équipements de suivi en ligne de la composition du silicium et des métaux liquides. Enfin, ces équipements permettraient un gain de temps et de réactivité importants sur le suivi des procédés par rapport aux techniques d'analyse élémentaires *ex situ* plus classiques.

I.5.a Techniques d'analyse *ex situ*/hors ligne classiques

Le Tableau 3 dresse un descriptif de l'ensemble des techniques physico-chimiques d'analyse élémentaire utilisables pour caractériser du silicium de grade métallurgique ou photovoltaïque. Parmi elles, les techniques utilisées le plus souvent pour décrire les cinétiques de purification sont l'ICP-OES et la GDMS. Les mesures s'effectuent alors sur des échantillons solides prélevés à différents moments durant la purification. Ces deux techniques présentent l'avantage d'être parfaitement maîtrisées avec une précision relative sur étalon de l'ordre de 20 % pour la GDMS et de seulement 10 % pour l'ICP-OES. De plus, des limites de détection (LOD) inférieures à 100 ppb_w en ICP-OES et inférieures à 1 ppb_w en GDMS peuvent être atteintes pour tous les éléments d'intérêt du SOG-Si. Les inconvénients de ces analyses sont d'une part les délais de disponibilité des résultats et d'autre part leur coût. Il existe donc un réel intérêt à développer une méthode de suivi en ligne des teneurs en impuretés d'un bain de silicium liquide dans le cadre d'une application au domaine photovoltaïque.

Tableau 3 : Descriptif des différentes techniques physico-chimiques utilisées actuellement pour quantifier les teneurs en impuretés du silicium pour une application PV.

Technique d'analyse <i>ex situ</i>	Éléments analysables	LOD	Avantages	Limitations
ICP-OES	Tous sauf C, H, O, N et les gaz nobles	5-50 ppb _w	Précision et justesse	Échantillons à dissoudre, possibilité d'interférences dans les spectres
ICP-MS	Tous sauf C, H, O, N et les gaz nobles	2,5-25 ppb _w	Précision et justesse Quantification d'échantillons inconnus	Échantillons à dissoudre, possibilité d'interférences dans les spectres
GDMS	Tous sauf H	du ppb au ppt	LOD	Hétérogénéités des échantillons (taille de spot ≈cm ²)
XRF	Z>12	10 ppm	Non destructif Peu de préparation d'échantillon Analyse des liquides possibles	Pas de détection de nombreux éléments légers
SIMS	Tous	0,01 ppb _w à 100 ppm _w	Haute résolution en profondeur et largeur Sensible	Mesure quantitative compliquée, Destructive, Uniquement sur échantillon solide et sous vide
FTIR	Tous (groupes moléculaires)	0,1-1 wt%	Non destructif, Cartographie	Mesure quantitative compliquée, Sensibilité réduite
Effet Hall	Dopants	ppb pour B et P	Simple mesure de résistivité	Indirecte Dopants uniquement

I.5.b Techniques d'analyse in situ/en ligne envisagées

Plusieurs techniques industrielles ou de laboratoire ont déjà été évaluées pour permettre de réaliser des mesures quantitatives en ligne d'un métal ou alliage fondu. Ces techniques présentent toutes l'avantage par rapport aux techniques *ex situ* de ne nécessiter aucun échantillonnage du bain et de donner une information en temps réel sur sa composition.

I.5.b.1 Capteur électrochimique

Les capteurs chimiques sont destinés à être introduit directement dans le bain fondu. Ils permettent la quantification des éléments tel que O, H, Na, Al, P, Si, Cr, Sr, Sb et sont déjà utilisés industriellement. Ces capteurs sont constitués : d'un électrolyte solide ou liquide; d'une électrode de référence et éventuellement d'une électrode auxiliaire qui peut être ajoutée pour améliorer la sensibilité à une espèce non présente dans l'électrolyte. La conductivité électrique de l'électrolyte varie avec la température et la conduction ionique générée par le transport de défauts ioniques ponctuels.

Dans le cas d'un électrolyte solide, il existe deux façons de mesurer les espèces présentes dans le métal [39] :

- Dans la méthode potentiométrique, utilisée pour les faibles concentrations, la tension générée dans l'électrolyte est proportionnelle au logarithme de la concentration en espèce ionique mobile (loi de Nernst).
- Avec la méthode ampérométrique, utilisée pour les hautes concentrations, une distance de diffusion réduite telle qu'un capillaire est imposée. Un potentiel est appliqué et le courant de diffusion résultant est mesuré.

Les avantages de ce type de capteur sont qu'ils fournissent une tension électrique ou un courant qui sont des signaux très simples à acquérir et à interpréter. De plus, comme cette grandeur est déterminée par les propriétés thermodynamiques du métal fondu et de l'électrode de référence, la technique ne nécessite pas d'étalonnage. Enfin, les électrolytes solides sont généralement des éléments stables qui résistent bien à l'agression chimique des métaux en fusion. En revanche, la mesure nécessite une sonde de mesure pour chaque élément à quantifier ainsi qu'un contact direct avec le bain qui entraîne une dégradation à court terme de la sonde. Cette technique ne s'applique qu'à la détection d'un nombre réduit d'éléments chimiques et ne permet pas de détecter les faibles concentrations. Les limites de détection (LOD) sont au mieux de 1 ppm pour l'oxygène et de l'ordre de la cinquantaine de ppm pour la plupart des autres espèces.

I.5.b.2 Spectroscopie de fluorescence X (XRF)

La spectroscopie de fluorescence XRF est une technique d'analyse élémentaire dans laquelle le métal fondu est irradié avec des rayons X et où l'émission résultante (fluorescence X) est étudiée par spectroscopie. Si un photon X incident possède une énergie suffisante, il peut interagir avec un atome : l'énergie qu'il apporte est alors absorbée via l'émission d'un photoélectron issu d'une couche électronique interne. Cette réaction appelée effet photoélectrique crée un défaut d'électron et met l'atome dans un état excité. En réaction, un électron plus faiblement lié va combler le défaut d'électron en émettant un photon X. Ces photons X fluorescents ont des propriétés (énergie ou longueur d'onde) caractéristiques de l'élément atomique dont ils sont issus.

L'analyse peut se faire de deux façons :

- Analyse par dispersion en longueur d'onde (WD-XRF) des photons X sur un monocristal. Dans cette configuration le dispositif de mesure est configuré pour la détection d'une longueur d'onde unique et donc d'un seul élément.
- Analyse par dispersion en énergie (ED-XRF) qui est égale à la différence des énergies de liaison entre la couche de l'électron de transition et la couche du défaut d'électron [40]. Cette méthode couvre l'ensemble du spectre et permet avec une seule sonde EDX de quantifier tous les éléments présents dans le métal fondu.

La technique se limite à l'extrême surface du bain (μm) et peut donc être perturbée par la présence d'oxydes ou de laitier en surface et par les vapeurs/poussières dégagées. Les limites de détection atteintes sont seulement de l'ordre du pourcent massique. De plus, la fragilité du dispositif de mesure et sa forte dépendance aux effets de température rendent difficile sa mise en œuvre. Dans le cas d'un four à induction, la chauffe du bain doit être arrêtée lors de la mesure XRF pour s'affranchir des interférences électromagnétiques générées [40]. Enfin, l'émission de rayons X requiert la mise en place de tout un ensemble de protections de l'opérateur contre les radiations générées.

I.5.b.3 Spectrométrie d'absorption atomique (AAS)

Majorov *et al.* ont montrés que la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) pouvait être utilisée pour l'analyse en ligne d'un métal en fusion durant un affinage sous vide par bombardement électronique [41]. Ils ont ainsi pu suivre l'évolution de la teneur en fer dans un bain de vanadium par mesure de l'absorbance du gaz au-dessus du bain. L'étalonnage réalisé (Absorbance=f(concentration)) a montré l'existence d'une relation de linéarité entre ces deux grandeurs avec un coefficient de détermination de 0,957.

Des chercheurs norvégiens du laboratoire « Teknova » aidés par l'industriel « Elkem » cherchent actuellement à étendre ce principe pour le suivi en ligne de la composition d'un bain métallurgique [42]. Dans leur dispositif expérimental une source lumineuse est focalisée sur la surface d'un bain métallique, la lumière est réfléchiée par cette surface vers un mono ou polychromateur⁶ qui analyse la lumière absorbée dans la couche gazeuse présente au-dessus du bain. Pour une longueur d'onde correspondant à un élément analysé, l'absorption du signal lumineux est proportionnelle à la densité atomique ou moléculaire de l'élément dans le gaz. La concentration dans le bain est supposée égale à celle mesurée dans le gaz.

Des japonais ont travaillé sur un dispositif similaire pour mesurer en ligne la teneur de manganèse d'un bain d'acier [43]. Ils ont confirmé une bonne corrélation entre le ratio d'absorption (Mn/Fe) et la concentration en manganèse en dessous de 0,2 % en masse du bain. Depuis, ils ont proposé d'utiliser le rayonnement radiatif, spontanément émis par le bain métallique de haute température pour la mesure AAS (Figure 7) [44]. Ce qui leur permet de continuer de mesurer la teneur en Mn jusqu'à 5 % en masse (5 %_w) ; teneur pour laquelle le signal sature à cause de l'absorption du rayonnement par les vapeurs au-dessus du bain (Figure 8)

Les meilleures LOD obtenues en AAS sont de l'ordre de 50-100 ppm_w. La principale limite de la technique est qu'elle repose sur l'hypothèse selon laquelle la couche de gaz analysée est la même que celle du bain ($[X]_{\text{gaz}} = [X]_{\text{métal}}$). Cette hypothèse n'est pas forcément vérifiée dans l'industrie où le bain est couvert d'oxydes. Enfin, les étalonnages sont fonction de la température du bain, ce qui complique le suivi d'un procédé dans lequel la température est variable.

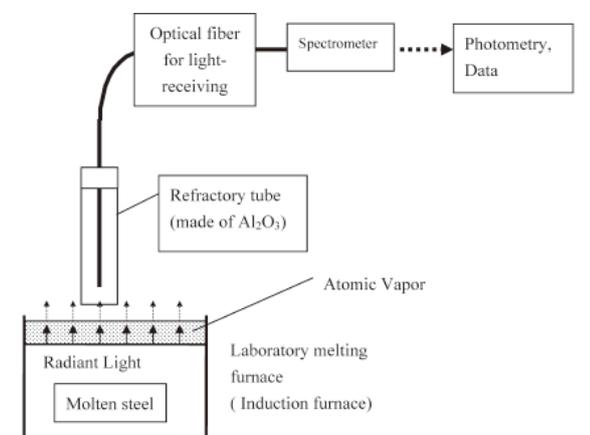


Figure 7 : Schéma de principe de la mesure AAS en ligne en utilisant le rayonnement thermique du bain comme source lumineuse d'après [44].

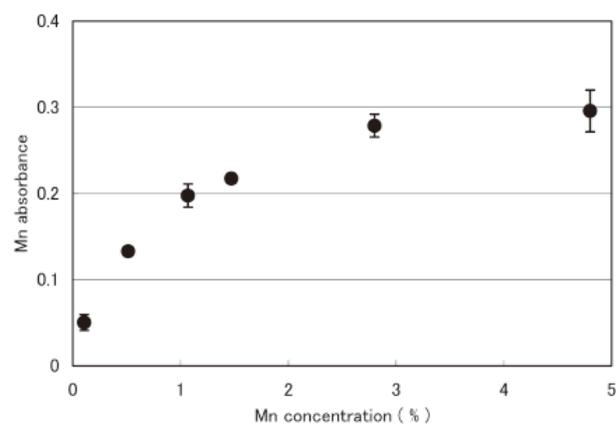


Figure 8 : Corrélation entre l'absorbance du Mn et la concentration en Mn dans l'acier fondu d'après [44].

⁶ Système de spectromètre à corrélation de champ d'obscurité, basé sur un réseau de diffraction programmable.

I.5.b.4 Spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)

La LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique basée comme l'ICP-OES sur de la spectroscopie optique d'émission. Le plasma dont le rayonnement est étudié par spectrométrie est cette fois généré in situ à l'aide d'une impulsion laser focalisée sur la surface étudiée. Sous l'effet de cette impulsion un petit volume de matière est ablaté par vaporisation sous la forme d'un plasma dont les constituants (électrons, espèces excitées et ionisées) proviennent de l'échantillon [45]. Après l'impulsion, ces espèces se dés excitent par émission d'un rayonnement caractéristique de leur nature chimique et de leur concentration dans l'échantillon.

Cette technique présente plusieurs avantages par rapport aux techniques précédemment mentionnées :

- Tous types de phases (solides, liquides, gaz) peuvent être analysées.
- L'analyse est très rapide puisque la durée de vie d'un plasma LIBS est de l'ordre de la milliseconde. Les acquisitions peuvent donc être répétées à intervalles très courts.
- Le laser peut être facilement focalisé à plusieurs mètres de distance, ce qui permet d'envisager de positionner les instruments hors d'un four de fusion industriel.
- Les limites de détection envisageables sont très basses puisque les principes physiques mis en jeu sont similaire à ceux de l'ICP-OES.

Le Tableau 4 dresse un récapitulatif et met en comparaison les différentes techniques d'analyse élémentaire qui peuvent permettre le suivi en ligne de la composition d'un bain métallurgique. Il est à noter que les données qu'il comporte se basent uniquement sur les observations réalisées en mesure sur métal liquide et ne sont donc pas représentatives de performances ultimes des différentes techniques ou encore de celles obtenues dans le cas de la caractérisation d'échantillons solides.

Tableau 4 : Résumé des techniques de caractérisation élémentaire en ligne des métaux liquides.

Technique d'analyse sur bain métallique liquide	Éléments analysables	Mesure simultanée de plusieurs éléments	Coût	Avantages	Limites	Meilleures LOD obtenues
Capteur chimique	O, H, Na, Al, P, Si, Cr, Sr, Sb	Non	--	Coût très faible	Compatible avec peu d'éléments et requiert une sonde/élément	< 1 ppm oxygène ≈ 50 ppm métalliques
XRF	De Na à U mais pas les éléments très légers	Oui si ED-XRF	+	Non destructif	LOD limitées, Rayonnements X	≈ 1 %
AAS	Métalliques (Mn, Zn, Cu...)	Oui	-	Simplicité du dispositif	Mesure quantitative fiable paraît compliquée dans des conditions industrielles	≈ 100 ppm Vanadium
LIBS	Théoriquement tous (plus difficile pour ceux très électronégatifs tels que F, Cl, Br, I, Se)	Oui	++	LOD très faibles en théorie	Complexité de la physique du plasma =>difficile d'être répétable ou reproductible	≈ 5 ppm pour B, P, Mn, S, C < 10 ppm métalliques

En étudiant le Tableau 4 la LIBS apparaît comme la technologie la plus prometteuse pour le contrôle en ligne de la composition d'un bain métallique en fusion. Dans le cas particulier des bains de MG-Si ou de SoG-Si, pour lesquels des LOD de l'ordre du ppm_w sont requises, c'est de toute évidence la seule technologie adaptée.

II La spectroscopie sur plasma induit par laser

II.1 Composants d'un dispositif LIBS

La LIBS est une technique de spectroscopie d'émission optique (OES) sur plasma qui utilise des dispositifs expérimentaux similaires à ceux des autres techniques OES. Un équipement LIBS comprend donc : un laser, un système de focalisation, un dispositif de collecte et de transport du rayonnement optique résultant, un spectromètre pour disperser la lumière collectée en longueur d'onde et enfin un détecteur pour compter le nombre de photons observés à chaque longueur d'onde.

II.1.a Le laser

L'interaction du laser avec l'échantillon étudié étant à l'origine du plasma, tous ses paramètres ont une incidence importante sur le signal LIBS obtenu. Le laser se caractérise par sa longueur d'onde, son énergie, son taux de répétition (fréquence des tirs) et sa durée d'impulsion. Ces paramètres doivent permettre de générer une fluence suffisante pour ablater l'échantillon. Les lasers à solide Nd:YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet) issus d'un pompage par diode ou par lampe flash sont de loin les plus utilisés dans la plupart des applications en raison de leur faible encombrement, de leur facilité d'utilisation et de leur coût raisonnable. Ils se caractérisent par des longueurs d'ondes de 1064, 532, 355 ou 266 nm avec des durées d'impulsions de 5 à 20 ns pour des taux de répétition de l'ordre de 1 à 100 Hz.

II.1.b Le dispositif de focalisation et de collecte

La focalisation du laser sur la surface étudiée s'effectue via un ensemble de miroirs et de lentilles. Dans la majorité des configurations, le signal plasma est collecté grâce à une lentille, qui transmet une image du plasma à l'entrée du spectromètre avec un certain rapport de grossissement ou de réduction. Ces montages à lentilles sont très faciles à utiliser mais entraînent des aberrations chromatiques (focalisation différente en fonction de la longueur d'onde). Ces aberrations chromatiques sont d'autant plus importantes que la gamme spectrale analysée par le spectromètre est large.

Une autre solution consiste à utiliser des fibres optiques ou encore un jeu de miroirs qui dirige la lumière par de multiples réflexions jusqu'au spectromètre, ce qui résout le problème des aberrations chromatiques. Les montages à miroir sont cependant compliqués à régler et génèrent des aberrations géométriques : après la traversée du système optique les rayons loin de l'axe du système ne convergent pas au même endroit que les rayons paraxiaux et l'image formée par le système optique est floue.

II.1.c Le spectromètre

Le spectromètre permet de sélectionner dans le rayonnement plasma la ou les longueurs d'onde d'intérêt. Il se caractérise dans le cas d'un spectromètre à fente par [46] : sa gamme spectrale qui détermine la plage de longueur d'onde sur laquelle les raies d'émission pourront être détectées, sa luminosité, caractérisée par le flux maximal de lumière transmissible qui influe sur la limite de détection de l'instrument et enfin sa résolution qui est fonction de son aptitude à séparer deux raies spectrales pour une longueur d'onde donnée. Le pouvoir de résolution (ou résolvance) noté R , est égal à $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ avec λ la longueur d'onde considérée et $\Delta\lambda$ la plus petite différence de longueur d'onde pour laquelle deux raies peuvent être séparées à cette longueur d'onde.

Les filtres acousto-optiques réglables ou les filtres passe-bande ayant l'avantage d'être légers et peu encombrant permettent de sélectionner une seule longueur d'onde et d'accéder à une unique raie d'émission. D'autres systèmes permettent de détecter plusieurs raies d'émission sur une certaine plage de longueur d'onde :

- Les monochromateurs ou polychromateurs Paschen Runge et Czerny Turner permettent d'avoir une grande sensibilité mais nécessitent de faire un compromis entre résolution et gamme spectrale.
- Les spectromètres à échelle constituent un système plus complexe comprenant un réseau (sépare les longueurs d'ondes) associé à un prisme (sépare les différents ordres dans la direction orthogonale). Des spectres étendus sur une plage de quelques centaines de nm avec un fort pouvoir de résolution sont ainsi obtenus.

II.1.d Le détecteur

Le détecteur est choisi en fonction du spectromètre et de son aptitude à détecter une ou plusieurs longueurs d'onde. Pour la détection d'une seule longueur d'onde il est possible d'utiliser des photodiodes ou encore des tubes photomultiplicateurs. Dans le cas de la détection simultanée de plusieurs raies, des capteurs lumineux CCDs (Charge Coupled Devices) ou des caméras CCD seront plutôt utilisés.

Le début de l'acquisition du signal avec l'un de ces détecteurs est toujours décalé d'une ou deux microsecondes par rapport à la formation du plasma pour éviter la prédominance du fond continu (dont l'origine va être détaillée dans la partie II.2.c). Des éléments appelés MicroChannels Plates (MCP) peuvent intensifier le signal par application d'une tension entre les bornes du MCP après un certain délai et durant une durée définie. Cette amplification permet de définir une fenêtre spécifique d'acquisition du signal. Les caméras CCD et les barrettes de photodiodes, lorsqu'elles sont associées à une MCP, sont dites « intensifiées » (IPDA et ICCD).

Une autre possibilité beaucoup plus économique mais aussi beaucoup moins flexible est l'utilisation d'un hacheur (une roue comprenant des ouvertures périodiques). Une fois mise en rotation, elle permet de hacher le signal selon la largeur de l'ouverture et la distance séparant chaque ouverture. De meilleurs rapports signal sur bruit peuvent être obtenus avec cette technique puisqu'elle n'entraîne pas d'amplification du bruit présent dans le signal.

II.2 De l'ablation laser au plasma

La formation puis la désexcitation d'un plasma induit par laser met en jeux des phénomènes physiques complexes. Tel que présenté Figure 9, il est possible de décrire quatre étapes dans la durée de vie d'un plasma : a) l'absorption du laser par la cible, b) l'ablation de l'échantillon, c) l'excitation du plasma, d) la désexcitation du plasma et son refroidissement. Pour restreindre la discussion, nous concentrerons notre description sur ce qui se passe lorsqu'un laser nanoseconde Nd:YAG de haute énergie ($>10^8$ W/cm²) ablate une cible métallique à l'état solide ou liquide.

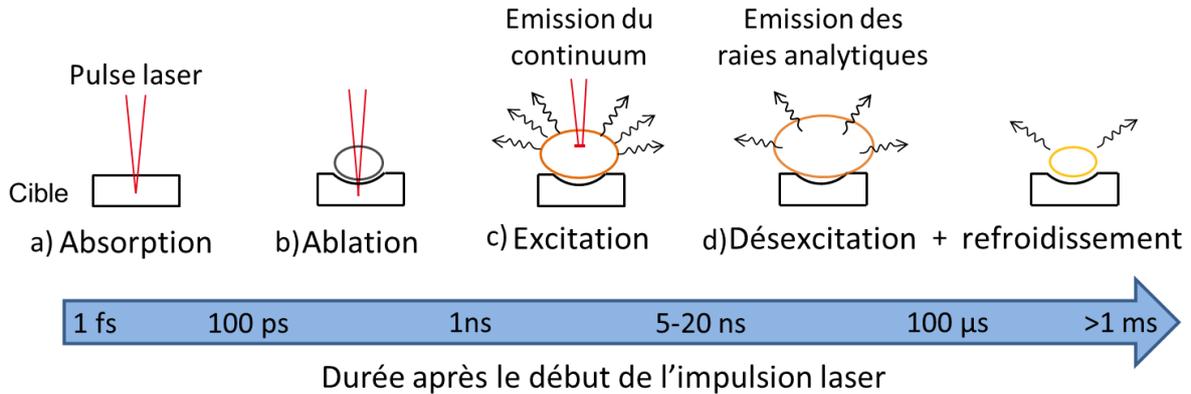


Figure 9 : Étapes successives de formation/désexcitation d'un plasma LIBS et durées caractéristiques.

II.2.a Absorption du laser et chauffage de la cible

Dans un premier temps l'impulsion laser incidente interagit avec les électrons du métal de la cible, une partie de l'énergie cinétique incidente est directement réémise sous forme de rayonnement réfléchi. Les proportions du faisceau absorbé et réfléchi dans le cas d'un faisceau perpendiculaire à l'échantillon sont définies par :

$$A_{\perp} = 1 - R_{\perp} = 1 - \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (6)$$

avec A_{\perp} l'absorption perpendiculairement à la surface, R_{\perp} la réflexion perpendiculairement à la surface, k le coefficient d'extinction et n le coefficient de réfraction. Ces paramètres dépendent de la température, de l'état de la surface et de la longueur d'onde du laser. Ainsi, la réflectivité du matériau n'est pas constante et est amenée à évoluer en cours d'ablation. Dans le cas du silicium en fusion éclairé par un laser à 1064 nm ($R_{\perp} \sim 76$ % [47]), $A_{\perp} \sim 24$ %.

L'absorption de l'impulsion s'effectue sur quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres en raison de l'effet de peau décrit par les lois de Beer-Lambert. La profondeur d'absorption (L_{abs}) augmente avec la longueur d'onde du laser et la température de l'échantillon, elle est donnée par l'équation :

$$L_{abs} = \frac{1}{\alpha_{abs}} = \frac{\lambda_L}{4\pi k} \quad (7)$$

avec α_{abs} le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde du laser (m⁻¹) et λ_L la longueur d'onde du laser utilisé (m). Dans le cas du silicium en fusion éclairé par un laser de

longueur d'onde ~ 1000 nm ($k = 6,8$ [48]) cette profondeur d'absorption est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Une fois à l'intérieur de la matière, l'intensité du rayonnement laser absorbé (I_0) décroît de façon exponentielle avec la profondeur z :

$$I_{(z)} = I_0 e^{-z\alpha_{abs}} \quad (8)$$

Sur la profondeur d'absorption calculée, l'intensité du rayonnement est réduite de 10 % dans le cas du silicium en fusion ($\alpha_{abs} = 7,61.10^{-5}$ cm⁻¹ [49]).

La cible est donc chauffée au point focal du laser via le bombardement photonique qu'elle subit sur une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nm. Pour une cible métallique, ce chauffage s'effectue par interaction des photons avec les électrons libres du métal qui transmettent ensuite l'énergie acquise au réseau [50]. Le temps requis pour que les états électroniques excités thermalisent ce réseau est de l'ordre de 1 à 100 ps. La chaleur se transmet ensuite par conduction plus en profondeur. La zone chauffée par conduction de la chaleur est décrite par la longueur de diffusion thermique (L_D) donnée par :

$$L_D = \sqrt{2\tau_L\chi} \quad (9)$$

avec τ_L la durée de l'impulsion (s) et χ la diffusivité thermique du matériau (m².s⁻¹). Dans le cas du silicium liquide à 1420°C (χ donnée par [51]) cette longueur de diffusion est de l'ordre de 60 μ m pour chaque ns que dure l'impulsion laser. Ainsi, le volume de matière qui est chauffé par le laser est bien plus important que celui qui l'absorbe directement.

II.2.b Ablation et génération des premiers électrons

Comme vu précédemment l'énergie apportée par l'impulsion laser chauffe la cible dont la température augmente. Trois mécanismes d'ablation peuvent alors être mis en jeu selon la température atteinte [52] :

- La vaporisation du matériau s'effectue, quelle que soit la température de ce dernier, via l'émission de particules (interactions électrons-phonons) depuis la surface éclairée par le laser. Le flux de particules émis (particules.m⁻².s⁻¹) est décrit par l'équation de Hertz-Knudsen qui s'écrit sous l'hypothèse d'une pression partielle dans la phase gaz au-dessus de la cible constante et nulle :

$$Flux = \frac{mp^0}{\sqrt{(2\pi mk_B T)}} \quad (10)$$

avec p^0 la pression de vapeur saturante (Pa), m la masse de la particule considérée (kg), T la température (K) et k_B la constante de Boltzmann (m².Kg.s⁻².K⁻¹). Cet effet ne se produit pas de façon significative pour une échelle de temps de l'ordre, ou inférieure à la nanoseconde.

- L'ébullition de la matière fondue apparaît lorsque la température dépasse la température d'ébullition. Etant donné que la nucléation et la diffusion des bulles de vapeur ne se produit qu'à des échelles de temps supérieures à la centaine de nano secondes ce phénomène peut être négligé [52]. La température induite par chauffage laser peut continuer à augmenter au-dessus du point d'ébullition.

- L'explosion de phase survient quand un matériau est surchauffé à une température bien supérieure à son point d'ébullition et approche sa température critique (T_c)⁷ [53]. Quand la température atteint $0,8 T_c$ une transition diélectrique se produit et les propriétés électriques et thermiques du métal décroissent de plusieurs ordres de grandeurs. La couche de surface devient partiellement transparente au laser et de fortes fluctuations de densités apparaissent. Quand la température dépasse $0,9 T_c$ le taux de nucléation des bulles de vapeur augmente de façon très importante et amène à une évaporation explosive ou explosion de phase. Le volume de matière surchauffé en surface se décompose alors sous forme de vapeurs et de gouttelettes liquides en l'espace de quelques centaines de picosecondes et se retrouve éjecté vers l'extérieur du cratère ainsi formé dans la cible.

En plus de l'ablation de matière, des électrons libres sont également éjectés de la cible ou produits dans le panache de matière formé au-dessus de la cible. Deux mécanismes peuvent être à l'œuvre pour former les premiers électrons en plus des ceux présents naturellement via les rayons cosmiques et la radiation naturelle [54] :

- L'effet thermoïonique qui consiste en l'éjection des électrons libres du métal par absorption de photons en accord avec les lois de Richardson. La génération d'électron est alors proportionnelle au carré de la température de la matière émettrice (surface de la cible, gouttelettes...).

- L'ionisation multiphotonique dans laquelle un électron lié à un atome du gaz ambiant absorbe plusieurs photons jusqu'à dépasser le potentiel d'ionisation de l'atome et à être éjecté en laissant derrière lui un ion chargé positivement⁸.

II.2.c Formation et expansion du plasma

La matière ablatée dans un très court laps de temps ($< ns$) va interagir avec la fin de l'impulsion laser. Si l'énergie apportée par le laser est supérieure à un seuil dit de claquage en un point du panache de vapeur, alors le plasma va pouvoir se former par avalanche électronique. Les premiers électrons ainsi formés sont accélérés par effet bremsstrahlung inverse [55] : ils acquièrent de l'énergie cinétique par absorption des photons du rayonnement laser. Cette augmentation d'énergie cinétique favorise les collisions ionisantes avec les particules du plasma. Le taux d'ionisation augmente donc rapidement et amène plus d'électrons libres dans le plasma. Ces derniers favorisent à leur tour la hausse du taux d'ionisation par effet bremsstrahlung inverse. Ainsi, grâce à cet effet auto entretenu la totalité de la matière ablatée est portée très rapidement à l'état de plasma.

Le plasma initié au-dessus de la cible par claquage est parcouru par une onde de choc. Il transfère également son énergie à l'atmosphère ambiante par conduction thermique et par transferts radiatifs. Selon les conditions d'éclairement laser et la nature du gaz ambiant, l'un ou l'autre des mécanismes devient prédominant et favorise l'expansion et la croissance du plasma d'une façon spécifique [54] (Figure 10).

⁷ Température maximale qu'un matériau en phase liquide peut atteindre dans le diagramme de phase.

⁸ Un seul photon issu d'un laser Nd:YAG d'énergie 1,1 à 4,7 eV selon sa longueur d'onde (respectivement 1064 ou 266 nm) n'est pas suffisamment énergétique pour ioniser un atome de gaz dont la première énergie d'ionisation est supérieure à 10 eV.

Pour les intensités laser les plus faibles, les effets de conduction thermique sont majoritaires. Le front de l'onde de choc subsonique précède le front d'absorption du laser qui est couplé au front d'expansion du plasma. Le plasma chauffe par conduction thermique la couche de gaz ambiante à proximité qui peut ensuite absorber la radiation laser et passer à son tour à l'état de plasma. On parle alors d'onde de combustion supportée par laser. Dans cette configuration, le plasma reste généralement confiné à proximité de la cible en raison de la lenteur des mécanismes de conduction mis en œuvre. Dans ce régime, l'ablation continue à s'effectuer en parallèle à l'expansion du plasma bien qu'une partie de l'énergie apportée par le laser soit absorbée, réfléchiée ou encore diffusée par celui-ci. La masse ablatée peut également s'accroître via un transfert d'énergie du plasma vers la cible en cours d'ablation. L'augmentation de l'intensité laser entraîne l'augmentation de la vitesse de l'onde de choc qui consomme alors une plus grande proportion de l'énergie du laser.

Pour les intensités laser intermédiaires l'onde de choc est suffisamment violente et rapide (supersonique) pour chauffer le gaz ambiant qui est alors capable d'absorber le laser au fur et à mesure de son avancée. La zone d'absorption, se situe à la suite directe de l'onde de choc. On parle alors d'une onde de détonation supportée par laser. Dans ce cas, l'onde se découple de la cible et peut l'écranter totalement. Cet écrantage survient quand la densité électronique du plasma dépasse un seuil pour lequel il devient totalement opaque au faisceau laser (effet bouclier). La densité critique d'électron (N_{ec} en cm^{-3}) à laquelle cet effet apparaît correspond au moment où la fréquence du plasma (ω_p) devient égale ou supérieure à la fréquence du laser (ω_L) [56]. La fréquence plasma est donnée par :

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N_e}{m_e} \quad (11)$$

L'effet bouclier survient pour $\omega_p = \omega_L$, soit lorsque :

$$N_e = N_{ec} = \frac{m_e \omega_L^2}{4\pi e^2} \sim 1,1 \cdot 10^{21} \lambda_L^{-2} \text{ cm}^{-3} \quad (12)$$

avec e la charge de l'électron et λ_L la longueur d'onde du laser exprimée en microns. Pour notre laser de longueur d'onde 1064 nm, $N_{ec} \sim 1,13 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

La densité électronique peut être alors amenée à diminuer jusqu'à ce que le plasma redevienne en partie transparent au faisceau. Sur la durée de l'impulsion il est possible d'avoir un plasma tantôt opaque et tantôt transparent au faisceau au gré des fluctuations d'apport de matière et donc d'électrons depuis la surface.

Pour les intensités laser les plus importantes amenant les températures de plasma les plus élevées ($>10^6 \text{ K}$) le rayonnement émis par le plasma lui-même (notamment dans le domaine UV) est suffisamment important pour chauffer l'atmosphère qui le précède. La zone d'absorption du laser et le front d'expansion du plasma précèdent l'onde de choc. On parle alors d'une onde de radiation entretenue par laser. Dans ce régime le plasma est transparent au faisceau laser et la masse ablatée par le laser est donc généralement plus importante [57].

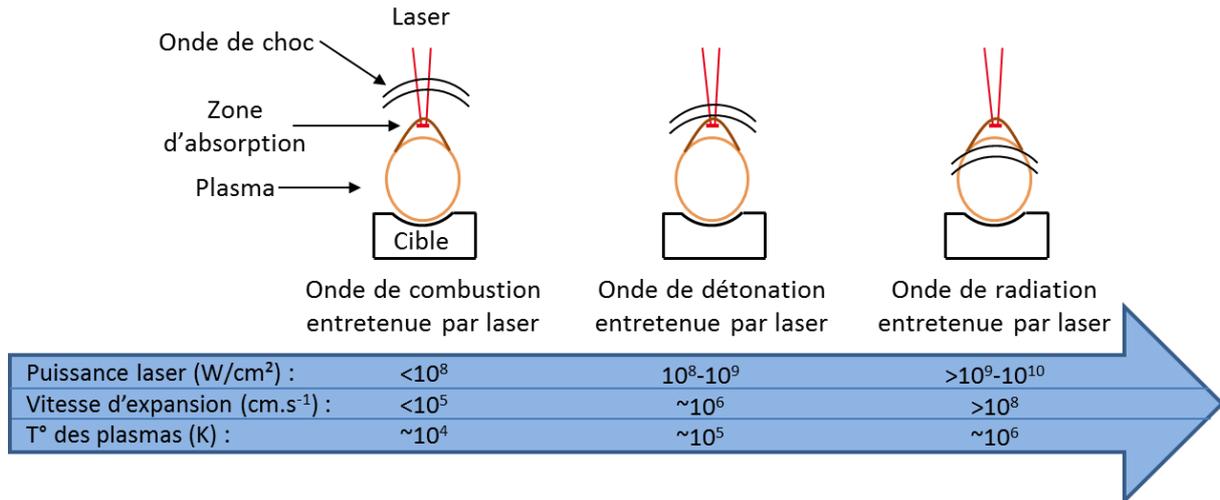


Figure 10 : Illustration des différents modes d'expansion d'un plasma induit par laser.

Certains auteurs ([58]-[59]) utilisent l'effet bouclier pour mettre en place des systèmes LIBS comprenant deux laser où une première impulsion sert à ablater la matière puis une seconde impulsion forme le plasma qui sera analysé par spectrométrie. Un choix approprié de chacun de ces deux lasers (énergie, longueur d'onde, durée d'impulsion) et des paramètres des tirs (intervalle entre les deux tirs, position de la fenêtre d'acquisition) permet :

- De s'affranchir des inconvénients de l'effet bouclier et donc de maximiser le taux d'ablation
- De générer des plasmas plus chauds et donc sur lesquels la mesure quantitative sera plus sensible (signal émis plus important pour un nombre d'émetteurs dans le plasma donné).

II.2.d Désexcitation et relaxation

La relaxation du plasma intervient après la fin du tir laser, celui-ci poursuit son expansion dans le milieu ambiant selon les lois régissant la mécanique des fluides. La dynamique de son expansion est liée aux propriétés physiques de ce milieu (densité, pression, conductivité thermique etc...). En quelques centaines de microsecondes le plasma évacue toute l'énergie thermique et cinétique acquise via des échanges énergétiques avec l'atmosphère ambiante (conduction, convection) et par rayonnement. Après un temps de l'ordre de quelques centaines de microsecondes le plasma ne rayonne presque plus et finit de se désexciter par recombinaisons atomiques. Les principales sources de rayonnement du plasma au cours de cette phase de relaxation sont l'émission bremsstrahlung, la recombinaison des paires électron/ion et la désexcitation radiative des neutres et des ions.

Le rayonnement d'intérêt dans une analyse LIBS est celui provenant de la désexcitation radiative : lorsque dans le plasma un électron appartenant à un atome neutre ou un ion absorbe un photon il est porté vers un niveau d'énergie plus élevé, réciproquement lorsque l'électron retourne vers le niveau bas d'énergie il émet un photon. Ce photon possède une longueur d'onde spécifique à la transition énergétique de l'élément chimique dont il provient (analyse qualitative). Le nombre de photons que le plasma émet selon cette longueur d'onde est proportionnel à la concentration de cette espèce chimique dans le plasma et donc dans l'échantillon (analyse quantitative). Les raies d'émission atomiques sont généralement préférées aux raies ioniques puisque leur durée de vie dans le plasma est bien plus importante,

ce qui permet de collecter un plus grand nombre de photons sur la durée d'observation du plasma et donc d'améliorer le rapport signal sur bruit.

L'effet bremsstrahlung (effet opposé du bremsstrahlung inverse) consiste en une génération de photons par les électrons qui subissent une décélération violente par collision élastique ou inélastique avec les espèces présentes dans le plasma. La recombinaison de paires électron/ion est le processus inverse de la photo-ionisation dans lequel un ion se recombine avec un électron en générant un ou plusieurs photons. Ces deux effets sont majoritaires durant les toutes premières microsecondes du plasma et entraînent l'apparition d'un fond continu très intense et qui masque les raies d'émission atomiques à toutes les longueurs d'onde (Figure 11). Lorsque le plasma est déjà partiellement relaxé, au bout de quelques microsecondes, l'émission par désexcitation des espèces atomiques neutres excitées devient majoritaire. Ainsi, pour améliorer le rapport signal sur bruit, un délai sur l'acquisition du signal LIBS par le spectromètre (en général d'environ 1 à 3 μs) est prévu pour ne pas enregistrer les rayonnements parasites. Une fenêtre temporelle (ou porte) d'acquisition est définie pour enregistrer le signal jusqu'à l'extinction des raies d'émission considérées ($\sim 100 \mu\text{s}$ après la fin de l'impulsion) et l'apparition des raies moléculaires. L'ordre de grandeur typique des propriétés thermodynamique du plasma dans cette fenêtre temporelle dans laquelle la mesure LIBS s'effectue est de $\sim 10\,000 \text{ K}$ pour la température et de 10^{17} - $10^{18} \text{ électrons/cm}^3$ pour les densités électroniques.

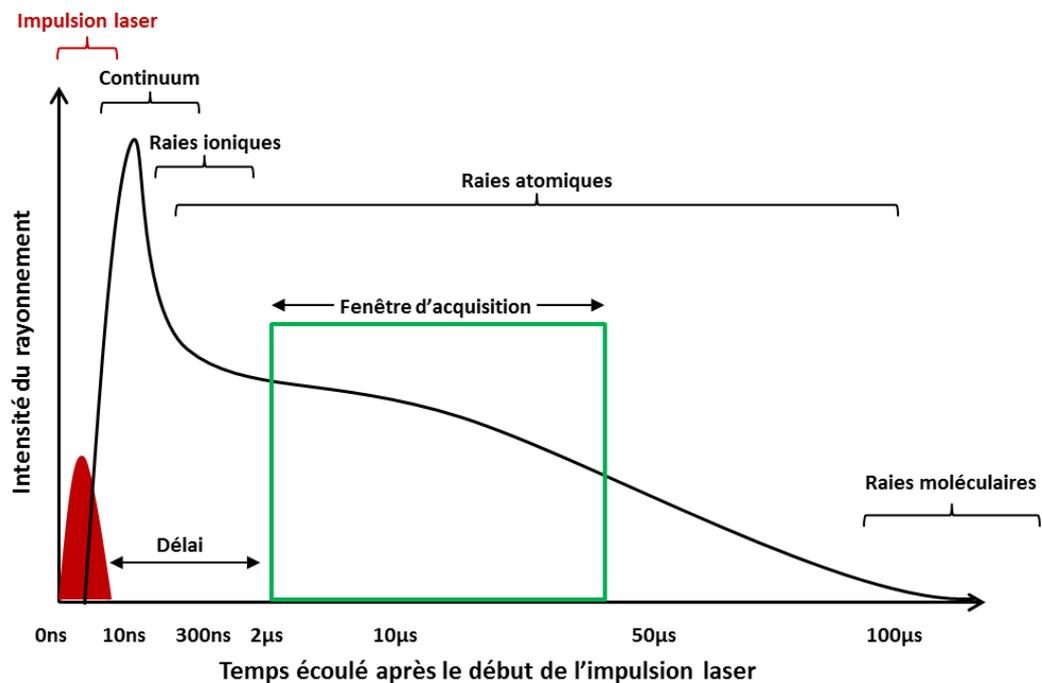


Figure 11 : Évolution temporelle des émissions plasma et fenêtre d'intérêt en LIBS.

II.3 Équilibre thermodynamique d'un plasma

Nous allons ici présenter les lois et les équations qui décrivent la physique intervenant dans un plasma. Nous mettrons ensuite en avant les spécificités d'un plasma induit par ablation laser qui a un caractère transitoire et hétérogène remettant en question l'applicabilité de ces lois. Enfin, nous verrons comment, sous certaines conditions et en formulant plusieurs hypothèses, ces lois peuvent s'appliquer également aux plasmas de LIBS.

II.3.a L'équilibre thermodynamique complet

Un plasma peut être décrit par quatre lois physiques chacune caractérisée par une température spécifique :

- La loi de Maxwell décrit la distribution des énergies cinétiques des particules. Elle s'applique dans un milieu homogène et stationnaire lorsque le nombre de collisions élastiques est suffisant. Elle peut s'écrire pour donner la distribution en vitesse des particules $f(V)$, soit la probabilité qu'une particule donnée ait une vitesse comprise entre V et $V + dV$:

$$f(V)dV = \left(\frac{m}{2\pi k_B T_c}\right)^{3/2} e^{\left(-\frac{mV^2}{2k_B T_c}\right)} 4\pi V^2 dV \quad (13)$$

avec m la masse de la particule, V sa vitesse (cm.s^{-1}), k_B la constante de Boltzmann (erg.K^{-1}) et T_c la température cinétique du plasma (aussi appelée température électronique T_e [60]) qui est proportionnelle à l'étalement des vitesses des particules autour de leur vitesse moyenne.

- La loi de Boltzmann régit la répartition de la population des espèces atomiques sur leurs niveaux électroniques. Elle décrit les équilibres d'excitation et de désexcitation des différents niveaux énergétiques via les collisions inélastiques avec les électrons. Pour une espèce donnée le nombre d'atomes ou d'ions dans un certain état d'excitation N_k est alors décrit par :

$$N_k = N_0 \frac{g_k e^{\left(-\frac{E_k}{k_B T_{exc}}\right)}}{Z(T_{exc})} \quad (14)$$

avec g_k le poids statistique du niveau considéré, E_k son énergie d'excitation (eV), T_{exc} la température d'excitation (K), N_0 la densité totale des espèces émettrices dans le plasma (cm^{-3}) et $Z(T_{exc})$ la fonction de partition de cette espèce à T_{exc} (sans unité).

- La loi de Saha décrit la population des différents ions en présence. Elle représente l'équilibre entre les réactions d'ionisation et de recombinaison. Cet équilibre des populations entre deux niveaux d'ionisation consécutifs (i et $i+1$) s'écrit :

$$\frac{C_{i+1}}{C_i} N_e = 2 \frac{Z_{i+1}(T_{ion})}{Z_i(T_{ion})} \left(\frac{[2\pi m_e k_B T_{ion}]^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right) e^{\left(-\frac{E_\infty - \Delta E_c}{k_B T_{ion}}\right)} \quad (15)$$

avec N_e la densité électronique (cm^{-3}), m_e la masse d'un électron (g), T_{ion} la température ionique, aussi appelée température d'ionisation (K), h la constante de Planck (erg.s), E_∞ l'énergie potentielle d'ionisation de l'espèce la moins ionisée (erg), ΔE_c une correction appliquée à cette dernière valeur (erg).

- La loi de Planck décrit la distribution de la densité spectrale d'énergie du rayonnement dans le vide $w_{(\vartheta)}$ ($\text{erg.cm}^{-3}.\text{Hz}^{-1}$). Elle s'écrit pour une seule polarisation en fonction du nombre d'onde ($\vartheta = \frac{1}{\lambda}$ en cm^{-1}) :

$$w_{(\vartheta)} = \frac{8\pi h \vartheta^3}{c^3} \left(e^{\left(\frac{h\vartheta}{k_B T_r}\right)} - 1 \right)^{-1} \quad (16)$$

avec h la constante de Plank (erg.s), c la vitesse de la lumière (cm.s^{-1}) et T_r la température radiative.

Lorsque ces quatre formes d'énergie (cinétique, d'excitation, d'ionisation, radiative) peuvent être décrites par une même température constante dans le temps et uniforme dans l'espace et que la densité électronique est constante, alors l'équilibre thermodynamique complet est atteint [61].

Dans cet état d'équilibre, comme son nom l'indique, le plasma est en équilibre complet. L'énergie qu'il contient se trouve uniformément répartie entre toutes les particules et n'évolue pas au cours du temps : la densité électronique est suffisamment importante pour thermaliser le plasma via les collisions élastiques ; l'énergie cinétique moyenne de toutes les particules est identique ; les collisions inélastiques d'excitation ou d'ionisation sont compensées par les réactions inverses ; le plasma se comporte comme un corps noir et en tant que tel aucune raie élémentaire n'est observable puisqu'aucun photon ne parvient à s'en échapper.

II.3.b L'équilibre thermodynamique local

En réalité l'équilibre thermodynamique complet est impossible à atteindre dans un plasma généré par ablation laser en raison de son caractère fortement transitoire. Celui-ci comprend toujours des gradients de température et de densité électronique : la loi de Planck n'est pas vérifiée puisque la mesure LIBS est basée sur l'observation des photons émis par le plasma. Il est donc nécessaire d'introduire la notion d'équilibre thermodynamique local (ETL) pour décrire de tels plasmas. Cet ETL consiste à considérer que les phénomènes décrits par la loi de Planck peuvent être considérés comme négligeables et donc que seules les lois de Maxwell, Boltzmann et Saha s'appliquent encore mais uniquement à une échelle locale dans le temps et dans l'espace. Ceci revient à dire que certes le plasma évolue (il se refroidit et se détend progressivement : T° , N_0 et N_e diminuent), est hétérogène (il est plus chaud en son centre et plus froid sur ses bords), mais que sur une petite plage de temps l'évolution est suffisamment lente et dans un petit volume les gradients sont suffisamment réduits pour que des équilibres thermodynamiques apparaissent localement.

Les processus collisionnels jouent alors un rôle très important puisque ce sont les électrons qui assurent l'équilibre et l'égalité des températures d'excitation et d'ionisation avec leur température cinétique [62]. Ainsi le déséquilibre causé par les processus radiatifs peut être considéré comme négligeable (états atomiques et ioniques peuplés et dépeuplés de façon prédominante par des collisions électroniques) dès lors que la densité électronique est suffisamment élevée et satisfait le critère de McWhirter, soit :

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E_{nm})^3 \quad (17)$$

avec N_e la densité électronique en cm^{-3} , T la température du plasma en K et ΔE_{nm} l'énergie de transition la plus élevée pour laquelle la condition est remplie en eV. Cette condition démontre la présence de l'ETL uniquement dans le cas très particulier d'un plasma stationnaire et homogène.

En plus du critère de McWirther, Cristoforetti *et al.* [63] suggèrent d'autres conditions pour pouvoir réaliser l'hypothèse de l'ETL en LIBS. En effet, dans le cas d'un plasma de LIBS, même en supposant le plasma homogène et stationnaire, en raison du taux d'ionisation très élevé juste après sa formation, les phénomènes d'excitation et de désexcitation ne sont pas nécessairement à l'équilibre. Il faut donc vérifier que les équations de Saha et Boltzmann s'appliquent toujours. Un moyen simple proposé par les auteurs pour vérifier cela pour un plasma optiquement fin est de contrôler que les densités électroniques calculées à l'aide de l'équation de Saha et par des mesures spectroscopiques sont identiques.

D'autre part, en raison du caractère transitoire du plasma il est possible, si celui-ci évolue trop rapidement, que les électrons et les atomes n'aient jamais le temps d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Ainsi il faut que le temps de relaxation du plasma τ_{rel} (temps requis pour l'établissement des équilibres d'excitation et d'ionisation) soit plus court que le temps de variation des paramètres thermodynamiques (T et N_e) :

$$\frac{T(t+\tau_{rel})-T(t)}{T(t)} \ll 1 \text{ et } \frac{N_e(t+\tau_{rel})-N_e(t)}{N_e(t)} \ll 1 \quad (18)$$

Ce temps de relaxation est donné par le temps caractéristique du processus réactionnel le plus lent qui correspond au repeuplement des états fondamentaux par excitation collisionnelle.

$$\tau_{rel} \approx \frac{6,3 \cdot 10^4}{N_e f_{ki} \langle \bar{g} \rangle} \Delta E_{ki} (k_B T)^{1/2} e^{\left(\frac{\Delta E_{ki}}{k_B T}\right)} \quad (19)$$

avec $\langle \bar{g} \rangle$ le facteur effectif de Gaunt donné dans des tables [63] (adimensionnel), f_{ki} la force d'oscillateur de la transition considérée (adimensionnel) et ΔE_{ki} sa différence de niveau d'énergie (eV).

Enfin l'hétérogénéité du plasma causée par la dissipation de chaleur sur ses bords par conduction ou radiation doit elle aussi être évaluée. Pour cela, un critère supplémentaire requiert que la longueur de diffusion des atomes durant le temps de relaxation λ_{dif} (cm) soit au moins 10 fois plus courte que le diamètre du plasma d (cm) :

$$d > 10 \lambda_{dif} \quad (20)$$

$$\lambda_{dif} \approx 1,4 \cdot 10^{12} \frac{(k_B T)^{3/4}}{N_e} \left(\frac{\Delta E_{ki}}{M_A f_{ki} \langle \bar{g} \rangle} \right)^{1/2} e^{\left(\frac{\Delta E_{ki}}{2k_B T}\right)} \quad (21)$$

avec M_A la masse relative de l'espèce considérée (pour l'hydrogène, $M_H = 1$)

II.3.c L'équilibre thermodynamique local partiel

L'hypothèse de l'ETL repose sur le fait que les phénomènes radiatifs soient négligeables vis-à-vis des phénomènes collisionnels avec les électrons.

Le taux d'excitation et de désexcitation par les collisions avec les électrons est donné par [63] :

$$X_{ki} = 4\pi \frac{f_{ki} e^4 N_e \langle \bar{g} \rangle}{\Delta E_{ki}} \left(\frac{2\pi}{3m_e k_B T} \right)^{1/2} e^{\left(\frac{-\Delta E_{ki}}{k_B T} \right)} \quad (22)$$

Le taux de décroissance radiatif (R_{ki}) est donné quant à lui par [64] :

$$R_{ki} = \frac{2\pi^2 e^2 \Delta E_{ki}^2}{h^2 m_e c^3} \frac{g_i}{g_k} f_{ki} \quad (23)$$

Sachant que ΔE_{ki} diminue pour les niveaux très excités, le taux d'excitation par les phénomènes collisionnels est favorisé par ces derniers (22) tandis que la désexcitation par décroissance radiative est défavorisée pour ces mêmes niveaux (23) [63]. Il est donc possible que la condition d'ETL soit remplie par les niveaux excités de haute énergie et pas par ceux de basse énergie. S'il existe un niveau d'énergie E pour lequel les deux taux sont identiques alors le plasma est en équilibre thermodynamique local partiel et :

- Tous les niveaux d'énergie supérieurs à E et les électrons sont à l'équilibre entre eux et suivent une distribution de Saha-Boltzmann.
- Tous les niveaux d'énergie inférieurs à E et les électrons ne sont pas à l'équilibre entre eux et ne suivent pas une distribution de Saha-Boltzmann.

II.4 Problématique de la quantification en LIBS

En LIBS l'intensité intégrée d'une raie d'émission d'un atome ou d'un ion (transition entre les niveaux E_k et E_i) peut s'écrire [65] :

$$I_{ki} = N b_{photons/s} \cdot E_{photon} \cdot F_{fonction\ de\ transfert} \quad (24)$$

soit en détaillant chaque terme de cette équation :

$$I_{ki} = N_k A_{ki} \frac{hc}{\lambda} F(\lambda) \quad (25)$$

avec N_k la population du niveau haut d'énergie, A_{ki} la probabilité de transition du niveau k à un niveau i , $F(\lambda)$ la fonction de transfert qui tient compte de l'efficacité de collecte du système spectrométrique à une longueur d'onde donnée, λ la longueur d'onde, h la constante de Planck et c la célérité de la lumière.

En supposant l'ETL précédemment défini vérifié on peut remplacer le terme N_k par la loi de distribution de Boltzmann pour une espèce excitée donnée et écrire :

$$I_{ki} = C N_0 \frac{hc}{\lambda} \frac{g_{ki} \times A_{ki}}{Z(T)} e^{\left(\frac{-E_k}{k_B T} \right)} F(\lambda) \quad (26)$$

On souhaite déterminer la concentration d'une espèce chimique en particulier (C) dans le plasma. En faisant l'hypothèse que seuls les niveaux excités et ionisés une fois sont peuplés de façon significative au moment de l'observation spectroscopique on peut écrire :

$$C = C_{atome} + C_{ion} \quad (27)$$

Pour calculer C il faut donc connaître la proportion relative des états excités et ionisés de l'espèce. Toujours sous l'hypothèse de l'ETL, la distribution des atomes d'un même élément dans différents degrés d'ionisation suit la loi de Saha (15). Il est alors possible de calculer la concentration d'une espèce chimique dans le plasma en résolvant numériquement ces équations d'équilibre.

Il existe donc un certain nombre d'inconnues qui empêchent de quantifier directement un élément à partir d'un spectre LIBS. Ces inconnues sont les paramètres physiques du plasma N_e , N_0 et T° . Tous les autres termes sont des constantes ou des paramètres qui peuvent être calculés pour un élément donné.

Pour réaliser la quantification d'un élément il va donc falloir auparavant :

- Soit déterminer les paramètres physiques (N_e , N_0 et T) par spectroscopie pour déduire les concentrations correspondantes avec une procédure sans étalonnage.
- Soit réaliser une courbe d'étalonnage pour relier, à propriétés des plasmas constantes (paramètres expérimentaux identiques), les concentrations C au signal LIBS correspondant via un modèle mathématique approprié (analyse uni ou multivariée).

II.5 Approches quantitative envisageables

II.5.a LIBS sans étalonnage

Afin de s'affranchir de l'étalonnage il est possible d'utiliser une LIBS « autocalibrée » (ou CF-LIBS pour *Calibration Free LIBS*). Cette technique consiste à déterminer toutes les propriétés physiques du plasma pour calculer ensuite numériquement la concentration recherchée. Par exemple, la température du plasma T peut être obtenue en utilisant la loi de Boltzmann, la densité électronique N_e en effectuant des mesures spectroscopiques des profils de raies (l'élargissement des raies d'émission est proportionnel à N_e) et il est possible de s'affranchir de N_0 par une normalisation à 100% pour remonter aux concentrations de chaque espèces en présence [66].

Cependant, pour pouvoir utiliser cette technique l'expérimentateur doit se mettre dans des conditions drastiques afin de satisfaire un certain nombre d'hypothèses qui doivent être suffisamment valides pour appliquer les lois et les formules utilisées dans le calcul [67]. Tout écart à ces conditions étant susceptible d'altérer la performance de la quantification.

- Le plasma doit être à l'ETL sur la fenêtre temporelle et spatiale d'observation.
- Le plasma doit être une source d'émission homogène.
- L'ablation laser doit être congruente/stœchiométrique. Ceci signifie que toutes les espèces chimiques sont vaporisées simultanément et de façon identique de sorte que les concentrations en espèces émettrices dans le plasma soient identiques aux concentrations élémentaires dans le matériau analysé.
- Les raies spectrales étudiées doivent être optiquement minces : c'est-à-dire que la radiation émise pour chaque raie ne subit pas une absorption ou une diffusion significative en traversant le plasma avant d'atteindre le détecteur CCD.

- La gamme spectrale de mesure doit inclure des raies de chaque élément présent dans l'échantillon analysé pour réaliser la normalisation à 100% ($\sum Concentrations = 1$)

L'avantage de la CF-LIBS est qu'elle permet l'analyse d'échantillons très complexes lorsqu'il n'est pas possible d'obtenir d'étalons ou que le matériau présente des effets de matrice⁹ importants. En revanche, elle requiert de mesurer tous les éléments présents dans l'échantillon et sa précision reste limitée en raison de toutes les incertitudes sur les grandeurs physiques introduites dans les calculs numériques.

II.5.b Approche univariée

Pour une analyse univariée, une seule variable liée à la concentration à mesurer (intensité ou aire d'une raie d'émission par exemple) est sélectionnée dans l'ensemble du spectre pour construire, une courbe d'étalonnage pour chaque espèce chimique à quantifier (tracé de l'intensité du signal en fonction de la concentration de plusieurs étalons). Cette courbe d'étalonnage va ensuite permettre, à matrice et conditions d'analyse identiques (paramètres physiques du plasma constant), de prévoir la concentration de l'élément en présence, en reportant sur le graphe le signal LIBS mesuré. Cette méthode a pour avantage sa grande simplicité de mise en œuvre et sa justesse de mesure (typiquement avec ~5 à 10% d'erreur relative). En revanche, elle n'est applicable qu'à condition de pouvoir obtenir des étalons connus et de matrice identique au matériau à analyser.

Le signal LIBS peut être normalisé afin de réduire l'impact dû aux fluctuations des propriétés physiques du plasma entre les mesures et donc d'améliorer la reproductibilité. Par exemple, sur une configuration expérimentale pour laquelle la masse ablatée est difficile à contrôler d'une mesure à l'autre (N_0 variable dans les plasmas), le signal peut être divisé (normalisé) par la quantité de matière ablatée par le laser estimée via la mesure des dimensions du cratère ou encore de l'intensité des ondes de chocs acoustiques générées par le plasma. Il est également possible d'utiliser une autre raie du spectre comme un étalon interne. Si la composition de cet étalon ne varie pas dans la matrice entre les expériences, alors les fluctuations d'intensité sont uniquement corrélées aux fluctuations de température du plasma induites par la variation non contrôlée des conditions expérimentales. Le ratio raie analytique/raie de normalisation est alors moins dépendant des variations de température dans le plasma ce qui améliore la performance de la mesure quantitative.

II.5.c Approche multivariée

Dans le cas d'une analyse multivariée, plusieurs variables sont sélectionnées dans le spectre et une approche chimiométrique¹⁰ doit être entreprise [68]-[69]. L'étude statistique du comportement de ces variables permet d'extraire plus d'informations des spectres LIBS, de réduire le bruit et de prendre en compte les effets de matrices ou les non linéarités. L'approche multivariée est indispensable pour les échantillons les plus complexes tels que des sols où l'approche univariée et la CF-LIBS ne sont pas envisageables en raison des effets de matrice importants. La technique d'Analyse en Composante Principale permet de détecter les

⁹ Cet effet désigne le fait que dans deux échantillons de matrices distinctes comportant une même concentration d'un élément donné le signal mesuré sera différent. Les effets de matrice physiques sont liés aux propriétés physiques du matériau ablaté (température de vaporisation, absorbance à la longueur d'onde du laser utilisé...). Les effets de matrice chimique sont causés par les interactions chimiques entre les différents éléments en présence dans la matrice.

¹⁰ La chimiométrie consiste en l'application d'outils statistiques pour dégager un maximum d'information de données expérimentales.

variables responsables de la plus forte variance et donc de mettre en évidence les corrélations ou les non-corrélations pour construire une régression partielle des moindres carrés. Les réseaux de neurones artificiels utilisent un algorithme permettant de déterminer la matrice en présence directement depuis le spectre LIBS. Cette approche peut permettre une quantification mais les recherches menées jusqu'à aujourd'hui se sont concentrées préférentiellement sur l'analyse qualitative, avec par exemple la classification d'échantillons de sols en catégories selon leur composition [70].

III Analyse des métaux liquides par LIBS

L'approche de quantification que nous retenons pour notre étude est celle par étalonnage puisque c'est la mieux maîtrisée et celle qui permet la construction des modèles quantitatifs les plus robustes. La CF-LIBS n'est pas très précise quantitativement en raison des nombreuses incertitudes introduites dans les équations physiques (écarts à l'ETL, incertitudes sur les constantes physiques, traitement des données...). L'approche multivariée est toute récente et n'est utilisée principalement à l'heure actuelle que pour effectuer des mesures qualitatives.

Nous allons à présent nous intéresser à l'application de la LIBS à l'analyse des métaux liquides et aux enjeux qu'elle présente. Nous traiterons dans un premier temps des spécificités d'un métal liquide avant de présenter ensuite les solutions techniques permettant son analyse chimique par LIBS. Les résultats déjà obtenus dans la littérature pour cette application ainsi que les limites technologiques rencontrées seront également présentés.

III.1 Caractéristiques d'un métal fondu

Un métal est un matériau dont la cohésion à l'échelle atomique est assurée par des liaisons métalliques. Ces liaisons sont caractérisées par la mise en commun par les atomes du métal d'une partie de leurs électrons. Ces électrons ne sont plus liés à des atomes comme par exemple dans une liaison covalente et sont appelés électrons libres. Ainsi en raison du nombre et de la facilité avec laquelle les électrons libres peuvent transporter des charges électriques, la principale caractéristique d'un métal est sa conductivité électrique élevée qui est de l'ordre de 10^6 - 10^7 S.m⁻¹. Parmi ses autres spécificités nous pouvons citer son aptitude à la ductilité (les liaisons métalliques sont plus faibles que les liaisons covalentes classiques) et à réfléchir la lumière (interactions des photons avec ses électrons libres). Le silicium est quant à lui un métalloïde de conductivité électrique ($\sim 10^{-4}$ S.m⁻¹) et de réflectivité réduites (~ 30 % dans le domaine visible contre généralement plus de 80 % pour les métaux). C'est un semi-conducteur qui possède un comportement intermédiaire entre les métaux et les non métaux. En revanche lorsqu'il est fondu, le silicium passe à l'état métallique et voit sa conductivité électrique augmenter à $\sim 10^6$ S.m⁻¹ et sa réflectivité monter à plus de 70 %. Il peut alors parfaitement être considéré comme un métal en termes de propriétés physiques et de spécificités.

Sous l'effet d'un apport de chaleur suffisant, les métaux, naturellement présents à la surface de la terre sous forme solide, peuvent être fondus. Les températures de fusion de la plupart des métaux s'étendent de 700 à 2000 K. Une fois à l'état liquide, ils s'évaporent dès lors que leur pression de vapeur est inférieure à celle d'équilibre avec le gaz au-dessus de leur surface. Enfin, ils peuvent être chauffés de 600 à 1000 K au-delà de leur point de fusion, avant que leur température d'ébullition ne soit atteinte.

Un métal liquide pur est un système à deux composants constitué d'ions et d'électrons de conduction délocalisés issus des électrons de valence des atomes métalliques [71]. Dans ce milieu très agressif, les interactions entre les ions sont régies par la mécanique coulombienne. Comme les métaux possèdent presque toujours un nombre d'oxydation positif, ils forment exclusivement des cations. Ces cations sont fortement susceptibles de former des liaisons covalentes avec l'oxygène présent au-dessus du bain et de générer des oxydes ou laitiers. Ceux-ci couvrent alors la surface du bain sur une épaisseur de l'ordre de 0,1 à 10 mm. D'autre part, les cations peuvent également être mis en mouvement à l'aide d'un champ magnétique : c'est le brassage électromagnétique du métal qui intervient dans un four à induction.

Du point de vue de leurs propriétés hydrodynamiques, les métaux liquides peuvent être considérés comme des fluides newtoniens. Ils s'écoulent indépendamment de la contrainte qui leur est exercée et sont isotropes. Leur gamme de viscosité qui s'étend de 0,1 à 10 mPa.s⁻¹ est du même ordre de grandeur que celle de l'eau (~0,9 mPa.s⁻¹ à 25°C). Sous l'effet des forts gradients de température qu'ils comportent généralement (surface particulièrement refroidie par rayonnement), ils sont parcourus de mouvements de convections. Ces mouvements convectifs en forme de boucles entraînent un brassage naturel du bain qui permet d'homogénéiser sa composition dans le cas où des impuretés sont présentes. Dans ce dernier cas, de nombreuses considérations d'ordre métallurgique interviennent concernant les limites de solubilité et la formation de précipités.

Enfin, comme tous les liquides, ils possèdent une tension superficielle. Celle-ci est assez importante en raison des interactions entre les ions métalliques qui tendent à maintenir la cohésion de leur surface. La tension de surface des métaux purs est de l'ordre de 0,1 à quelques N.m⁻¹ ce qui est supérieur à celle de l'eau (0,07 N.m⁻¹ à 25 °C). Ces tensions superficielles élevées favorisent la reconstruction d'une surface plane après chaque ablation laser. Ainsi la LIBS sur métal liquide se caractérise par une absence de cratères.

D'après les propriétés des métaux liquides que nous venons de décrire, plusieurs difficultés sont à prendre en compte pour leur analyse par LIBS :

- Un métal liquide comporte des gradients de température importants. Si le signal mesuré en LIBS est dépendant de la température de la matière analysée, alors un étalonnage donné n'est valable que pour une zone du bain spécifique.
- L'analyse LIBS est très locale (ablation d'une profondeur inférieure au μm). Si la surface du bain n'est pas représentative de la composition du bain en volume (oxydes, gradients de concentration, diffusion dans la couche limite...), l'analyse LIBS de cette surface ne donne alors pas d'information sur la composition réelle du métal.
- Les métaux de température de fusion élevée s'évaporent en dessous de leur point d'ébullition. Les vapeurs résultantes peuvent donc interférer avec le faisceau laser destiné à ablater la surface du bain.
- Un métal suffisamment chaud se comporte comme un corps noir et émet un continuum de lumière dans le domaine IR. Ce rayonnement est susceptible de masquer les raies d'émission observées en LIBS. D'après la loi de Stefan-Boltzmann un corps noir chauffé à 1000 °K émet déjà une luminance supérieure à $10^7 \text{ W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}$ dans le domaine $500 \text{ nm} < \lambda < 50 \mu\text{m}$.

L'analyse d'un métal liquide présente toutefois certains avantages par rapport au solide :

- Le liquide présente généralement une densité et une rigidité moins importantes que le solide, ce qui réduit le taux d'ionisation et la génération d'électrons dans le plasma [72]. Le rapport signal sur bruit augmente alors et de meilleures limites de détection peuvent être atteintes en LIBS sur métal liquide.
- La masse ablatée est plus élevée de ~30 % [73]. D'une part, comme la densité en électrons est réduite, une fraction plus importante de l'impulsion est transmise au travers du plasma vers la cible. D'autre part, le métal en fusion nécessite un apport énergétique moindre pour être vaporisé (température élevée et enthalpie de fusion déjà consommée).
- L'absence de cratère permet d'accroître la répétabilité des mesures qui s'effectuent sur une surface toujours identique [74].

III.2 Solutions technologiques pour l'analyse d'un métal liquide par LIBS

Cremers *et al.* proposent l'utilisation de la LIBS pour l'analyse des aciers fondus en 1985 [75]. Ces aciers sont élaborés par traitement dans une poche dans laquelle du fer est fondu par un arc électrique et différents éléments d'addition sont ajoutés jusqu'à l'obtention de l'alliage souhaité. La tâche principale pour produire un acier de bonne qualité est d'ajuster finement sa composition durant ce traitement en poche d'une durée moyenne de seulement 30 mins [76]. Les analyses actuellement utilisées dans cette industrie pour contrôler les opérations d'affinage sont la XRF et la SD-OES¹¹ (*Spark Discharge Optical Emission Spectroscopy*). Ces analyses s'effectuent sur des échantillons solides prélevés dans l'acier et prennent dans le meilleurs des cas ~5 min pour mesurer sa composition. La technique LIBS constitue donc un outil idéal pour mesurer *in situ* et en temps réel la composition des aciers en cours d'affinage. Une réduction des coûts de production et une amélioration des aciers produits serait alors possible. Ces enjeux forts font que la très grande majorité des études de LIBS sur métal fondu se sont focalisées sur ce domaine d'application et sur les impuretés qui le concerne (P, C, Cr, Ni...).

Dans ce qui suit, nous présenterons les différentes solutions technologiques qui ont été mises en place pour analyser les métaux fondus. Nous décrirons les avantages et inconvénients de chacune, en insistant tout particulièrement sur les mesures quantitatives ou qualitatives qu'elles ont permises et le degré de performance qui a été atteint.

III.2.a Méthodes non-intrusives

Les premiers essais de LIBS sur métal liquide consistent en des tirs effectués directement en surface du bain. Dans cette configuration l'équipement est positionné à l'extérieur du four et le laser est focalisé sur le métal au travers d'un hublot transparent. Le montage est donc facile à mettre en place et peu coûteux.

Gruber *et al.* montrent que la composition en Cr, Cu, Mn et Ni d'un bain d'acier fondu (200-300g) peut être suivie par LIBS selon cette configuration [77]. Ils tracent pour chacun de ces éléments l'évolution du signal LIBS en fonction du temps et des ajouts successifs d'impuretés. Les LOD estimées sont de 500 ppm_w pour le Cr, 540 ppm_w pour le Cu, 1230

¹¹ Spectrométrie d'émission sur un plasma de décharge formé entre une électrode et l'échantillon métallique analysé.

ppm_w pour le Mn et de 2070 ppm_w pour le Ni. En revanche, les auteurs ne parviennent pas à faire correspondre les teneurs calculées à partir des masses ajoutées et celles mesurées sur des prélèvements analysés par GDMS. L'étude des évaporats produits durant la fusion montre que les éléments Mn, Cr et Cu s'évaporent au cours du temps ou au moment de leur incorporation au métal en fusion.

A la suite de cette démonstration de faisabilité, un dispositif portable est élaboré pour assurer un suivi en ligne sur deux applications industrielles (charge de plusieurs tonnes) [78]. Ces applications présentent la spécificité d'entraîner une présence réduite d'oxyde en certains points de la surface du bain qui autorise l'échantillonnage du métal par le laser.

La première application concerne une poche de dégazage d'acier sous vide (~1mBar). Dans ce procédé de l'argon ou du diazote est bullé par le bas de la poche et traverse l'acier en fusion sur sa hauteur. L'éclatement des bulles au milieu de la surface du bain génère une surface comprenant peu d'oxydes sur laquelle la mesure LIBS s'effectue. Le résultat de ces mesures pour les éléments Cr, Mn et Ni est mis en comparaison avec des mesures *ex situ* de SD-OES (Figure 12). Le bon alignement des points dans le cas du chrome est associé, d'après les auteurs, à une mesure satisfaisante et précise. La moins bonne accordance entre LIBS et SD-OES avec le Mn est attribuée à une éventuelle présence d'oxydes dans le liquide.

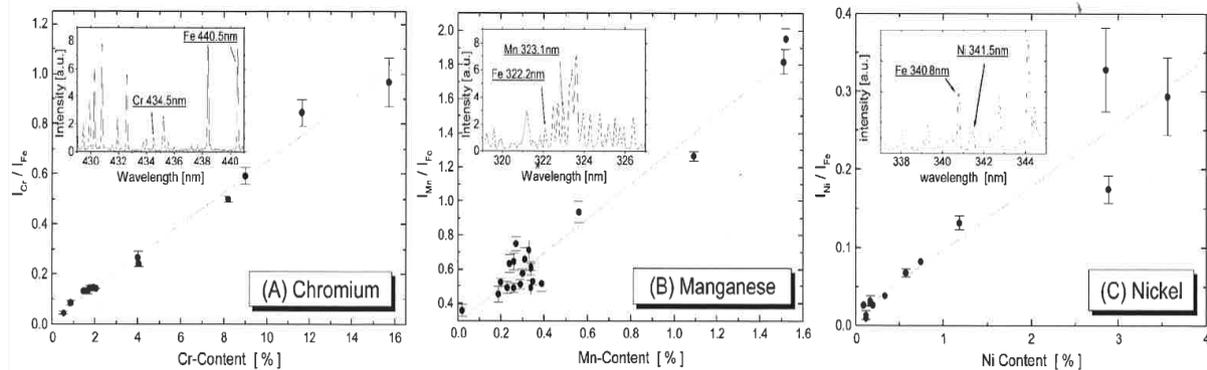


Figure 12 : Comparaison de mesures LIBS *in situ* avec des analyses de laboratoire standard (A) Cr (B) Mn et (C) Ni d'après [78].

La deuxième application s'effectue sur un four de fusion par induction sous vide (0,2 mBar d'Ar). Quand la charge de Ni-Cr-C utilisée est brassée par l'induction électromagnétique un vortex se forme en son centre et repousse les oxydes vers les bords. La composition de la charge en fusion est suivie durant 30 minutes de traitement sous vide à pression et températures constantes (Figure 13). La précision sur ces mesures paraît assez faible et les concentrations mesurées oscillent autour d'une valeur moyenne (~ ±30-40 % relatif). L'origine de cette oscillation est attribuée à des gradients de concentrations dans le liquide, au vortex en rotation rapide ou encore à des fluctuations de la pression ambiante d'argon. La mesure de l'intensité de la raie de Ti(I) à 427,5 nm permet de détecter une augmentation de 1,4 à 2,4 %_w de la teneur en titane.

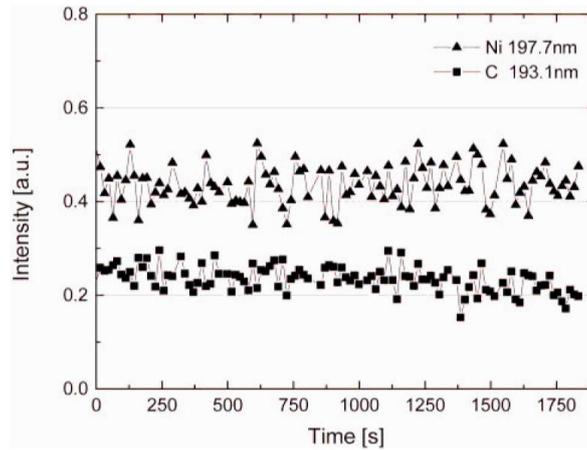


Figure 13 : Evolution de l'intensité des raies de chrome et de nickel durant le traitement sous vide d'après [78].

Une simulation de la correction de la composition de 130 g d'acier est effectuée par Palanco *et al.* [74]. Ces derniers ajoutent 4,983 g de nickel dans l'acier en fusion et suivent l'augmentation de la raie normalisée de Ni à 341,48 nm (Figure 14). Sur cette figure chaque point représente l'intensité du signal LIBS sur un tir et la ligne continue correspond à la moyenne de sept points. La répétabilité de leurs acquisitions est de l'ordre de 2%. Ils construisent également des droites d'étalonnage pour les éléments Cr et Ni avec des coefficients de détermination¹² (R^2) supérieurs à 0,99. Ces droites permettent d'estimer des LOD de 1190 et 540 ppm respectivement pour ces deux éléments.

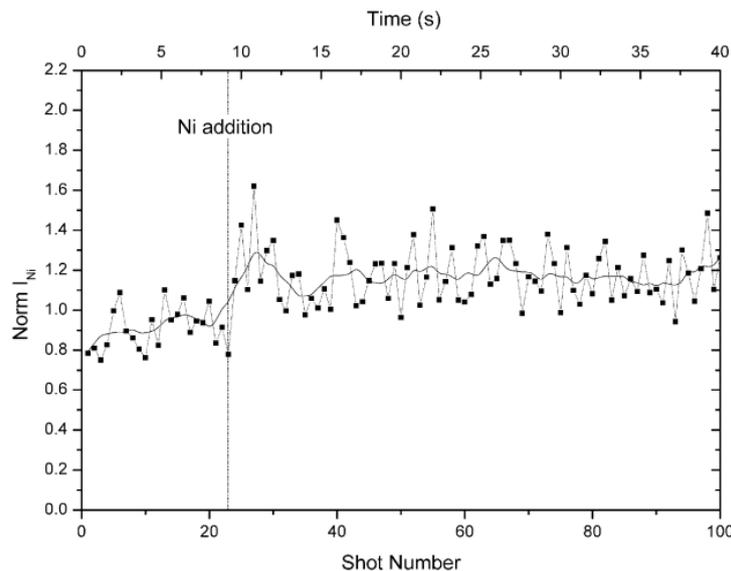


Figure 14 : Suivi en temps réel par LIBS d'un ajout de 4,98 g de Ni dans de l'acier fondu d'après [74].

Dans une configuration non-intrusive l'obstacle principal à des mesures quantitatives par LIBS est donc la présence d'oxydes en surface du bain métallique. Pour s'affranchir des oxydes et effectuer des mesures sur une surface propre plusieurs solutions ont été envisagées :

- Utilisation d'acides NaCl/KCl pour «désoxyder» la surface [77].

¹² Le coefficient de détermination (R^2) détermine à quel point l'équation d'une régression décrit la distribution des points. Si $R^2=1$ alors les points sont parfaitement superposés à la droite. Plus R^2 tend vers 0 plus les points sont dispersés autour de la droite.

- Soufflage de débits d'argon importants pour protéger la surface et/ou écarter les oxydes de la zone échantillonnée [76].
- Procédé spécifique de traitement sous vide avec brassage inductif ou bullage pour écarter la fine couche d'oxydes [78].

Bien que donnant des résultats encourageants à l'échelle d'une mesure de laboratoire ces solutions restent difficiles à mettre en œuvre dans le cadre d'une mesure dans un environnement industriel. En effet, dans un procédé métallurgique industriel (des centaines ou des milliers de kilos), le four n'est pas fermé ou doit être ouvert régulièrement pour effectuer diverses opérations dans le métal en fusion (prise de température, prélèvements, ajouts, coulée...). Il n'est donc pas envisageable de maîtriser parfaitement les conditions atmosphériques sur toute la surface du métal (vide, inertage...) ni de pousser ou dissoudre plusieurs millimètres d'oxydes.

III.2.b Méthodes intrusives

L'inaptitude des méthodes non-intrusives de surface à garantir l'absence d'oxydes sur un procédé industriel a conduit au développement de techniques de mesure intrusives.

- Sonde immergée en surface du métal

Une première solution de mesure intrusive consiste à introduire une sonde dans le métal liquide. Cette sonde comprend les optiques de focalisation/collecte et permet de délimiter une portion de la surface du bain. Cette zone isolée peut alors être conservée propre et sans oxydes indépendamment du reste du métal.

Un système LIBS basé sur ce principe est développé par Noll *et al* pour une application industrielle dans des aciéries (charges de ~100 kg). La solution utilisée consiste à sonder le liquide avec une lance d'immersion sous balayage d'argon [76]-[79]. La lance d'immersion comprend une partie permanente en cuivre (« PL » sur la Figure 15) et une partie consommable en alumine réfractaire (« T » sur le figure) insérée dans le métal en fusion (~20 cm sous sa surface). La partie en cuivre est refroidie par circulation d'eau pour éviter d'endommager les dispositifs optiques. L'ensemble de l'équipement est disposé sur une plateforme hydraulique (« P ») qui permet sa translation verticale (« A »). A chaque fois que la composition du bain est modifiée la lance est remontée et redescendue pour renouveler le volume de liquide de la cavité. Afin de protéger la fenêtre de la sonde optique (W2 sur la figure) des poussières ou des projections liquides un débit d'argon de ~20-30 l/min balaye la cavité.

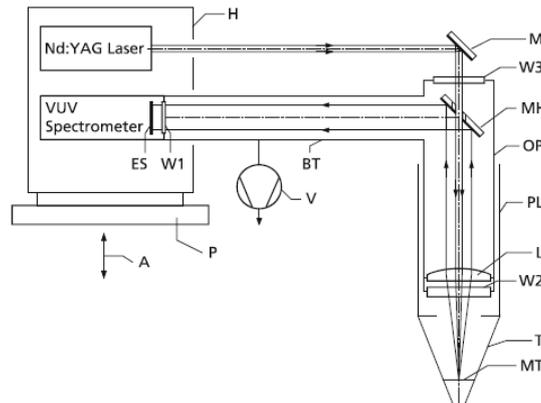


Fig. 13.12 Schematic setup for LIBS of liquid steel. M = mirror; L = lens; W1, W2, W3 = windows; MH = mirror with a hole; OP = optical probe; PL = permanent part of measuring lance; T = tip of lance; MT = steel melt; P = platform; H = housing; ES = entrance slit of spectrometer; A = vertical axis; V = vacuum pump; BT = beam tube

Figure 15 : Dispositif de LIBS avec immersion d'une lance réfractaire dans le bain d'après [76].

Ce dispositif a permis la quantification des éléments C, P et S dans l'acier liquide avec des LOD de respectivement 3, 21 et 11 ppm_w. Un exemple d'étalonnage est présenté Figure 16. Il a été réalisé en mesurant l'intensité de la raie de Ni à 231,6 nm normalisée en fonction de concentrations de références mesurées par SD-OES sur des échantillons solides prélevés.

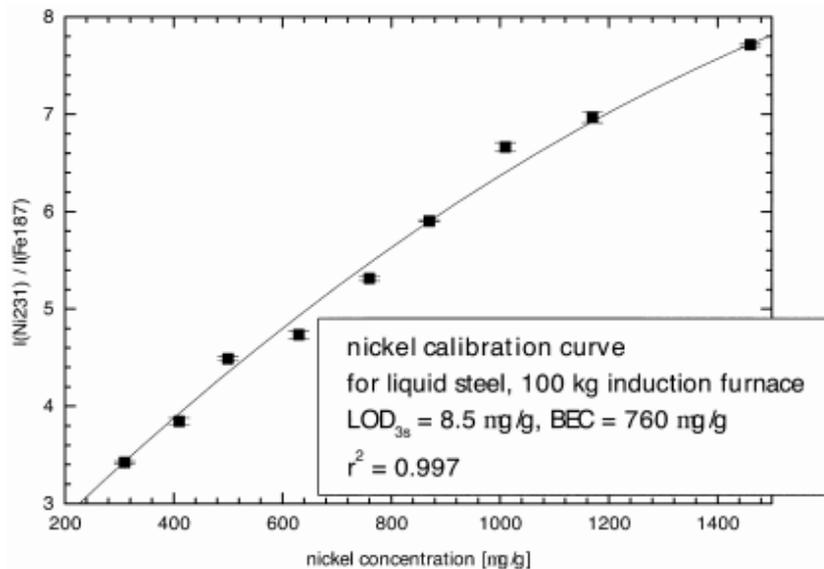


Figure 16 : Courbe d'étalonnage du Ni dans un acier liquide d'après [79].

Cette technique trouve sa limite dans l'encrassement des optiques malgré le balayage d'argon important. De plus, le fait que ce dispositif soit déplacé par un système hydraulique entraîne des vibrations qui perturbent le bon alignement des optiques. R. Noll estime que la fenêtre en entrée de la sonde optique doit être nettoyée toute les 5 heures (changée toute les 20 heures) et que le laser doit être réaligné après 15 heures d'utilisation [76]. Enfin, l'insertion d'un dispositif refroidi par eau dans un métal en fusion pose bien évidemment des problèmes de sécurité. Si l'enveloppe se perce et que l'eau entre en contact avec le métal, la formation d'hydrogène peut entraîner une explosion.

Ces problèmes d'alignement du faisceau peuvent être résolus en reliant le laser à la sonde avec une fibre optique. Ray *et al.* proposent un tel dispositif pour l'industrie de l'aluminium ($T^{\circ} \sim 800^{\circ}\text{C}$) [80]-[81]. Leur sonde est en acier inox non refroidi et l'ajustement du débit gazeux permet de former une bulle statique à son extrémité (Figure 17-A).

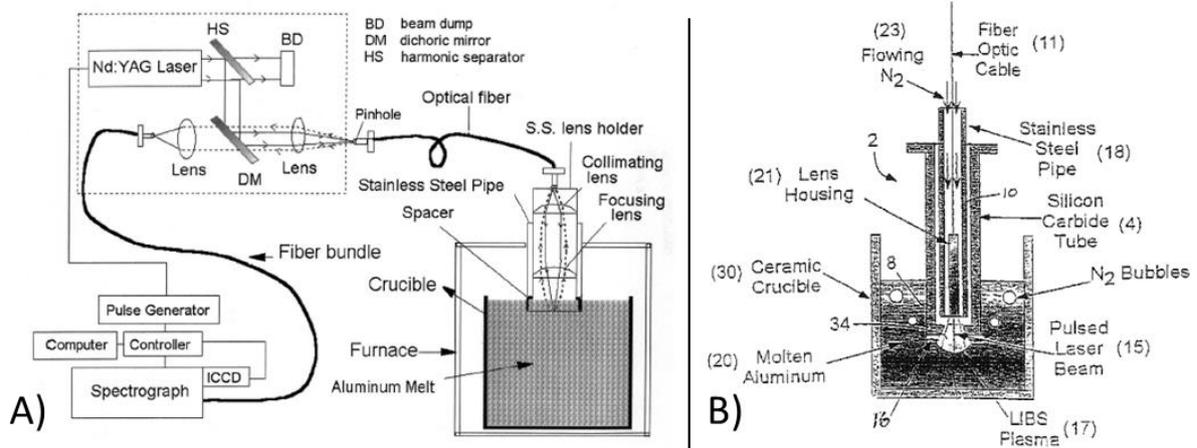


Figure 17 : Schémas de principe de dispositifs de mesure LIBS avec une sonde d'immersion (A) d'après [80] et (B) d'après [82].

Les auteurs tentent d'appliquer des droites d'étalonnage construites sur des étalons solides pour des mesures dans le liquide. Ils obtiennent des signaux LIBS très différents pour les éléments Mg et Mn dans le solide et le liquide (Figure 18). Ces différences sont attribuées à une vaporisation sélective dans le liquide qui rend le plasma non représentatif de sa composition. Leur conclusion est qu'un étalonnage sur solide n'est pas valable pour mesurer un liquide. Ils réalisent donc seulement une observation qualitative de l'augmentation du signal LIBS avec l'ajout de morceaux de Cr, Mn, Mg et Cu.

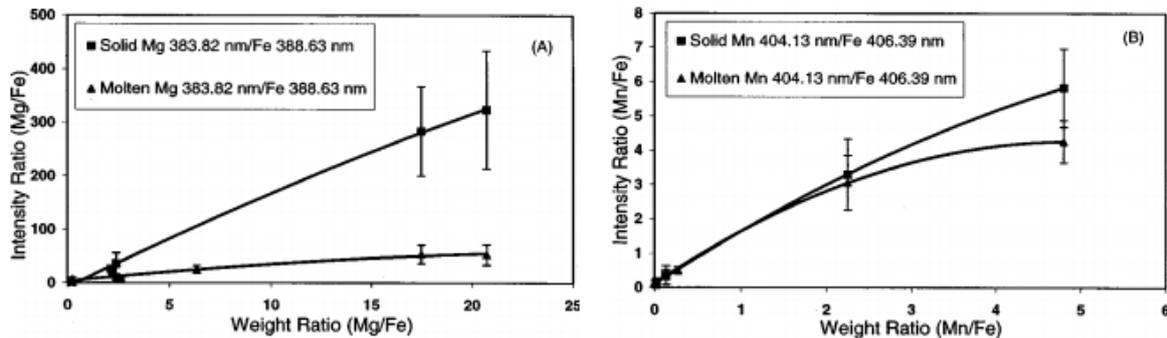


Figure 18 : Comparaison de courbes d'étalonnage sur un alliage d'aluminium solide et liquide pour (A) Mg normalisé par une raie de Fe (B) Mn normalisé par une raie de Fe.

Saro et Weisberg ont breveté une solution similaire [82] comportant cette fois une sonde en SiC. Le gaz s'écoule désormais en continu au travers d'ouvertures latérales proches de son extrémité (Figure 17-B). D'après les auteurs, les bulles générées via les ouvertures latérales permettent de favoriser le brassage du bain et l'extraction de ses impuretés. Aucune application de ce dispositif n'est, à notre connaissance, reportée dans la littérature.

Utiliser une sonde immergée dans le bain présente de nouvelles difficultés et inconvénients :

- Dans les cas présentés, les durées de vie de la sonde et des optiques sont limitées en raison de l'agressivité de l'environnement (haute température, poussières, projections).
- Quand une fibre optique est utilisée, les performances de la technique sont bridées car il existe une énergie laser maximale transmissible sans l'endommager.
- La sonde en acier ou en matériau réfractaire introduit des impuretés dans le métal, ce qui est incompatible avec le silicium de grade photovoltaïque.
- D'après Sabsabi *et al.* [83] une oscillation périodique de la surface sous les ondes de choc des ablations laser et la génération de bulles en surface de bain peuvent apparaître et altérer la validité de la mesure.
- Dans une configuration où les ablations se font sur une interface statique métal/gaz, non ou peu renouvelée, la couche limite de silicium échantillonnée par le laser n'est pas forcément représentative de la composition en volume. Elle peut être appauvrie en éléments qui s'évaporent facilement ou encore enrichie en éléments ayant une affinité importante pour les traces d'oxygène présentes dans l'atmosphère. Enfin après un ajout d'impureté dans le métal celle-ci peut mettre un temps non négligeable pour diffuser jusqu'à la surface de la couche limite.

- Ouverture latérale

Une autre approche de mesure intrusive consiste à réaliser une ouverture latérale au travers du creuset ou de la poche de traitement et à y buller un gaz inerte (brevet de Carhoff *et al.* [84]). Les ablations laser s'effectuent alors directement dans les bulles, sur une interface gaz/métal propre et renouvelée dans le temps.

Humber *et al.* [85] tentent une application de ce brevet avec un dispositif de LIBS monté sur une poche de décarburation argon-oxygène (Figure 19). Le gaz de bullage utilisé est un mélange d'argon et d'azote préchauffé. Les essais effectués montrent que l'ouverture latérale se bouche durant la mesure.

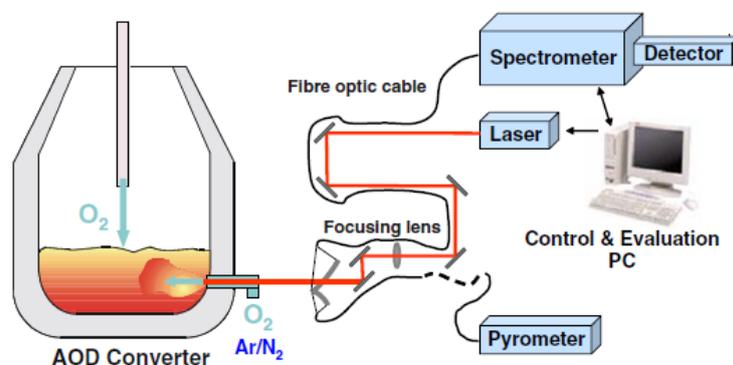


Figure 19 : Dispositif LIBS avec bullage latéral sur une poche de décarburation argon-oxygène d'après [85].

Cette méthode n'a pas permis la réalisation d'un suivi en ligne et a rapidement été abandonnée en raison des sérieux inconvénients qu'elle présente :

- Le métal a tendance à s'infiltrer dans l'ouverture latérale et à la boucher.
- En cas de défaillance du système de bullage, le métal en fusion s'écoule par l'ouverture et détruit les équipements adjacents.

- La mesure LIBS s'effectue en un point fixe du bain proche des parois de la poche. Le métal présent à cette position est moins brassé que le reste du bain, sa composition peut donc être différente et altérée par la diffusion des impuretés issues du creuset.
- **Canne de bullage**

Afin de s'affranchir de tous les inconvénients du bullage latéral, le Conseil National de Recherche Canadien (CNRC) a déposé un nouveau brevet [86]. Dans celui-ci, une canne de bullage légèrement inclinée par rapport à la verticale est utilisée pour sonder le liquide (Figure 20). L'échantillonnage laser s'effectue désormais au cœur du métal en fusion et au fond d'une bulle gazeuse.

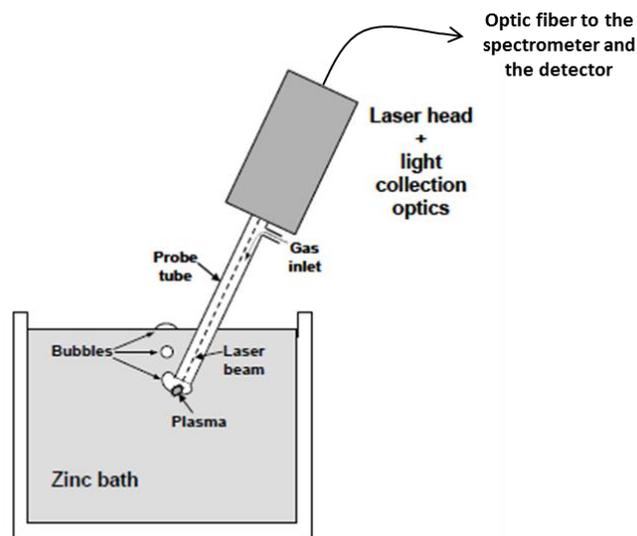


Figure 20 : Schéma de principe de la LIBS avec canne de bullage sur un bain de zinc d'après [83].

Cette solution présente de nombreux avantages :

- L'ensemble de l'équipement de LIBS, positionné à l'extérieur du four de fusion est protégé du rayonnement du bain.
- La canne de bullage peut être composée du même matériau que le creuset pour réduire la contamination de la charge.
- Chaque tir laser s'effectue sur une bulle distincte. L'atmosphère dans la bulle est parfaitement propre et transparente au faisceau laser. La surface analysée est totalement renouvelée à chaque tir.
- En moyennant plusieurs tirs par mesure, la concentration mesurée est statistiquement plus représentative de la composition du bain en volume.

Le dispositif a été utilisé avec succès pour contrôler plusieurs procédés industriels dans une large variété de matrices : bains ou alliages de zinc (~700°C), de cuivre (~1200°C), de magnésium (~700°C) [83] ou encore mélanges Fe-Ni-Cu (~1100°C) [87]. Il a permis d'obtenir un répétabilité (~1 %) et une précision décrite comme « excellentes par rapport aux mesures LIBS sur une surface stable et stationnaire » [83].

Cette solution est retenue pour l'analyse du silicium en fusion de grade solaire. L'équipement LIBS utilisé dans notre étude a été développé dans le cadre d'un échange

scientifique entre les équipes du CEA-LITEN et celles du CNRC. Le prototype mis en place a été dimensionné et défini afin de prendre en compte les difficultés liées à l'analyse du silicium en fusion (température, milieu agressif, ...) et la détection des impuretés à des niveaux bas de concentration (optimisation de la chaîne d'analyse via le choix des composants et du laser).

III.3 Revue bibliographique de l'analyse du silicium liquide par LIBS

En amont du présent travail, des premières investigations ont été menées sur le silicium liquide dans plusieurs travaux. Ceux-ci avaient pour objectif de démontrer la faisabilité d'une telle analyse et de mettre en place un modèle d'analyse quantitatif pour la mesure du bore.

Darwiche *et al.* à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) [88] ont travaillé à une échelle de laboratoire (charge <100 g) sur les impuretés B et Al. Le dispositif LIBS utilisé comprend : un laser Nd :YAG à 266 nm (impulsions de 4 ns à 4 Hz, énergie de 4 à 10 mJ sur un spot de diamètre 100 μ), un spectromètre Czerny-Turner (750 mm de focale) et une caméra CCD intensifiée. Ils optimisent leur signal en termes de ratio signal sur bruit (SBR) en mesurant des tranches de silicium dopé en bore. Après avoir montré que sur le solide leur SBR est meilleur pour une énergie laser de 10 mJ et une atmosphère d'argon à la pression atmosphérique. Ils effectuent ensuite une démonstration de faisabilité de la détection des impuretés B et Al dans le silicium liquide en utilisant ces paramètres optimaux. Pour cela ils fondent des granulés de silicium dans un creuset en graphite chauffé par un générateur d'induction. La surface du bain de silicium est maintenue exempte d'oxydes grâce à de multiples précautions : silicium très pur, atmosphère ambiante propre et surface sous fort balayage d'argon. L'aluminium et le bore sont détectés jusqu'à des teneurs de respectivement 6 et 1,6 ppm_w. Dans ces travaux, aucun modèle analytique permettant une quantification n'est cependant construit par les auteurs.

Benrabbah a poursuivi ces travaux durant sa thèse sur le « Développement de procédés plasma pour l'analyse du silicium photovoltaïque » qui est parue en 2015 [89]. Dans son dernier chapitre il s'est notamment intéressé à l'analyse du bore dans le silicium liquide par LIBS. Son dispositif expérimental comprends un laser Nd :YAG à 266 nm générant des impulsions de 5 mJ, durant 4 ns et sur un spot de 50 μ m, ce qui correspond à une densité d'énergie de ~ 63 GW/cm². Un spectromètre Czerny-Turner équipé d'un réseau 2400 traits/mm et une caméra ICCD PI-MAX2 sont également utilisés. Le laser est focalisé sur la surface d'un bain de ~ 250 mg de silicium fondu par induction. Comme dans l'étude précédente, la surface est conservée propre avec un balayage d'argon soigneusement contrôlé.

Une optimisation du signal en termes de rapport signal sur bruit est effectuée et 50 tirs laser sont moyennés pour chaque acquisition. L'effet de plusieurs paramètres expérimentaux sur le doublet de bore à 249,76 nm est évalué. Le résultat de ces travaux montre qu'augmenter la fréquence des tirs laser de 1 à 20 Hz permet d'améliorer l'intensité du signal en B et de réduire le fond continu (Figure 21-A). Cet effet est décrit comme résultant soit d'une surchauffe au point focal (accumulation rapide des tirs), soit des vapeurs réexcitées sur plusieurs tirs qui produisent des plasmas plus émissifs. Il est aussi montré qu'une surchauffe du bain de silicium entre 1500 et 1900 °C n'a pas d'effet sur le signal en bore (Figure 21-B).

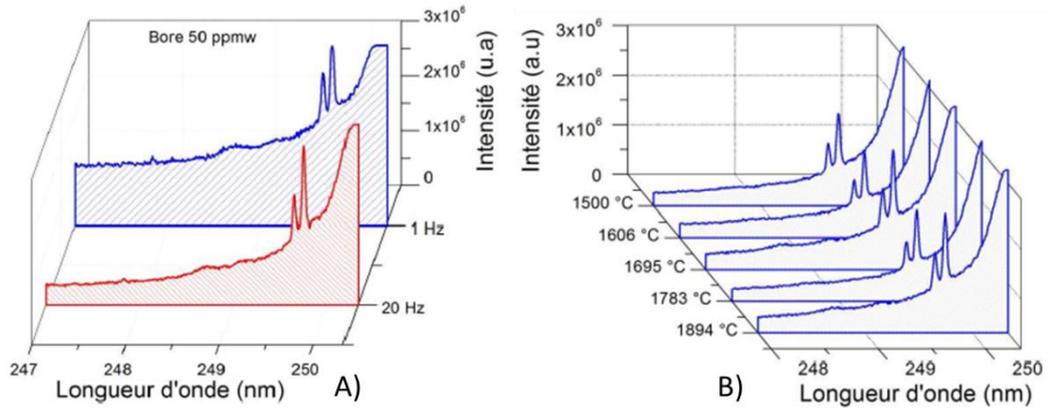


Figure 21 : Effet sur les raies de bore à 249,68 et 249,77 nm : (A) de la fréquence des impulsions laser (B) de la température du bain d'après [89].

Les spectres d'émission sous hélium ont une intensité absolue et un fond continu beaucoup moins importants que sous Ar (Figure 22-A et B). Ceci est expliqué par un refroidissement plus rapide des électrons avec cette atmosphère qui conduit à un plasma qui émet moins longtemps.

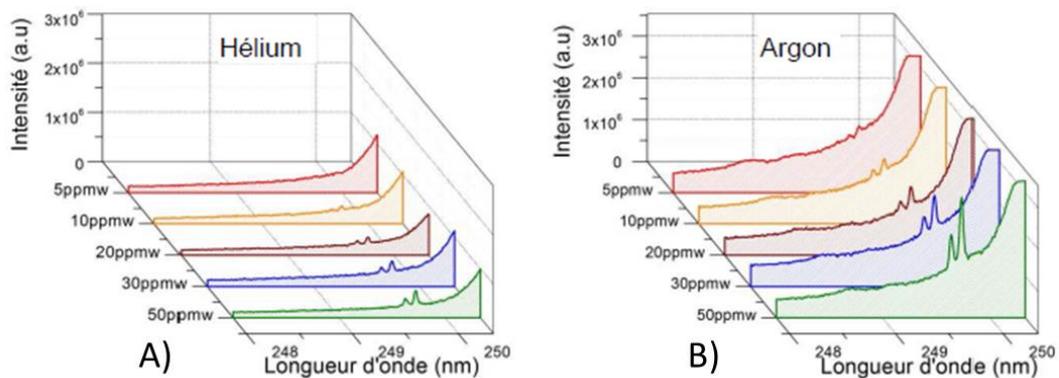


Figure 22 : Comparatif de spectres de bore : (A) sous hélium et (B) sous argon pour plusieurs concentrations d'après [89].

A la suite de cette optimisation, un modèle quantitatif est construit pour effectuer des mesures quantitatives dans le silicium liquide. Des étalons sont préparés en incorporant des morceaux d'une plaquette dopée en bore à 119 ppm_w à de l'EG-Si. Leur teneur réelle est estimée par le calcul en connaissant les proportions de matière mélangées. Les étalons sont ensuite successivement fondus et mesurés par LIBS. L'évolution du signal LIBS (intensité de la raie de bore neutre à 249,68 nm normalisée par l'intensité du fond continu) est tracée en fonction de la concentration calculée pour chaque étalon (Figure 23). Une régression linéaire entre les points constitue le modèle quantitatif résultant de l'étalonnage. Des hyperboles de confiance à 95 % sont ajoutées autour des données afin de définir l'incertitude sur les concentrations prédites par le modèle.

La performance du modèle est ensuite évaluée en estimant des LOD et LOQ respectivement d'environ 2 et 3 ppm_w à partir des hyperboles de confiance. Sa prédictivité est enfin estimée avec deux faux inconnus de concentration calculée $8 \pm 0,5$ et 35 ± 2 ppm_w. Les concentrations mesurées avec ce modèle sont respectivement de 8 ± 1 et $37,2 \pm 4$ ppm_w, ce qui indique que le modèle semble bien prédictif et opérationnel.

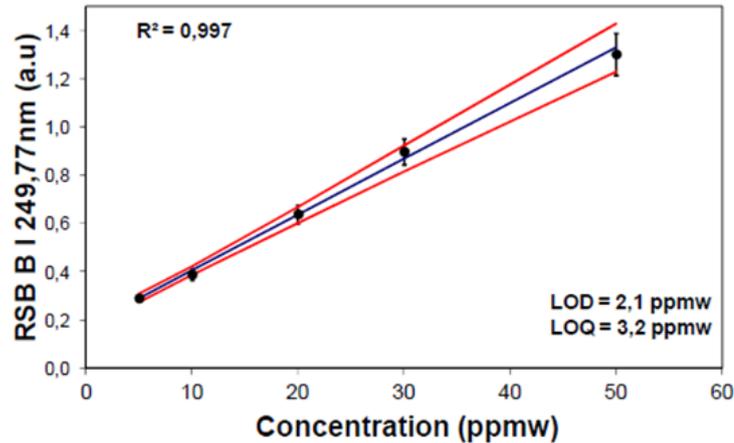


Figure 23 : Etalonnage du signal LIBS en fonction de la concentration estimée dans les étalons d'après [89].

Ces travaux préalables démontrent donc la faisabilité d'une mesure LIBS sur silicium fondu et la possibilité d'atteindre des niveaux de concentration et des limites de détection compatibles avec l'analyse du silicium de type UMG.

Ces travaux sont un point de départ intéressant qui démontre déjà que dans un matériau de grande pureté (le PV-Si), où les effets de matrice sont réduits, la technique LIBS permet des faibles limites de détection et de réaliser des régressions d'étalonnage de R^2 élevés. Le modèle développé présente néanmoins quelques limites en termes de reproductibilité et de précision. De plus, le dispositif de laboratoire utilise une mesure non-intrusive qui dans le cas présent reste valide avec un fort balayage d'argon. De tels résultats nécessitent donc une confirmation et un approfondissement à travers l'utilisation d'un dispositif intrusif permettant un transfert vers des installations à caractère industriel. Ceci constitue l'objet du travail de recherche présenté dans cette thèse.

IV Conclusion et objectifs de l'étude

Nous avons vu que l'industrie du silicium photovoltaïque est en pleine expansion et porteuse d'avenir. Le silicium qu'elle utilise pour ses propriétés photovoltaïques est produit par réduction carbothermique de la silice dans un four à arc. Le silicium obtenu (MG-Si) comprend des teneurs en impuretés nuisibles à l'effet photoélectrique et doit donc être purifié. La solution la plus utilisée (procédé SIEMENS) consiste en une purification dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur. Une solution alternative vise à réduire les coûts de production et permet de purifier le MG-Si avec différents procédés issus de la métallurgie. Il n'existe pas à l'heure actuelle d'outil de qualité en ligne permettant un suivi en temps réel de ces procédés de purification ou encore de ceux de mise en forme du silicium. Ce suivi s'effectue actuellement par des analyses *ex situ* telles que la GDMS et l'ICP-OES, ce qui présente un coût non négligeable et ne permet pas leur ajustement en temps réel. Plusieurs techniques d'analyse seraient susceptibles de permettre un tel suivi directement dans le métal en fusion : les capteurs électrochimiques, la XRF, l'AAS et la LIBS.

La LIBS paraît être adaptée au domaine du PV puisqu'elle permet une mesure rapide et à distance jusqu'à des concentrations inférieures au ppm_w. Cette technique se base sur de la spectrométrie d'émission optique d'un plasma induit par une ablation laser. Sur les spectres d'émissions résultants, les intensités des raies sont proportionnelles aux concentrations en impuretés dans le bain. Deux principales approches sont alors possibles pour calculer ces concentrations : évaluer les propriétés physiques du plasma (T°, densité d'émetteurs et d'électrons) et étalonner l'équipement LIBS. L'approche que nous avons retenue est l'étalonnage puisque c'est la mieux maîtrisée et celle qui permet la construction des modèles quantitatifs les plus performants. La mesure d'un bain métallurgique sur une configuration industrielle nécessite une technique intrusive pour s'affranchir de la non représentativité de sa surface (oxydes, laitiers, évaporats). La solution retenue pour notre étude est le bullage d'un gaz inerte *in situ* afin de générer une surface fraîche et renouvelée sur laquelle s'effectuent les ablations laser.

L'analyse bibliographique révèle que très peu de modèles d'analyse quantitatifs ont été développés pour permettre un suivi en ligne. Ceux qui ont été construits sont bien souvent approximatifs et rarement validés par des mesures comparatives de faux inconnus avec une technique *ex situ* classique. Les meilleures limites de détection obtenues à ce jour sont de l'ordre de la centaine de ppm_w pour les métalliques et de 10 ppm_w pour les éléments légers. Dans le silicium les éléments B et Al ont déjà été détectés à respectivement 6 et 1,6 ppm_w.

Nos travaux visent à poursuivre ce qui a été déjà réalisé par les équipes de l'ENSCP et à réaliser un transfert de la technologie LIBS vers une échelle industrielle. Celles-ci ont démontré la faisabilité de la mesure LIBS dans le silicium liquide à une échelle laboratoire. L'intérêt de cette technique pour l'industrie PV a également été souligné puisque les LOD des éléments B et Al dans le silicium électronique sont estimées à seulement quelques ppm_w.

Notre travail va s'articuler autour de deux principaux objectifs :

- Mettre en place et optimiser un dispositif apte à réaliser une analyse LIBS à l'échelle industrielle. Ce travail sera effectué dans le cadre d'une collaboration avec les équipes du CNRC (Conseil National de Recherche Canadien).
- Construire un modèle d'analyse quantitatif complet pour les impuretés du silicium métallurgique B, P, Al, Fe, Cu et Ti avec comme cible des limites de détection les plus basses possibles.

Les outils, méthodes et protocoles développés dans cette thèse pourront trouver une application directe dans les procédés de purification de l'UMG-Si et de mise en forme du SoG-Si. Par extension, tout procédé de métallurgie nécessitant une information en temps réel sur la composition de l'alliage fondu sera un champ d'application envisageable pour le futur.

Dans le chapitre qui va suivre, nous commencerons par décrire nos dispositifs expérimentaux et par optimiser l'ensemble des paramètres ajustables sur notre équipement.

Chapitre II : Mise au point et optimisation de la LIBS

I Introduction

La finalité de toute technique d'analyse quantitative est d'être capable de mesurer une concentration qui soit la plus proche possible de la concentration vraie dans le matériau étudié. L'équipement et les protocoles utilisés doivent être suffisamment robustes pour permettre la reproductibilité de la prédiction de cette concentration sur des échantillons de concentration connus et parfaitement homogènes (étalons). La LIBS n'échappe bien entendu pas à cette règle. Malgré le fort engouement qu'elle suscite ces dernières années en raison de la possibilité qu'elle offre de caractériser quasi-instantanément, *in situ* et à distance tous types d'échantillons, sa bonne réputation en termes de performances analytiques reste encore à faire. La complexité des phénomènes physiques mis en jeu dans l'ablation laser et la formation du plasma rendent utopique l'idée de reproduire de façon parfaitement identique le même plasma dans le temps. Ceci serait pourtant la condition idéalement requise pour effectuer des mesures quantitatives parfaitement fiables.

La technologie de LIBS que nous utilisons consiste à réaliser l'ablation laser du silicium à l'intérieur de bulles gazeuses générées dans le bain en fusion. La première difficulté que nous allons rencontrer est liée à la focalisation du laser sur ces bulles continuellement en mouvement. Il est évident qu'entre chaque tir laser le plasma sera complètement différent. Une répétabilité ou une reproductibilité correcte sera plus difficile à obtenir qu'avec des tirs en surface du bain ou sur un échantillon solide. A notre connaissance, il n'a pas été reporté dans la littérature d'optimisation des paramètres LIBS dans de telles conditions.

Dans le cadre de l'application à l'analyse du silicium fondu que nous visons dans cette étude, une difficulté supplémentaire est présente. Pour que des mesures de la composition du silicium liquide aient un intérêt pour l'industrie photovoltaïque, la technique doit présenter des limites de détections les plus faibles possible (inférieure ou de l'ordre du ppm_w). Les mesures doivent aussi être très sensibles et répétables afin de suivre finement et en temps réel les cinétiques des procédés de purification du silicium métallurgique.

Ainsi, avant de construire un modèle quantitatif, nous devons en premier lieu ajuster minutieusement nos conditions opératoires pour garantir que les mesures LIBS soient répétables et reproductibles. Nous devons également définir les meilleures conditions expérimentales possibles pour favoriser les très faibles limites de détection. Ces deux prérequis sont l'objet du présent chapitre qui cherche à répondre à la question « Comment optimiser l'ensemble des paramètres expérimentaux pour maximiser la performance des mesures LIBS dans un métal liquide? »

Afin de répondre à cette question ce chapitre II est divisé en quatre parties :

- Dans une première partie nous présenterons les dispositifs expérimentaux utilisés et nous soulignerons le nombre très important de paramètres à contrôler ou à optimiser qu'ils comportent.
- Dans une seconde partie nous définirons la méthodologie permettant une mesure LIBS répétable et reproductible.
- Dans une troisième partie nous optimiserons les paramètres laser et environnementaux susceptibles d'améliorer la sensibilité et les limites de détection des mesures.
- Dans une quatrième partie nous conclurons en rappelant les principaux résultats obtenus et en introduisant la suite de l'étude.

II Dispositifs expérimentaux

II.1 Four de fusion du silicium

Le four de laboratoire utilisé est de type inductif, il permet la fusion et le traitement de 2 à 3 kg de silicium dans un creuset en graphite. Le creuset est disposé au sein d'un inducteur en cuivre refroidi à l'eau et parcouru par un courant alternatif d'une fréquence de l'ordre de 50 kHz. Ce courant est généré à l'aide d'un générateur « power cube 360 » de marque CEIA et de puissance maximale 28 kW. Sous l'effet de ce courant, un champ magnétique oscillant est produit à l'intérieur de l'inducteur. Ce champ magnétique induit à son tour des courants dans le creuset en graphite qui le chauffent par effet joule. L'épaisseur de peau dans le creuset, sur laquelle 63% des courants induits se concentrent, est de l'ordre de 3 mm. Des isolants aussi bien électriques que thermiques (briques d'alumine et feutre de silice) permettent de protéger la bobine du rayonnement thermique du creuset (Figure 24-A). Les fusions s'effectuent sous balayage d'argon et à la pression atmosphérique, après avoir préalablement effectué un vide primaire d'environ 10^{-2} mbar. Le four est équipé d'un système de basculement de l'ensemble inducteur, isolants et creuset pour effectuer la verse du silicium liquide dans une lingotière en graphite en fin d'essais (Figure 24-B). Ce système permet de réutiliser le même creuset durant un grand nombre d'essais et de récupérer la charge de silicium dans un contenant propre pour la recycler ou l'analyser ultérieurement. Une modélisation numérique de ce four a été réalisée avec la suite de logiciels ANSYS afin d'estimer la thermique et la vitesse de brassage du bain de silicium (Annexe N°1).

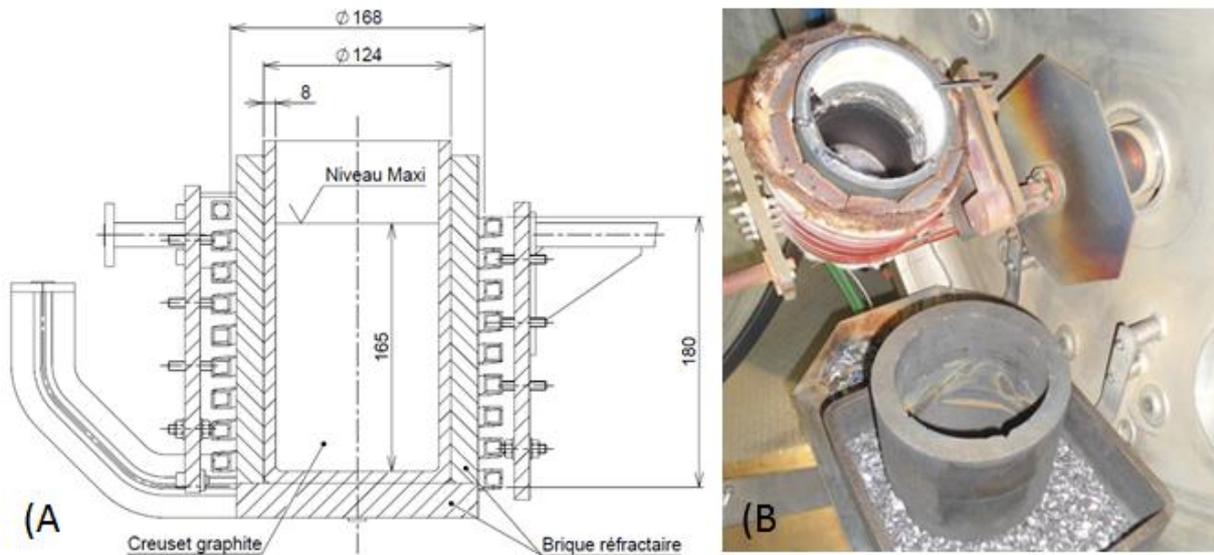


Figure 24 : (A) Vue en coupe du creuset, des isolants et des spires. (B) Vue de l'intérieur du four et de son système de verse.

II.2 Éléments de contrôle et d'opération du four

Plusieurs éléments connexes conçus par nos soins vont permettre de contrôler ce four et de caractériser le bain de silicium (température, composition chimique...).

Le suivi de l'étape de fusion s'effectue en mesurant la température grâce à une mesure pyrométrique à la surface du métal en fusion. Le pyromètre utilisé est un pyromètre digital

bichromatique (0,9 et 1,05 μm) Infratherm ISQ5. Il dispose d'une caméra vidéo qui permet la visualisation du creuset et du silicium en cours d'essais.

La mesure pyrométrique s'effectue :

- Soit sur le creuset juste au-dessus du bain avec un facteur émissif égal à l'unité (rapport de l'émissivité aux deux longueurs d'ondes de travail du pyromètre). La mesure ne représente alors pas exactement la température réelle du bain.
- Soit directement sur la surface du bain avec un facteur émissif obtenu par étalonnage via un thermocouple inséré dans le bain.

Cette technique de pyrométrie avec étalonnage comporte plusieurs inconvénients. D'une part, la mesure n'est plus valable lorsque des oxydes d'émissivité très différente de celle du silicium apparaissent sur la surface. D'autre part, l'étalonnage n'est valide que pour la température à laquelle il est effectué. Dès lors que celle-ci varie, la mesure pyrométrique s'éloigne de la température réelle. Ceci s'explique par la variation de l'émissivité du silicium et par le dégagement de $\text{SiO}_{(g)}$ qui sont fonction de la température. Ainsi, nous n'effectuerons des observations pyrométriques qu'à titre indicatif pour surveiller qualitativement l'évolution de la température dans le temps.

Afin de pallier les inconvénients de la mesure pyrométrique et quand une connaissance précise de la température est requise, une mesure par thermocouple type S inséré dans le bain sera effectuée. L'erreur sur cette mesure, effectuée avec un dispositif commercial Heraeus étalonné, est évaluée d'après le constructeur à ± 3 °C. Toutes les températures mentionnées dans ce document ont été mesurées avec ce dispositif (Figure 25-A).

Des cuillères en graphite (Figure 25-B) de tailles variables accrochées au bout d'un rondin d'alumine permettent d'effectuer des prélèvements du bain en cours de fusion. Les échantillons solides prélevés sont analysés par GDMS ou ICP-MS/OES pour mesurer la composition chimique du bain à un instant donné.



Figure 25 : Dispositifs de mesure de température (A) et de prélèvement d'échantillon dans le bain liquide (B).

Enfin, un tube en quartz peut être disposé au-dessus du bain pour alimenter le creuset en silicium et y introduire des impuretés ou dopants en cours d'essais.

II.3 Dispositifs pour la mesure LIBS

II.3.a Équipement de LIBS

Le dispositif d'analyse LIBS utilisé dans cette étude est un prototype conçu et dédié pour l'analyse du silicium en fusion. Cet équipement utilise le principe d'analyse décrit dans le brevet CNRC [86] et consiste en un bullage de gaz inerte au cœur du métal fondu à l'aide d'une canne (Figure 26). La bulle générée constitue alors une surface d'analyse renouvelée et représentative de la composition du bain en volume contrairement à sa surface qui comprend des oxydes et des hétérogénéités de concentration. Dans nos essais, les gaz de bullage utilisés (argon ou hélium) seront de pureté 5,7 (purs à 99,9997%) afin de ne pas altérer les plasmas observés par une contamination issue de l'atmosphère ambiante.

Le dispositif d'analyse LIBS se compose d'un laser de type Nd-YAG commercialisé par la société Quantel (CFR 200 GRM) opérant à la longueur d'onde fondamentale (1064 nm), avec des énergies d'impulsion comprises entre 14 et 140 mJ. La durée des impulsions est de 8 ns et leur fréquence de 1 à 5 Hz. Le faisceau de forme gaussienne peut être focalisé à des distances comprises entre 360 et 2500 mm sur un spot au plan focal d'environ 500 μm de diamètre. L'énergie déposée sur ce spot durant la durée de l'impulsion permet d'obtenir des fluences comprises entre 15 et 70 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspondant à des densités de puissance de 1 à 10 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

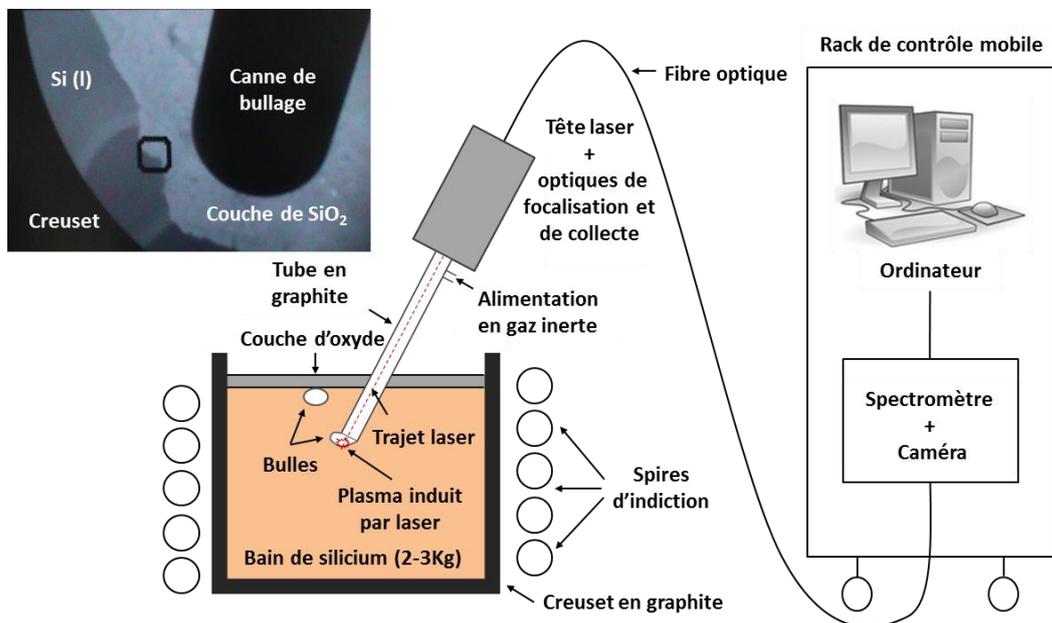


Figure 26 : Schéma du dispositif LIBS utilisé.

Le rayonnement généré par le plasma formé est collecté selon l'axe du laser à l'aide d'une fibre optique et transmis à un spectromètre d'émission. Ce spectromètre de type Czerny-Turner (iHR320 de la société Jobin Yvon) est muni d'un réseau de diffraction de 2400 t/mm . Il possède une longueur focale de 320 mm (ouverture f/6,4), une résolution spectrale de 0,025 nm et permet l'acquisition d'un spectre sur une plage de longueur d'onde de 25 nm. Le spectromètre est associé à une caméra ICCD UV *enhanced* (modèle DH340T-25U-03 de la société Andor Technology). Le choix de la chaîne d'acquisition spectroscopique et notamment de la caméra ICCD a été optimisé pour l'analyse dans le domaine proche UV (Figure 27-A et Figure 27-B).

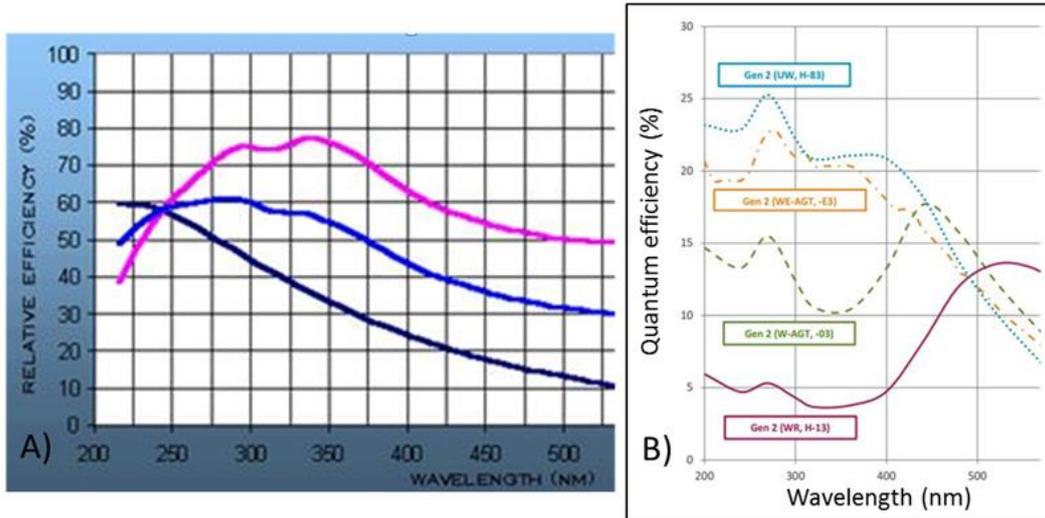


Figure 27 : (A) Efficacité diffractive du réseau (courbe en pointillés bleu) (B) Efficacité quantique de l'intensificateur (courbe verte) d'après les constructeurs.

L'ensemble est piloté par un logiciel (« Si LIBS ») développé par le CNRC sous Labview et utilise une base de données de spectres d'émission développée par le NIST [90].

II.3.b Support mécanique et dispositif de préhension

La tête laser est disposée sur un support qui permet l'analyse dans le four de fusion (Figure 28). Ce support comprend un bras dont l'angle est ajustable à l'aide d'une vis sans fin pour incliner la LIBS selon l'axe d'une des ouvertures du four. Une table linéaire permet de translater l'ensemble tête laser et canne de bullage pour insérer ou extraire la canne en début ou fin d'expérience. L'ensemble est fixé sur un appareil de manutention mobile (gerbeur) permettant son positionnement.

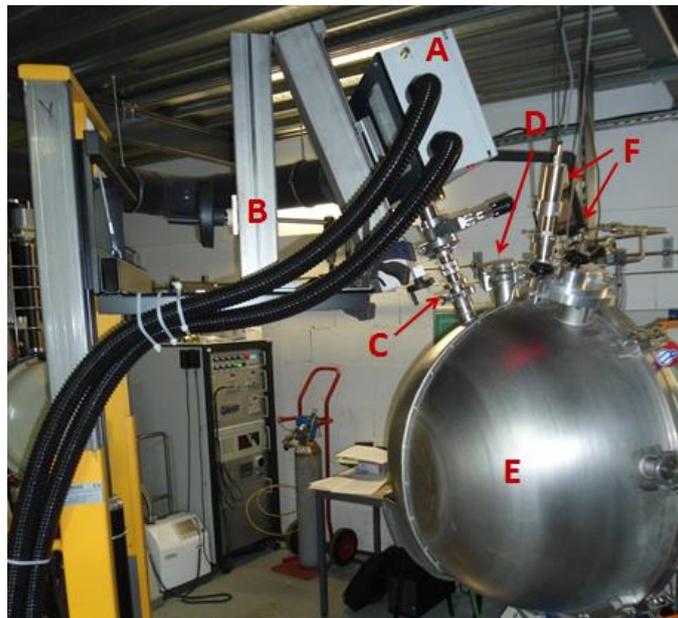


Figure 28 : Dispositif expérimental de LIBS en fonctionnement sur le four de laboratoire: A tête laser, B support de positionnement et de translation de la tête laser, C canne de bullage, D accès pour les mesures de température/prélèvements/additions d'impuretés, E parois du four, F dispositif pyrométrique/caméra.

II.3.c Dispositif de bullage

Le dispositif de bullage utilisé dans cette étude doit prendre en compte un certain nombre de contraintes :

- La partie insérée dans le bain doit résister à des températures de l'ordre de 1450 °C et qui dépassent parfois les 1600 °C.
- Le matériau en contact avec le métal en fusion doit être le moins contaminant possible.
- En raison des courants d'induction, la partie externe du dispositif doit être faite avec un matériau électriquement et thermiquement isolant pour des raisons de sécurité et de protection de l'équipement.

Pour répondre à ces différentes contraintes la canne de bullage (Figure 29) que nous avons conçue comprend :

- Une première partie en graphite s'insère dans le bain. Le choix du graphite est dicté par sa bonne résistance thermique et chimique au silicium en fusion. De plus, la nuance utilisée est de pureté suffisante (~300 ppm de cendres) pour limiter la contamination du silicium fondu.
- Une seconde partie en alumine, externe au four, permet d'obtenir une excellente isolation électrique et thermique. Ainsi le dispositif d'analyse et les opérateurs sont protégés des flux thermiques et des courants de fuite.

L'ensemble est solidarisé à l'aide d'un raccord en inox et de joints en colle graphite. Les diamètres intérieur et extérieur de la canne sont respectivement de 20 et 25 mm et la longueur de l'ensemble est de l'ordre du mètre. L'étanchéité et la translation de la canne à travers les accès du four se font à l'aide d'un presse-étoupe. Le dispositif est également équipé d'un système d'alignement du chemin optique du laser comprenant trois vis à 120°. Enfin, une vanne à tiroir permet de conserver l'étanchéité de l'enceinte du four lors de la désolidarisation de la tête laser du dispositif de bullage.



Figure 29 : Canne de bullage hybride montée sur la tête laser.

II.4 Paramètres expérimentaux liés au dispositif LIBS

Les signaux mesurés en LIBS dépendent fortement des conditions expérimentales. La performance des mesures quantitatives est directement fonction de la maîtrise et de l'optimisation de ces conditions. La première étape de notre travail consiste donc à répertorier l'ensemble des conditions expérimentales qui nous sont accessibles.

Les paramètres qu'il est possible de modifier sur notre équipement sont nombreux. Il est néanmoins possible de les regrouper en plusieurs catégories :

- Les paramètres liés à l'acquisition et au traitement du signal sont un prérequis indispensable pour réaliser une analyse qualitative des impuretés en présence. Ils comprennent la sélection des raies d'émission, la manière dont elles sont mesurées et la résolution temporelle de l'émission du plasma.
- Les conditions du bullage (profondeur d'insertion de la canne dans le silicium et débit de gaz utilisé) régissent l'évolution du processus de formation des bulles de gaz sur lesquelles les ablations laser s'effectuent.
- Les conditions de mesure qui définissent la façon dont s'effectue une mesure LIBS. Elles comprennent le nombre de tirs à moyenner par acquisition ou par mesure LIBS ainsi que leur fréquence.
- Les paramètres liés à l'équipement laser avec la focalisation et l'énergie des impulsions.
- Les conditions ambiantes, liées au procédé, que sont la température du bain et la nature du gaz utilisé pour le bullage.

Dans ce qui suit, nous commencerons par définir une méthodologie de mesure pour laquelle les mesures LIBS seront répétables et reproductibles dans le temps. Nous optimiserons ensuite le signal en fonction des paramètres qui peuvent modifier les propriétés du micro plasma (ablation, température, densité d'émetteurs, propagation ...). Ceci nous permettra de définir les conditions paramétriques pour lesquelles la mesure est sensible et des limites de détection réduites peuvent être atteintes (Figure 30).

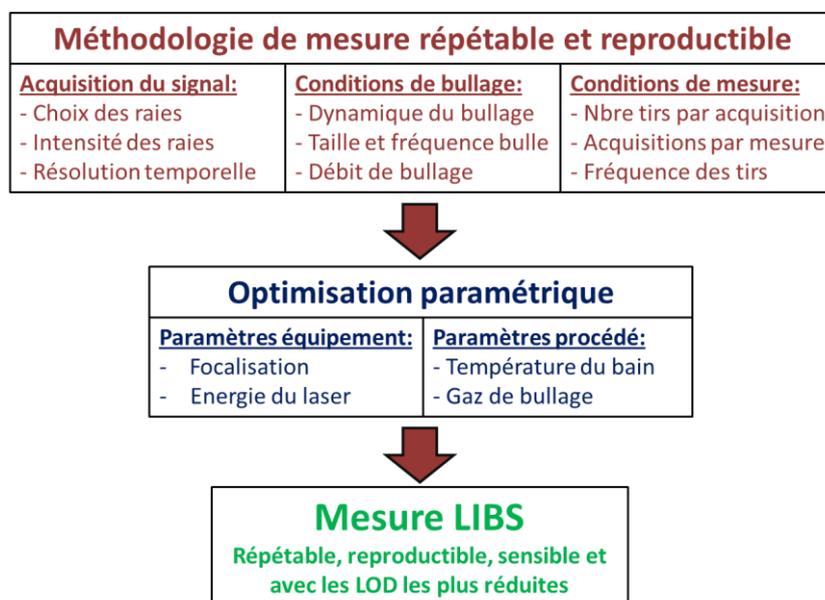


Figure 30 : Paramètres expérimentaux étudiés et démarche définie pour les optimiser.

III Méthodologie pour une mesure répétable et reproductible

Dans la perspective d'élaborer un modèle d'analyse quantitatif, la première étape consiste à chercher les conditions pour avoir une mesure qualitative répétable et reproductible dans le temps.

Ainsi, dans une première partie nous définirons les conditions d'acquisition des plasmas induits par laser qui permettront de mesurer un signal LIBS proportionnel aux concentrations en impuretés du silicium. Nous nous efforcerons ensuite de caractériser la dynamique du bullage dans le silicium liquide afin de fixer d'emblée les paramètres expérimentaux qui la conditionnent. Dans une troisième partie nous chercherons les conditions de mesure permettant de s'affranchir des fluctuations liées à ce bullage et d'avoir une mesure répétable. Enfin nous étudierons la reproductibilité des mesures sur la durée en élaborant une « charge modèle » qui sera utilisable comme un étalon de composition connue et homogène.

III.1 Acquisition d'un plasma induit par laser

L'analyse d'un matériau par la technique LIBS nécessite un choix judicieux des raies d'émission et une lecture précise de leur intensité. De plus, en raison de son caractère transitoire, le plasma induit par laser nécessite une résolution temporelle pour s'affranchir du continuum d'émission électronique. La méthodologie d'analyse permettant l'obtention d'un spectre d'émission d'intérêt est décrite dans ce qui suit et sera adoptée pour toute l'étude.

III.1.a Choix des raies analytiques

Les raies analytiques correspondant aux éléments à quantifier sont sélectionnées en effectuant un compromis entre différents critères :

- 1) La raie d'intérêt ne doit pas interférer avec des raies d'émission d'autres éléments présents dans le silicium en fusion.
- 2) Elle doit être la plus intense possible en vue de maximiser le signal collecté et d'atteindre des limites de détection les plus basses possibles.
- 3) Elle doit être de préférence une raie neutre plutôt qu'une raie ionique. La durée de vie des espèces ioniques dans le plasma étant plus courte, les raies qu'elles émettent sont généralement peu favorables à la sensibilité de la mesure.
- 4) Elle ne doit pas être auto absorbée. L'auto absorption des raies survient lorsque le plasma est trop opaque dans la direction d'observation et que les radiations émises subissent une absorption ou une diffusion significative en le traversant avant d'atteindre le détecteur CCD. La probabilité d'auto-absorption est liée à trois paramètres :
 - La force d'oscillateur de la raie choisie. Plus la probabilité de désexcitation est grande, plus la probabilité de réabsorption est grande. Cet effet touche donc préférentiellement les raies résonantes reliées au niveau fondamental ($E_i=0$ eV).
 - La température du plasma. Les températures basses favorisent des populations élevées dans les niveaux fondamentaux en accord avec la distribution de Boltzmann.

- La densité de l'espèce considérée dans le plasma et l'épaisseur de ce dernier dans la direction d'observation. Ces deux paramètres augmentent la probabilité pour un photon d'être réabsorbé avant de sortir du plasma.

L'auto-absorption conduit à sous-estimer les intensités mesurées par rapport aux intensités réellement émises par les émetteurs en phase plasma. Elle est très préjudiciable dans le cas d'une mesure quantitative qui consiste à corrélérer les intensités d'émission des raies à des concentrations en éléments. Ce critère reste cependant très peu critique pour notre application où des teneurs $<0,1 \text{ \%}_w$ sont mesurées. Il sera donc négligé la plupart du temps.

5) Elle doit être la plus proche possible du domaine spectral des autres raies utilisées. Comme déjà mentionné, le spectromètre utilisé dans cette étude couvre une plage de longueur d'onde de 25 nm par spectre. Dans l'idéal, si toutes les raies pouvaient être sur un même spectre cela permettrait de quantifier toutes les impuretés en une seule mesure.

Sur la base de ces recommandations nous avons sélectionné pour les principales impuretés du silicium métallurgique et solaire les raies à enregistrer (Tableau-1).

Tableau 5 : Récapitulatif des raies analytiques sélectionnées pour chaque impureté du silicium liquide.

Impureté	B	P	Al	Fe	Cu	Ti
Raie sélectionnée ¹³ (nm)	B(I)249,68	P(I)213,61	Al(I)396,15	Fe(I)259,95	Cu(I)324,75	Ti(II)334,94

Expérimentalement, l'identification des différentes raies se fait par des ajouts successifs de l'élément recherché dans le silicium en fusion et en vérifiant que l'intensité du pic correspondant augmente bien proportionnellement aux ajouts.

III.1.b Intensité des raies d'émission mesurées

Les émissions de lumière du plasma observées avec un spectromètre et un détecteur consistent en un ensemble de pics (raies élargies¹⁴) superposés à un fond continu. Les raies sont définies par :

- une longueur d'onde correspondant, pour une espèce chimique donnée, à l'émission d'un photon lors du passage d'un électron d'un niveau d'énergie haut (E_k) vers un niveau bas (E_i),
- une intensité d'émission qui, à propriétés thermodynamiques (T° , N_0) du plasma constantes, est directement proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon,
- une forme influencée par la structure des atomes émetteurs et par leur environnement ambiant dans le plasma.

Le logiciel disponible avec la LIBS permet d'indexer les pics observés à l'aide de 3 curseurs positionnés de part et d'autre du pic et sur son sommet. Il mesure ensuite l'intensité

¹³ Dans ce manuscrit les raies sont notées de la façon suivante : L'élément chimique considéré, son degré d'ionisation (I) pour les neutres ou (II) pour les espèces ionisées une fois et la longueur d'onde à laquelle elle est observée. Par exemple la raie atomique de bore à 249,68 nm sera notée en abrégé B(I)249,68 nm ou B(I)249,68 dans les figures.

¹⁴ Les différents phénomènes physiques à l'origine de l'élargissement des raies seront présentés dans le chapitre III.

du fond continu au point médian sur la ligne reliant les deux curseurs inférieurs et l'intensité crête sous le sommet du pic étudié.

La grandeur mesurée dans cette étude et que nous appelons « signal LIBS » est une « intensité nette ». Elle résulte de la soustraction de l'intensité du fond à l'intensité crête (Figure 31). Ce signal est donc le nombre de coups comptés par la caméra CCD, au-dessus du fond continu, à la longueur d'onde étudiée.

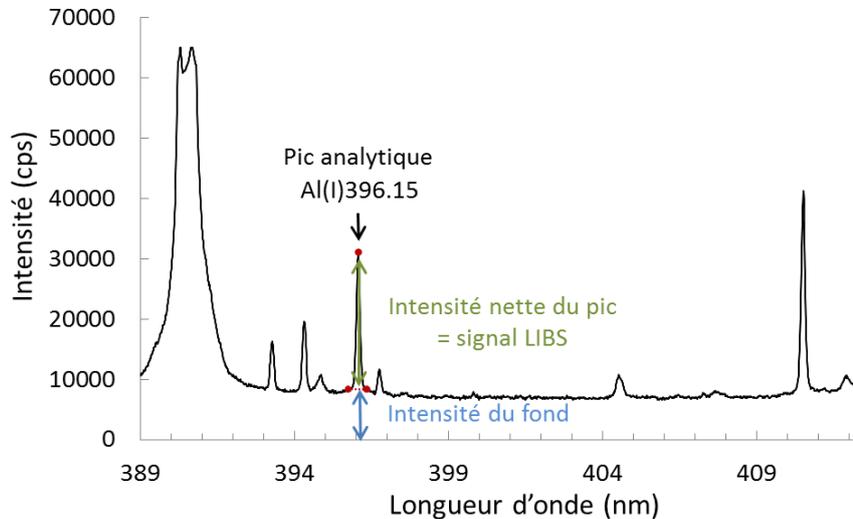


Figure 31 : Exemple de spectre résultant d'un tir laser et définition du signal LIBS.

III.1.c Résolution temporelle de l'émission plasma

En raison du caractère transitoire du plasma induit par laser, l'optimisation des couples délai et porte, définis dans le précédent chapitre, est une étape indispensable pour maximiser la collection du signal analytique.

La détermination du délai optimal d'acquisition s'effectue via l'observation de la cinétique de désexcitation d'une raie de la matrice. La raie de Si(I)390,55 nm a été sélectionnée pour sa sensibilité et son aptitude à ne pas être auto-absorbée ($E_i=1,9$ eV). La procédure consiste à faire varier le délai avant le début de l'acquisition spectroscopique pour une durée d'acquisition (porte) la plus courte possible, fixée ici à 0,1 μ s. Les résultats permettent de tracer un profil de désexcitation du plasma de silicium au cours du temps (Figure 32). Le délai optimal est alors obtenu quand le signal en ordonnée est maximal. Cet instant correspond à un état où les atomes excités de silicium dans le plasma émettent le plus et commencent à voir leur densité de population diminuer progressivement. Sur le graphe ci-dessous, cet état est atteint environ 2 μ s après la fin de l'impulsion laser. Nous faisons l'hypothèse que toutes les espèces chimiques étudiées ont un comportement identique à celui de l'espèce majoritaire de silicium. Le délai est donc fixé à une valeur identique pour tous les éléments.

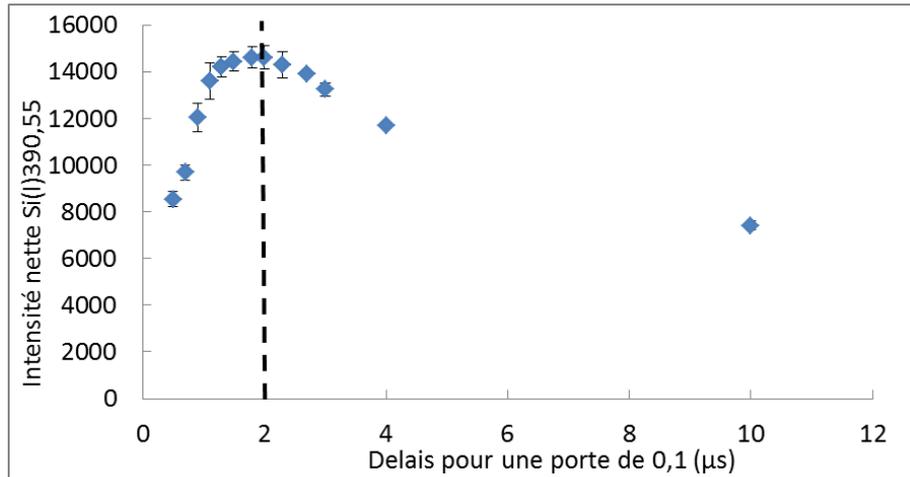


Figure 32 : Profil d'excitation-désexcitation du plasma de silicium en fonction du temps.

La détermination de la porte (durée d'acquisition) s'effectue après avoir ajusté le délai et en réalisant des acquisitions sur des portes de plus en plus importantes, jusqu'à maximiser le signal collecté. Ceci permet d'observer tout le rayonnement d'intérêt sans réduire le rapport signal sur bruit. Dans l'exemple donné en Figure 33, il est observé une augmentation du signal avec l'augmentation de la porte jusqu'à un seuil de 100 µs au-delà duquel aucune évolution supplémentaire n'est observée. Dans cet exemple, la largeur de porte optimale est fixée à 100 µs.

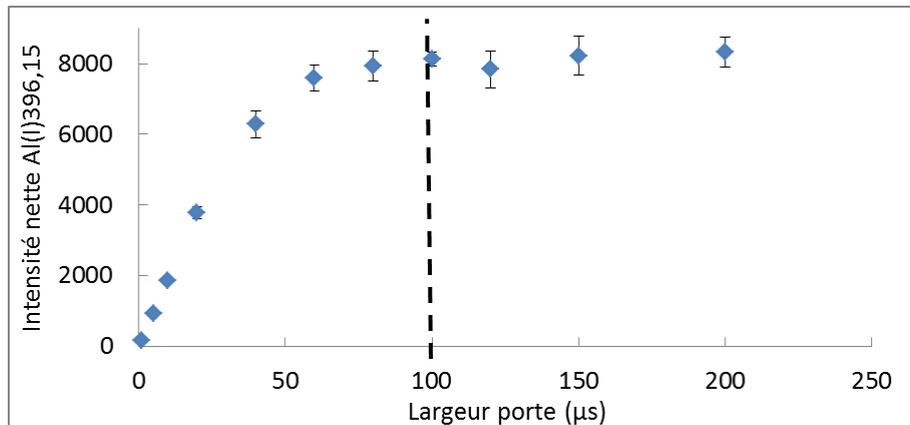


Figure 33 : Croissance puis stagnation du signal lors de l'agrandissement de la porte après un délai de 2 µs.

Le couple délai/portes sera à chaque fois optimisé en fonction des paramètres de la chaîne d'analyse (énergie du laser, environnement gazeux, température du bain ...) qui sont susceptibles de modifier les propriétés physiques du plasma (température, nombre d'émetteurs).

III.2 Caractérisation de la dynamique du bullage

Comme décrit précédemment, l'analyse du métal se fait à travers une canne de bullage. Le plasma est donc généré par ablation de matière au fond d'une bulle de gaz qui constitue la surface du métal en fusion. La reproductibilité de la mesure est potentiellement liée à la fréquence de génération des bulles de gaz dans le métal liquide, à leur taille et à leur durée de vie. Idéalement, les impulsions laser devraient être synchronisées avec la génération

des bulles gazeuses. Il est donc important d'observer d'abord l'effet des paramètres de bullage (débits et profondeur d'insertion de la canne) sur les bulles, avant d'optimiser les conditions de mesure LIBS.

III.2.a Essais de bullage d'argon en eau

Notre configuration expérimentale ne permet pas d'observer la cinétique de formation des bulles lors du processus de bullage d'argon dans le silicium en fusion. Pour cette raison, nous envisageons la réalisation d'essais de bullage en eau laquelle possède des propriétés hydrodynamiques proches de celles du silicium liquide.

Ainsi, une évaluation est menée pour mettre en comparaison les propriétés physiques du silicium à 1450 °C avec celles de l'eau à 20 °C (Tableau 6). La vitesse caractéristique (notée « V » dans le Tableau 6) pour le silicium liquide est la vitesse moyenne de brassage du silicium, intégrée sur tout le volume du bain, calculée via une modélisation du four à induction (Cf. Annexe N°1). Dans le cas de l'eau parfaitement statique, la vitesse caractéristique est prise comme étant la vitesse de l'argon soufflé dans la canne de bullage.

Le nombre de Reynolds qui représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses est voisin dans les deux cas ($Re \sim 1450$). Les deux fluides peuvent donc, en première approximation, être considérés comme « similaires » : à géométrie identique les écoulements intervenants dans l'eau sont susceptibles d'imager correctement ceux intervenants dans un bain de silicium liquide à 1450 °C. Par conséquent la forme, la taille et la fréquence des bulles générées doivent être sensiblement identiques dans les deux cas.

Tableau 6 : Calcul de Reynolds à partir des propriétés de l'eau et du silicium liquide.

Propriété physique	Silicium liquide à T°=1450 °C	Eau à 20 °C
ρ (Kg/m ³)	2550	998
μ (Kg/m.s)	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
V (m/s)	0,017	0,07
Diamètre intérieur canne de bullage L (m)	0,02	0,02
Re ($\rho VL/\mu$)	1495	1376

Les conditions d'analyse adoptées pour les essais en eau sont identiques à celles utilisées pour la mesure en métal fondu (argon, angle d'inclinaison, canne similaire ...). La canne de bullage est insérée dans un bécher de diamètre voisin de celui du creuset, contenant 2 litres d'eau. Des réglats sont positionnés dans l'eau pour estimer visuellement la taille des bulles. Une caméra est successivement positionnée:

- de face à hauteur du bout de canne pour observer les bulles de profil,
- au-dessous de la canne pour visualiser l'intérieur de celle-ci.

Ces deux positionnements alternés permettent d'avoir une idée de la forme des bulles en trois dimensions et non une information limitée à un plan 2D fixe.

III.2.b Étapes d'apparition et de détachement d'une bulle

Une bulle d'argon dans l'eau suit plusieurs étapes qui amènent à sa formation puis à son détachement de la canne en graphite. La Figure 34 illustre chacune de ces étapes pour un débit de bullage de 1 l/min :

- 1) Dans un premier temps, la bulle croît sous la forme d'une demi-sphère parallèle à la surface du liquide. Il est à noter que la bulle mouille bien le graphite siliciuré.
- 2) Dès que la bulle atteint une taille suffisamment importante, la poussée d'Archimède¹⁵ amène le côté de la bulle le plus proche de la surface du bain à "glisser" sur le bord de la canne et à commencer sa remontée vers la surface.
- 3) Toujours sous l'effet de la poussée d'Archimède la partie de la bulle qui n'est plus dans l'axe de la canne accélère vers le haut par rapport à celle présente dans son axe.
- 4) Cet effet aboutit à un aplatissement de la bulle sur la bordure de la canne et à son cisaillement en deux parties distinctes: une bulle qui remonte à la surface et une nouvelle interface argon/eau parallèle à la surface et légèrement courbée sous l'effet de la tension de surface entre ces deux milieux.
- 5) Le cycle se reproduit de nouveau.

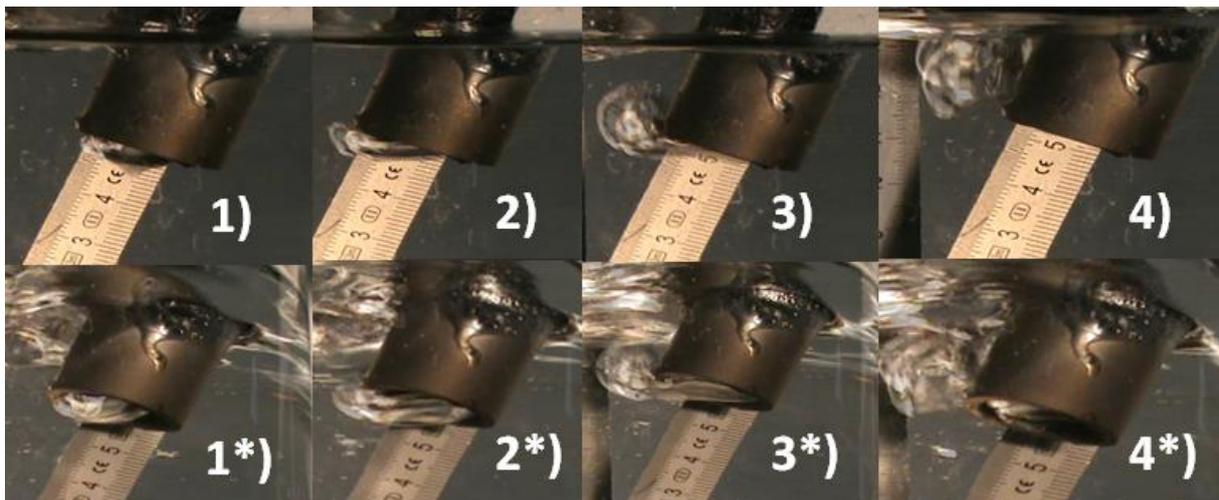


Figure 34 : Etapes d'apparition et de détachement d'une bulle 1-4) vue de face et 1*-4*) vue légèrement par-dessous.

III.2.c Fréquence des bulles

La fréquence d'apparition des bulles gazeuses (bulles/seconde) est évaluée pour différents débits et différentes profondeurs d'insertion de la canne sous la surface. Le nombre de bulles distinctes sur un certain temps est comptabilisé visuellement image par image. Les résultats de cette évaluation (Figure 35) montrent que :

¹⁵ Force exercée par un liquide sur tout corps immergé en son sein. Elle est proportionnelle au volume de liquide déplacé par ce corps et dirigée vers le haut.

- La fréquence des bulles est une fonction logarithmique du débit de bullage.
- Il est plus difficile de générer des bulles rapidement quand la profondeur d'insertion augmente puisque la poussée hydrostatique¹⁶ de l'eau est plus élevée.
- La fréquence d'apparition des bulles estimée est identique lorsque l'analyse est faite de profil ou en dessous de la canne.
- Il est impossible de générer des bulles pour un débit inférieur à ~ 0,4 l/min en raison des fuites de gaz présentes sur le dispositif de bullage.

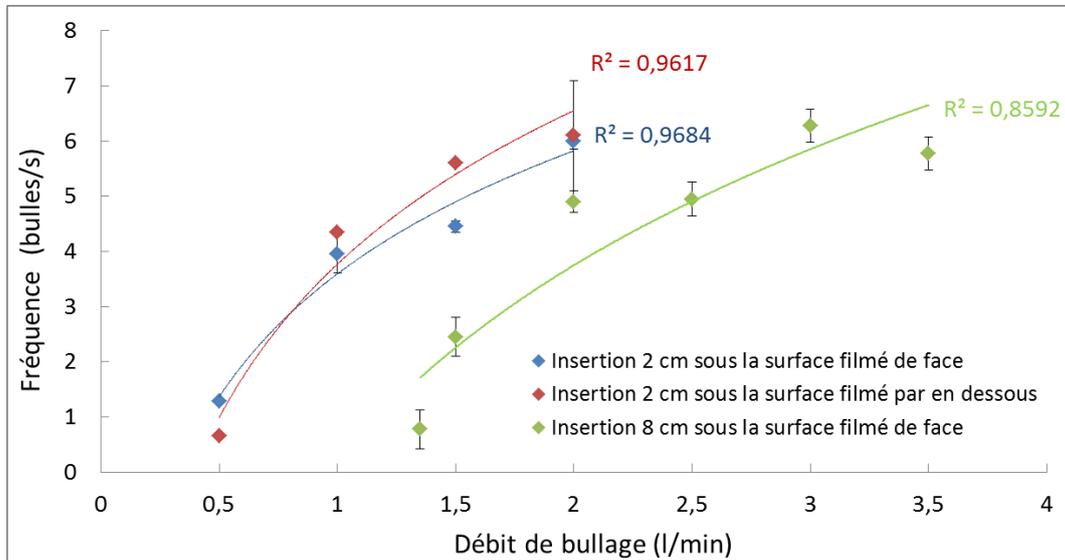


Figure 35 : Influence du débit de bullage sur la fréquence des bulles pour plusieurs profondeurs d'insertion.

III.2.d Taille des bulles

Le critère qui va permettre d'évaluer la taille des bulles est « l'épaisseur de la bulle à son apogée » à savoir l'épaisseur de la bulle selon l'axe de la canne avant le début de son glissement (fin de l'étape 1 et début de l'étape 2 décrites plus haut) (Figure 36). Cette épaisseur est directement proportionnelle au volume de l'enveloppe gazeuse puisque le diamètre est fixé par le diamètre intérieur de la canne.



Figure 36 : Illustration de ce que désigne « l'épaisseur de bulle à son apogée ».

¹⁶ La poussée hydrostatique correspond à la force exercée sur la bulle par le volume d'eau au-dessus d'elle sous l'action de la gravité terrestre.

L'évaluation menée montre que la taille des bulles évolue de façon proportionnelle au débit de gaz (Figure 37). A profondeur d'insertion plus importante, le débit doit être augmenté (ici de 1 l/min entre 2 et 8 cm de profondeur) pour vaincre la pression hydrostatique de l'eau et générer le bullage. De la même façon, afin d'obtenir une taille de bulle identique 8 cm sous la surface du liquide, il faut augmenter d'environ 1 l/min le débit de bullage.

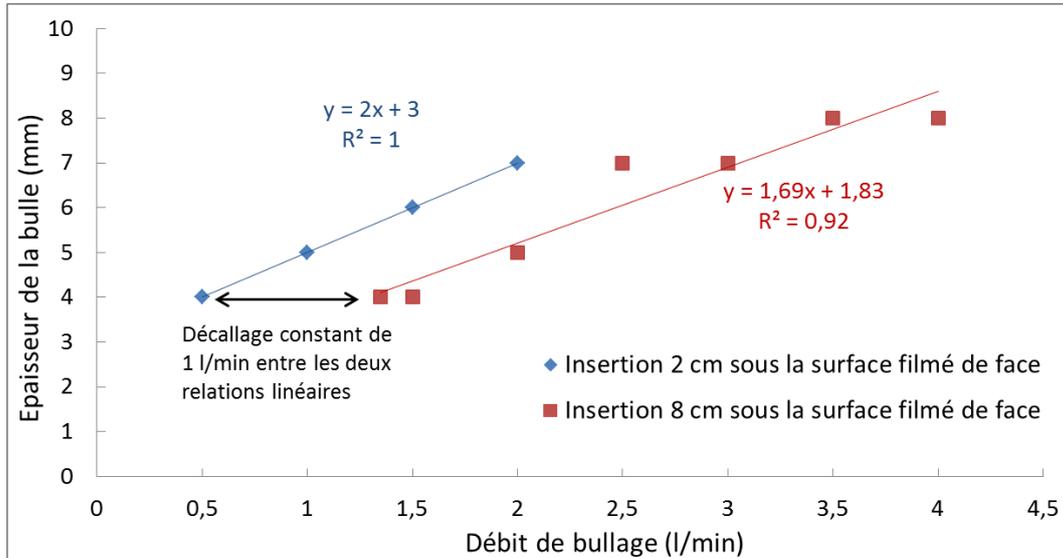


Figure 37 : Evolution de la taille des bulles en fonction du débit et de la profondeur.

III.2.e Application numérique

La loi de Tate [91]-[92] permet de calculer le volume d'une bulle de gaz soufflée au travers d'un tube dans un liquide, au moment de son détachement (Figure 38). Ce calcul s'effectue sous l'hypothèse du détachement instantané de la bulle. Il exclut donc tout effet transitoire qu'il soit d'origine inertielle ou visqueuse et peut être qualifié de quasi-statique.

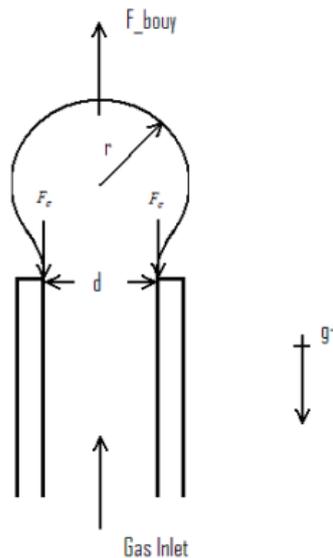


Figure 38 : Bilan des forces qui s'exercent sur une bulle selon la loi de Tate d'après [92].

Dans le cas où le tube est perpendiculaire à la surface du bain, deux forces s'exercent sur la bulle : la force de flottabilité (poussée d'Archimède), qui pousse la bulle à remonter

vers la surface et la tension superficielle, qui tend à maintenir la bulle accrochée au bout de la canne. La bulle commence sa remontée vers la surface à l'instant où la force de flottabilité (\vec{F}_{bouy}) devient égale à la force de tension superficielle (\vec{F}_{σ}).

On peut donc écrire l'équation qui correspond à cette égalité :

$$\vec{F}_{bouy} = \vec{F}_{\sigma} \quad (28)$$

soit :

$$V_b(\rho_l - \rho_g)g_r = \pi d(\sin\theta_b)\sigma_s \quad (29)$$

avec d le diamètre de la bulle, θ_b l'angle de mouillage de la bulle, σ_s la tension superficielle, V_b le volume de la bulle, ρ_l et ρ_g les densités du liquide et du gaz considéré et g_r la gravité.

Dans un cas comme le nôtre, pour lequel le liquide mouille parfaitement la surface ($\theta_l = 0^\circ$), l'angle de mouillage de la bulle (θ_b) vaut 90° et l'équation devient :

$$V_b = \frac{\pi d\sigma_s}{(\rho_l - \rho_g)g} \quad (30)$$

En faisant l'hypothèse d'une bulle ayant la forme d'une demi-sphère parfaite au moment de son détachement (Cf. Figure 34) il devient possible de calculer son rayon r qui dans notre cas est égal à l'épaisseur de la bulle selon l'axe de la canne.

$$r = \sqrt[3]{\frac{6V_b}{4\pi}} \quad (31)$$

La loi de Tate est indépendante du débit de bullage puisqu'elle définit un volume de bulle critique à partir duquel la bulle se détache, le débit n'intervient alors que sur la fréquence des bulles. Dans notre cas comme le tube est orienté vers le bas selon un angle d'environ 15° par rapport à la verticale, le débit a un impact sur la taille des bulles (Figure 37). En effet, la force de flottabilité reste dirigée vers le haut et contribue à s'opposer au détachement de la bulle tant que celle-ci reste proche de l'axe médian de la canne graphite. Le calcul numérique servira donc uniquement à estimer un ordre de grandeur de taille de bulles et à avoir une idée du rapport de proportionnalité présent entre les bulles d'argon générées dans l'eau et celles dans le silicium.

L'application numérique donne une épaisseur de bulle de l'ordre de 6 mm dans l'eau et de 10 mm dans le silicium fondu. La valeur obtenue dans l'eau présente une bonne similitude avec les bulles mesurées expérimentalement dans l'eau pour des débits de bullage de 1,5 l/min. Ces résultats permettent de supposer que la taille des bulles dans le silicium en régime statique (pas de convection ni de brassage inductif) est environ 40 % supérieure à celles observées dans l'eau.

III.2.f Conclusion et sélection des conditions de bullage

Suite aux essais préliminaires en eau, le débit de bullage d'argon est fixé à 1,3 l/min pour une profondeur d'insertion de ~2 cm sous la surface du bain. D'après les expériences en eau et l'application de la loi de Tate, ce débit correspond à des bulles d'épaisseur de l'ordre du centimètre. Cependant, dans la réalité, le silicium est brassé par les forces magnétomotrices d'induction à des vitesses de l'ordre de 2 cm/s d'après la modélisation numérique du four. La taille des bulles au moment du détachement de la canne est donc vraisemblablement légèrement inférieure au cm. Pour les conditions définies, la fréquence de génération des bulles est de l'ordre de 5 Hz. Cette fréquence est incluse dans la gamme de fréquence des tirs laser. Il est donc envisageable de synchroniser la fréquence des impulsions laser avec la cinétique d'apparition des bulles de gaz dans le métal fondu.

III.3 Définition des conditions pour une mesure répétable

En raison de la cinétique de bullage décrite ci-dessus, les mécanismes successifs d'ablation et d'excitation laser s'effectuent de façon très différente tirs à tirs pour plusieurs raisons illustrées sur la Figure 39 :

- La position de l'interface argon/silicium échantillonnée est située plus ou moins loin du plan de focalisation.
- Le rayon de courbure de cette interface et l'angle d'incidence du laser varient au cours du temps.
- La pression dans la bulle n'est pas constante et augmente avec son volume pour compenser l'augmentation de poussée hydrostatique de l'eau.

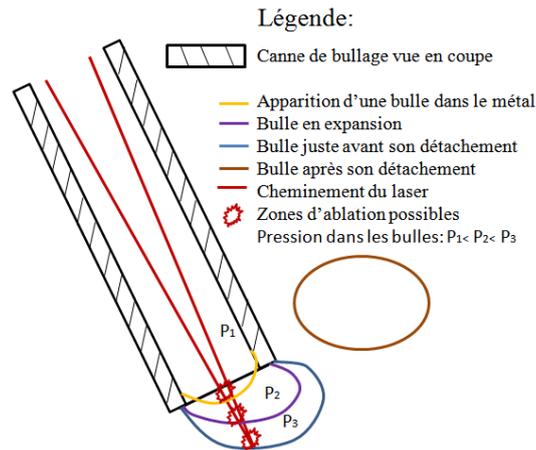


Figure 39 : Illustration de la problématique consistant à focaliser un laser sur des bulles.

En raison de tous ces effets, les plasmas induits par laser dans notre configuration ne sont pas répétables tirs à tirs. D'une part, la taille du spot laser varie au cours du temps et induit une fluctuation de la fluence déposée sur la surface. D'autre part, le plasma ne s'étend pas et ne se relaxe pas systématiquement de façon identique en raison de la variabilité du milieu dans lequel il se forme.

La Figure 40 décrit l'évolution de l'intensité nette de la raie du bore B(I)249,68 nm tir à tir sur 1000 tirs consécutifs. Elle montre que le signal oscille selon des fluctuations périodiques de 20 à plus de 100 % autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations s'expliquent par l'évolution du nombre, de la répartition et de la durée de vie des émetteurs du

plasma en raison des effets liés à la dynamique du bullage. Pour effectuer des mesures LIBS tant qualitatives que quantitatives ces fluctuations doivent être réduites. Nous observons également sur cette figure que la fonction de distribution du signal ne paraît pas suivre une loi normale. En effet, la distribution autour de la valeur moyenne ne semble pas correspondre à une gaussienne. De plus, elle n'est pas symétrique et présente beaucoup de valeurs éloignées de la moyenne, qui sortent de l'intervalle $\pm 2\sigma$ censé englober 95% des valeurs. Cette observation nous a amené à déterminer la fonction de distribution des différents signaux LIBS enregistrés afin de les traiter avec les lois statistiques appropriées. La démarche et les résultats de cette étude statistique sont fournis en Annexe N°2.

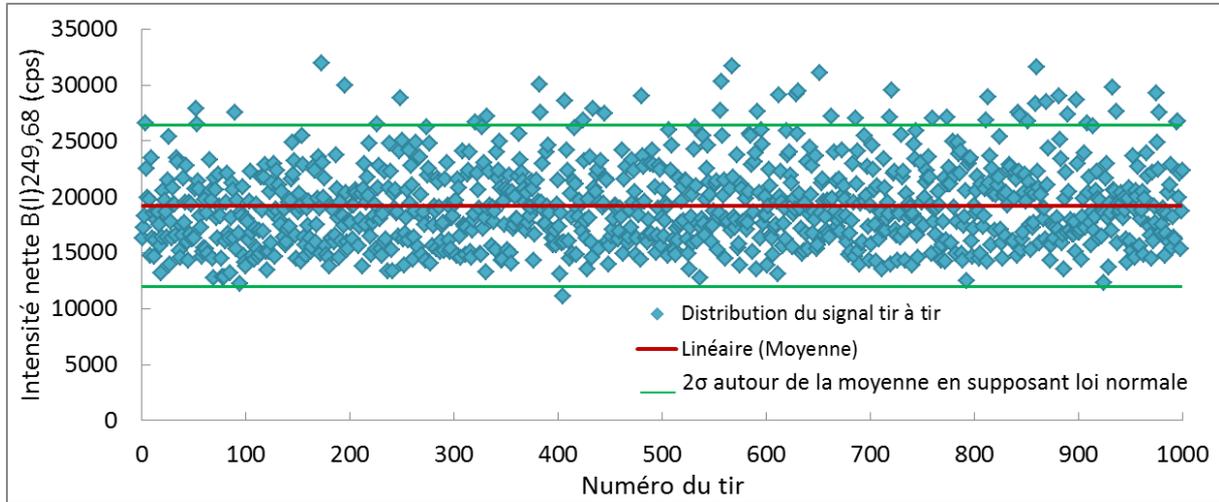


Figure 40 : Evolution de l'intensité nette de la raie B(I)249,68 nm tir à tir sur 1000 tirs.

III.3.a Nombre de tirs à moyenner par acquisition

Le principal levier pour s'affranchir des fluctuations liées au bullage et être capable de reproduire une acquisition LIBS plusieurs fois est de moyenner un certain nombre de tirs durant chaque acquisition. La dispersion des acquisitions du signal de bore est évaluée en termes de Déviation Standard Relative ($RSD(\%) = 100 \times \text{ecart type}/\text{moyenne}$) sur 5 acquisitions consécutives. Nous faisons ensuite varier le nombre de tirs moyennés par acquisition (de 1 à 300) pour observer l'effet produit sur la dispersion du signal.

L'évolution du RSD est tracée en fonction du nombre de tirs moyennés (Figure 41). Lorsqu'un seul tir est effectué par acquisition, le RSD est de l'ordre de 65 %. Cette valeur décroît rapidement avec l'augmentation du nombre de tirs moyennés lors de chaque acquisition. A partir de 50 à 100 tirs moyennés, la valeur du RSD se stabilise autour de 2 à 3 %. Moyenner un nombre plus important de tirs ne permet pas d'améliorer ce résultat. L'optimum de 100 tirs moyennés correspond aussi à un maximum du rapport signal sur bruit S/N, avec S l'intensité nette moyenne du pic de bore et N le bruit du fond moyen mesuré à proximité dans une zone dépourvue de raies analytiques.

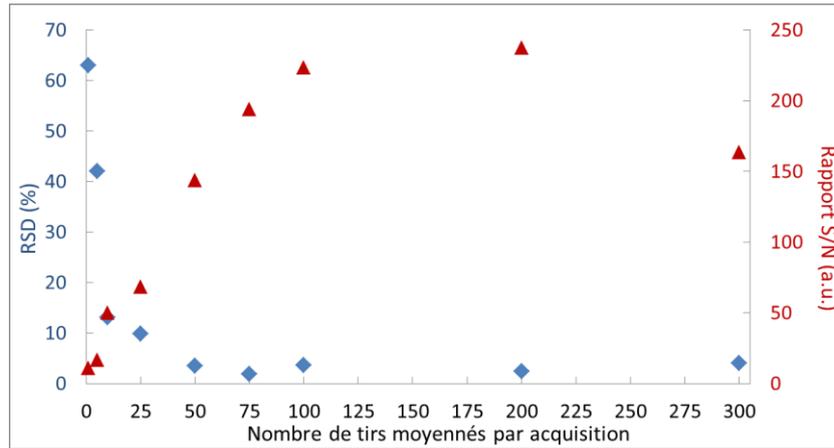


Figure 41 : Evolution du RSD et du rapport signal sur bruit (S/N) en fonction du nombre de tirs moyennés pour chaque acquisition.

Nous choisissons pour la suite de l'étude de moyenner 100 tirs lors de chaque acquisition LIBS. Les fluctuations liées au bullage sont ainsi atténuées et les acquisitions sont répétables à quelques pourcents près. Cette répétabilité a été obtenue pour des paramètres laser et environnementaux donnés (fréquence des impulsions, énergie laser, focalisation, température du métal...). Il demeure possible que celle-ci soit amenée à varier ultérieurement au cours de l'optimisation de ces paramètres. Pour mettre en comparaison différents points de mesures sur un graphe nous devons donc estimer l'incertitude sur chacun d'entre eux. Le moyen le plus simple d'évaluer systématiquement cette incertitude est de répéter plusieurs acquisitions lors de chaque mesure LIBS. Cette solution permettra également d'améliorer la répétabilité de la mesure puisqu'un plus grand nombre de tirs sera considéré.

III.3.b Nombre d'acquisitions par mesure

Une expérience est menée en faisant varier le nombre d'acquisitions répétées pour chaque mesure LIBS entre 1 et 20. Le résultat de la mesure étant la moyenne de toutes ces acquisitions. A chaque fois, comme précédemment, la dispersion sur la mesure est évaluée en la reproduisant à 5 reprises et en calculant un RSD. Les résultats montrent que la répétabilité de la mesure est proportionnelle au nombre d'acquisitions utilisées selon une loi exponentielle décroissante (Figure 42). Passer d'une acquisition à 5 acquisitions (de 100 tirs chacune) par mesure divise le RSD par un facteur deux. Tandis que moyenner 20 acquisitions par mesure ne permet pas d'amélioration supplémentaire significative.

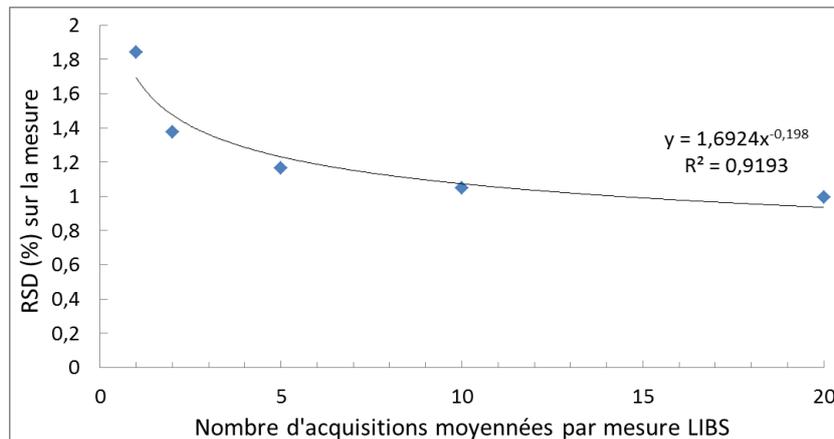


Figure 42 : Evolution de la répétabilité de la mesure en fonction du nombre d'acquisitions (de 100 tirs) moyennées.

Ainsi, pour la suite de l'étude nous choisissons de définir le résultat de la mesure LIBS comme étant la moyenne de 5 acquisitions. Chaque acquisition étant elle-même une moyenne de 100 tirs consécutifs. La mesure LIBS est le résultat de ces 500 tirs laser.

Les barres d'incertitude sur les graphes sont définies sous la forme d'intervalles de $\pm 2\sigma$ autour du point de mesure. Comme nous avons démontré au cours de l'étude statistique en Annexe N°2 que les mesures LIBS suivent une loi normale :

- La formule classique décrivant l'écart type : $\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x_m)^2}{n-1}}$ s'applique. Dans notre cas $n=5$, x_i est l'intensité moyenne sur une acquisition et x_m la moyenne des intensités des 5 acquisitions.
- 95 % des valeurs que pourraient prendre les acquisitions sont incluses dans la barre d'incertitude qui donne donc une idée de leur dispersion.

Dans la suite de l'étude les intensités présentées en ordonnées sur les graphes sont donc en réalité des intensités moyennes. De la même façon, quand nous décrivons l'évolution des signaux LIBS nous parlons en fait d'une évolution moyenne.

III.3.c Fréquence des tirs

L'effet de la fréquence des tirs laser est évalué par des mesures effectuées à 1 ; 2 ; 3,3 et 5 Hz. L'évolution du signal de bore et de son incertitude en fonction de la fréquence laser est présentée sur la Figure 43. Il apparaît que la fréquence des tirs n'a pas de réelle influence sur l'évolution de l'intensité du signal. Il est probable que dans tous les cas la fréquence de bullage soit largement supérieure à la fréquence des tirs (Cf. Essais et calculs de bullage en eau §III.2), ce qui évite de ré-exciter les vapeurs issues du précédent tir laser. Le rapport S/N et la répétabilité de la mesure sont tous deux maximisés quand la fréquence des tirs se rapproche de la fréquence estimée des bulles (1 tir \approx 1 bulle).

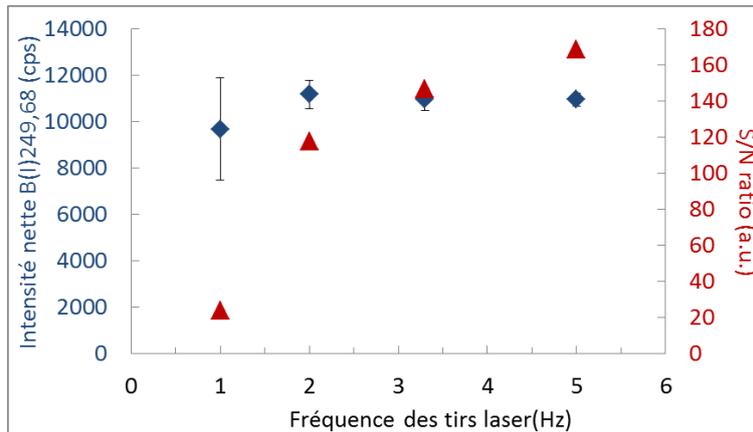


Figure 43 : Influence de la fréquence des tirs sur le signal et le rapport S/N.

Une fréquence de tir de 5 Hz est sélectionnée pour la suite car dans ces conditions la mesure est la plus répétable (bonne synchronisation des tirs et des bulles) et la plus rapide : 20 secondes par acquisition et 100 secondes par mesure.

Les conditions de bullage et de mesure retenues pour la suite de l'étude sont récapitulées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Conditions de bullage et de mesure retenues pour la suite de l'étude.

Conditions de bullage			Conditions de mesure		
Profondeur d'insertion canne sous la surface (cm)	Débit de bullage (l/min)	Angle d'inclinaison canne de bullage (°)	Nombre de tirs par acquisition	Nombre d'acquisitions reproduites par mesure	Fréquence des tirs laser (Hz)
2	1,3	15	100	5	5

Ces conditions permettent de passer d'un signal tir à tir très dispersé et caractérisé par un RSD supérieur à 30% à une mesure très répétable et caractérisée par un RSD ~1 % (Figure 44).

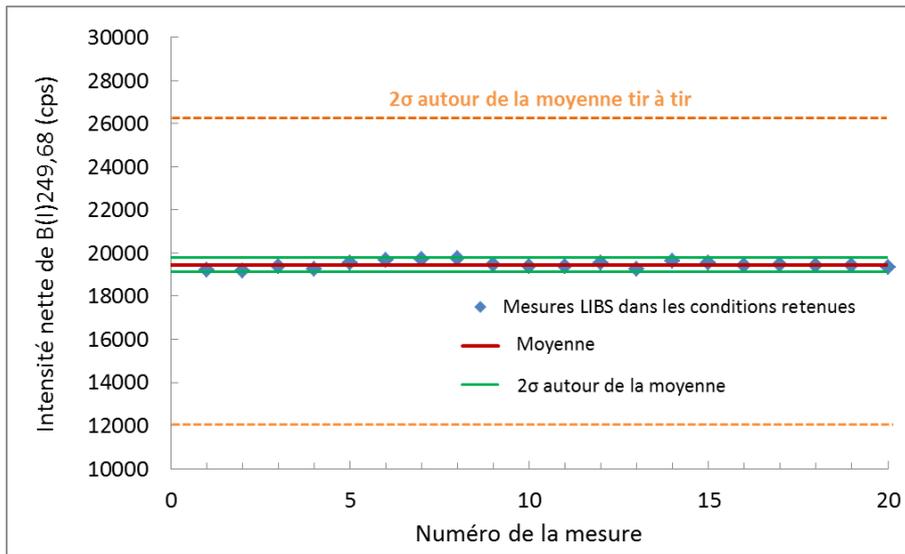


Figure 44 : Distribution et dispersion de 20 mesures LIBS consécutives autour de leur valeur moyenne.

III.4 Étude de la reproductibilité de la mesure LIBS

Après avoir validé la répétabilité des mesures LIBS (dispersion de l'ordre du %), nous devons maintenant valider la reproductibilité de la mesure dans le temps. L'équipement et les protocoles expérimentaux utilisés doivent être suffisamment robustes de sorte qu'à concentration constante, la même mesure puisse être reproduite à de multiples reprises. Cette reproductibilité doit être atteinte aussi bien à différents moments de la même journée (même fusion) que sur plusieurs essais indépendants (différentes fusions sur différents jours d'essai).

L'évaluation de la reproductibilité d'un équipement de caractérisation s'effectue traditionnellement en utilisant un étalon de composition connue et parfaitement homogène mesuré à intervalles réguliers. Dans le cas présent, et en l'absence d'étalon certifié, nous nous proposons d'élaborer une charge modèle que nous utiliserons pour observer la reproductibilité de la mesure LIBS. Cette charge sera constituée de silicium métallurgique et sera recyclée, à l'aide du dispositif de verse, le nombre de fois nécessaire pour la validation.

Plusieurs problèmes de métallurgie pourraient survenir lors de l'utilisation et du recyclage de cette charge modèle :

- Au cours de l'étape de recyclage de la charge (phase de verse) des précipités se forment lors du refroidissement du silicium. Ces précipités sont susceptibles de ne pas se remettre en solution lors d'une réutilisation de la charge.
- Une évaporation significative d'impuretés ou de silicium sur un ou plusieurs jours d'essais amène la composition du bain à évoluer dans le temps.
- La concentration d'une impureté atteint ou dépasse sa limite de solubilité dans le silicium liquide et une deuxième phase apparaît.

III.4.a Métallurgie du silicium liquide

Les affinités thermo-chimiques des impuretés avec le silicium ont été étudiées. La Figure 45 présente les diagrammes de phase binaires Si-impureté pour les éléments à analyser dans le silicium liquide ([93]-[94]). Nous n'avons pas étudié les diagrammes ternaires puisque pour les faibles teneurs du MG-Si leur utilisation est superflue [93].

A partir de ces diagrammes, nous pouvons estimer des limites de solubilité dans le silicium liquide à 1414 °C de l'ordre de 100 %_w pour Al, Fe et Cu, de 60 %_w pour Ti, de 17 %_w pour P et de 3 %_w pour B. Nous observons également que pour des concentrations inférieures au pourcent (ce qui est toujours le cas pour du MG-Si), il est thermodynamiquement impossible de former des précipités Si-impureté dans le liquide.

En revanche, lors de la solidification du métal liquide des précipités de FeSi₂ et de TiSi₂ peuvent apparaître dans le solide. Ils sont favorisés par la minimisation des contraintes du réseau cristallin de silicium et par la présence de défauts (précipités, dislocations...). Ces précipités ne sont pas stables thermodynamiquement dans le métal liquide et repassent en solution dès lors que le silicium est de nouveau fondu.

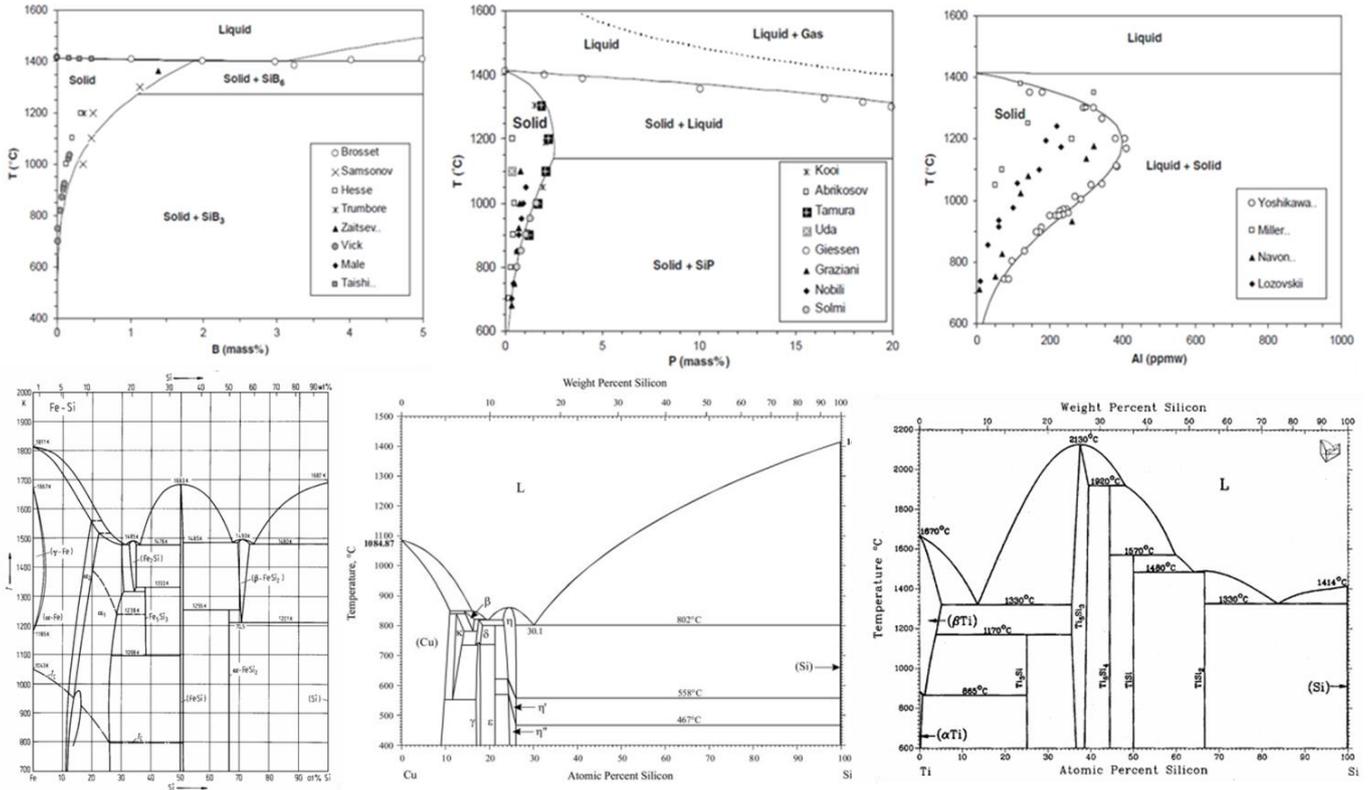


Figure 45 : Diagrammes de phase des impuretés d'intérêt (d'après [93] pour B, P et Al, d'après [95] pour Fe, d'après [96] pour Cu et d'après [94] pour Ti) dans le silicium.

Par ailleurs, hormis pour le P, les pressions de vapeur saturante des impuretés et du silicium sont bien inférieures à une atmosphère (10^5 Pa), ce qui rend leur évaporation très limitée. Seul le P avec sa pression d'équilibre de l'ordre de 10^7 Pa est susceptible de s'évaporer. L'écart de pression n'est cependant pas suffisant pour générer une évaporation importante sur quelques jours d'expérience, sa cinétique d'évaporation étant $\sim 1\ 000$ fois plus lente à $1\ 000$ Pa qu'à 1 Pa [97].

Ainsi, en théorie, le silicium liquide peut être facilement contaminé jusqu'aux teneurs maximales d'impuretés présentes dans le MG-Si (~ 200 ppm_w pour B, P, Cu et ~ 1000 ppm_w pour Al, Fe, Ti). A ces teneurs, les impuretés devraient être solubles dans le silicium en fusion, ne pas s'évaporer au cours du temps et ne pas former de précipités nuisibles durant la solidification. De plus, grâce à la forte convection du bain générée par le brassage électromagnétique, sa composition pourra être considérée comme parfaitement homogène.

III.4.b Validation expérimentale de la stabilité de la charge dans le temps

Nous voulons maintenant vérifier expérimentalement les hypothèses formulées d'après la théorie. Pour cela, nous cherchons à mesurer la composition d'une charge modèle à plusieurs reprises au cours d'une même expérience et sur plusieurs jours.

Une charge modèle de MG-Si est fondue au cours d'une première journée. Des prélèvements d'échantillons solides sont effectués à différents moment de la fusion (PH1 à PH3 Figure 46). Cette charge est ensuite recyclée à six reprises. Des prélèvements additionnels sont réalisés lors des fusions N°1, 3 et 6 (PJ1 à PJ3 Figure 46). Les échantillons prélevés sont envoyés en analyse ICP-OES dans un laboratoire du groupe Evans Analytical Group (EAG). En parallèle à ces prélèvements, des mesures LIBS qualitatives sont effectuées

avant chaque prélèvement et lors de chaque fusion. L'élément aluminium est utilisé comme traceur sur lequel cette mesure est réalisée.

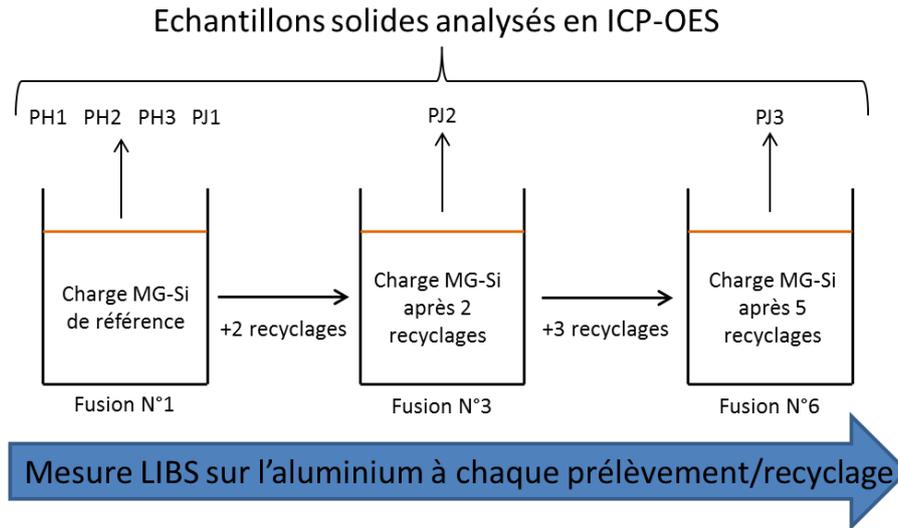


Figure 46 : Descriptif des essais de validation de la charge modèle.

Pour chaque échantillon solide prélevé (4-8 g), l'analyse ICP-OES s'effectue sur trois ou quatre mesures de chacune 1 à 2 g de matière. Son résultat est la moyenne de ces mesures et son incertitude est de plus ou moins leur RSD. La totalité de l'échantillon est mise en solution ce qui exclut d'éventuels effets de ségrégation.

Les résultats des mesures ICP-OES sur la même journée (Figure 47-A) ou sur plusieurs journées différentes (Figure 47-B) montrent que la composition du bain n'a pas évolué dans les deux cas. Les légères variations observées pour les différentes impuretés étudiées restent inférieures aux incertitudes de mesure.

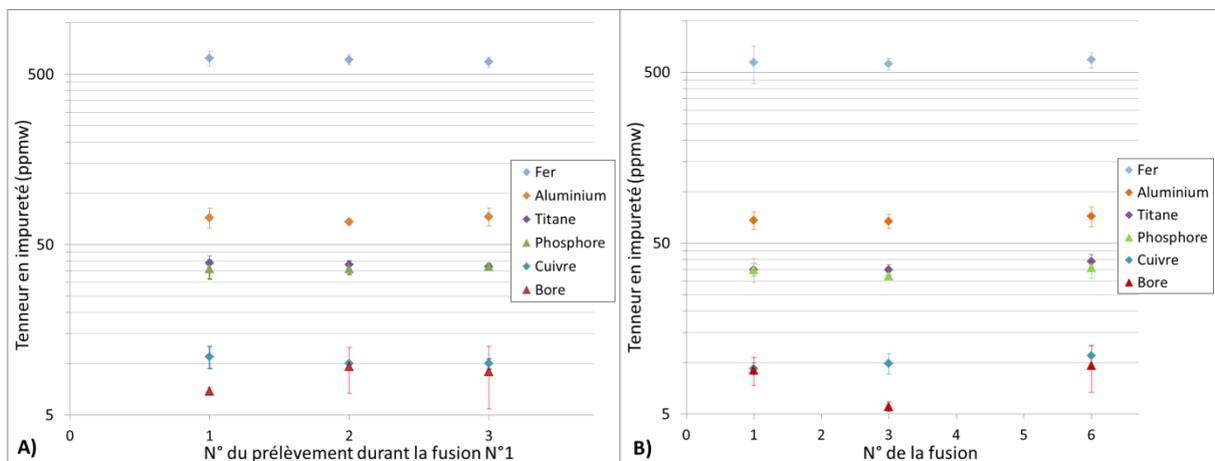


Figure 47 : Evolution de la composition de la charge modèle mesurée par ICP-OES :A) sur 3 prélèvements au cours de la même fusion B) sur 3 fusions distinctes.

En résumé, ces essais confirment qu'une charge modèle de silicium métallurgique est stable et homogène dans le temps. De plus ils montrent que l'apport en impuretés lié aux manipulations de la charge lors du recyclage ou encore aux prélèvements à la cuillère graphite est négligeable. Une telle charge est utilisable comme étalon. Nous pouvons donc utiliser cette charge modèle pour évaluer la reproductibilité des mesures LIBS liée aux instruments

(température de la caméra ICCD, fluctuation du laser...), aux protocoles (alignement faisceau laser, synchronisation tirs/bulles...) et aux opérateurs (opération de l'équipement, traitement des données, interprétations...).

III.4.c Qualification de la reproductibilité de la mesure LIBS qualitative

Les mesures LIBS effectuées sur l'aluminium au cours de ces essais sont données Figure 48-A et B. En supposant que la reproductibilité du signal d'aluminium soit représentative de celle des autres impuretés, nous pouvons estimer la reproductibilité de la mesure LIBS à partir de ces points expérimentaux. Sur les points mesurés la même journée (Figure 48-A) le RSD est de l'ordre du pourcent. Ainsi la reproductibilité de la LIBS sur une journée d'essais est équivalente à sa répétabilité. Le RSD sur les points mesurés lors des différentes fusions est égal à 7 %. Une même mesure qualitative peut donc être reproduite avec une dispersion réduite.

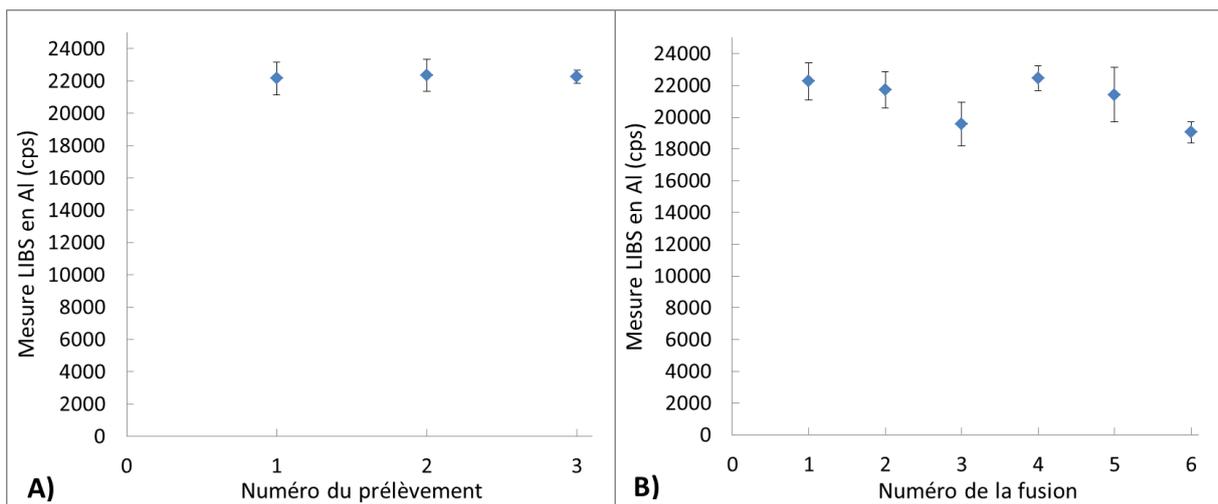


Figure 48 : Reproductibilité des mesures LIBS sur Al A) sur une même journée d'essais B) sur différentes journées.

En conclusion, nous sommes capables de détecter de toutes petites variations de concentrations durant une même fusion. La reproductibilité des mesures LIBS (RSD de 7 %) est suffisamment bonne pour envisager la construction d'un modèle d'analyse quantitatif performant.

IV Optimisation paramétrique du signal LIBS

IV.1 Intérêt et enjeux de l'optimisation paramétrique

L'objet de cette partie est d'optimiser les paramètres expérimentaux susceptibles de modifier fortement les propriétés du plasma et donc d'impacter les intensités d'émission mesurées. Nous distinguerons d'une part, les paramètres liés à l'équipement (focalisation et énergie du laser) et d'autre part, ceux liés à l'environnement (température du bain fondu et nature du gaz de bullage). L'optimisation vise à se mettre dans des conditions qui permettront d'obtenir les meilleures performances de l'équipement LIBS au moment des étalonnages. Pour mettre en évidence les enjeux de cette optimisation nous devons tout d'abord introduire le concept de limite de détection.

La limite de detection LOD s'exprime d'après l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme la plus petite concentration C_l obtenue via une mesure y_l qui peut être détectée avec une incertitude raisonnable pour une méthode analytique donnée [98]. De la même façon la limite de quantification LOQ est définie comme la plus petite concentration pouvant être mesurée avec une incertitude raisonnable. La méthode la plus utilisée pour estimer ces limites, en spectroscopie et par extension en LIBS, est la méthode du rapport signal sur bruit de fond. Elle consiste à mesurer le bruit de fond d'un blanc, à l'emplacement du pic d'intérêt sur le fond continu sur n essais indépendants. Le signal limite y_l qu'il est alors possible de détecter s'écrit :

$$y_l = y_m + k_r \sigma_b \quad (32)$$

avec y_m la moyenne sur n mesures du blanc, σ_b l'écart type sur ces n mesures et k_r un facteur numérique représentant le risque de conclure que l'impureté recherchée est présente alors qu'elle est en réalité absente de la charge.

La sensibilité de la mesure S (en coups/ppm_w) s'exprime :

$$S = \frac{\Delta \text{Intensité}}{\Delta \text{Concentration}} \quad (33)$$

Elle correspond :

- à la pente b_1 de la droite d'étalonnage d'équation : $y = b_1 x + b_0$
- pour une concentration donnée au rapport entre l'intensité nette du signal au-dessus du fond continu ($I_n(C)$) et cette concentration :

$$S = \frac{I_n(C)}{C} \quad (34)$$

Connaissant cette sensibilité le signal limite peut être convertit en concentration limite C_l :

$$C_l = C_b + \frac{k_r \sigma_b}{b_1} = \frac{k_r \sigma_b}{b_1} \quad (35)$$

ou encore :

$$C_l = \frac{k_r \sigma_b C}{I_n(C)} \quad (36)$$

avec C_b la concentration dans le blanc égale à 0 ppm_w.

Les LOD et LOQ sont alors usuellement définies respectivement pour $k_r=3$ (risque de 13 %) et pour $k_r=10$ (risque de 5 %). De façon plus littérale la LOD correspond donc à la plus petite concentration qui produit un signal supérieur à trois fois l'écart type du bruit de fond. De la même manière, la LOQ est la plus petite concentration qui produit un signal supérieur à 10 fois cet écart type.

Tel que présenté dans ces formules la sensibilité sur la mesure et les LOD/LOQ sont directement liées. Pour un bruit de fond donné, la LOD est minimisée en maximisant la sensibilité. C'est pourquoi nous allons chercher à maximiser l'intensité des raies d'émissions au-dessus du bruit de fond lors de l'optimisation de chaque paramètre. Nous traiterons dans un premier temps ceux liés au laser puis nous aborderons ensuite les paramètres environnementaux dans une seconde partie.

IV.2 Paramètres liés au laser

IV.2.a Optimisation de la focalisation

L'évolution du signal de bore a été tracée en fonction de la distance entre le plan focal et l'extrémité de la canne de bullage (Figure 49). Lorsque le plan focal se situe après le bout de la canne de bullage les distances sont positives, dans le cas inverse elles sont précédées d'un signe négatif.

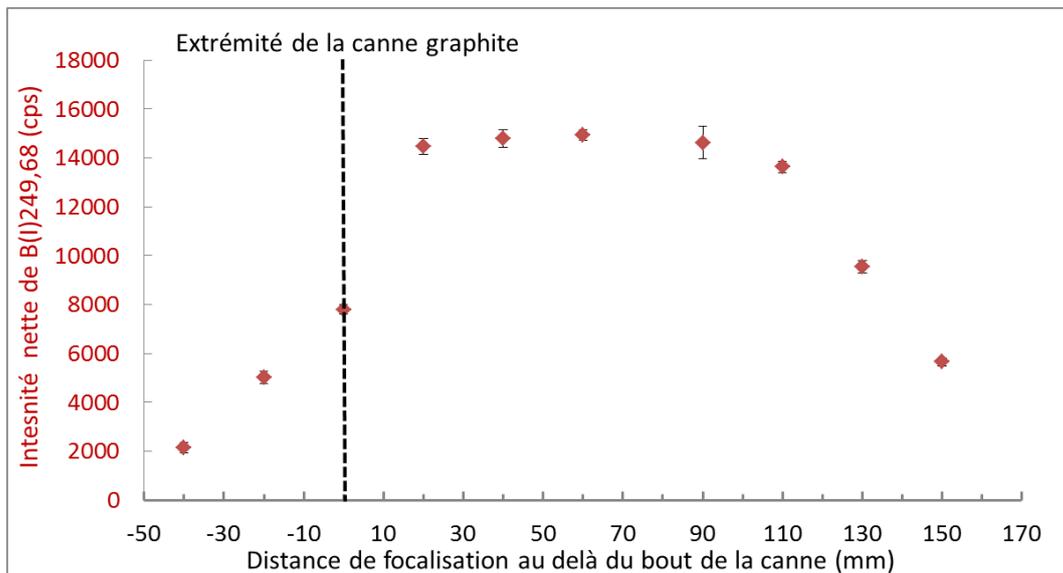


Figure 49 : Effet de la focalisation sur le signal de bore avec et sans normalisation.

Sur cette figure une large plage de focalisation, de 20 à 90 mm après le bout de la canne, donne un signal sensiblement identique. Le signal diminue de part et d'autre en s'éloignant de cet optimum et une rupture de pente est observée entre 0 et 20 mm. Nous expliquons le plateau pour lequel le signal est constant par une ablation qui s'effectue en moyenne de façon sensiblement identique sur les 500 tirs considérés. La décroissance du signal de part et d'autre de ce plateau peut être expliquée par une diminution de la masse ablatée moyenne au fur et à mesure que le plan focal s'éloigne de la plage optimale.

Il est connu d'après la littérature ([57]-[99]-[100]) que sur les matériaux solides une focalisation au-delà de la surface étudiée permet d'acroître le signal LIBS. En initiant le plasma au plus près de la cible il est possible d'acroître les transferts d'énergie plasma/cible et d'augmenter l'ablation de matière. Nous interprétons donc le saut de signal à 10 mm comme le passage d'un régime où l'on focalise en avant ou sur la surface du silicium liquide (après le détachement d'une bulle ou durant son expansion) à un régime où le plan focal se trouve parfois à l'intérieur du silicium liquide (taille des bulles ~1 cm).

Nous pouvons conclure à partir de ces observations que la focalisation n'a pas besoin d'être ajustée précisément en raison du bullage qui vient « lisser » l'ablation dans le temps. Une distance de focalisation de ~30 mm au-delà du bout de la canne est fixée pour la suite de l'étude.

IV.2.b Optimisation de l'énergie du laser

Dans le cas d'un laser nanoseconde, l'intensité laser critique à partir de laquelle l'évaporation d'une surface solide est suffisante pour former un plasma induit par laser peut être définie selon [101] :

$$F_{laser} = \rho L_m \sqrt{\chi} \sqrt{\tau_l} \quad (37)$$

avec F_{laser} la densité de puissance (GW/cm²) de l'impulsion laser sur la surface éclairée, τ_l sa durée, ρ la densité de la cible, L_m son enthalpie de fusion et χ sa diffusivité thermique.

L'application numérique au cas d'une ablation de silicium liquide à 1500 °C (propriétés physiques du silicium données par K. Mills [51]) donne :

$$F_{laser} \sim 0,1 \text{ GW/cm}^2 \quad (38)$$

Dans nos conditions la gamme d'énergies laser accessibles sur l'équipement de 14 à 140 mJ conduit à déposer en moyenne de 1 à 9 GW/cm² sur la bulle. En théorie cette densité de puissance est toujours supérieure à la valeur (~ 1 GW/cm²) permettant une évaporation de matière suffisante pour former un plasma. En pratique, nous n'avons réussi à enregistrer un signal correct qu'à partir d'une énergie laser de 28 mJ.

L'effet de l'énergie du laser sur le signal est évalué expérimentalement pour les raies de bore et d'aluminium (Figure 50). Les essais menés montrent que le signal augmente proportionnellement avec l'énergie du laser. Les données peuvent être ajustées par des droites avec des coefficients de détermination $R^2 > 0,95$. Une telle relation de linéarité entre signal et énergie a déjà été décrite en analyse LIBS de silicium solide [102] ou encore sur de l'aluminium solide [103]. Elle correspond, d'après les auteurs, à une augmentation de la masse ablatée, directement proportionnelle à l'énergie du laser.

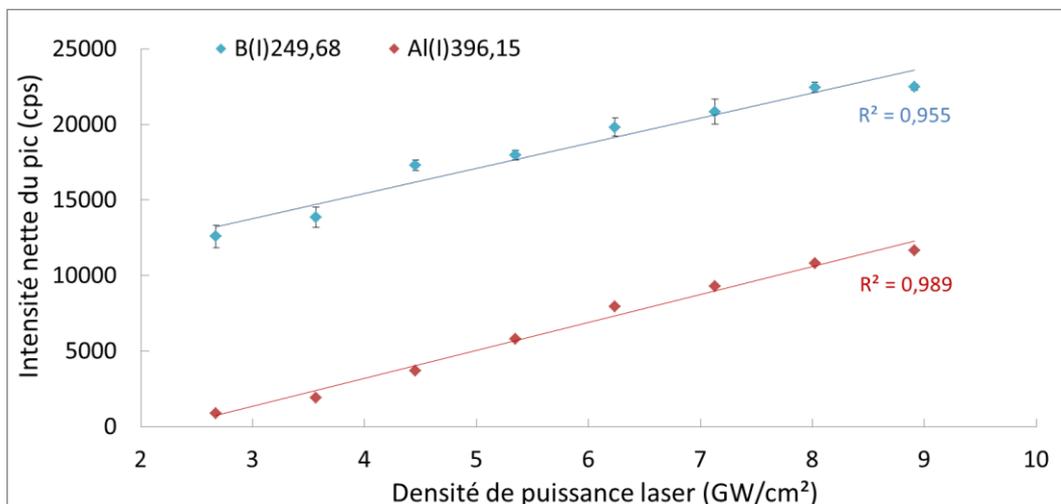


Figure 50 : Comparaison de l'évolution du signal en fonction de la densité de puissance laser pour les éléments B(I)249,68 et Al(I)396,15.

L'énergie du laser est donc un des paramètres clef pour optimiser les conditions de mesure. Nous choisissons comme énergie laser optimale pour tous nos éléments d'intérêt l'énergie maximale sur notre équipement : 140 mJ soit une puissance de 9 GW/cm². Étant donné que ce paramètre semble vraiment critique, nous le ferons également varier lors des optimisations suivantes.

IV.3 Paramètres liés à l'environnement et au procédé

IV.3.a Optimisation de la température du bain

L'influence de l'énergie laser a été étudiée pour les températures de bain de silicium usuellement rencontrées dans les procédés de purification par voie métallurgique. Ces températures vont du point de fusion ~1410 °C pour la solidification dirigée jusqu'à ~1600 °C en déphosphoration sous vide ou en déboration par plasma. La Figure 51 présente l'évolution du signal LIBS pour plusieurs températures et ceci pour trois densités de puissance laser différentes. Ces résultats montrent que les variations de température du métal fondu n'ont pas d'effet significatif sur le signal mesuré et cela quelle que soit l'énergie du laser.

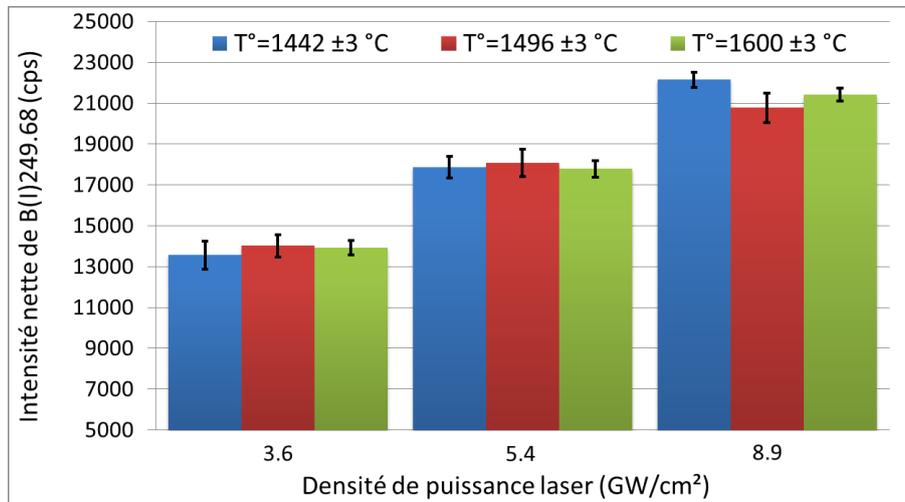


Figure 51 : Comparaison du signal de B à différentes températures pour trois énergies laser.

Ce résultat est à première vue surprenant. En effet, plusieurs travaux [104]-[105]-[106] montrent dans le cas d'une analyse LIBS sur solide une augmentation du signal en fonction de la température de l'échantillon. S. Palanco *et al.* ont notamment travaillé avec un laser Nd-YAG 1064 nm sur des échantillons solides d'acier chauffés à des températures de 25 à 1200 °C [105]. Ils ont effectué une analyse spectroscopique des plasmas LIBS pour montrer que leur température ne variait pas avec celle des échantillons. Dans ce cas, le seul mécanisme pouvant expliquer la hausse du signal est une augmentation de la masse ablatée. Ils estiment la quantité maximale de matière vaporisée par le laser (Q_{vap}) avec l'équation :

$$Q_{vap} = \frac{E(1 - R)}{C_p(T_b - T_0) + L_m} \quad (39)$$

avec E l'énergie apportée au matériau par l'impulsion laser, R la fraction de cette énergie réfléchie, C_p la chaleur spécifique du matériau, T_b sa température d'ébullition, T_0 sa température avant l'ablation et L_m son enthalpie de fusion.

Les métaux voient généralement leur réflectivité diminuer avec la température [106] tandis que dans le même temps leur chaleur spécifique augmente [107]. Ainsi d'après cette équation, la masse ablatée augmente en raison de l'évolution de ces deux propriétés.

Dans le cas du silicium liquide, la réflectivité n'évolue pas à la longueur d'onde de notre laser pour des températures inférieures à 2300 °C [47] ($R \sim 76\%$). Sa chaleur spécifique est également constante et égale à $0,968 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ entre 1414 et 1700 °C [51]. Le fait que les propriétés du silicium soient indépendantes de sa température explique donc l'absence d'effet de cette dernière sur le signal LIBS présenté en Figure 51.

Ce résultat signifie que les droites d'étalonnage seront utilisables quelle que soit la température du bain en fusion. Une même droite de calibration pourra donc être utilisée pour contrôler n'importe quel procédé de la voie métallurgique.

IV.3.b Optimisation de la nature du gaz de bullage (Ar ou He)

L'hélium est évalué comme gaz de bullage alternatif à l'argon qui pourrait éventuellement permettre d'avoir un meilleur signal analytique.

L'effet de l'énergie du laser sur l'intensité nette de B(I)249,68 nm est évaluée à nouveau pour la plage haute de densité de puissance laser (5-9 GW/cm²) dans un premier temps sous argon, puis sous hélium (Figure 52). Les écarts types représentent l'incertitude de reproductibilité sur la position relative des deux séries de points. Les écarts observés entre l'essai avec l'argon et celui avec l'hélium sont donc significatifs vis-à-vis de la reproductibilité des mesures. Les résultats montrent que le signal LIBS obtenu sous atmosphère d'argon est supérieur d'environ 50 % à celui obtenu sous atmosphère d'hélium.

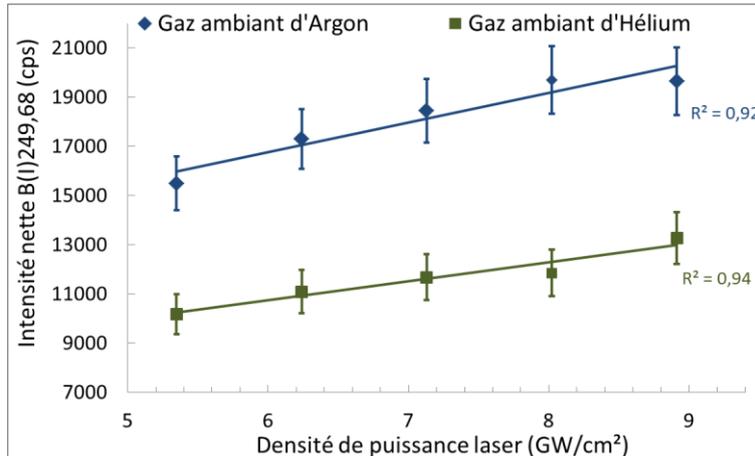


Figure 52 : Différence d'évolution signal=f(densité de puissance laser) selon le gaz de bullage utilisé.

La Figure 53 met en comparaison, à paramètres identiques (délai $\sim 2 \mu\text{s}$ et porte $\sim 50 \mu\text{s}$), un spectre résultant d'une acquisition LIBS sous une atmosphère d'argon avec un spectre obtenu sous une atmosphère d'hélium. Avec l'argon, l'ensemble des raies d'émission sont plus intenses de même que le fond continu.

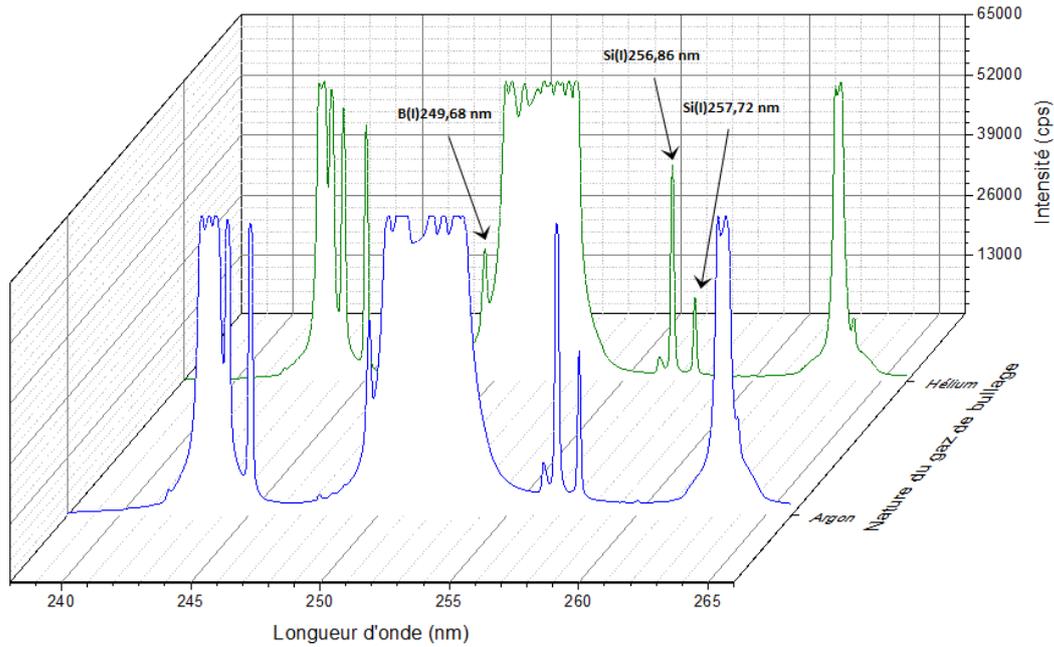


Figure 53 : Spectres sur la fenêtre spectrale du bore sous argon et sous hélium (chaque spectre résulte d'une moyenne sur 100 tirs).

L'interprétation des résultats obtenus se fait par la comparaison des propriétés physiques de ces deux gaz (Tableau 8). Si l'on compare la configuration électronique et les énergies de première excitation/ionisation de ces deux éléments, on constate qu'en raison de sa grande stabilité électronique l'hélium est beaucoup plus difficile à ioniser que l'argon. Aussi, la conductivité thermique élevée associée à une chaleur massique réduite avec l'hélium montre que sous cette atmosphère le plasma devrait se refroidir plus rapidement et avoir une durée de vie plus courte que sous argon. Enfin, la masse atomique plus élevée de l'argon peut entraîner un effet de confinement du plasma ([108]-[109]) dans un plus petit volume.

Tableau 8 : Comparaison entre les propriétés physiques de l'hélium et celles de l'argon[110].

Élément	Configuration électronique	Conductivité thermique à 1,013 bar et 0°C (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Chaleur massique (pression constante) à 1,013 bar et 25°C (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Energies de 1 ^{ère} excitation-1 ^{ère} ionisation (eV)	Densité (par rapport à l'air)	Densité à 1,013 bar et 15°C (Kg/m ³)	Viscosité dynamique à 1,013 bar et 0°C(Kg/(m.s))
Hélium	1s ²	0,146	20,8	19,8-24,59	0,14	0,169	1,87.10 ⁻⁵
Argon	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	0,016	520	11,8-15,76	1,80	1,690	2,10.10 ⁻⁵

En conclusion l'argon possède des propriétés physiques favorables à des densités d'émetteurs élevées dans le plasma. Trois mécanismes sont envisagés :

- Il augmente le chauffage du plasma par effet bremsstrahlung Inverse car son potentiel d'ionisation est réduit par rapport à l'hélium (plasma de N_e plus élevée).
- Il réduit l'expansion et la désexcitation du plasma par interactions collisionnelles puisqu'il est 10 fois plus dense que l'hélium.
- Il refroidit moins vite le plasma en raison de sa conductivité thermique inférieure d'un facteur 10 à celle de l'hélium.

L'argon est conservé pour la suite de l'étude car qu'il permet d'avoir des plasmas plus émissifs que l'hélium.

Les paramètres retenus pour l'élaboration du modèle d'analyse quantitatif sont récapitulés dans le Tableau 9. La température du silicium est fixée à une valeur nettement supérieure au point de fusion pour faciliter l'incorporation des ajouts durant l'étalonnage à venir.

Tableau 9 : Paramètres optimisés retenus pour construire les graphes d'étalonnage.

Paramètres d'acquisition			Paramètres expérimentaux		Paramètres laser	
Fréquence des tirs (Hz)	Nombre de tirs par acquisition	Nombre d'acquisitions répétées pour une mesure	Température du bain (°C)	Gaz et débit de bullage (lpm)	Energie laser (mJ)	Focalisation au-delà du bout de canne (mm)
5	100	5	1530	Ar (1,3)	140	+30

V Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre a consisté à mettre en place et à optimiser le dispositif d'analyse par LIBS du silicium en fusion.

Dans un premier temps, nous avons conçu et dimensionné avec nos collègues du CNRC un prototype de dispositif LIBS adapté à l'analyse du silicium en fusion. Ce dispositif utilise un brevet consistant à sonder le métal en volume et permet ainsi de s'affranchir d'une analyse de surface non représentative de la composition du matériau.

Dans un second temps, nous avons déterminé les conditions d'acquisition du signal en vue d'obtenir une mesure répétable et reproductible. Dans le cas d'une analyse tir à tir, les fluctuations de signal entre chaque tir laser étaient comprises entre ± 20 et ± 100 % en relatif. Nous avons donc cherché à définir une méthodologie permettant la mesure d'un signal répétable qui s'affranchit de la dynamique du bullage. Des essais en eau ont montré que ce bullage se caractérise par des bulles centimétriques à des fréquences de ~ 5 Hz. La mesure LIBS a alors été définie comme une moyenne de 5 acquisitions de 100 tirs chacune, avec une fréquence laser de 5 Hz. Ces conditions permettent de synchroniser les tirs et les bulles et de lisser les fluctuations de masse ablatée entre les tirs, ce qui permet d'avoir une répétabilité de la mesure de l'ordre de ± 1 à 2 % en relatif (± 1 RSD).

De plus, nous avons démontré qu'en l'absence d'étalons certifiés nous pouvions utiliser une charge de silicium métallurgique comme étalon. Cette charge peut être recyclée une dizaine de fois sans que sa composition ne soit altérée par des mécanismes d'évaporation, de précipitation ou encore de contamination. En utilisant une telle charge nous avons estimé la reproductibilité de la mesure LIBS qualitative à ± 7 % en relatif (± 1 RSD). Cette reproductibilité est tout à fait acceptable pour élaborer un modèle d'analyse quantitatif performant. Elle pourra être améliorée au moment de la construction de ce dernier via l'utilisation d'une technique de normalisation du signal.

Enfin, une optimisation paramétrique nous a permis d'identifier l'effet des paramètres laser et environnementaux sur le signal LIBS. Cette étude montre que les droites d'étalonnage sont indépendantes de la température du silicium et d'éventuels légers défauts de focalisation sur les bulles. Les paramètres clefs sur notre équipement sont l'énergie du laser et la nature du gaz de bullage. Nous avons fait l'hypothèse que la masse ablatée augmente proportionnellement à l'énergie du laser et que l'argon favorise des plasmas plus émissifs et de plus longues durées de vie que l'hélium.

Afin d'évaluer la pertinence de ces hypothèses et d'essayer de dégager des pistes d'amélioration de l'équipement, le chapitre suivant va consister en l'étude spectroscopique des propriétés des plasmas LIBS (température et densité électronique) en fonction de l'énergie laser et de la nature du gaz ambiant.

Chapitre III : Étude spectroscopique des plasmas induits par laser

I Introduction

Nous avons vu au cours de l'optimisation paramétrique que l'énergie du laser et la nature du gaz de bullage étaient des paramètres clés dont l'influence est significative sur le signal analytique. En effet, le signal LIBS augmente linéairement avec l'énergie du laser et un signal plus intense est obtenu sous une atmosphère d'argon plutôt que d'hélium. A l'issue de l'optimisation, nous avons suggéré que l'augmentation du signal en fonction de l'énergie du laser soit causée par une augmentation de masse ablatée tandis que les propriétés physiques de l'argon favorisent la durée de vie du plasma.

Le signal évalué en LIBS est l'intensité d'une raie d'émission (I_a) qui correspond à un nombre de photons issus d'une transition énergétique donnée. L'intensité mesurée est donc proportionnelle à la quantité d'émetteurs (n_e) faisant intervenir cette transition d'énergie dans le plasma intégrée sur la durée de l'acquisition :

$$I_a(t) = \int_{\text{délai}}^{\text{délai+porte}} n_e dt \quad (40)$$

La quantité des émetteurs dans un plasma est une fonction de l'instant auquel le plasma est observé et de la durée de vie des populations d'émetteurs. Indépendamment de ces conditions, deux principaux paramètres impactent la quantité d'émetteur (n_e) en présence :

$$n_e = f(\text{masse ablatée}, \text{température}) \quad (41)$$

- La masse ablatée par le laser définit la quantité totale d'espèces présentes dans le plasma (N_0).
- La température du plasma décrit la proportion de ces espèces qui est portée au niveau d'énergie requis pour la transition considérée (loi de Boltzmann).

Afin de déterminer expérimentalement le mécanisme majoritaire qui influence le signal LIBS en fonction de l'énergie du laser et de l'environnement d'analyse, nous allons :

- étudier l'évolution des températures (des neutres, des ions et des électrons) et des densités électroniques des plasmas LIBS par un diagnostic spectroscopique,
- estimer la masse ablatée par le calcul ou par des mesures qualitatives sur du silicium solide,
- rechercher quels mécanismes peuvent impacter la durée de vie des populations d'émetteurs dans le plasma.

Ce chapitre se divise en quatre parties :

- Dans une première partie, nous présenterons les méthodes et les outils de diagnostic spectroscopique utilisés.
- Dans un deuxième temps, nous observerons l'évolution des densités d'électrons et des températures du plasma en fonction des conditions expérimentales.
- Dans une troisième partie, nous discuterons des phénomènes physiques permettant d'expliquer les observations spectroscopiques.
- Dans une dernière partie, nous conclurons sur l'effet de l'énergie du laser et de la nature du gaz ambiant sur le signal LIBS et nous proposerons des perspectives d'amélioration du dispositif et de ses limites de détection.

II Principes et méthodes

En analyse LIBS les spectres étudiés comportent des raies d'émission et un continuum liés aux propriétés physiques du plasma. L'étude spectroscopique de ces émissions offre donc la possibilité de le caractériser et de connaître ses densités d'électrons, d'atomes et d'ions ainsi que les températures associées à ces espèces.

Par définition, chaque transition énergétique de désexcitation d'une particule (du niveau k vers le niveau i) se traduit par l'émission d'une raie discrète caractérisée par une longueur d'onde λ unique définie par l'expression :

$$\lambda = \frac{h c}{(E_k - E_i)} \quad (42)$$

Dans la pratique, un spectre d'émission observé en LIBS comporte des raies élargies sur une plage de longueur d'onde en raison de différents mécanismes d'élargissement. Ces mécanismes sont liés aux propriétés physiques des plasmas (N_e et T). L'analyse de l'allure des raies spectrales observées (largeur à mi-hauteur, intensité, aire) permet donc de déduire les propriétés du plasma. Pour pouvoir effectuer une telle analyse, il faut tout d'abord déterminer les phénomènes d'élargissement significatifs dans les conditions d'un plasma de LIBS ($T \sim 10\,000\text{ K}$ et $N_e \sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$). Dans la partie suivante, nous présenterons les sources d'élargissement possibles et évaluerons leur ordre de grandeur.

II.1 Rappel sur les sources d'élargissement des raies

II.1.a Élargissement naturel

L'élargissement naturel est la limite physique ultime à l'observation d'une raie non élargie. Cet élargissement n'est pas lié à l'environnement comme les autres types d'élargissement mais aux atomes eux-mêmes. Il fait intervenir le principe d'incertitude d'Heisenberg décrit par la mécanique quantique. Parce que le temps ∂t durant lequel un atome va rester à l'état excité est fini et variable, alors il existe une incertitude sur l'énergie de son niveau haut d'énergie ∂E_k :

$$\partial t \partial E_k \sim \frac{h}{2\pi} \quad (43)$$

Le même raisonnement peut être tenu pour le niveau bas s'il ne correspond pas au niveau fondamental. Ainsi la raie est élargie selon un profil de Lorentz dont la largeur à mi-hauteur $\Delta n_{\lambda 1/2}$ est donnée par [111] :

$$\Delta n_{\lambda 1/2} = \left(\frac{\lambda^2}{4\pi c} \right) \left(\frac{1}{\Delta t_i} + \frac{1}{\Delta t_k} \right) \quad (44)$$

avec Δt_k et Δt_i les durées de vie respectives des niveaux haut et bas d'énergie.

Une application numérique à $\lambda = 300\text{ nm}$ en prenant Δt_k et Δt_i égal à 10^{-8} secondes donne : $\Delta n_{\lambda 1/2} \sim 10^{-5}\text{ nm}$.

Par rapport à nos spectres expérimentaux qui comportent des élargissements à mi-hauteur de l'ordre de plusieurs dixièmes de nm cet élargissement est négligeable.

II.1.b Élargissement Doppler

L'élargissement Doppler est lié au mouvement des émetteurs dans le plasma. Comme ces émetteurs se déplacent à des vitesses et dans des directions différentes par rapport au point d'observation, la longueur d'onde perçue peut être légèrement décalée par effet Doppler. En effet, si un émetteur de lumière monochromatique se déplace avec une vitesse selon la ligne d'observation V_x , la fréquence apparente ν émise est décalée par rapport à celle d'un émetteur au repos ν_0 [112] :

$$\nu = \nu_0 + \nu_0 \frac{V_x}{c} \quad (45)$$

En supposant que la distribution des vitesses des particules est maxwellienne la probabilité pour que l'une d'entre elles émette une fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$ vaut :

$$\frac{dN(\nu)}{N_{tot}} = \frac{c}{\nu_0} \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T}} e^{\left(-\frac{Mc^2(\nu-\nu_0)^2}{2\nu_0^2 k_B T}\right)} d\nu \quad (46)$$

avec N le nombre de particules et M la masse atomique de l'élément considéré. Le profil d'intensité résultant, défini par rapport à l'intensité émise par un atome immobile I_{ν_0} , est de type gaussien et de la forme :

$$I_\nu = I_{\nu_0} e^{-\frac{Mc^2(\nu-\nu_0)^2}{2\nu_0^2 k_B T}} = I_{\nu_0} e^{-\frac{Mc^2(\lambda-\lambda_0)^2}{2\lambda_0^2 k_B T}} \quad (47)$$

La largeur à mi-hauteur correspond à une valeur de longueur d'onde pour laquelle $I = \frac{I_{\nu_0}}{2}$. Elle est donnée par :

$$\frac{Mc^2(\lambda - \lambda_0)^2}{2\lambda_0^2 k_B T} = \ln 2 \quad (48)$$

Où en notant $\lambda - \lambda_0 = \Delta\lambda$, l'élargissement Doppler à mi-hauteur $\Delta d_{\lambda_{1/2}}$ vaut [113] :

$$\Delta d_{\lambda_{1/2}} = 2\Delta\lambda = 2\sqrt{\frac{2k_B T_e \ln 2}{Mc^2}} = 7,16 \times 10^{-7} \lambda \frac{T_e}{M} \quad (49)$$

L'application numérique pour une raie de silicium (M=28) à $\lambda = 300$ nm dans un plasma à 10 000 K donne : $\Delta d_{\lambda_{1/2}} \sim 4.10^{-3}$ nm. Cet effet est plus important que l'élargissement naturel, mais comme il reste deux ordres de grandeur inférieurs à l'élargissement observé expérimentalement, il est lui aussi négligé.

II.1.c Élargissements de pression

Lorsque les espèces émettrices ont des interactions, par collisions ou à distance, avec les autres espèces du plasma (neutres ou électrons ou ions) leurs niveaux d'énergie peuvent être altérés. Ceci induit une incertitude supplémentaire sur la longueur d'onde émise qui est proportionnelle à la densité du plasma et parfois à sa température. Plusieurs types

d'élargissement de pression existent selon la nature de la force d'interaction entre émetteurs et perturbateurs.

Élargissement de résonance

L'élargissement de résonance est une interaction de type dipôle-dipôle qui intervient entre deux atomes identiques. Les fonctions d'onde du niveau bas et excité se combinent pour former un moment dipolaire différent de zéro. L'élargissement à mi-hauteur induit peut être estimé par [113] :

$$\Delta r_{\lambda_{1/2}} \sim 8,6 \times 10^{-30} \lambda^2 \lambda_r f_r \left(\frac{g_i}{g_k} \right)^{1/2} N_r \quad (50)$$

avec λ la longueur d'onde de la raie observée (Å), f_r et λ_r la force d'oscillateur et la longueur d'onde de la raie résonnante (Å), N_r la densité de l'état fondamental et g_i et g_k les poids statistiques des niveaux hauts et bas de la raie résonnante.

pour une raie à 300 nm élargie par résonance avec Si(I)390,55 nm et en supposant $N_r \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; $\Delta r_{\lambda_{1/2}} \sim 6.10^{-4} \text{ nm}$ ce qui reste négligeable.

Élargissement Stark

L'élargissement Stark survient lorsqu'un atome émetteur voit ses niveaux d'énergie perturbés à distance par le champ électrique généré par les ions et les électrons en présence (interaction coulombienne).

Dans le cas où les collisions se font avec un électron, l'élargissement s'effectue selon un profil de Lorentz défini par la théorie des collisions individuelles et s'accompagne d'un décalage de la raie d'émission vers le domaine infra-rouge.

Dans le cas de collisions avec des ions qui sont des particules plus lourdes et donc de vitesse réduite par rapport aux électrons, c'est la théorie « quasi-statique » qui intervient. Selon cette théorie les ions sont considérés comme immobiles (leur énergie cinétique peut être négligée), l'émetteur entre en interaction avec les champs électriques produits par les ions et fait apparaître une décomposition de ses niveaux d'énergie par effet Stark. Le profil de raies résultant peut alors à son tour être élargi par collisions électroniques.

Griem [64] a montré que sous un certain nombre d'hypothèses, l'élargissement à mi-hauteur lorentzien $\Delta_{L\lambda_{1/2}}$ des raies est proportionnel à la densité d'électrons du plasma N_e (cm^{-3}). Cet élargissement à mi-hauteur est donné pour les atomes neutres et les espèces ionisées une fois par :

$$\Delta_{L\lambda_{1/2}} = 2w_e \frac{N_e}{N_r} + 3,5w_i \left(\frac{N_e}{N_r} \right)^{1/4} (1 - 1,2N_D^{-1/3}) w_e \frac{N_e}{N_r} \quad (51)$$

avec w_e le paramètre d'élargissement Stark lié aux électrons, w_i le paramètre d'élargissement lié à la contribution des ions. Ces deux paramètres répertoriés dans des tables sont fonction de la raie étudiée et de la température électronique du plasma. N_r est une densité électronique de référence liée à l'expression de w_e ou w_i (en général $N_r = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour les atomes neutres et $N_r = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour les ions). N_D est le nombre de particules dans la sphère de Debye qui représente la sphère dans laquelle un ion attire autour de lui les électrons voisins.

Dans un plasma LIBS de densité électronique importante la contribution des ions est faible et peut être négligée [114]. Le second terme de l'équation peut donc être considéré comme nul ce qui donne:

$$\Delta_{L\lambda_{1/2}} = \frac{2w_e N_e}{N_r} \quad (52)$$

Pour la raie Si(I)390,55 nm dans un plasma typique de LIBS ($w_e \sim 0,17$) cet élargissement vaut : $\Delta_{L\lambda_{1/2}} \sim 0,2$ nm, ce qui n'est pas négligeable.

Élargissement Van der Waals

L'élargissement Van der Waals est causé par les interactions d'un atome excité avec un dipôle qu'il induit dans un atome à l'état fondamental. Cet effet survient uniquement à très faible distance tel que décrit par le potentiel de Lennard-Jones. L'élargissement qu'il produit peut s'écrire pour l'élément hydrogène [113] :

$$\Delta V_{\lambda_{1/2}} \sim 30 \times 10^{16} \lambda^2 C^{2/5} \left(\frac{T_e}{\mu}\right)^{3/10} N_p \quad (53)$$

avec μ la proportion relative d'atome et de perturbateur, N_p la densité de perturbateurs, C une constante de perturbation et λ exprimée en Å. Cet effet est négligeable dans un plasma de LIBS dans lequel la densité électronique et le taux d'ionisation sont suffisamment élevés pour rendre l'effet Stark supérieur de plusieurs ordres de grandeur.

II.1.d Élargissement causé par l'équipement

En plus des élargissements décrits, un élargissement gaussien supplémentaire est lié à l'équipement utilisé. La diffraction du rayonnement par l'instrument est causée par ses imperfections telles que les défauts d'usinage et d'alignement des éléments optiques ou encore les différences de largeur de fente en entrée de spectromètre. Cet élargissement est donné par la fonction d'appareil qui décrit son évolution en fonction de la longueur d'onde.

La fonction d'appareil de la totalité de la chaîne d'acquisition du signal (canne de bullage, lentilles, fibre optique, spectromètre, caméra ICCD...) a été tracée (Figure 54) en mesurant la largeur à mi-hauteur de différentes raies d'émission d'une lampe d'étalonnage de mercure. Les profils de raies d'émission mesurés sont ajustés avec le logiciel OriginV9 par une fonction de Gauss de la forme :

$$y = y_0 + \frac{A}{\Delta_{G\lambda_{1/2}} \sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{\Delta_{G\lambda_{1/2}}^2}} \quad (54)$$

avec y_0 l'intensité du fond continu, A l'aire sous le pic, x_c le centre du pic et $\Delta_{G\lambda_{1/2}}$ l'élargissement gaussien à mi-hauteur.

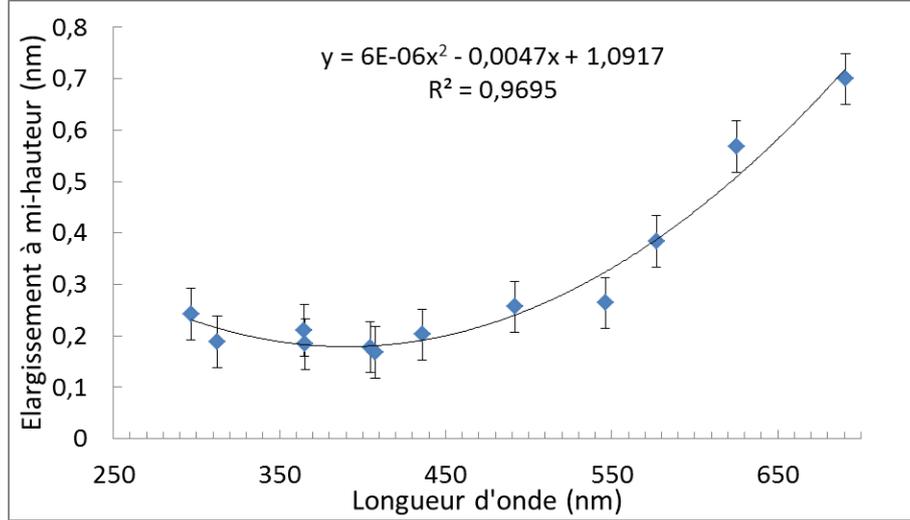


Figure 54 : Fonction d'appareil de la chaîne d'acquisition LIBS.

L'équipement utilisé génère à lui seul un élargissement de l'ordre 0,2 nm dans le domaine de 300 à 500 nm. Cet élargissement n'est pas négligeable et doit être pris en compte dans l'analyse des profils de raies.

En conclusion de cette partie, seul les élargissements Stark et celui lié à l'équipement sont importants ($> 0,01$ nm) et pris en considération dans l'étude spectroscopique qui va suivre. La convolution de ces élargissements de type lorentzien et gaussien correspond à un profil de Voigt qui décrit la forme des raies élargies observée sur les spectres d'émission étudiés.

II.2 Méthodes de caractérisation spectroscopique

Les méthodes de spectroscopie que nous allons utiliser sont celles qui sont les mieux documentées et les plus utilisées dans la littérature. Elles visent à évaluer l'évolution des densités électroniques et des différentes températures (T_e , T_{ion} et T_{exc}) des plasmas LIBS en fonction de l'énergie laser et de l'atmosphère ambiante.

II.2.a Mesure de densité électronique par élargissement Stark

Comme précédemment décrit l'élargissement des raies sous la forme d'un profil de Voigt est lié aux élargissements gaussiens et lorentziens correspondants respectivement à la fonction d'appareil et à l'effet Stark. Ainsi, il est possible de calculer la densité électronique à partir de la mesure de l'élargissement lorentzien comme démontré par Griem [64] :

$$N_e = \frac{\Delta_{L\lambda 1/2} N_r}{2w} \quad (55)$$

L'élargissement à mi-hauteur lorentzien est déterminé en ajustant avec le logiciel Origin les pics mesurés par une fonction de pseudo Voigt. Cette fonction se base sur la combinaison linéaire d'une courbe gaussienne et d'une courbe lorentzienne et s'écrit :

$$y = y_0 + A \left[\left(m_u \frac{2\Delta_{L\lambda 1/2}}{4\pi(x - x_c)^2} + \Delta_{L\lambda 1/2}^2 \right) + (1 - m_u) \left(\frac{\sqrt{4\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{G\lambda 1/2}} \right) e^{-\left(\frac{4\ln 2}{\Delta_{G\lambda 1/2}^2} (x - x_c)^2 \right)} \right] \quad (56)$$

avec m_u un facteur de forme du profil et $\Delta_{L\lambda 1/2}$ l'élargissement lorentzien à mi-hauteur qui correspond à l'élargissement Stark.

En imposant l'élargissement gaussien lié à la fonction d'appareil, les paramètres sont ajustés par minimisation des moindres carrés pour obtenir un profil de Voigt qui décrit correctement le profil expérimental. La largeur à mi-hauteur de Lorentz de la solution d'ajustement est utilisée pour calculer N_e avec l'équation (55).

II.2.b Mesure de température d'excitation par tracés de Boltzmann

Nous avons vu que sous l'hypothèse d'un ETL partiel et d'un plasma optiquement fin, la population d'un niveau excité k est définie par la loi de Boltzmann. En introduisant cette loi dans l'équation décrivant l'intensité émise par une raie d'émission on peut écrire :

$$I_{ki} = N_0 \frac{hc}{\lambda} \frac{g_{ki} A_{ki}}{Z(T_{exc})} e^{-\left(\frac{E_k}{k_B T_{exc}}\right)} \quad (57)$$

Avec T_{exc} la température d'excitation du plasma (K), N_0 la densité d'espèces (cm^{-3}) et Z la fonction de partition.

Cette équation peut être réarrangée sous la forme $y = a x + b$:

$$\ln\left(\frac{\lambda I_{ki}}{g_{ki} A_{ki}}\right) = -\frac{E_k}{k_B T_{exc}} + \ln\left(\frac{hc N_0}{Z(T_{exc})}\right) \quad (58)$$

Un graphe peut être construit pour plusieurs raies (neutres ou ioniques) d'une même espèce chimique avec le terme de gauche en ordonnée et les niveaux haut d'énergie en abscisse. Si l'équilibre de Boltzmann est vérifié alors les points du graphe forment une droite dont la pente (a) est inversement proportionnelle à la température d'excitation du plasma ($T_{exc} = -\frac{1}{k_B a}$). Les raies sont sélectionnées pour couvrir la plus large plage d'énergie possible afin d'améliorer la précision sur la mesure en réduisant l'incertitude sur la pente. L'utilisation d'un grand nombre de raies permet également de réduire les incertitudes liées aux probabilités de transition.

II.2.c Mesure de température ionique par ratio de raie ionique/neutre

À condition de connaître la densité électronique à un instant t , la température ionique du plasma (T_{ion}) correspondante peut être calculée en résolvant numériquement les équations de Saha et de Boltzmann. Pour cela, ces équations sont combinées avec celle régissant l'intensité d'émission d'une raie atomique et celle d'une raie ionique de première ionisation. Le rapport d'intensité des deux raies s'écrit alors :

$$y = \frac{I_{ion}}{I_{atom}} = \frac{2(2\pi m_e k_B T_{ion})^{3/2}}{N_e h^3} \left(\frac{gA}{\lambda}\right)_{ion} \left(\frac{\lambda}{gA}\right)_{atom} e^{-\left(\frac{E_\infty + E_{kion} - E_{katom}}{k_B T_{ion}}\right)} \quad (59)$$

ce qui donne en prenant le logarithme de y :

$$\ln(y) = \ln\left(\frac{2(2\pi m_e k_B T_{ion})^{3/2}}{N_e h^3} \left(\frac{gA}{\lambda}\right)_{ion} \left(\frac{\lambda}{gA}\right)_{atom}\right) - \frac{E_\infty + E_{kion} - E_{katom}}{k_B T_{ion}} \quad (60)$$

d'où :

$$\frac{E_\infty + E_{k_{ion}} - E_{k_{atom}}}{k_B T_{ion}} = \ln \left(\frac{2(2\pi m_e k_B T_{ion})^{3/2}}{N_e h^3} \left(\frac{gA}{\lambda} \right)_{ion} \left(\frac{\lambda}{gA} \right)_{atom} \right) - \ln(y) \quad (61)$$

et enfin :

$$T_{ion} = \frac{E_\infty + E_{k_{ion}} - E_{k_{atom}}}{k_B \left\{ \ln \left(\frac{1}{y} \frac{2(2\pi m_e k_B T_{ion})^{3/2}}{N_e h^3} \left(\frac{gA}{\lambda} \right)_{ion} \left(\frac{\lambda}{gA} \right)_{atom} \right) + \frac{3}{2} \ln T_{ion} \right\}} \quad (62)$$

avec E_∞ le potentiel d'ionisation de l'atome considéré (eV).

La température ionique est calculée en résolvant l'égalité 23 par itérations successives (en utilisant par exemple la résolution d'équation d'EXCEL).

II.2.d Mesure de température électronique par la méthode du fond continu

Le continuum émis en début de vie du plasma trouve son origine dans les collisions des électrons avec les ions (émissions libre-libre) et les recombinaisons électron/ion (émissions libre-lié). L'intensité du continuum est donc liée à la fréquence de ces collisions et à l'agitation cinétique des particules.

Ainsi, sous l'hypothèse d'un ETL au moins partiel (T_e supposé $\sim T_{exc}$), la température électronique du plasma est donnée par l'équation qui décrit un ratio d'intensité entre une raie d'émission et le continuum [115] :

$$\frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_c}(\lambda) = C_r \frac{A_{ki} g_k}{U_i} \frac{\lambda_c^2}{\lambda_l T_e} \times \frac{\exp\left(\frac{E_i - E_k - \Delta E_i}{k_B T_e}\right)}{\left[\xi \left(1 - \exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T_e}\right) \right) + G \left(\exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T_e}\right) \right) \right]} \quad (63)$$

avec $C_r = 2,005 \cdot 10^{-5}$ (s.K) qui est une constante liée aux unités dans lesquelles l'équation est exprimée, ε_l le coefficient d'émission d'une raie atomique, ε_c le coefficient d'émission du continuum, λ_c la longueur d'onde où le continuum est mesuré et λ_l celle de la raie utilisée, ΔE_i un facteur de correction du potentiel d'ionisation d'un atome soumis à un champ d'ions (très faible et qui peut être négligé), U_i la fonction de partition d'un ion, G le facteur libre-libre de Gaunt (supposé égal à 1 d'après la règle de Kramer [116]) et enfin $\xi(\lambda, T)$ le facteur de continuum libre-lié. Les valeurs de ξ et U_i ont été calculées par Liu *et al.* pour la raie de Si(I)288,16 nm dans un plasma de silicium de propriétés (N_e et T) voisines de celles de nos plasmas [117]. Nous utiliserons ces valeurs dans nos calculs, soit $\xi = 1,4$ et $U_i = 6,16$.

Concrètement, la mesure du ratio $\varepsilon_r/\varepsilon_c$ peut se faire en mesurant l'intensité intégrée d'une raie d'émission et l'intensité du continuum (I_c). Pour estimer ε_r peu de temps après la fin du tir laser où l'effet Stark est majoritaire, la raie d'émission étudiée est ajustée par un profil de Lorentz d'équation :

$$y = y_0 + \frac{2A_l}{\pi} \times \frac{\Delta_{L\lambda 1/2}}{4(x - x_c)^2 + \Delta_{L\lambda 1/2}^2} \quad (64)$$

ε_l est alors égal à l'aire de la raie (A_l) et I_c à l'intensité du fond (y_0) sous la raie (donc $\lambda_l = \lambda_c$). L'intensité du courant d'obscurité¹⁷ moyen lié au détecteur CCD ou au rayonnement thermique du bain (~550 cps) est soustraite à y_0 pour mesurer seulement le continuum lié au rayonnement de freinage des électrons. La température électronique du plasma (T_e) est obtenue en résolvant par itérations successives (par exemple avec le solveur d'EXCEL), l'équation simplifiée :

$$\frac{A_l}{(y_0 - 550)}(\lambda) = 2.10^{-5} \frac{A_{ki} g_k \lambda}{6,159 T_e} \times \frac{\exp\left(\frac{\Delta E_{ki}}{k_B T_e}\right)}{\left[1,4 \left(1 - \exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T_e}\right)\right) + 1 \left(\exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T_e}\right)\right)\right]} \quad (65)$$

II.2.e Calcul d'incertitude sur les températures

Il existe trois sources d'erreur sur la mesure d'une température à partir des équilibres de Boltzmann ou Saha :

- l'incertitude sur la probabilité de transition A_{ki} , qui n'est jamais parfaitement connue,
- l'erreur sur la détermination de la pente qui donne la température. Elle est d'autant moins importante que l'écart entre les niveaux haut d'énergie des raies choisies (E_2 et E_1) est élevé,
- l'erreur statistique sur la détermination des intensités, aires ou ratio d'intensité.

Les incertitudes sur les températures (ΔT) annoncées dans cette étude seront donc estimées en utilisant l'équation [118] :

$$\Delta T = T \left(\frac{k_B T}{E_2 - E_1} \right) \left(\frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta A}{A} \right) \quad (66)$$

avec $\frac{\Delta A}{A}$ l'erreur sur la probabilité de transition référencée par la base de données du NIST [90] et $\frac{\Delta I}{I}$ une estimation de l'erreur expérimentale liée au traitement des données.

II.3 Conditions d'application de ces méthodes

En plus d'un ETL complet ou partiel, un certain nombre de conditions sont requises pour appliquer les méthodes de spectroscopie précédemment présentées :

- Les intensités sur les spectres mesurés expérimentalement dépendent des propriétés du dispositif utilisé, notamment de sa transparence optique, de la dispersion du réseau et de l'efficacité quantique du détecteur. Ces propriétés sont toutes fonctions de la longueur d'onde. Un étalonnage de la réponse spectrale du système en fonction de la longueur d'onde est donc requis pour déterminer des intensités absolues. Une lampe étalon dont le rayonnement est parfaitement connu peut par exemple être substituée à la source plasma pour réaliser cet étalonnage.
- Les raies spectrales doivent être optiquement minces et donc non auto-absorbées. Si cette condition n'est pas satisfaite alors les profils (intensité, largeur à mi-

¹⁷ Le courant d'obscurité est le courant électrique résiduel de la caméra CCD en l'absence de rayonnement lumineux.

hauteur...) seront déformés et les températures ou densités électroniques seront biaisées.

- Les observations des rayonnements émis par le plasma doivent être résolues dans le temps. La fenêtre d'acquisition du signal doit être suffisamment réduite par rapport à la vitesse à laquelle les paramètres observés évoluent. Cette condition permet de favoriser la condition de l'ETL durant l'observation. C'est pour cela que les acquisitions spectroscopiques s'effectuent généralement sur une fenêtre réduite de l'ordre de 100 ns.
- Les plasmas induits par laser sont fortement hétérogènes et comportent des gradients de concentration qui évoluent dans le temps. Les observations doivent donc idéalement être aussi résolues dans l'espace pour mesurer les températures ou N_e à différentes positions dans le volume du plasma. La transformation d'Abel est la méthode la plus utilisée en spectroscopie. Elle consiste en une déconvolution spatiale d'un plasma de géométrie cylindrique. Pour appliquer cette méthode, l'intensité doit d'abord être déterminée en fonction de la direction latérale (y) de l'axe du plasma à son bord. Ceci peut être fait en modifiant la zone du plasma étudiée à l'aide des optiques de focalisation ou encore avec différents positionnement d'une fibre optique par rapport au plasma. L'émissivité selon la ligne de vue x pour une position latérale y (Figure 55) est alors donnée par [119] :

$$\varepsilon_\lambda(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{I_\lambda(y) dy}{(y^2 - r^2)^{1/2}} \quad (67)$$

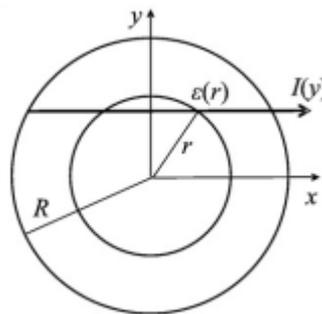


Figure 55 : Émissivité $\varepsilon(r)$ et intensité intégrée $I(y)$ pour un plasma de symétrie cylindrique d'après [119].

II.4 Raies d'émission utilisées

Les raies ont été sélectionnées (Tableau 10) pour répondre ou s'affranchir des prérequis cités ci-dessus. Pour cela un compromis entre différents critères a été réalisé :

- Les raies sont intenses pour avoir un rapport signal sur bruit suffisant.
- Leur probabilité de transition est connue avec précision.
- Elles ne sont pas auto absorbées.
- Les raies utilisées dans une même méthode sont sur la même fenêtre spectrale.
- Le gap d'énergie entre les niveaux haut des raies utilisées dans une même méthode est le plus grand possible.

Tableau 10 : Raies et données utilisées d'après le NIST [90].

Raie (nm)	A_{ki} ($\times 10^8$)	Incertitude sur A_{ki} (%)	E_i (eV)	E_k (eV)	g_k
Si(I)390,55	2,17	≤ 10	0,78	5,08	3
Si(II)385,60	0,44	≤ 18	6,86	10,07	4
Si(I)288,16	2,17	≤ 10	0,78	5,08	3
Fe(I)371,99	0,16	≤ 3	0,00	3,33	11
Fe(I)374,95	0,76	≤ 3	0,91	4,22	9
Fe(I)375,82	0,63	≤ 3	0,96	4,26	7
Fe(I)381,58	1,12	≤ 3	1,48	4,73	7
Fe(I)382,04	0,67	≤ 3	0,86	4,10	9

Nous avons choisi de travailler sur des raies voisines en longueur d'onde pour chaque méthode de diagnostic. Les raies spectrales sélectionnées sont suffisamment proches les unes des autres (écart maximum ~ 10 nm) pour permettre de nous affranchir de l'étalonnage de la réponse spectrale de l'équipement.

Nous n'avons pas cherché à démontrer que toutes les raies (Tableau 10) étaient optiquement minces puisque cela a déjà été fait dans la littérature. Les raies de fer sélectionnées sont optiquement minces jusqu'à des teneurs $\sim 1\%$ dans les matrices métalliques ([120]-[121]). Les raies de silicium choisies ont été utilisées à de multiples reprises pour analyser des plasmas de silicium sans qu'une auto-absorption significative ne soit reportée ([117]-[45]-[122]).

Les paramètres évalués sont calculés depuis des spectres mesurés en intégrant l'intensité selon la ligne d'observation du plasma, perpendiculairement au centre du spot laser sur la cible. Le plasma n'est pas résolu spatialement à l'aide d'une inversion d'Abel. Dans ces conditions seules des moyennes des paramètres plasmas seront obtenues. C'est-à-dire que la moyenne spatiale est pondérée par les valeurs locales d'émissivité des raies utilisées pour la mesure, qui sont proportionnelles aux populations des niveaux hauts des transitions considérées. Ainsi, les températures ou densité d'électrons mesurées sont des valeurs dites « apparentes » et moyennées sur la population observée ([119]-[120]). D'autre part, pour réduire l'erreur statistique liée au bullage, les mesures sont effectuées sur un spectre résultant de 100 tirs laser. Les propriétés physiques mesurées sont donc une estimation représentative de l'état moyen dans lequel les plasmas se trouvent pour des paramètres expérimentaux donnés. Ainsi, toutes les valeurs dont il est question dans cette étude sont des valeurs apparentes et moyennes qui ont pour objectif d'observer des tendances.

Le Tableau 11 présente une vue d'ensemble des différentes techniques de spectroscopie utilisées pour cette étude. Pour chaque technique les conditions et les données requises sont données de même que les raies d'émission utilisées.

Tableau 11 : Récapitulatif des techniques de spectroscopie utilisées.

Technique	Paramètre mesuré	Conditions plasma requises	Données requises	Raie(s) utilisée(s) (nm)
Élargissement Stark	N_e	Distribution maxwellienne des e^-	$\Delta_{L\lambda 1/2}(T, N_e)$	Si(I)390,55
Tracé de Boltzmann	T_{exc}	ETL partiel (équilibre de Boltzmann)	A_{ki}	Raies Fe(I) entre 371 et 383 nm
Ratio d'intensité ion/neutre	T_{ion}	ETL complet	N_e et A_{ki}	Si(I)390,55 Si(II)385,6
Méthode du fond continu	T_e	ETL partiel Plasma \sim pur	A_{ki}	Si(I)288,16

III Résultats de l'étude spectroscopique

Une charge de silicium électronique dopée à 1 000 ppm_w de fer a été utilisée pour les mesures de spectroscopie. L'effet de deux énergies laser (84 mJ et 140 mJ) a été évalué sous atmosphère d'argon puis sous atmosphère d'hélium pour estimer les caractéristiques des plasmas formés. Pour toutes les méthodes spectroscopiques utilisées, une fenêtre d'acquisition de 0,1 μ s est positionnée à différents délais après l'impulsion laser. Dans le cas du graphe de Boltzmann des raies d'émission du fer, cette fenêtre est agrandie à 1 μ s pour avoir un rapport signal sur bruit suffisant.

III.1 Évolution de la densité électronique

L'évolution de la densité électronique entre 0,1 et 10 μ s a été évaluée par des mesures d'élargissement Stark sur les raies Si(I)288,16 nm (domaine 0,1-0,5 μ s) et Si(I)390,55 nm (domaine 1-10 μ s). Les coefficients d'élargissement Stark utilisés dans les calculs sont ceux donnés par Purić *et al.* pour des températures de 12 000 à 16 000 K [123] et sont de \sim 0,17 pour les deux raies utilisées.

La densité électronique (N_e) décroît de façon exponentielle avec le temps (Figure 56). La décroissance est très rapide durant les premières centaines de ns pendant lesquelles le plasma subit une expansion volumique importante. Après 0,5 μ s la décroissance est beaucoup plus lente et nous pouvons supposer que le volume plasma évolue peu. La décroissance de la densité électronique peut être ajusté par une fonction puissance. Les coefficients de corrélation des ajustements sont meilleurs quand l'intensité de la raie observée est élevée (l'erreur sur l'ajustement par le profil de Voigt est plus faible).

Sous argon comme sous hélium, augmenter l'énergie du laser de 84 à 140 mJ induit une augmentation de N_e de \sim 10 % relatif. Plusieurs hypothèses peuvent permettre d'expliquer ce résultat :

- L'interaction laser/plasma est favorisée et le taux d'ionisation moyen des particules présentes augmente de même que la quantité d'électrons produite. Pour un volume plasma constant N_e augmente.
- L'interaction laser/cible est favorisée et augmente la masse ablatée, ce qui aboutit à un plasma plus dense. Pour un taux d'ionisation constant N_e augmente.

Sous atmosphère d'argon la densité en électron décroît de $\sim 3.10^{18}$ à $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ en l'espace de $10 \mu\text{s}$. Sous atmosphère d'hélium elle est trois fois moins importante que sous argon en début de vie du plasma ($N_e \sim 1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$). L'écart de N_e entre les deux gaz se réduit à $\sim 25 \%$ relatif au bout de $10 \mu\text{s}$. Pour expliquer des densités d'électrons supérieures sous argon les deux hypothèses précédentes restent envisageables. Deux effets supplémentaires sont possibles :

- L'expansion du plasma est retardée par la densité du gaz ambiant. Pour une masse ablatée et un taux d'ionisation identique, le plasma reste plus dense sous une atmosphère d'argon que d'hélium.
- L'argon possède un potentiel d'ionisation réduit (15,76 eV) par rapport à l'hélium (24,59 eV) ce qui permet de générer plus d'électrons dans le plasma.

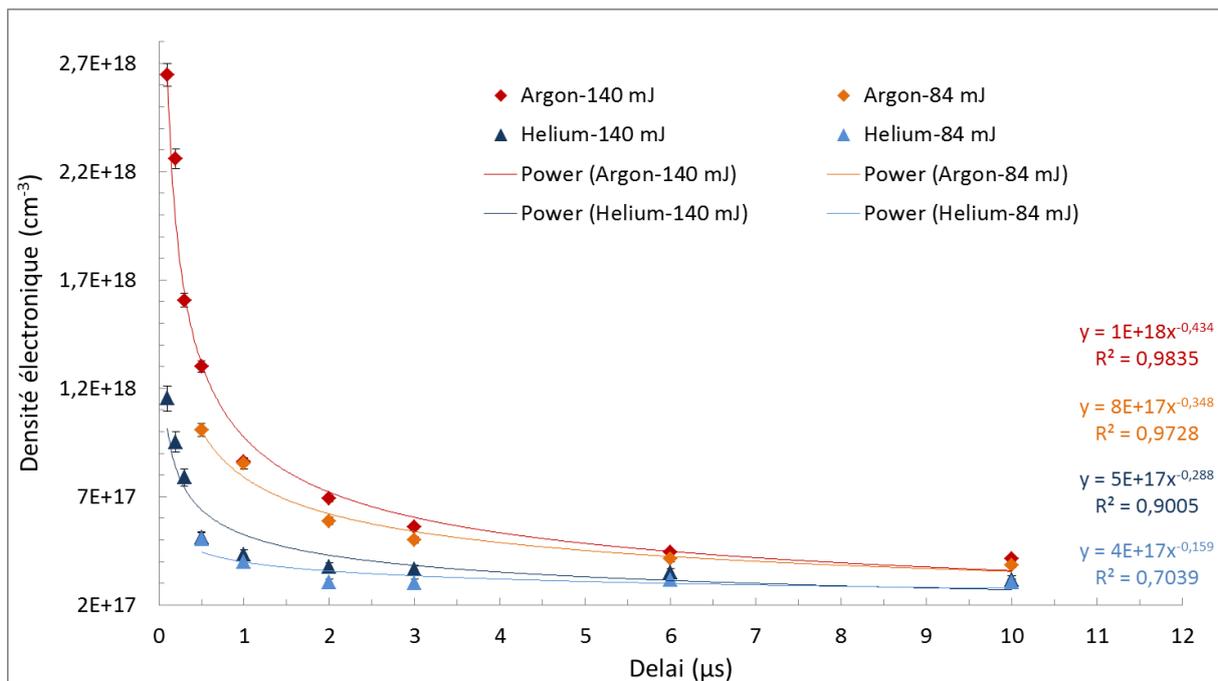


Figure 56 : Évolution des densités électroniques en fonction de l'énergie du laser et de la nature du gaz de bullage.

III.2 Évolution de la température électronique

L'évolution de la température électronique est calculée en mesurant un ratio d'intensité de la raie Si(I)288,16 nm sur le continuum (Figure 57). Les barres d'incertitude sur la détermination de la température ne sont données que pour une seule courbe (« Ar-140 mJ ») afin de ne pas trop encombrer la figure. Comme les émissions du continuum sont dominantes à l'ignition du plasma, l'incertitude à $0,1 \mu\text{s}$ est importante et la température électronique n'est pas évaluable pour des délais plus courts. Après $0,5 \mu\text{s}$ l'intensité du continuum devient faible et la mesure est plus sensible à des erreurs liées à la détermination de l'intensité. Au-delà de $2 \mu\text{s}$ le continuum n'est plus présent et seul le courant d'obscurité du détecteur est observé. La température électronique ne peut donc plus être calculée.

Les résultats obtenus indiquent qu'à la fin de l'impulsion laser le plasma est très chaud avec $T_e \sim 3.10^4 \text{ K}$. Il se refroidit ensuite rapidement pour atteindre des températures d'environ

10^4 K au bout de $0,5 \mu\text{s}$. Enfin, la température décroît plus lentement jusqu'à $8\,000 \pm 1\,000$ K au bout de $2 \mu\text{s}$.

La température électronique est identique sous argon et sous hélium et ne semble pas être affectée par l'énergie du laser. Ceci indique que l'énergie cinétique des électrons dans le plasma n'est pas ou peu affectée par ces paramètres. Par conséquent nous pouvons également supposer que l'énergie cinétique de l'ensemble des particules du plasma est peu dépendante de l'énergie laser ou du gaz ambiant.

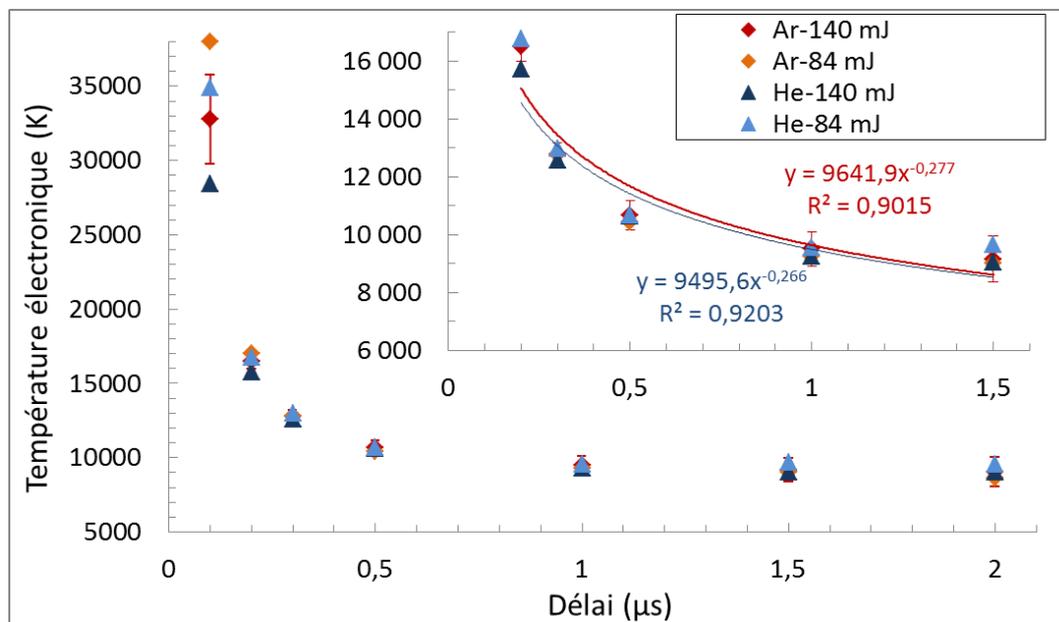


Figure 57 : Évolution des températures électroniques en fonction de l'énergie du laser et de la nature du gaz de bullage.

III.3 Évolution de la température d'excitation

L'évolution de la température des espèces de fer excitées a été évaluée en traçant des graphes de Boltzmann des raies Fe(I) entre 371 et 382 nm. Les tracés de Boltzmann obtenus sont présentés pour une énergie laser de 140 mJ sous hélium (Figure 58-A) et sous argon (Figure 58-B). Quand l'hélium est utilisé, les données ne peuvent pas être ajustées par une droite avec un R^2 acceptable durant la première μs . Ceci montre que l'équilibre de Boltzmann n'est pas encore atteint et traduit un écart à l'ETL. Au-delà de ce délai les points de mesures forment une droite permettant de mesurer une température d'excitation. L'équilibre de Boltzmann est atteint pour la plage de niveau d'énergie considérée (de 3,3 à 4,8 eV).

Les mesures sous argon aux délais de $0,5$ et $1 \mu\text{s}$ présentent des pentes qui correspondent à une augmentation de température. Ceci est aberrant du point de vue physique étant donné qu'en l'absence d'apport d'énergie le plasma ne peut que se refroidir au cours du temps. Une explication possible est que la fenêtre d'observation utilisée est trop large par rapport à la vitesse de variation des propriétés thermodynamiques des plasmas juste après la fin du tir. Ces mesures sont donc exclues de la suite de la discussion.

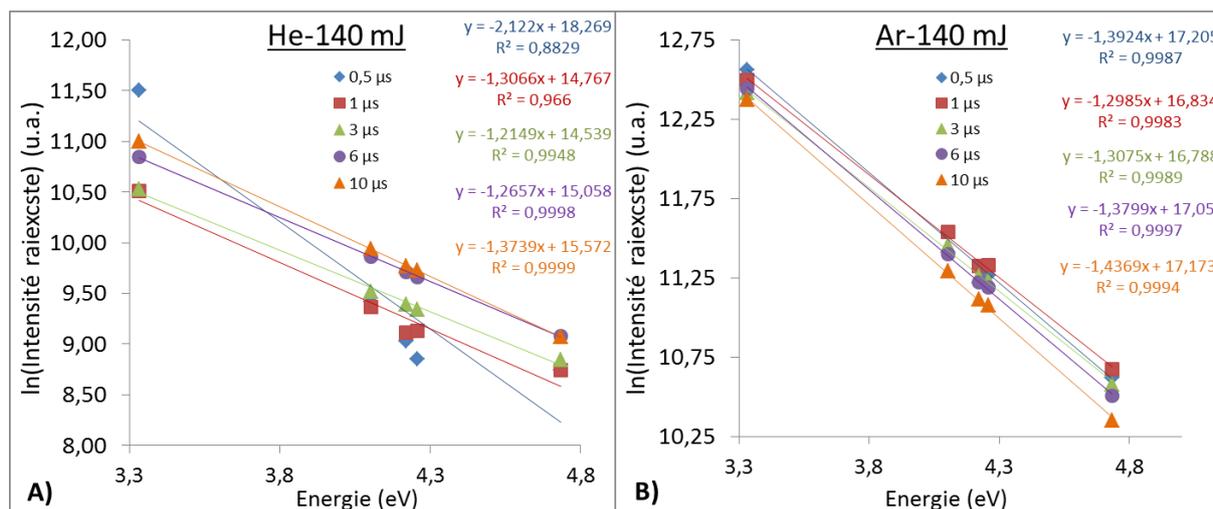


Figure 58 : Tracés de Boltzmann et équations qui en résultent à 140 mJ (A) sous He (B) sous Ar.

L'évolution des températures d'excitation est reportée Figure 59. L'énergie du laser n'a pas d'effet sur T_{exc} . A un délai de 3 μ s des températures légèrement plus importantes sont observées sous hélium ($T_{exc} \sim 9\,650 \pm 500$ K) que sous argon ($T_{exc} \sim 9\,000 \pm 350$ K). Ces écarts ne paraissent pas significatifs vis-à-vis du rapport signal/bruit limité des raies Fe(I) sous hélium. La décroissance de la température est légèrement plus rapide avec l'hélium que l'argon. Enfin au bout de 10 μ s les températures d'excitation sont identiques avec les deux gaz ($T_{exc} \sim 8\,200 \pm 400$ K).

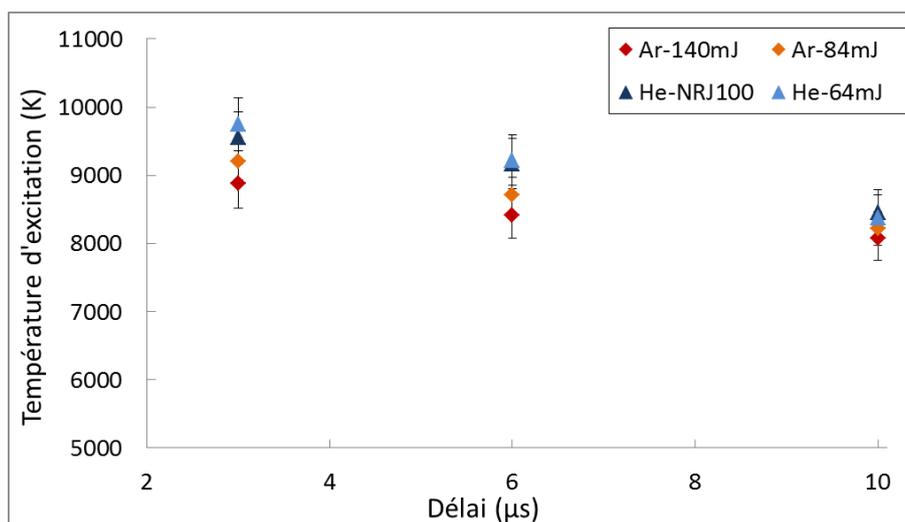


Figure 59 : Évolution des températures d'excitation en fonction de l'énergie du laser et de la nature du gaz de bullage.

III.4 Évolution de la température ionique

L'évolution des températures ioniques a été déterminée en mesurant le rapport d'intensité de Si(II)385,6 nm sur Si(I)390,55 nm. Les résultats sont à prendre avec précaution puisque leur validité est dépendante de la condition de l'ETL complet. Si pour nos conditions d'observation l'ETL n'est pas vérifié, alors l'équation utilisée, faisant intervenir à la fois les équilibres de Boltzmann et de Saha, n'est plus valide. Les incertitudes sur les probabilités de

transitions introduites dans le calcul (~10-20 %) sont compensées par l'écart de niveau haut d'énergie entre les deux raies choisies ($\Delta E_k > 6$ eV).

L'énergie du laser est sans effet significatif sur la température des ions de silicium (Figure 60). La décroissance de la température est ici aussi plus rapide avec l'hélium. Sous cette atmosphère, au bout de 10 μ s les températures deviennent inférieures à celles sous argon et sont de l'ordre de $T_{ion} \sim 11\,700 \pm 500$ K. Ce résultat indique que le plasma se refroidit plus rapidement sous hélium, probablement en raison de la conductivité thermique plus importante de ce gaz.

Sous atmosphère d'hélium la température T_{ion} mesurée est plus importante que sous argon. Pour un délai de 0,5 μ s ces températures sont de $\sim 19\,600 \pm 800$ K sous hélium et $\sim 17\,500 \pm 800$ K sous argon. La différence de température diminue ensuite avec le temps, ce qui pourrait indiquer un écart à l'ETL plus important durant les premières microsecondes.

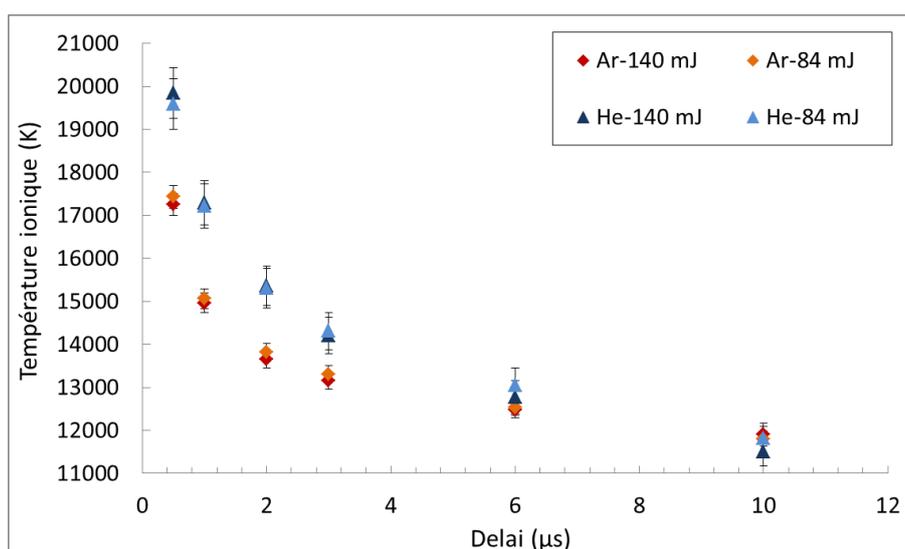


Figure 60 : Évolution des températures ioniques en fonction de l'énergie du laser et de la nature du gaz de bullage.

III.5 Évolution des populations en espèces excitées et ionisées

En complément des essais précédents nous nous sommes aussi intéressés à l'évolution des espèces excitées ou ionisées de silicium, d'hélium et d'argon (Figure 61 et Figure 62). Les raies utilisées pour chacun de ces éléments sont Si(I)390,55, Si(II)288,26, Ar(I)415,85 et He(I)388,86 nm. Leur intensité est proportionnelle à une quantité apparente d'émetteurs présents dans le plasma, ceci va nous indiquer comment cette population évolue dans le temps. La fenêtre est de 0,1 μ s pour le silicium qui est une espèce majoritaire du plasma. En ce qui concerne les espèces minoritaires d'argon et d'hélium la fenêtre est étendue à 2 μ s pour améliorer le rapport signal sur bruit.

L'évolution temporelle des raies d'émission d'argon à 415,85 nm et d'hélium à 388,86 nm est tracée Figure 61. La population en He(I) est très importante en fin d'impulsion et décroît rapidement jusqu'à ne plus être observable à partir de ~ 4 μ s. La population en Ar(I) a un comportement différent, elle est moins importante juste après le tir laser mais décroît très lentement avec le temps.

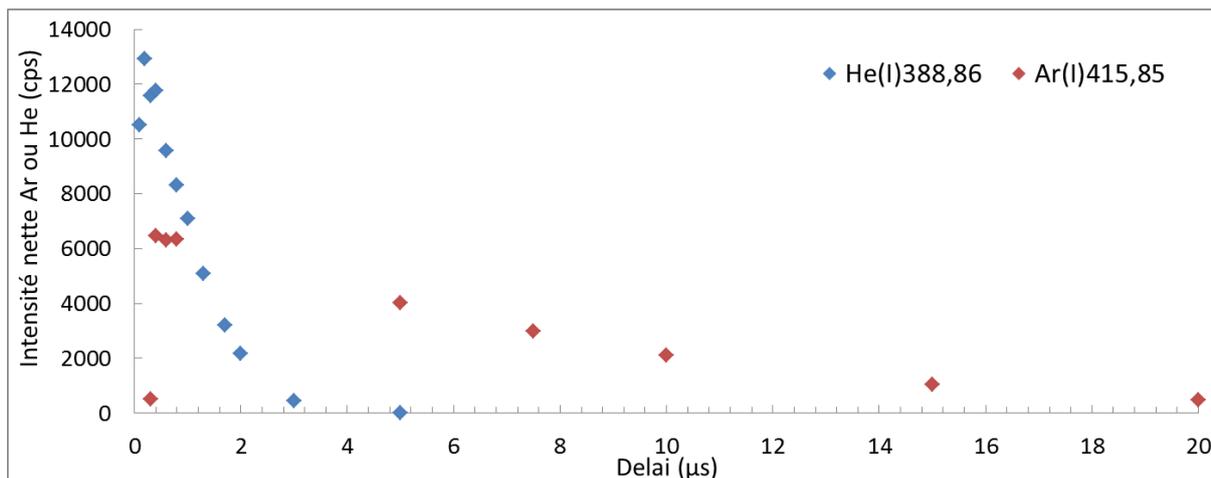


Figure 61 : Excitation et désexcitation des espèces d'hélium et d'argon au cours du temps.

Sous argon, la population d'espèces excitées de silicium est plus importante que sous hélium (Figure 62-A). A l'inverse, la population en Si(II) est plus réduite dans l'argon (Figure 62-B). Les populations d'espèces excitées sont donc favorisées sous argon alors qu'à l'inverse sous hélium ce sont les populations d'espèces ionisées qui sont favorisées.

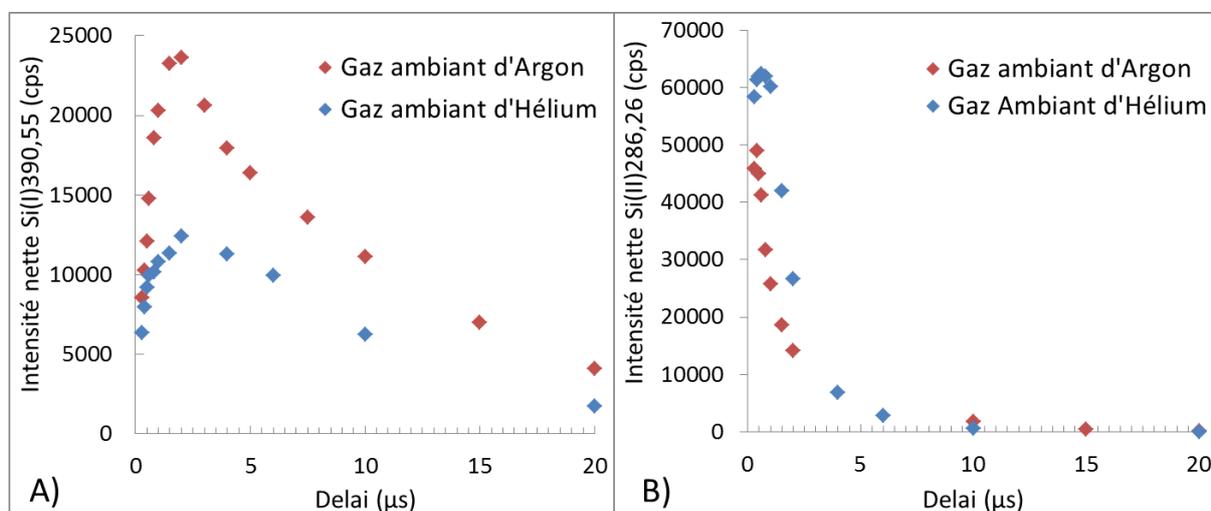


Figure 62 : Excitation et désexcitation des espèces de silicium neutres (A) et ionisées(B) au cours du temps sous argon et sous hélium.

III.6 Existence de l'équilibre thermodynamique local

Les diagnostics effectués pour les mesures de température présupposent un ETL au moins partiel afin d'appliquer les équations utilisées qui reposent sur les équilibres de Saha-Boltzmann. Ainsi la validité et la pertinence des résultats obtenus sont dépendantes de l'ETL qui va maintenant être discuté.

De plus, un plasma à l'ETL sur une certaine fenêtre de temps permettrait d'envisager d'effectuer des mesures quantitatives sans étalonnage dans le futur. Les informations contenues dans les spectres seraient alors utilisées pour déterminer les propriétés du plasma mesuré et calculer les concentrations de ses constituants. Dans ces conditions, la performance de la mesure quantitative ne serait plus une fonction de la reproductibilité des propriétés plasma mais une constante liée aux calculs et au traitement des spectres.

III.6.a Distribution énergétique des électrons et phénomènes collisionnels

La première condition nécessaire mais non suffisante pour l'ETL est que la distribution en énergie des électrons suive une distribution de Maxwell-Boltzmann. La densité en électron doit être suffisamment réduite afin que la distance moyenne entre les électrons soit inférieure à la longueur d'onde de Broglie (λ_b) [124]. Cela équivaut à dire que la densité en électrons doit être inférieure à la racine cubique de cette distance :

$$N_e \ll \lambda_b^{-3} \ll \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (68)$$

Ceci donne dans nos conditions ($T \sim 10^4$ K) : $N_e \ll 3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

La deuxième condition nécessaire mais non suffisante est une densité électronique du plasma assez élevée pour vérifier le critère de McWhirter de sorte que les phénomènes radiatifs soient négligeables :

$$N_e \geq 1,6 \times 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E_{ki})^3 \quad (69)$$

Ce qui donne dans les mêmes conditions et avec une transition énergétique la plus élevée dans le plasma ΔE_{ki} de 6 eV : $N_e \geq 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Les densités en électrons mesurées (de $3 \cdot 10^{18}$ à $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) sont comprises entre ces deux critères. Ainsi, les électrons ont une distribution en énergie de Maxwell-Boltzmann et les phénomènes radiatifs sont négligeables vis à vis des mécanismes collisionnels. Ces deux prérequis étant validés, il est possible que l'ETL existe dans le domaine 0,1-10 μs . Si cet équilibre est réellement atteint alors les températures du plasma devraient être identiques ($T_e = T_{exc} = T_{ion}$).

III.6.b Températures du plasma

Les différentes températures du plasma déterminées durant l'étude spectroscopique sont mises en comparaison pour une énergie laser de 140 mJ (avec l'argon Figure 63-A et l'hélium Figure 63-B).

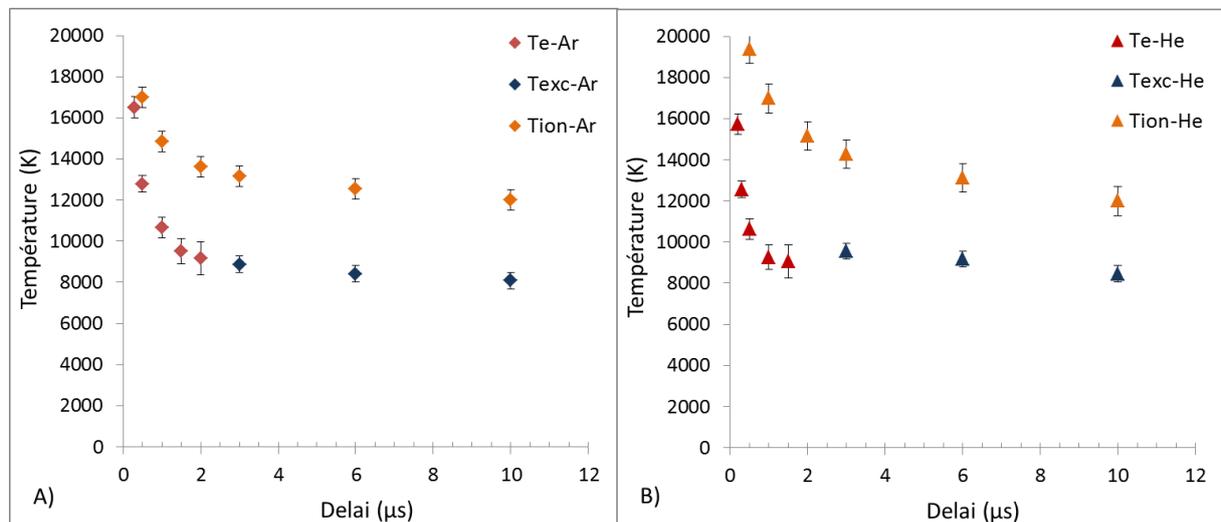


Figure 63 : Comparaison des différentes températures pour une énergie laser de 140 mJ (A) sous argon et (B) sous hélium.

Sous argon comme sous hélium un écart important entre T_e et T_{ion} de l'ordre de 3 000 à 4 000 K est observé. Celui-ci ne peut pas être expliqué par les incertitudes relatives entre les deux séries de mesure qui sont de l'ordre de 1 500 K. L'explication la plus probable de cette différence est que nos observations ne sont pas résolues spatialement. La totalité du plasma est observée selon la ligne de vue et les températures mesurées sont seulement apparentes. Les températures ioniques correspondraient alors à une mesure à cœur du plasma ou se trouvent préférentiellement les ions silicium très chauds. Les températures d'excitations correspondraient pour leur part aux populations d'espèces de fer en périphérie extérieure du plasma plus froides. Plusieurs auteurs ont déjà rapportés de tels écarts entre les températures apparentes des ions et des neutres :

- Aguilera et Aragon ont effectué de la spectrométrie d'émission résolue dans l'espace sur des plasmas formés sur une cible en alliage Fe-Ni. Ils montrent que localement en tout point du plasma $T_{ion} = T_{exc}$ et que l'ETL est atteint pour leurs conditions d'observation. Cependant leur plasma comporte des gradients de concentrations (ions, neutres et électrons) et de températures. Le degré d'ionisation et les températures sont plus faibles sur ses bords en raison des processus de recombinaison liés aux interactions avec l'atmosphère ambiante. Ils utilisent ensuite les équations de Boltzmann et de Saha-Boltzmann avec des mesures d'intensité de raies intégrées. Ils démontrent qu'en raison des distributions de températures et de densités d'espèces hétérogènes : $T_{ion} \text{ apparent} \neq T_{exc} \text{ apparent}$. Ces températures correspondent alors à des T_e locales moyennées sur la population étudiée (les ions ou les neutres).
- Ma *et al.* ont étudié l'expansion d'un plasma d'aluminium dans l'argon sous une densité de puissance laser de 10 GW/cm^2 [125]. Ils appliquent une inversion d'Abel pour connaître le profil latéral de température de leur plasma de diamètre égal à $\sim 4 \text{ mm}$. Ils observent un écart de température entre le cœur du plasma et ses bords de l'ordre de 3 000 K.

Avec l'argon et à partir de $\sim 2 \mu\text{s}$ la température des électrons est égale à la température d'excitation des espèces fer observées et l'équilibre de Boltzmann est vérifié (bon alignement des points sur les tracés de Boltzmann en Figure 58). Il est donc possible de supposer que l'ETL est atteint à minima dans la zone périphérique du plasma dans laquelle se trouvent les espèces de fer observées. La décroissance comparable des températures ioniques et d'excitation par la suite pourrait être une indication que cet ETL se poursuit jusqu'à $10 \mu\text{s}$.

Dans le cas de l'hélium l'absence d'ETL est certaine avant $1 \mu\text{s}$ puisque la distribution en énergie des espèces Fe(I) ne suit pas l'équilibre de Boltzmann (Figure 58). Après un délai de $3 \mu\text{s}$, un ETL au moins partiel semble atteint. L'écart plus important à l'ETL sous hélium pourrait s'expliquer par ses propriétés physiques (conductivité thermique, densité) moins favorables à l'établissement d'équilibres thermodynamiques. Cet écart supplémentaire aux conditions d'ETL sous hélium peut être aussi à l'origine de l'observation de températures ioniques différentes de celles de l'argon sur la Figure 60. Il est par exemple envisageable d'avoir une surpopulation en espèces Si(II) par rapport aux espèces Si(I) de sorte que l'équilibre de Saha n'est pas respecté aux délais les plus courts, ce qui conduit à surestimer la température des ions à ces délais.

III.6.c Relaxation et homogénéité du plasma

Plusieurs critères existent pour caractériser la vitesse de relaxation et l'homogénéité du plasma et vérifier que ceux-ci sont compatibles avec l'ETL. Des calculs ont donc été effectués à un délai de 2 μs (délai où l'ETL semble atteint) pour comparer :

- Le temps de relaxation requis pour l'établissement des équilibres de Saha et Boltzmann (τ_{rel}) avec la vitesse de variation de la température et de la densité d'électrons du plasma.
- La longueur de diffusion (λ_{dif}) des espèces Si(II) et Fe(I) dans le plasma en comparaison avec sa taille.

Les formules utilisées sont celles présentées dans le chapitre I § II.3 [63] :

$$\tau_{rel} \approx \frac{6,3 \cdot 10^4}{N_e f_{ki} \langle \bar{g} \rangle} \Delta E_{21} (k_B T)^{1/2} e^{\left(\frac{\Delta E_{ki}}{k_B T}\right)} \quad (70)$$

$$\lambda_{dif} \approx 1,4 \cdot 10^{12} \frac{(k_B T)^{3/4}}{N_e} \left(\frac{\Delta E_{ki}}{M_A f_{ki} \langle \bar{g} \rangle} \right)^{1/2} e^{\left(\frac{\Delta E_{ki}}{2k_B T}\right)} \quad (71)$$

avec $\langle \bar{g} \rangle$ le facteur effectif de Gaunt donné dans des tables (adimensionnel), f_{ki} la force d'oscillateur de la transition considérée (adimensionnel), ΔE_{ki} sa différence de niveaux d'énergie et M_A la masse relative de l'espèce considérée.

L'hypothèse est faite que le plasma est totalement ionisé pour appliquer ces formules sans coefficient de correction. Cette hypothèse paraît acceptable pour un plasma induit par laser totalement ionisé juste après la fin de l'impulsion [63] et dont le taux d'ionisation décroît avec le temps. Les densités électroniques utilisées dans les calculs sont données par les fonctions puissances (Figure 56). Les températures utilisées sont les températures d'excitation résultantes des graphes de Boltzmann (Figure 58) ajustées par une droite. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 12 où d est le diamètre du plasma et t le temps.

Tableau 12 : Estimation du temps de relaxation et des longueurs de diffusion des espèces Si et Fe dans le plasma.

Gaz utilisé	Délai (μs)	τ_{rel} (ns)	Critères à vérifier			
			$\frac{T(t+\tau_{rel})-T(t)}{T(t)} \ll 1 ?$	$\frac{N_e(t+\tau_{rel})-N_e(t)}{N_e(t)} \ll 1 ?$	$10 \lambda_{dif_{Si}} < d ?$ (μm)	$10 \lambda_{dif_{Fe}} < d ?$ (μm)
Argon	2	8,3	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	79	40
Hélium	2	9,4	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	114	57

Le temps de relaxation et les longueurs de diffusion sont plus importants sous hélium pour lequel le plasma est moins dense. Sous argon comme sous hélium, le temps de relaxation (~ 10 ns) est très inférieur au temps de variation des paramètres thermodynamiques. Les espèces de fer diffusent moins rapidement que les espèces de silicium ($\lambda_{dif_{Si}} > \lambda_{dif_{Fe}}$) en raison de leur masse plus élevée. Dans les deux cas, en considérant un plasma LIBS typique de diamètre $d=1$ mm, leur longueur de diffusion est bien inférieure d'au moins un ordre de grandeur au diamètre ($10 \lambda_{dif} < d$).

Le plasma à $t = 2 \mu\text{s}$ semble donc évoluer assez lentement et être suffisamment homogène pour être en équilibre localement. Cependant, dans le cas d'un plasma multi

élémentaire avec des espèces à l'état de traces, la longueur de diffusion peut être plus grande de un à deux ordres de grandeur que celle estimée dans le Tableau 12. En effet une plus faible quantité d'ions de l'élément considéré sont disponibles pour des collisions de transfert de charge résonnantes [63]. Les collisions élastiques avec les atomes ou les ions de silicium deviennent prédominantes alors qu'elles ne sont pas prises en compte dans l'équation (71) permettant d'estimer les longueurs de diffusion. Ainsi le critère $10 \lambda_{dif_{Fe}} < d$ n'est plus forcément valable puisque $10 \lambda_{dif_{Fe}}$ vaut alors entre 0,5 et 5 mm. Le plasma peut alors se retrouver avec des gradients de composition importants. Il devient envisageable qu'il possède un cœur chaud riche en ions de l'élément majoritaire constitutif de la matrice et des bords plus froids comportant les éléments présents à l'état de traces que nous mesurons. Cette possibilité va dans le sens de notre hypothèse d'un plasma comportant des ions de silicium à cœur et des espèces neutres de fer plus froides en périphérie.

Pour conclure cette discussion sur les conditions d'équilibre nous pouvons dire que les conditions d'un ETL au moins partiel sont réunies autour de 2 à 3 μs pour les espèces Si(I), Si(II) et Fe(I) étudiées. Des écarts à l'ETL peuvent expliquer les observations de températures légèrement différentes sous argon ou hélium et l'inégalité $T_{ion} \neq T_e = T_{exc}$.

Pour aller plus en avant dans ces considérations d'ETL il faudrait résoudre spatialement le plasma avec des méthodes de type inversion d'Abel. Un tel traitement du signal requiert une observation depuis différents points perpendiculaires au plasma qui n'est pas réalisable avec notre montage. Enfin, ce n'est pas parce qu'une espèce chimique se trouve à l'ETL dans le plasma que les autres espèces le sont forcément aussi. Un plus grand nombre d'espèces chimiques devraient donc être étudiées dans l'idéal afin de mieux caractériser les écarts à l'équilibre.

III.7 Conclusion sur les observations spectroscopiques

Les plasmas résultants de l'ablation de silicium liquide avec des densités de puissance de 5 et 9 GW/cm² ont été diagnostiqués sous argon et sous hélium. Leur température évolue après la fin de l'impulsion laser entre 30 000 K et 9 000 K pour une densité en électrons comprise entre $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Milan *et al.* [1] ou encore Cowpe *et al.* [2] lesquels ont travaillé sur du silicium solide avec des lasers Nd-YAG à 532 nm et des impulsions de quelques ns correspondantes à des densités de puissances de $\sim 10 \text{ GW/cm}^2$:

- Les températures électroniques, d'excitations et ioniques mesurées sont voisines de celles obtenues par ces auteurs.
- Les densités électroniques mesurées sont globalement deux fois plus faibles que les leurs. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par une autre étude [73] qui a montré, qu'à paramètres constants, la densité électronique d'un plasma induit par laser sur de l'acier à l'état solide est divisée par deux lorsqu'il est fondu.

Les résultats de l'analyse spectroscopique montrent que l'énergie du laser n'a pas d'effet significatif sur les températures mesurées et un léger effet sur la densité électronique. Concernant l'effet de la nature du gaz ambiant, un résultat semblable est obtenu pour les températures mesurées dans des conditions compatibles avec l'ETL. En revanche, la densité électronique est fortement favorisée, notamment en début de vie du plasma, sous une atmosphère d'argon par rapport à l'hélium.

L'effet majoritaire expliquant l'augmentation du signal LIBS en fonction de l'énergie laser semble donc être une augmentation de la masse ablatée. Dans le cas de la nature du gaz de bullage il est probable que les conditions de relaxation du plasma soient modifiées et affectent sa durée de vie (phénomène lié aux propriétés du gaz environnant) ou celle des espèces émettrices qu'il contient.

Dans la suite, nous allons essayer de confirmer ces observations expérimentales et de spécifier les mécanismes physiques qu'elles impliquent. Pour cela nous considérerons trois vecteurs de discussion :

- Les mécanismes liés aux interactions entre le laser et la cible.
- Ceux liés aux interactions entre le laser et le plasma.
- Ceux liés aux interactions entre le plasma et son environnement.

IV Discussions et interprétations

IV.1 Interactions entre le laser et la cible

IV.1.a Effet sur le continuum

Sous l'hypothèse de l'ETL l'émissivité du continuum en fonction de λ est donnée par [124] :

$$\varepsilon_c(\lambda) = \left(\frac{16\pi e^6}{3c^2 \sqrt{6\pi m_e^3 k}} \right) \frac{N_e n_i}{\lambda^2 \sqrt{T_e}} \times \left[\xi \left(1 - \exp \frac{-hc}{\lambda k_B T_e} \right) + G \left(\exp \frac{-hc}{\lambda k_B T_e} \right) \right] \quad (72)$$

D'après cette équation, l'intensité du continuum est liée à la température électronique du plasma et aux densités en électrons et en ions (n_i). Cette densité en ion est également une fonction de la température via la loi de Saha. A température et atmosphère identique, l'intensité du continuum de lumière sous les raies d'émission est donc seulement corrélée à la masse ablatée. Plus l'ablation est importante, plus la quantité de matière ionisée augmente et donc plus N_e et n_i sont élevés dans l'équation (72).

Sur les spectres enregistrés durant l'étude spectroscopique, une augmentation du continuum est bien observée avec l'augmentation de l'énergie laser sous argon comme sous hélium. Sur la Figure 64 qui correspond à des acquisitions de conditions temporelles identiques (délai de 3 μ s et porte 0,1 μ s), l'augmentation du continuum est de l'ordre de 50 %. Ceci constitue une première indication expérimentale montrant que la masse ablatée augmente avec l'énergie laser.

En ce qui concerne l'effet du gaz ambiant, l'augmentation du continuum (Figure 64) doit être liée préférentiellement aux différences importantes de densités d'ions ou d'électrons que nous avons mesurées.

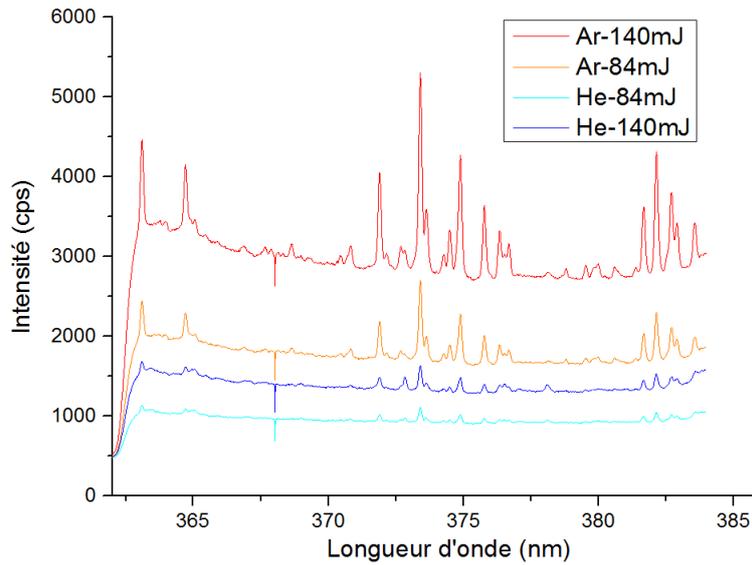


Figure 64 : Spectre moyen (100 tirs) des raies Fe(I) sous argon et sous hélium à 140 et 84 mJ.

IV.1.b Estimation numérique de la masse ablatée par le laser

Une estimation de l'augmentation de la masse ablatée en fonction de l'énergie du laser peut s'effectuer par le calcul.

Le taux de perte de masse (en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) peut être décrit par l'équation [124] :

$$\dot{m} = 2,66 \frac{(\Psi)^{9/8}(\phi)^{1/2}}{(M)^{1/4}(\lambda_L)^{1/2}(\tau_L)^{1/4}} \quad (73)$$

avec λ_L la longueur d'onde du laser en cm, τ_L la durée de l'impulsion en s, ϕ la fluence laser en W/cm^2 et Ψ un paramètre donné par :

$$\Psi \sim \frac{M}{2[Z^2(Z+1)]^{1/2}} \quad (74)$$

avec Z la charge ionique ($Z=1$ pour des ions avec une seule charge) et M la masse atomique (28 pour le silicium).

En multipliant \dot{m} par la durée de l'impulsion et la surface du spot laser, il est possible d'évaluer la masse de matière vaporisée à chaque impulsion en fonction de l'énergie du laser. La proportion de l'impulsion servant à chauffer le plasma de même que l'hétérogénéité de l'éclairement de la surface (faisceau gaussien) sont négligés dans ce calcul.

L'application numérique pour nos paramètres laser montre que l'ablation de matière évoluerait selon une fonction puissance de l'énergie laser (Figure 65). L'évolution n'est pas forcément représentative en valeur absolue, puisque qu'elle ne tient pas compte de la fraction d'énergie laser absorbée par le plasma, les valeurs présentées sont donc surestimées. Elle peut en revanche permettre d'estimer une augmentation relative de la masse ablatée qui serait de l'ordre de 30 % entre 84 et 140 mJ.

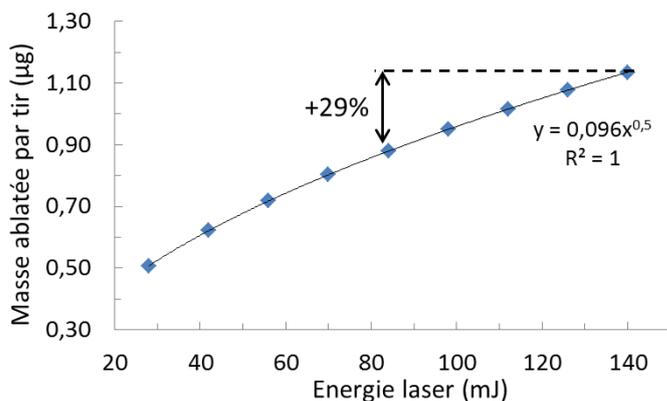


Figure 65 : Évolution de la masse ablatée à chaque tir en fonction de l'énergie du laser.

Cette augmentation d'ablation, calculée en relatif, est similaire à l'augmentation de l'intensité des raies d'émission observée durant l'optimisation paramétrique (Figure 66). Ceci indique que l'augmentation du signal peut être directement reliée à une augmentation de masse ablatée sans faire intervenir la température du plasma. L'augmentation du nombre d'émetteurs dans le plasma avec l'énergie laser semble donc peu dépendante de cette température.

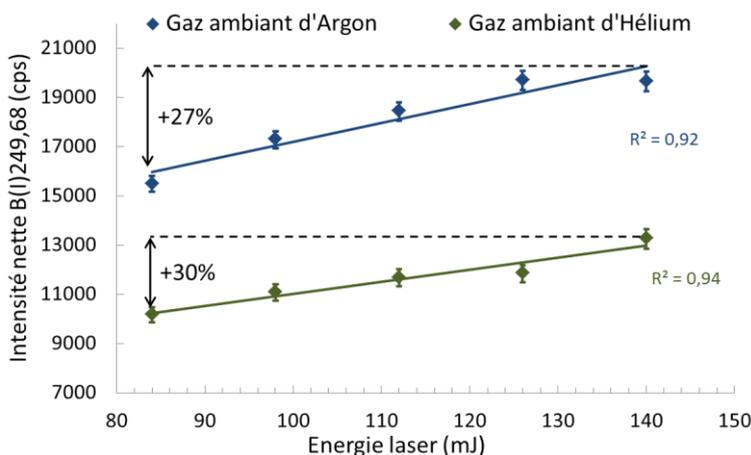


Figure 66 : Évolution du signal LIBS en fonction de l'énergie du laser (données issues du Chapitre II).

IV.1.c Mesures de cratères sur le silicium solide

Il n'est pas possible de mesurer une ablation de matière sur un liquide dont la surface se reforme entre chaque tir. Pour contourner ce problème, des essais ont été menés pour observer par microscopie optique les cratères résultants de 5 tirs sur une tranche de silicium monocristallin. Les paramètres expérimentaux sont identiques à ceux utilisés lors des mesures spectroscopiques et l'énergie du laser est 84 ou 140 mJ. Les résultats visent à donner une estimation qualitative de la façon dont l'ablation de matière pourrait se produire sur la surface des bulles.

La Figure 67 présente l'allure des cratères obtenus avec un éclairage perpendiculaire (images de gauche) ou en lumière rasante (images de droite). Sous une atmosphère d'argon le cratère est plus profond et il n'est pas possible d'apercevoir son fond sous une lumière rasante d'incidence identique sur tous les clichés. Il n'est pas envisageable de mesurer précisément le diamètre du cratère en raison des « bourrelets » et projections de

matière fondue qui les entourent. Cependant une augmentation de ce diamètre de l'ordre de $\sim 20 \pm 10\%$ semble bien observée quand l'énergie laser est augmentée.

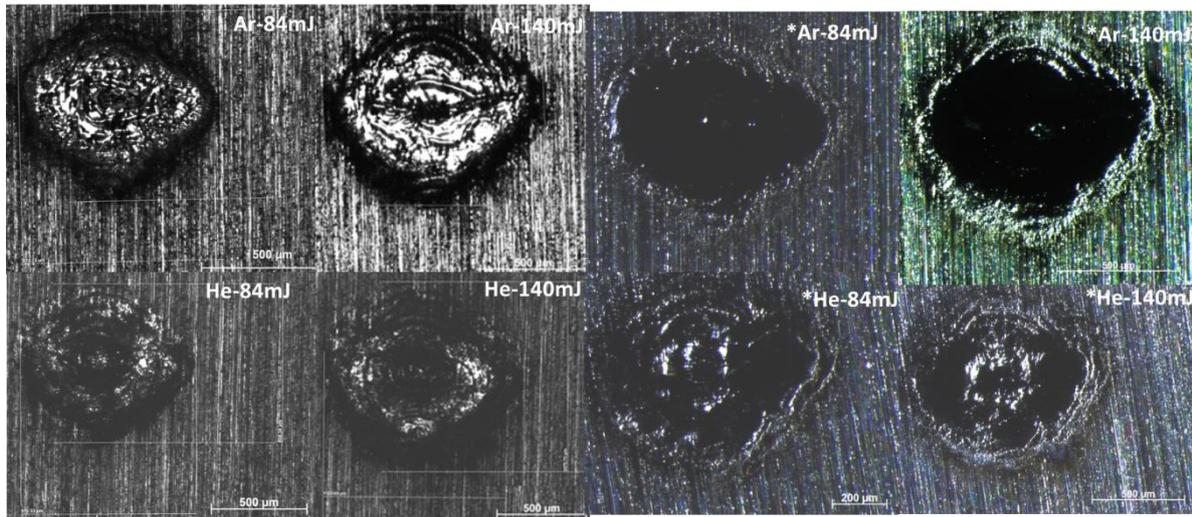


Figure 67 : Aspect de quelques cratères sous argon et sous hélium et (*) même cratères éclairés avec une lumière rasante.

Ces résultats semblent indiquer que la masse ablatée augmente bien avec l'énergie du laser et que l'ablation est plus favorisée par une atmosphère d'argon par rapport à une atmosphère d'hélium. L'argon en raison de sa masse atomique élevée ($M=40$) peut entraîner un confinement du plasma à proximité de la cible au moment de son ignition. L'ablation serait alors favorisée par des échanges thermiques du plasma de haute énergie et la cible [76]. Cette observation tend à confirmer celles de Novtny *et al.* qui ont observé des cratères de profondeur plus importante sous une pression atmosphérique d'argon que d'hélium avec un laser Nd:Yag 1064 nm générant des impulsions de 4,4 ns à 10 Hz [100]. Cette hypothèse reste à discuter sachant que dans plusieurs autres études ([126] avec un laser à excimère et [127] avec un laser picoseconde), la masse ablatée est favorisée sous hélium en raison d'une interaction laser/plasma réduite (N_e plus faible en raison de son potentiel d'ionisation plus haut). Pour éclaircir ce point, des mesures quantitatives de masse ablatée seraient requises ainsi qu'une observation de l'expansion de la plume plasma par rapport à la cible à l'aide d'une caméra ultrarapide.

Pour conclure sur les interactions entre le laser et la cible, l'augmentation du signal LIBS avec l'énergie laser paraît liée à une augmentation de masse ablatée. Un phénomène assez similaire peut éventuellement être envisagé en fonction de la nature de l'atmosphère ambiante avec une interaction plasma/cible. Si la taille ou la densité du plasma augmentent avec cet apport supplémentaire de matière, l'énergie laser doit alors servir à chauffer un plus grand nombre de particules. Par réaction, la température du plasma devrait en toute logique diminuer. Nous sommes donc amenés à considérer les interactions intervenant entre le laser et le plasma afin d'expliquer pourquoi les températures mesurées par spectroscopie restent globalement indépendantes des paramètres utilisés.

IV.2 Interactions entre le laser et le plasma

Le mécanisme d'ionisation par bremsstrahlung inverse débute par l'absorption de l'énergie de l'impulsion laser par les électrons libres issus de la matière vaporisée. Dans un premier temps le bremsstrahlung inverse électrons-neutres est majoritaire. Dès lors que $\sim 1\%$ de la matière est ionisée, le phénomène dit de bremsstrahlung inverse électron-ion devient dominant [128]. Le coefficient d'absorption ($k_{I_{Be-i}}$) lié à ce mécanisme est donné par :

$$k_{I_{Be-i}} = \left[1 - \exp\left(\frac{-h}{\lambda T}\right) \right] \left(\frac{4e^6 \lambda^3}{3h c^4 m_e} \right) \left(\frac{2\pi}{3k_B T m_e} \right)^{1/2} N_e \sum_i z_i^2 n_i g_i \quad (75)$$

avec z_i le nombre de charge d'une espèce ionique, n_i sa densité, e la charge de l'électron et g_i le facteur de Gaunt corrigeant les effets quantiques (~ 1 dans nos conditions). Cette équation indique que l'absorption de la radiation laser par le plasma augmente avec la densité électronique et le taux d'ionisation.

Durant la formation du plasma la densité électronique augmente selon un mécanisme d'avalanche. Ce mécanisme est la résultante d'une compétition entre l'augmentation d'énergie des électrons libres chauffés par bremsstrahlung inverse et les pertes énergétiques par collisions élastiques et inélastiques avec les particules neutres du gaz ambiant. La condition nécessaire à cette croissance est que le gain d'énergie des électrons soit supérieur à leurs pertes, soit [129] :

$$\frac{d_\epsilon}{d_t} = \frac{4\pi e^2 \phi v_{eff}}{m_e c \omega^2} - \frac{2m_e v_{eff} E_\infty}{M} > 0 \quad (76)$$

avec ϵ l'énergie des électrons libres, ϕ l'intensité de la radiation laser, v_{eff} la fréquence efficace de collision électrons/particules, ω la fréquence cyclique de la radiation, M la masse atomique des particules neutres et E_∞ leurs énergies de première ionisation.

Ainsi, d'après ces formules et les résultats des mesures de densités en électrons, l'argon favorise la condition de croissance de $\frac{d_\epsilon}{d_t}$ en réduisant les pertes d'énergies par collisions inélastiques ($E_\infty = 15,76$ eV et $M=40$) par rapport à l'hélium ($E_\infty = 24,59$ eV et $M=4$). Ainsi, la densité électronique est $\sim 40\%$ plus élevée sous argon que sous hélium. Par conséquent le chauffage du plasma par bremsstrahlung inverse est plus important sous argon (hausse de $k_{I_{Be-i}}$ avec N_e).

Pour un même environnement ambiant, augmenter l'énergie du laser permet de disposer d'une quantité supplémentaire d'énergie pour ablater la cible. Sous l'effet de cet apport de matière dans le plasma, la densité électronique augmente aussi du fait qu'une plus grande quantité de matière peut être ionisée par interactions laser/plasma. En raison de la combinaison de ces deux phénomènes le plasma conserve une température globalement constante, tel que nous l'observons par spectroscopie.

Les fenêtres d'acquisition du signal utilisées durant l'optimisation paramétrique du chapitre II étaient bien plus importantes ($\sim 50 \mu s$) que le domaine étudié par spectroscopie ($0 - 10 \mu s$). Ainsi, en plus de l'ablation de matière, des phénomènes d'interaction entre le plasma et son environnement sont à considérer pour décrire la relaxation du plasma dans le temps.

IV.3 Interactions entre le plasma et son environnement

IV.3.a Refroidissement du plasma

L'évolution de la température électronique dans le plasma est la somme d'un terme décrivant les pertes par collisions élastiques, un autre décrivant les recombinaisons avec les ions et d'un dernier qui représente le chauffage des électrons par la désexcitation collisionnelle des ions métastables [130]. Le refroidissement du plasma, pour des faibles délais, est principalement décrit par le terme des collisions élastiques :

$$Q_{\Delta t} = \frac{2m_e}{M} \sigma_{ea} N_B \left(\frac{5k_B T_e}{\pi m_e} \right) \quad (77)$$

avec σ_{ea} la section transversale de dissipation élastique et N_B la densité d'atomes du gaz ambiant.

L'hélium de masse atomique plus faible que l'argon favorise donc le refroidissement du plasma via les collisions élastiques. De plus, sa conductivité thermique ($0,146 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) dix fois plus élevée que celle de l'argon ($0,016 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) amène un refroidissement supplémentaire par conduction thermique. Sur la durée d'une acquisition LIBS ($\sim 50 \mu\text{s}$) réalisée lors de l'optimisation paramétrique, le plasma est donc globalement plus froid et moins émissif sous hélium que sous argon.

IV.3.b Mécanismes collisionnels avec les espèces excitées He(I)

Sous hélium, plusieurs mécanismes collisionnels peuvent intervenir et favoriser les états ionisés après la fin du tir laser ([109]- [131]) :

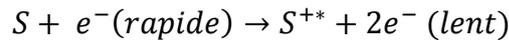
- En raison de leur durée de vie élevée, les deux états triplets métastables (He^m) de l'hélium à 19,73 et 20,53 eV peuvent agir comme un réservoir d'énergie et accroître l'excitation et l'ionisation des autres espèces (S) du plasma par collisions avec elles. Ceci correspond à l'effet Penning dans le cas d'une ionisation :



- La production d'électrons de haute énergie cinétique par ces états métastables qui se désexcitent par accélération d'un électron voisin :



- Ces électrons ionisent ensuite plus facilement les espèces élémentaires aboutissant le plus souvent à des espèces ionisées excitées (S^{+*}):



Des espèces métastables d'hélium sont présentes en début de vie du plasma sous cette atmosphère (Figure 61). Ces espèces favorisent les espèces ionisées au détriment des espèces excitées (Figure 62). Ainsi l'hélium constitue une atmosphère plus défavorable aux espèces neutres excitées qui ont été observées durant l'optimisation paramétrique.

V Conclusion

L'étude spectroscopique indique (aux incertitudes de mesure près) que les températures du plasma sont très peu dépendantes de l'énergie du laser. De plus, la densité électronique du plasma augmente avec cet apport d'énergie supplémentaire. Une estimation par le calcul du processus d'ablation montre que l'augmentation du signal LIBS en fonction de l'énergie déposée est probablement essentiellement due à l'augmentation de la quantité de matière ablatée.

En ce qui concerne l'effet du gaz ambiant, les températures du plasma sous argon et hélium restent voisines durant le début de vie du plasma contrairement aux densités électroniques qui sont plus élevées sous argon. Au-delà de plusieurs microsecondes, l'hélium favorise une diminution plus rapide de la température par rapport à l'argon. Il est peut-être envisageable, d'après l'observation de cratères formés sur du silicium solide, que l'ablation soit favorisée par une atmosphère d'argon bien que cela reste à confirmer. Cependant, le signal LIBS observé lors d'une acquisition sur plusieurs dizaines de microsecondes reste principalement conditionné par la relaxation du plasma en raison de ses interactions avec son environnement. Ainsi, les propriétés physiques de l'argon (masse atomique et conductivité thermique) sont plus favorables à conserver un plasma chaud et émissif sur la durée de l'acquisition. Enfin et contrairement à l'hélium, l'argon ne défavorise pas les populations des états excités au profit des états ionisés.

L'étude spectroscopique ainsi que la discussion menée ouvrent la voie à des améliorations du dispositif LIBS en vue d'atteindre des limites de détection plus faibles (\ll au ppm_w). L'amélioration de la sensibilité de la mesure peut se faire par une augmentation de l'ablation de matière, de la température du plasma ou de la durée de vie des espèces émettrices mesurées (espèces neutres excitées).

Une première voie d'amélioration consiste à augmenter l'énergie laser et les densités de puissance déposées à la surface de l'échantillon. Les densités de puissance que nous utilisons (~ 10 GW/cm²) et les températures mesurées en fin d'impulsion laser ($\sim 10^4$ K) décrivent une onde de détonation entretenue par laser. Dans ce régime, l'augmentation de la densité de puissance laser permet d'augmenter l'ablation de matière jusqu'à un seuil pour lequel le plasma devient opaque au laser (effet bouclier) [57]. Dans la littérature, lors de l'ablation du silicium solide, l'effet bouclier a été observé à partir de 20 GW/cm² avec un laser Nd :YAG 532 nm [102]. Il devient aussi possible autour de 20 GW/cm² de générer un plasma dans l'argon avant que le laser n'atteigne la cible [132]. L'énergie du laser servirait alors à chauffer l'argon plutôt qu'à ablater / vaporiser le silicium et la performance de la mesure serait réduite. Ainsi, il est probable que dans notre configuration, la densité de puissance laser ne puisse être au mieux que doublée.

Une deuxième voie d'amélioration envisageable est d'utiliser un mélange Ar : He afin de combiner les propriétés de ces gaz pour obtenir un plasma le plus émissif possible sur la durée d'acquisition du signal [133]. Le mélange permet alors de maximiser la durée de vie des émetteurs en diminuant leur désexcitation par des mécanismes collisionnels tout en utilisant les états triplets métastables de l'hélium comme un réservoir d'énergie. De plus, dans ce cas le seuil d'écrantage complet du laser par effet bouclier est réduit par rapport à l'argon seul (N_e réduite).

Une dernière voie d'amélioration, plus coûteuse, consiste à utiliser un dispositif à double impulsion laser. Les caractéristiques de la première impulsion (longueur d'onde,

énergie, durée, positionnement du plan focal) sont sélectionnées pour favoriser l'ablation de matière. Après un certain délai les vapeurs formées sont réexcitées et réchauffées par la seconde impulsion. Les caractéristiques de cette dernière sont optimisées pour obtenir un plasma le plus émissif possible.

En plus de la technique double impulsion, nous pouvons décrire deux voies d'amélioration de la technologie LIBS susceptibles de réduire encore ses limites de détections dans les années à venir. Ces deux techniques reposent sur l'utilisation de lasers accordables¹⁸ :

- La Spectrométrie de Fluorescence Induite par Laser (LIFS) - Une première impulsion laser sert toujours à générer l'ablation et le panache de vapeurs. Un laser accordable vient ensuite exciter préférentiellement la transition optique d'un élément présent à l'état de traces. La radiation de fluorescence émise par celui-ci est ensuite étudiée par spectrométrie classique. La LIFS réduit les effets de matrice en étant bien plus performante que la LIBS classique en termes de sensibilité, de LOD, de sélectivité, de précision et de justesse [134]. L'avantage de cette technique réside dans l'amélioration des LOD jusqu'à 7 ordres de grandeurs [135]. Sa limite majeure est que la source laser est accordée pour une unique espèce chimique. Cette technique est donc à réserver lorsque de très faibles LOD sont requises pour un seul élément (ex : déboration ou déphosphoration du silicium).
- La LIBS augmentée par résonance (*Resonance-Enhanced* LIBS ou RELIBS) - La longueur d'onde d'excitation est accordée à une raie d'absorption d'une espèce majoritaire dans le plasma. Le transfert d'énergie vers les analytes présents à l'état de traces s'effectue ensuite via des processus collisionnels. L'ensemble des espèces présentes dans le plasma peut alors être mesuré avec une amélioration des LOD de plusieurs ordres de grandeurs. L'inconvénient de cette technique réside dans l'alignement optique de précision des deux lasers difficile à mettre en place pour assurer un bon couplage entre leur faisceau [135].

Dans la suite de l'étude, nous allons construire et valider le modèle d'analyse quantitatif des impuretés du silicium en utilisant le dispositif et les conditions optimisées qui ont été décrits dans les précédents chapitres.

¹⁸ Laser dont la longueur d'onde peut être ajustée (exemples : lasers CO₂, à excimère, à diode, à colorant organique...).

Chapitre IV : Modèle d'analyse quantitatif

I Introduction

Après avoir optimisé les conditions d'acquisition du signal LIBS dans le chapitre II, nous allons maintenant mettre en place un protocole et un modèle d'analyse quantitatif des impuretés du silicium en phase liquide. La construction d'un tel modèle s'effectue en deux étapes. En premier lieu, le signal doit être enregistré pour différents étalons de composition connue. En l'absence d'étalons certifiés, une technique d'analyse de référence peut être utilisée pour mesurer ces concentrations. Dans ce cas, un grand soin doit être apporté à la préparation et à l'analyse des échantillons qui serviront d'étalons.

Ensuite, après avoir collecté les données expérimentales, les signaux doivent être reliés aux concentrations dans le bain à l'aide d'une fonction mathématique appropriée. Celle-ci est généralement une droite ou un polynôme lorsque les données présentent une courbure. L'ajustement de la fonction aux données expérimentales s'effectue via une régression qui cherche à minimiser l'erreur entre les points expérimentaux et la courbe d'étalonnage. La minimisation des erreurs peut se faire en X, en Y ou encore simultanément en X et en Y. En raison de ces erreurs, des incertitudes sur les paramètres de la fonction mathématique utilisée existent. Les mesures prédites par le modèle sont donc incluses dans un intervalle de confiance pour lequel le résultat réel a un certain pourcentage de chance de se trouver. En plus de cette erreur statistique, le modèle doit également prendre en compte l'erreur de reproductibilité, liée à la stabilité dans le temps des équipements et des protocoles de mesure. Quand les points de la courbe d'étalonnage sont collectés au cours d'essais totalement indépendants¹⁹, cette erreur est incluse dans l'erreur statistique. Lorsque ce n'est pas le cas, elle doit être évaluée séparément.

Une fois les courbes d'étalonnage établies, leur performance doit être évaluée. Pour cela, l'aptitude de la méthode d'analyse quantitative (modèle + protocoles + conditions paramétriques etc...) à prédire des concentrations resserrées autour de leur moyenne doit être contrôlée de même que l'absence de biais lié à un problème d'étalonnage ou une interférence. Les limites à partir desquelles elle n'est plus capable de détecter la présence d'impureté (LOD) ou de les quantifier avec précision (LOQ) doivent également être définies. Enfin, son aptitude à prédire des concentrations proches de concentrations de référence doit être validée par des mesures d'échantillons de concentrations inconnues. Pour simplifier la lecture et éviter les confusions autour du terme « méthode » qui est assez générique, dans le corps de ce chapitre nous parlerons uniquement de « modèle ».

Ce chapitre va s'articuler en 3 parties :

- Premièrement, nous construirons les modèles d'analyse quantitatifs et les courbes d'étalonnage associées aux principales impuretés du silicium : B, P, Al, Fe, Cu et Ti.
- Dans un second temps, nous évaluerons la performance du modèle en estimant notamment ses limites de détection et son caractère prédictif.
- Enfin, nous appliquerons les modèles quantitatifs construits au suivi en ligne d'un procédé de purification par solidification dirigée.

¹⁹ Un essai peut être dit indépendant d'un autre s'il est séparé par un intervalle de temps conséquent et que toutes les opérations de réglages et/ou protocoles expérimentaux sont effectués à nouveau.

II Construction du modèle d'analyse quantitatif

II.1 Normalisation du signal LIBS

Les données LIBS sont généralement normalisées avant de tracer une courbe d'étalonnage. La normalisation intervient en raison de la difficulté en LIBS de reproduire un plasma de propriétés identiques. En créant une grandeur indépendante d'un ou plusieurs paramètres physiques du plasma, il est possible d'améliorer la stabilité de la mesure LIBS au cours du temps. Un grand nombre de techniques de normalisation ont été proposées pour accroître la répétabilité du signal en réduisant les effets de non-reproductibilité. Les techniques retenues pour la présente étude sont la normalisation par un étalon interne et par le fond continu.

II.1.a Principe des méthodes de normalisation utilisées

La technique de normalisation par un étalon interne repose sur l'hypothèse selon laquelle les variations d'une raie d'émission de référence sont corrélées aux fluctuations de la raie étudiée [136]. Le choix de cette raie de référence s'effectue de sorte que le rapport des deux raies ne soit pas fonction de la température du plasma. A cette fin, il est généralement choisi une raie qui n'est pas auto absorbée et provient d'une transition dont le niveau haut d'énergie est proche de celui de la raie d'intérêt (moins de 1 eV d'écart environ). Sous les hypothèses de l'ETL et du plasma optiquement mince, le rapport d'intensité de la raie analytique (I_a) sur celle de référence (I_r) s'écrit :

$$\frac{I_a}{I_r} = \frac{C_a g_a A_a \lambda_r Z_r}{C_r g_r A_r \lambda_a Z_a} e^{-\frac{\Delta E_{ki}}{k_B T_{exc}}} \quad (78)$$

avec ΔE_{ki} la différence des niveaux hauts d'énergie des deux raies. Quand les niveaux haut d'énergie sont proches le terme en exponentielle tend vers 1 et le ratio des intensités n'est plus fonction de la température d'excitation du plasma T_{exc} .

Cette normalisation est facile à mettre en œuvre, il suffit de tracer le rapport d'intensité :

$$\frac{I_a}{I_r} = f\left(\frac{C_{\text{élément à quantifier}}}{C_{\text{élément de ref.}}}\right) \quad (79)$$

Si l'élément de référence est un élément fortement majoritaire de la matrice et que sa concentration varie très peu d'un étalon à l'autre, alors la relation précédemment décrite devient :

$$\frac{I_a}{I_r} = f(C_{\text{élément à quantifier}}) \quad (80)$$

Comme pour les raies d'émissions sélectionnées pour chaque impureté il n'est pas toujours possible de trouver sur la même fenêtre spectrale une raie de normalisation appropriée, nous avons dû utiliser une autre technique de normalisation. La normalisation par le fond continu consiste à normaliser l'intensité de la raie étudiée par l'intensité du fond continu à proximité. Cette intensité est directement reliée à la masse ablatée [137]. Le ratio d'intensités permet alors de réduire l'effet des fluctuations d'ablation de matière entre les tirs. Cette technique est moins répandue dans la littérature et réputée moins fiable que la

normalisation par un étalon interne. Elle sera donc utilisée seulement quand ce dernier type de normalisation n'est pas envisageable.

II.1.b Raies de normalisation sélectionnées

L'étalon interne retenu est l'élément silicium. Il est choisi pour plusieurs raisons [138] :

- Il possède un nombre important de raies dans le domaine spectral étudié (200-400 nm). Ceci augmente les chances d'avoir une raie de normalisation et une raie de l'élément analysé sur la même fenêtre spectrale.
- En tant que matrice, sa concentration peut être considérée comme constante sur tous les essais, ce qui facilite la construction des droites d'étalonnage.
- Par rapport aux impuretés étudiées, il possède des propriétés intermédiaires en termes de masse atomique et d'énergie d'ionisation. Ce qui réduit les chances d'ablation préférentielle de certains éléments par rapport à l'étalon interne.

Pour le choix des raies de normalisation du silicium nous appliquons les mêmes critères de sélection que pour le choix des raies analytiques (Cf. chapitre II § III.1). Cette fois l'intensité de la raie sélectionnée a peu d'importance et le critère de sélection prioritaire devient que les niveaux hauts d'énergie des deux raies soient aussi proches que possible (inférieur à 1 eV). Sous cette condition le rapport des intensités des deux raies n'est plus une fonction des fluctuations de température du plasma tel que démontré précédemment.

Le Tableau 13 récapitule les raies choisies en donnant leurs niveaux haut et bas d'énergie (base de donnée NIST [90] et Kurucz [139]). Les raies de normalisation possèdent toutes un niveau bas très éloigné du niveau fondamental (~1,9 eV) et une énergie d'excitation très proche de celle de la raie analytique qu'elles normalisent (écart maximum de 0,38 eV pour le P). Dans le cas du titane et du cuivre aucune raie du silicium exploitable n'a pu être identifiée à proximité de la raie analytique (Figure 68). Le signal sur ces deux éléments est donc seulement normalisé par l'intensité du fond à proximité du pic, où aucune raie d'émission des impuretés du MG-Si n'est détectée.

Tableau 13 : Récapitulatif des raies sélectionnées et de leurs niveaux d'énergie (données NIST [90] et Kurucz [139]).

Bore				Aluminium				Fer			
Raie d'émission (nm)	Ei (eV)	Ek (eV)	Ek-Ei (eV)	Raie d'émission (nm)	Ei (eV)	Ek (eV)	Ek-Ei (eV)	Raie d'émission (nm)	Ei (eV)	Ek (eV)	Ek-Ei (eV)
B(I)249,68	0	4,96	4,96	Al(I)396,15	0	3,14	3,14	Fe(I)259,95	0,91	5,67	4,76
Si(I)257,72	1,91	6,73	4,82	Si(I)410,29	1,91	4,92	3,01	Si(I)257,72	1,91	6,73	4,82
Cuivre				Titane				Phosphore			
Raie d'émission (nm)	Ei (eV)	Ek (eV)	Ek-Ei (eV)	Raie d'émission (nm)	Ei (eV)	Ek (eV)	Ek-Ei (eV)	Raie d'émission (nm)	Ei (eV)	Ek (eV)	Ek-Ei (eV)
Cu(I)324,75	0,5	1,5	1	Ti(II)334,94	0,05	3,75	3,7	P(I)213,61	1,41	7,21	5,8
Normalisation par le continuum à 322,8 nm				Normalisation par le continuum à 336,8 nm				Si(I)206,11	1,91	8,09	6,18

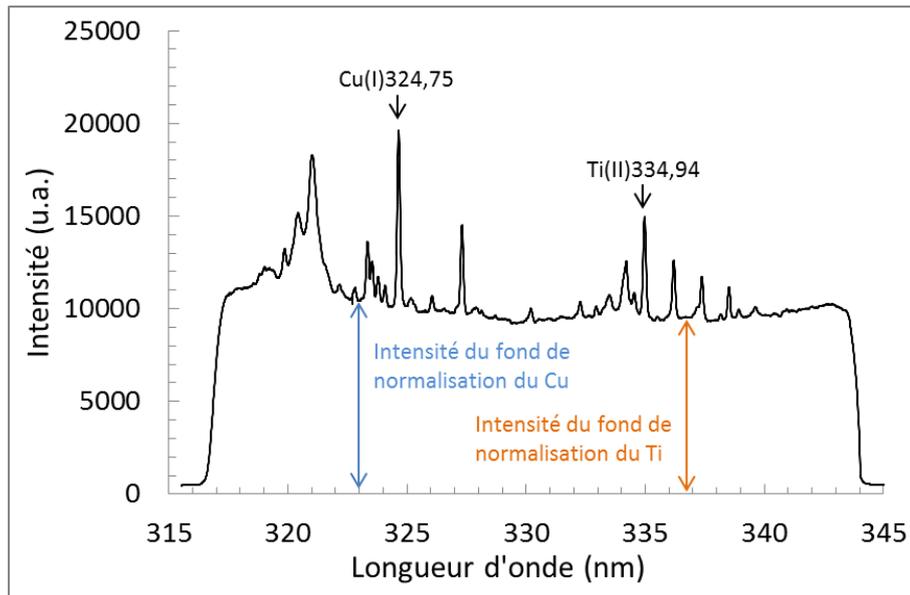


Figure 68 : Spectre moyen résultant d'une acquisition des raies de Ti et de Cu utilisées (concentrations ~ 17 ppm_w).

II.2 Étalonnage du dispositif de LIBS

II.2.a Procédure expérimentale

La procédure de construction des courbes d'étalonnage débute par l'acquisition du signal LIBS pour différents étalons de composition connue. Les étalons sont obtenus par contamination contrôlée d'un bain de silicium de grade électronique. Les gammes de concentration sont choisies dans un intervalle compris entre 0 et 70 ppm_w pour différentes impuretés du silicium. Les impuretés sont introduites à l'état solide au sein du bain de silicium grâce à un tube en quartz positionné au-dessus de la surface. L'agitation générée par le bullage permet la dissolution des impuretés et évite leur évaporation en surface. Dans le cas des impuretés métalliques (Al, Fe, Cu et Ti) les ajouts se font via des petits morceaux (quelques mg à quelques g) de métaux purs (3N). Le dopage en B et en P s'effectue avec des morceaux de silicium électronique préalablement dopé à environ 1000 ppm_w.

La détermination de la composition de référence des différentes charges préparées s'effectue par ICP-MS dans un laboratoire du groupe Evans Analytical Group. L'analyse s'effectue sur un échantillon solide prélevé dans le bain (~ 10 g). Pour éviter des erreurs liées à une éventuelle ségrégation des impuretés dans l'échantillon, celui-ci est analysé en totalité. Pour cela, l'échantillon est cassé en plusieurs morceaux à l'aide d'un marteau en tungstène puis totalement mis en solution par attaque acide à sec (HF+HNO). Les concentrations de référence résultent de la moyenne d'une dizaine de mesures ICP-MS sur autant de solutions comportant chacune ~ 1 g de matière. L'utilisation d'un nombre aussi élevé de mesures permet de garantir l'exactitude du résultat moyen qui nous considérerons comme parfaitement vrai. L'ICP-MS a été choisie pour construire les courbes d'étalonnage car elle permet une mesure quantitative réputée plus précise que l'ICP-OES (moins de 5 % d'erreur sur étalon d'après EAG). En revanche, pour les étapes de validation qui suivront ultérieurement, la LIBS sera confrontée principalement à cette dernière et la GDMS qui sont utilisées comme techniques d'analyse du silicium PV.

En résumé, la construction des courbes d'étalonnage s'effectue selon la procédure suivante (Figure 69) :

- 1) Une charge d'environ 2,5 kg de silicium électronique est fondue. Le dispositif de mesure par LIBS est mis en place et des mesures de blancs sont effectuées sur les différentes fenêtres spectrales.
- 2) Une certaine quantité de chaque impureté (B, P, Al, Fe, Cu et Ti) est incorporée au bain sous forme solide.
- 3) Après un délai d'homogénéisation du bain (~5 min) chaque impureté est mesurée avec les paramètres retenus à l'issue de l'optimisation rapportée dans le chapitre II. Cette mesure résulte d'une moyenne de 5 acquisitions successives de 100 spectres chacune.
- 4) Un échantillon de liquide est prélevé à l'aide d'une cuillère en graphite pendant le bullage pour éviter la présence d'oxydes dans le prélèvement. Cet échantillon, une fois solidifié, sert d'étalon dont la composition est déterminée par ICP-MS.

Les étapes 2 à 4 sont répétées quatre fois pour obtenir les différents points de la droite d'étalonnage.

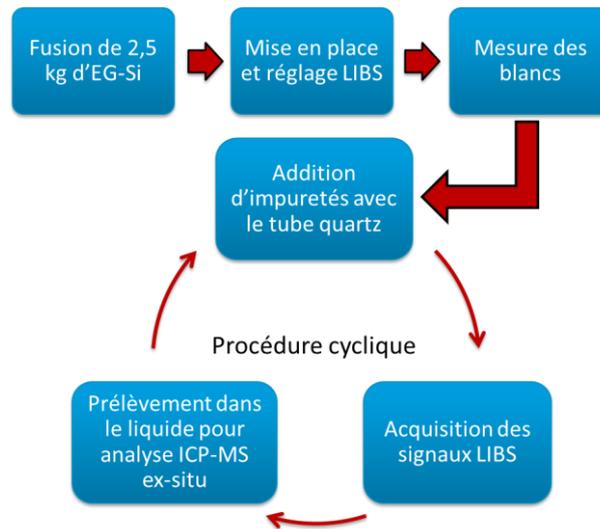


Figure 69 : Procédure d'étalonnage suivie.

II.2.b Régression utilisée

Après avoir collecté les données expérimentales (signaux LIBS normalisés et mesures de concentrations correspondantes par ICP-MS), une fonction mathématique permettant de les relier doit être recherchée. Dans les procédés de purification de l'industrie photovoltaïque, les teneurs en impuretés sont souvent faibles. C'est pourquoi même les raies sélectionnées dont les niveaux d'énergie bas sont proches du niveau fondamental ont une faible probabilité d'être auto-absorbées (cas des raies (B(I)249,68 nm et Al(I)396,15 nm). Nous choisissons donc d'ajuster les points de l'étalonnage par une droite. Cet ajustement s'effectue avec une régression linéaire basée sur la méthode des moindres carrés en Y. Cette régression consiste à minimiser la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales en ordonnée et celles calculées via l'équation de la droite pour les n points de la droite :

$$\sum_{i=1}^n (Y_{exp} - Y_{calc})^2 = \text{minimum} \quad (81)$$

Plusieurs hypothèses doivent être admises pour effectuer une telle régression :

- Les résidus suivent une fonction de distribution normale autour de 0.
- Ces résidus font preuve d'homoscédasticité, c'est-à-dire que la variance de toutes les mesures est identique sur la plage de concentration étalonnée.
- Il n'existe pas d'erreurs sur les abscisses et la teneur des étalons est parfaitement connue.

La première hypothèse est vérifiée puisque la distribution normale du signal normalisé a été établie (Cf. Annexe N°2).

La deuxième hypothèse n'est pas vérifiée puisqu'en spectroscopie d'émission atomique la variance entre les acquisitions est proportionnelle à la concentration mesurée. Ainsi les intervalles de confiance définis ne sont pas significatifs pour les concentrations les plus basses (surestimation de l'erreur du modèle) et les plus élevées (sous-estimation de l'erreur du modèle). Ceci est préjudiciable pour les concentrations réduites pour lesquelles la mesure doit être la plus précise. Pour s'affranchir de cette problématique nous effectuerons une régression pondérée. Cette régression va attribuer des poids aux points de l'étalonnage de sorte que la droite s'ajuste préférentiellement avec ceux pour lesquels l'incertitude de la mesure est la moins grande. Les faibles concentrations ayant généralement les écarts types les plus faibles auront un poids plus important que les concentrations élevées. Les intervalles de prédiction seront resserrés autour de ces faibles teneurs et plus larges aux teneurs plus importantes. Les poids utilisés dans cette étude (w_i) sont inversement proportionnels à la variance (s) mesurée sur les 5 acquisitions utilisées dans chaque mesure par LIBS :

$$w_i = \frac{1}{s} = \frac{1}{\sigma^2} \quad (82)$$

Enfin, la dernière hypothèse n'est pas non plus rigoureusement vérifiée puisque nous n'utilisons pas d'étalons certifiés. Pour réduire l'erreur sur les valeurs en abscisses nous veillerons à ce que la totalité de l'échantillon soit analysée pour nous affranchir des possibles hétérogénéités des échantillons prélevés dans le bain. Comme environs 10 mesures ICP-MS distinctes sont effectuées pour calculer la composition globale de chaque échantillon, nous supposons que l'erreur sur cette mesure (usuellement estimée autour de 5 %) est réduite et peut être négligée.

Pour chaque impureté un certain nombre d'équations permettent de construire la régression linéaire pondérée à partir des données expérimentales obtenues durant l'étalonnage ([140]-[141]). Ces données comprennent les n points de mesure du signal LIBS normalisé y_i et de la concentration de référence qui lui correspond x_i .

La moyenne pondérée des concentrations x_m et des intensités y_m est définie par :

$$x_m = \sum_{i=1}^n \frac{w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (83)$$

$$y_m = \sum_{i=1}^n \frac{w_i y_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (84)$$

Par la suite, pour simplifier les notations, nous écrirons $\sum_{i=1}^n = \Sigma$.

La pente b_1 et l'interception avec l'axe des ordonnées b_0 de la droite d'étalonnage ($y = b_0 + x b_1$) sont définies par :

$$b_1 = \frac{\sqrt{\sum w_i (x_i - x_m)(y_i - y_m)}}{\sum w_i (x_i - x_m)^2} \quad (85)$$

$$b_0 = y_m - b_1 x_m \quad (86)$$

Les écart-types s_{b_1} et s_{b_0} sur b_1 et b_0 respectivement sont donnés par :

$$s_{b_1} = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum w_i (x_i - x_m)^2}} \quad (87)$$

$$s_{b_0} = s_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum w_i} + \frac{x_m^2}{\sum w_i (x_i - x_m)^2}} \quad (88)$$

Où $s_{y/x}$ est l'écart-type résiduel (écart-type des valeurs y par rapport à la droite) qui correspond à :

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_m)^2 - b_1^2 \sum w_i (x_i - x_m)^2}{(n - 2)}} \quad (89)$$

L'écart type sur la réponse prédite s_0 par la droite d'étalonnage constituée des n points est égal à :

$$s_0 = s_{y/x} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - x_m)^2}{\sum w_i (x_i - x_m)^2}} \quad (90)$$

Finalement, pour une concentration x_0 donnée, la vraie valeur moyenne du signal y_0 mesuré est dans un intervalle de confiance compris entre y_1 et y_2 donnés par :

$$y_1 = b_0 + b_1 x_0 - t_s \times s_0 \quad (91)$$

$$y_2 = b_0 + b_1 x_0 + t_s \times s_0 \quad (92)$$

avec t_s un coefficient de Student à $n-2$ degrés de liberté donné par des tables en fonction du risque [142]. Tous nos intervalles de confiance sont donnés pour un risque de 5 %, soit 95 % de confiance. Ces intervalles de confiance sont représentés sur le graphe d'étalonnage par deux courbes qui encadrent la droite d'étalonnage selon les équations (91) et (92). Ils définissent l'erreur de prédiction du modèle qui est liée aux incertitudes statistiques produites par la régression effectuée.

Le coefficient de détermination R^2 qui estime l'adéquation entre le modèle construit et les valeurs observées expérimentalement est donné par :

$$R^2 = \frac{(\sum w_i(x_i - x_m)(y_i - y_m))^2}{\sum w_i(x_i - x_m)^2 \sum w_i(y_i - y_m)^2} \quad (93)$$

II.3 Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage obtenues en ajustant les données expérimentales par une régression linéaire pondérée sont données sur la Figure 70. Les barres d'erreurs sur les concentrations mesurées par ICP-MS sont volontairement omises. Elles sont seulement représentatives des variations de composition dans l'échantillon analysé et ne présentent pas d'intérêt pour la construction du modèle.

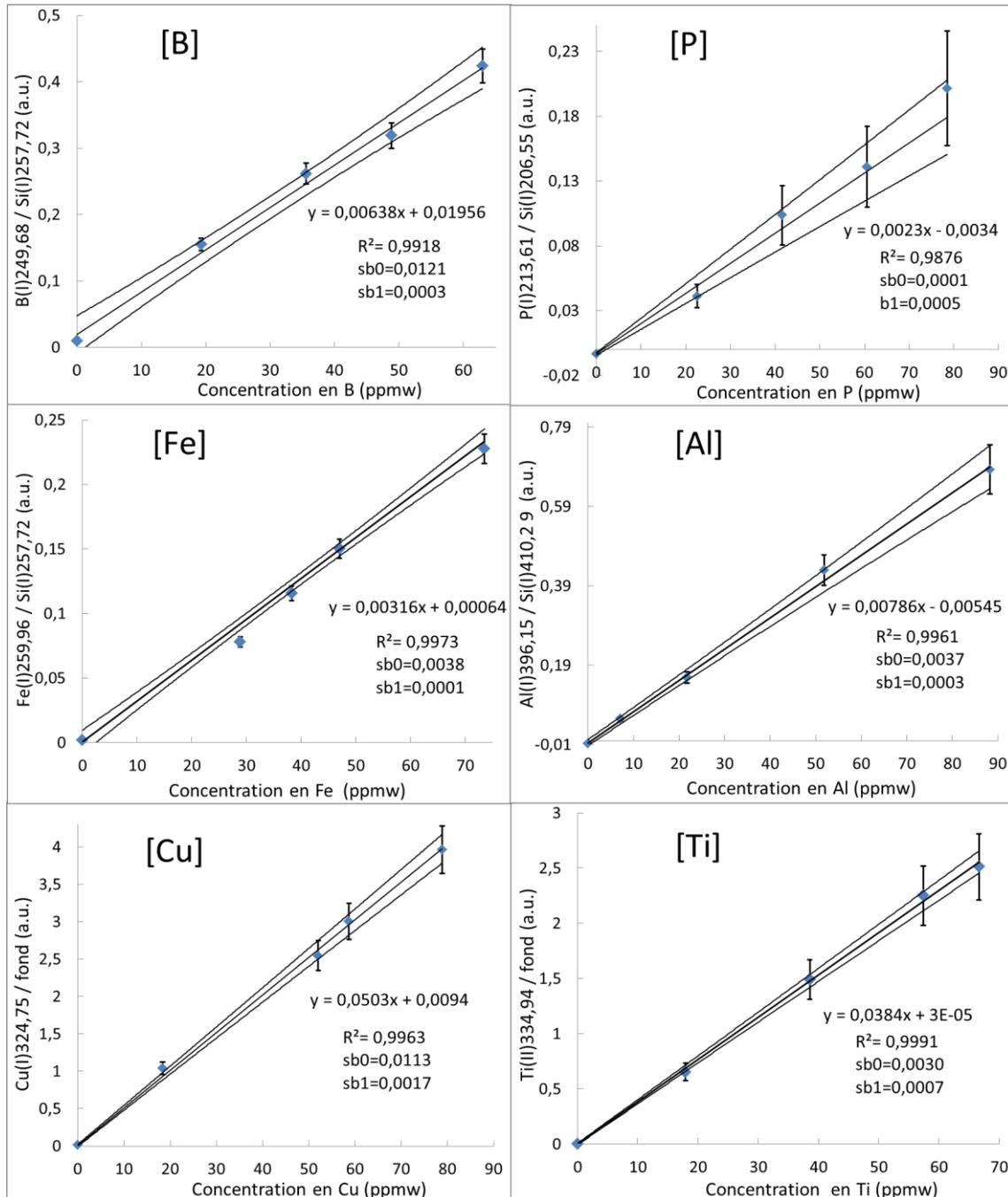


Figure 70 : Droites d'étalonnage obtenues pour les éléments B, P, Al, Fe, Cu et Ti avec leur intervalle de confiance à 95 %.

Pour tous les étalonnages (sauf celui du phosphore) le point d'interception avec l'axe des ordonnées n'est pas statistiquement différent de zéro puisque ce dernier est toujours inclus dans l'intervalle de confiance du blanc. Dans le cas du phosphore, ceci n'est pas vérifié ce qui pourrait indiquer une mauvaise correction du fond continu ou une interférence avec une autre impureté étalonnée.

Comme les intervalles de confiance tiennent uniquement compte de l'erreur liée à la qualité de la régression, des barres d'erreurs sont ajoutées en ordonnées pour représenter l'erreur liée à la reproductibilité des mesures LIBS. Leur calcul sera détaillé un peu plus loin (§III.2). Lorsque ces barres d'erreurs sont supérieures aux intervalles de confiance elles doivent être prises en compte pour estimer l'incertitude sur la concentration prédite.

III Évaluation du modèle

III.1 Qualité des graphes d'étalonnage

Dans ce qui suit, nous cherchons à valider le modèle mathématique utilisé pour décrire la corrélation entre le signal et les concentrations des impuretés dans le silicium fondu. Le coefficient de détermination R^2 est souvent utilisé à cette fin mais n'est pas suffisant. Différentes méthodes permettent cette validation.

III.1.a Redistribution aléatoire des ordonnées

Dans certains cas un modèle d'analyse quantitatif peut s'ajuster correctement aux données expérimentales sans qu'il n'existe une corrélation physique entre le signal et les concentrations [143]. L'existence de cette corrélation présupposée *a priori* pour construire le graphe d'étalonnage doit donc être évaluée avec une redistribution aléatoire des ordonnées. En LIBS, l'axe des ordonnées correspond à des intensités disposées par ordre croissant. Si l'ordre des ordonnées est réarrangée de façon complètement aléatoire il n'y a aucune raison que le modèle soit capable de décrire les résultats avec succès. Le coefficient de corrélation pour des ordonnées redistribuées aléatoirement ($R^2_{Y_{rand}}$) devrait donc être très inférieur à celui des graphes d'étalonnage ($R^2_{Modèle}$).

Les ordonnées ont été permutées de façon aléatoire à 30 reprises pour calculer le R^2 entre les abscisses et les ordonnées à chaque fois. Le Tableau 14 donne pour chaque impureté le R^2 moyen des 30 permutations ($\overline{R^2_{Y_{rand}}}$) et la valeur maximale obtenue ($MR^2_{Y_{rand}}$) pour les comparer à ceux du modèle.

Tableau 14 : Coefficients de corrélation du modèle et valeurs maximales et moyennes issues de la randomisation des Y.

Élément	B	P	Al	Fe	Ti	Cu
$R^2_{Modèle}$	0,992	0,996	0,996	0,997	0,999	0,996
$\overline{R^2_{Y_{rand}}}$	0,193	0,188	0,194	0,199	0,184	0,186
$MR^2_{Y_{rand}}$	0,366	0,268	0,374	0,430	0,268	0,317

D'après ces résultats le simple hasard n'est pas capable d'établir une bonne corrélation. Ceci démontre que le modèle défini sous la forme d'une droite décrit bien une corrélation réelle entre le signal LIBS et les concentrations.

III.1.b Analyse des résidus

L'analyse des résidus consiste à tracer les différences entre les valeurs prédites par le modèle et celles obtenues expérimentalement en fonction de la concentration des étalons utilisés. Lorsque le modèle est approprié, les résidus présentent une fonction de distribution normale autour de zéro. Dans le cas où les données présentent des déviations par rapport au modèle, celles-ci peuvent être détectées et caractérisées par cette méthode.

Bien que cette analyse reste limitée dans notre cas pour lequel seulement 5 points sont utilisés dans la construction des courbes d'étalonnage, elle montre que les données expérimentales sont distribuées de façon assez aléatoire autour des valeurs prédites par le modèle pour tous les éléments (par exemple pour le titane Figure 71-(A)), sauf le phosphore (Figure 71-(B)). Pour cet élément les résidus présentent une déviation positive marquée et leur valeur moyenne est éloignée de zéro. Ceci montre que lorsque la concentration en phosphore augmente le modèle sous-estime les concentrations prédites par rapport aux concentrations de référence. Les points expérimentaux de cet élément pourraient être mieux ajustés par une fonction polynomiale, avec un $R^2 > 0,994$. Ce résultat renforce l'hypothèse d'une interférence du phosphore avec une autre impureté utilisée lors de l'étalonnage. Le signal mesuré pour cet élément serait alors le cumul d'une contribution du phosphore et de celle de l'élément parasite.

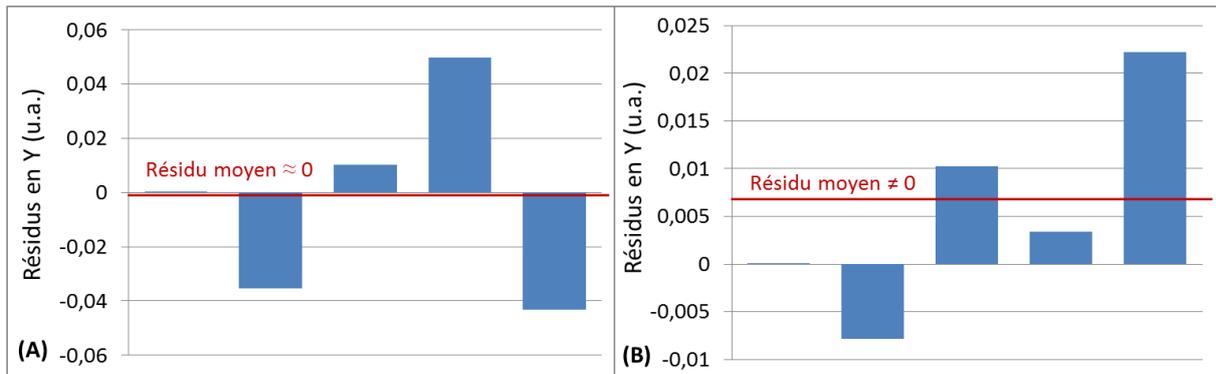


Figure 71 : Analyse des résidus dans le cas du titane (A) et du phosphore (B).

III.2 Performances du modèle quantitatif

III.2.a Justesse et fidélité

La première qualité requise pour un modèle d'analyse quantitatif est qu'il soit capable de prédire des concentrations représentatives des échantillons analysés. Pour cela, la mesure LIBS prédite grâce au modèle doit être à la fois juste et fidèle.

La justesse représente l'aptitude du modèle à donner un résultat qui n'est pas entaché d'une erreur systématique. Une mesure juste donne un résultat qui correspond en moyenne à la valeur cible (Figure 72). La fidélité représente l'aptitude du modèle à donner un résultat qui n'est pas influencé par une erreur accidentelle. Une mesure fidèle permet de reproduire le même résultat dans des conditions données (Figure 72). Une mesure qui est à la fois juste et fidèle est dite exacte.

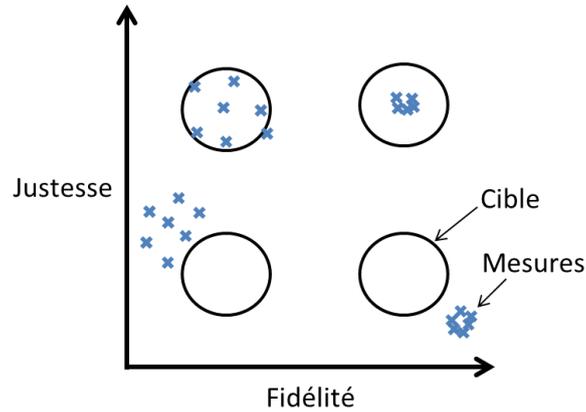


Figure 72 : Illustration de mesures plus ou moins justes et fidèles par rapport à la valeur cible.

Une charge de silicium métallurgique est fondue et recyclée durant 4 journées d'essais. Sa composition, mesurée sur des prélèvements liquides par analyse ICP-OES est de l'ordre de 100 ppm_w d'Al ; 50 ppm_w de Fe ; 30 ppm_w de B, Cu, Ti et dans la gamme 0,1-10 ppm_w pour les autres impuretés du MG-Si. Durant ces essais, douze mesures indépendantes de concentration par LIBS ont été effectuées. Entre chaque point de mesure la canne de bullage a été désolidarisée de la LIBS et l'ajustement du trajet optique du laser dans la canne est de nouveau effectué. Cette procédure d'ajustement est sur notre configuration la source majoritaire d'erreur et peut dégrader significativement la reproductibilité de la mesure. Les données obtenues permettent de calculer un certain nombre de figures de mérite²⁰ toutes exprimées en pourcentage relatif.

La justesse du modèle est évaluée grâce au biais relatif. Ce biais est déterminé par le calcul de la différence entre la moyenne des 12 mesures de concentration (x_m) et la concentration de référence (x_0) :

$$\text{Biais}(\%) = \frac{(x_m - x_0)}{x_0} \times 100 \quad (94)$$

La fidélité est évaluée en calculant les RSD (écart type rapporté à la moyenne) sur les mesures. L'incertitude liée à la reproductibilité du signal LIBS représenté par des barres d'erreur sur les courbes d'étalonnage (Figure 70) est égale à \pm la valeur de ce RSD.

L'erreur sur la valeur prédite par le modèle est estimée en mesurant l'erreur relative moyenne (RE) et l'erreur relative maximale (MRE).

$$RE(\%) = 100 \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \frac{|x_0 - x_i|}{x_0} \quad (95)$$

$$MRE(\%) = MAX \left(\frac{|x_0 - x_i|}{x_0} \times 100 \right) \quad (96)$$

²⁰ Grandeur utilisée pour caractériser la performance d'une méthode ou d'un outil et pouvoir effectuer des comparaisons quantifiées entre différentes méthodes ou outils.

avec p le nombre de mesures reproduites.

Les résultats de ces calculs (Tableau 15) montrent que les modèles d'analyse quantitatifs pour les impuretés métalliques sont justes et fidèles à moins de 10 % près. Ils présentent une erreur maximale de 20 % observée sur une mesure de l'élément titane. Pour l'élément bore, les incertitudes sont plus importantes (justesse de ~15 %). L'intensité nette de la raie choisie à 249,68 nm pour cet élément est difficile à mesurer puisqu'elle est partiellement superposée avec la raie de Si(I) 251,43 nm voisine qui est très fortement élargie par auto-absorption ($E_i=0$ eV). Ainsi, la correction du fond continu sous la raie d'émission du bore introduit une moins grande reproductibilité des mesures.

Globalement la fidélité obtenue sur ces éléments est inférieure à 12 % ; ce qui est du même ordre de grandeur que ce qui a déjà été observé dans la littérature en LIBS sur métal fondu [144].

Tableau 15 : Figures de mérite sur les concentrations mesurées au cours de 12 essais distincts.

Impureté	B	P	Al	Fe	Cu	Ti
Biais(%)	16	-50	4	3	-5	2
RSD(%)	6	22	9	4	8	12
RE(%)	16	50	7	4	7	9
MRE(%)	26	66	15	9	15	21

Les concentrations de phosphore prédites présentent un biais systématique de l'ordre de 50 % par rapport à la teneur réelle en phosphore. Après recherche, il s'avère que la raie P(I) 213,61 nm utilisée interfère avec le doublet de Cu(I) à 213,42 et 213,49 nm. Cette interférence est confirmée en ajoutant des morceaux de cuivre dans le silicium liquide et en observant une augmentation proportionnelle du signal d'émission de la raie du phosphore. Le modèle quantitatif pour la mesure de cet élément n'est donc pas prédictif dès lors que les proportions de phosphore et de cuivre du silicium étudié sont différentes de celles présentes durant l'étalonnage.

Une solution pour mesurer malgré tout des concentrations de phosphore avec cette raie d'émission consiste à construire un graphe de correction d'interférence. Pour cela, dans un premier temps les éléments cuivre et phosphore sont étalonnés séparément l'un de l'autre sur deux charges distinctes. Des échantillons de silicium contenant différentes teneurs en cuivre sont ensuite préparés. Ces échantillons sont analysés par LIBS et par ICP-OES pour déterminer le signal analytique à 213,61 nm lié à la présence du cuivre et la concentration en cuivre respectivement. Le graphe de correction est construit en traçant l'évolution de la concentration en phosphore apparente (seul du cuivre est présent en réalité) prédite par le modèle en fonction de la concentration en cuivre ajoutée (Figure 73).

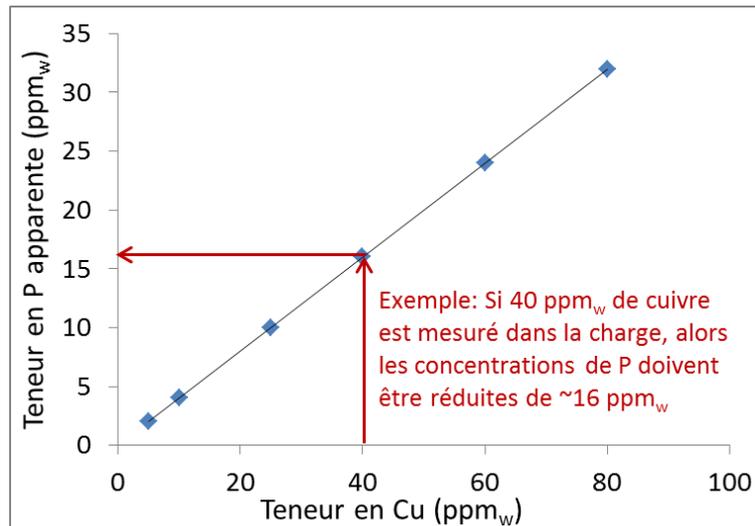


Figure 73 : Exemple de graphe de correction d'une interférence du phosphore par le cuivre.

Quand du phosphore et du cuivre sont présents simultanément dans la charge, la concentration prédite pour le phosphore ($[P]_{pred}$) n'a plus qu'à être corrigée par la contribution liée au cuivre ($[P]_{app}$) déduite du graphe en Figure 73 à partir de la concentration en cuivre prédite.

$$[P]_{réelle} = [P]_{pred} - [P]_{app}([Cu]) \quad (97)$$

Un tel graphe de correction n'a pas été construit car :

- La technique de LIBS par bullage semble peu compatible avec un procédé de déphosphoration sous vide (10^{-2} mbar), ce qui limite son utilisation à la détermination de la composition d'une charge inconnue avant traitement.
- La raie d'émission utilisée est la plus intense qui ait été repérée. Pourtant elle montre une sensibilité très faible et des LOD de seulement 15 ppm_w qui correspondent à des LOQ d'environ 45 ppm_w. Son intérêt pour l'industrie du silicium photovoltaïque est alors très limité.

L'élément phosphore est donc exclu de la suite de la discussion.

III.2.b Sensibilité

La sensibilité du modèle décrit son aptitude à détecter des petites variations de concentration, elle est liée aux pentes des droites d'étalonnage. Cependant, en raison de l'intensification du signal et de sa normalisation, les pentes ne sont pas exprimées dans une unité absolue (des photons/ppm_w par exemple). Il n'est donc pas possible de les comparer entre elles afin d'évaluer la sensibilité de la mesure.

La seule solution pour son estimation est d'observer qualitativement par l'expérience l'augmentation de l'intensité des raies d'émission avec l'augmentation des concentrations. La Figure 74 donne une illustration de la sensibilité de la mesure et des limites de détection atteignables dans le cas des éléments aluminium et titane. Sur cette figure chaque spectre correspond à 100 tirs cumulés. Les blancs sont mesurés dans un bain d'EG-Si puis les spectres suivants sont obtenus en ajoutant les impuretés dans le bain fondu. Les concentrations sont déterminées par analyse GDMS sur des échantillons prélevés. Les mesures effectuées montrent que leur sensibilité est excellente et permet d'observer des

variations de la composition du bain de l'ordre du ppm_w. De plus, elles préfigurent aussi des limites de détection très basses pour les éléments métalliques puisque des teneurs de l'ordre ou inférieure au ppm_w sont détectées.

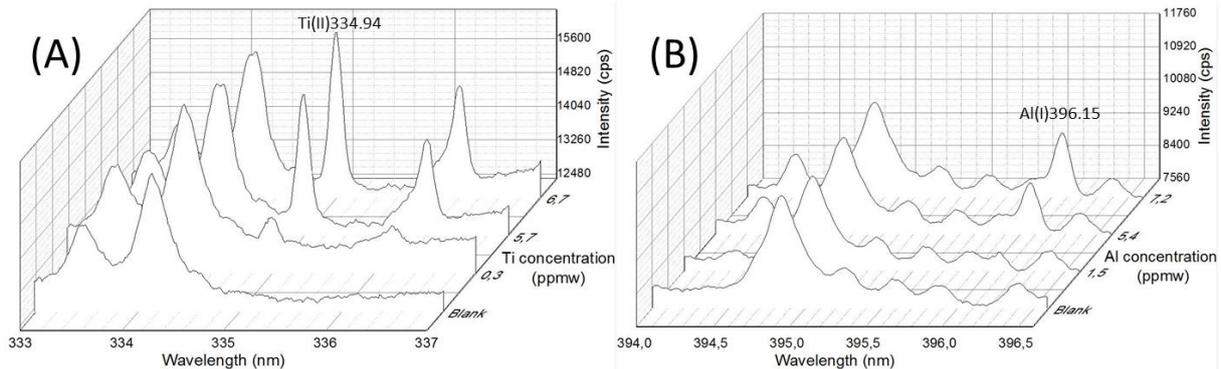


Figure 74 : Illustration de la sensibilité des raies d'émission sélectionnées pour les éléments titane (A) et aluminium (B).

III.2.c Limites de détection et de quantification

Les limites de détection (LOD) des différents modèles d'analyse quantitatif sont déterminées de deux façons différentes [145] :

- En utilisant la méthode du rapport signal sur bruit déjà décrite (Chapitre II § IV.1). L'estimation de l'écart type sur les blancs (σ_b) est réalisée sur de l'EG-Si. Les blancs sont mesurés sur quatre essais indépendants (différents jours), pour prendre en compte la reproductibilité dans l'estimation des LOD. σ_b est ajusté en utilisant un facteur de Student t à $n - 2$ degrés de liberté pour un risque 5 % de sous-estimer l'écart-type [142]. Ce facteur compense l'erreur statistique sur le calcul d'un écart-type sur le nombre réduit de mesures effectuées. Cette méthode permet de définir les limites de mesure liées aux instruments utilisés. Elle ne tient pas compte de la qualité des régressions d'étalonnage ou encore des inexactitudes du modèle.
- A partir des intervalles de confiance qui encadrent la droite d'étalonnage. Ces intervalles définissent pour un signal mesuré la plage de concentration dans laquelle la concentration réelle de l'échantillon étudié se trouve. La concentration la plus faible qui peut être statistiquement distinguée de zéro est donc donnée par l'interception horizontale entre la bande de confiance supérieure et la droite d'étalonnage. Un exemple de détermination de la LOD par cette méthode dans le cas du bore est donné sur la Figure 75.

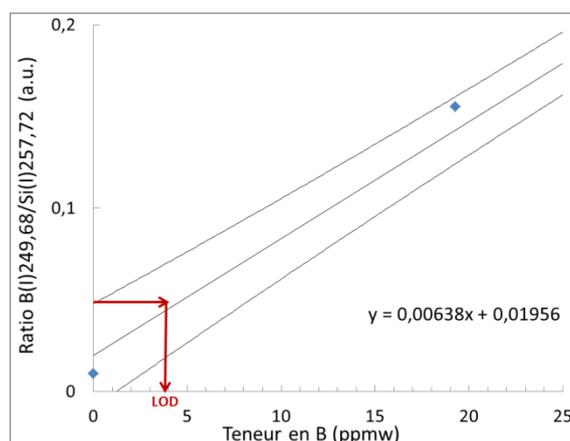


Figure 75 : Exemple de détermination d'une LOD par interception horizontale entre la bande de confiance supérieure et la droite d'étalonnage.

Les résultats de la mise en œuvre des deux techniques sont résumés dans le Tableau 16. La LOD du modèle est définie comme la limite calculée la plus restrictive. Les limites de quantifications (LOQ) sont calculées en multipliant les LOD par un facteur 3.

Tableau 16 : LOD estimées par le rapport signal sur bruit et par les intervalles de confiance.

Méthode pour calculer la LOD	LOD = $3\sigma_b/\text{pente}$	Interception horizontale intervalle de confiance supérieur et la droite d'étalonnage	LOD du modèle	LOQ du modèle
B (ppm _w)	-	5,0	5	15
Al (ppm _w)	0,7	1,2	1,2	3,6
Fe (ppm _w)	0,9	2,5	2,5	7,5
Ti (ppm _w)	0,2	0,2	0,2	0,6
Cu (ppm _w)	0,2	0,3	0,3	0,9

De très bonnes limites de détections sont atteintes pour les conditions sélectionnées :

- Quelques dixièmes de ppm_w seulement pour les éléments titane et cuivre qui utilisent des raies d'émission avec des probabilités de transition très élevées (respectivement $g_k A_{ik} \sim 2 \cdot 10^9$ et $5,6 \cdot 10^8$ [90]).
- De l'ordre du ppm_w pour l'aluminium et le fer pour lesquels les raies utilisées sont légèrement moins sensibles ($g_k A_{ik} \sim 1-2 \cdot 10^8$ [90]).
- Quelques ppm_w pour le B qui est plus difficile à ioniser (énergie d'ionisation $\sim 8,3$ eV) et à mesurer puisque sa raie d'émission se recouvre en partie avec celle du silicium.

III.3 Validation par des faux inconnus

Pour finir, le modèle d'analyse quantitatif est validé par des mesures de faux inconnus réalisées en aveugle²¹. Différentes quantités d'impuretés sont ajoutées dans un bain de

²¹ Les estimations de concentration par calcul, LIBS et ICP-OES sont effectuées par différentes personnes sans que celles-ci aient connaissance des résultats obtenus par les autres.

silicium électronique pour comparer les concentrations mesurées par LIBS et par ICP-OES. Connaissant la masse des ajouts et celle de la charge, les concentrations sont aussi estimées à partir des ajouts massiques. Les analyses ICP-OES sur les échantillons prélevés sont réalisées avec un dispositif d'analyse optimisé au CEA pour la mesure de traces dans le silicium photovoltaïque (procédure interne [146]). Comme précédemment, les échantillons sont digérés en totalité pour éviter les effets de ségrégation. Cette fois-ci la mesure résulte d'une moyenne de quatre mesures ICP-OES (de ~1 à 2 g de matière chacune).

L'incertitude sur la mesure par ICP-OES est comprise entre 5 et 10 % relatif pour chaque élément. L'incertitude sur les concentrations prédites par le modèle est donnée par l'intervalle de confiance ou par les erreurs liées à la reproductibilité de la mesure selon l'impureté considérée. Les incertitudes sur le calcul correspondent à une estimation empirique de : l'incertitude sur les pesées, la contribution d'éventuels oxydes dans les ajouts ou encore leur évaporation en surface.

Les résultats montrent un bon agrément entre les mesures ICP-OES et les mesures LIBS (Figure 76). Pour chaque échantillon inconnu les incertitudes de ces deux techniques se chevauchent. L'écart relatif moyen entre les concentrations obtenues par les deux méthodes est inférieur à 10 %.

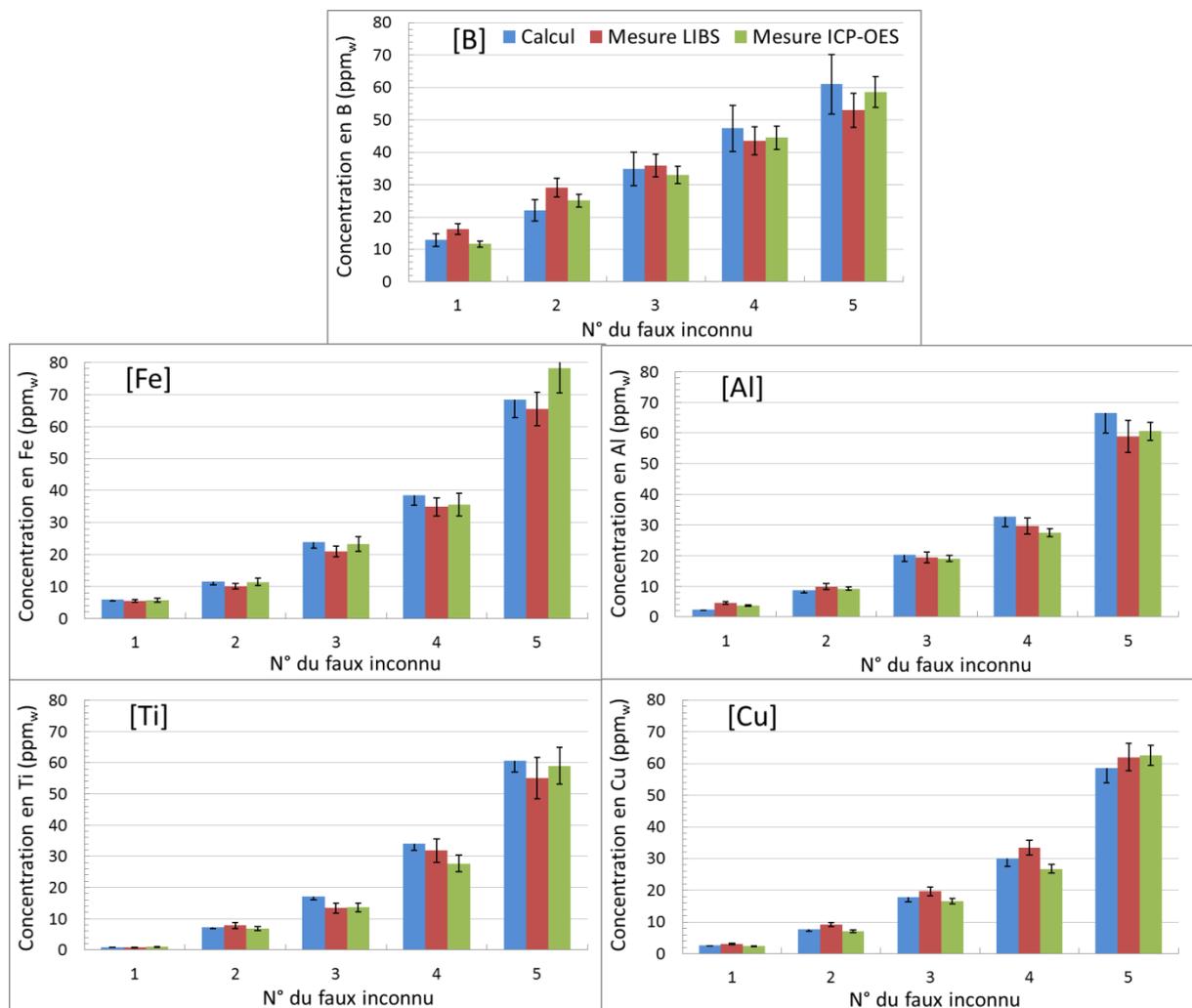


Figure 76 : Comparaison entre des concentrations calculées et mesurées par LIBS ou par ICP-OES.

Le coefficient de corrélation de validation croisée Q^2 , donné par l'équation (98), représente l'habilité d'un modèle à prédire des concentrations proches des concentrations de référence [143]. Dans le cas idéal d'un modèle parfaitement prédictif Q^2 est égal à 1 et un modèle peut être dit prédictif si $Q^2 > 0,5$ [147].

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (x_{0_i} - x_i)^2}{\sum_{i=1}^n (x_{0_i} - \bar{x}_{0_i})^2} \quad (98)$$

avec x_i les concentrations prédites par le modèle, x_{0_i} les concentrations de référence et \bar{x}_{0_i} la concentration de référence moyenne.

Pour caractériser plus précisément l'écart entre les mesures LIBS et ICP, les coefficients Q^2 , les erreurs relatives moyennes (RE) et maximales (MRE) sont calculés pour les concentrations supérieures aux LOQ (faux inconnus N° 2 à 5) (Figure 76).

Les coefficients Q^2 présentent tous des valeurs supérieures à 0,95, ce qui démontre que le modèle établi pour chaque impureté est bien prédictif. Le modèle défini pour l'aluminium est le plus performant avec une erreur RE de seulement 5 % et un écart relatif maximal inférieur à 10 %. Viennent ensuite les éléments Fe et Ti avec des erreurs RE de ~10 %. Enfin, la performance des mesures LIBS est moins bonne pour les éléments B et Cu. Les mesures LIBS sur le cuivre présentent un écart quasi systématique de l'ordre de 15 % par rapport à l'ICP-OES. Aucun biais n'ayant été détecté lors de l'analyse de justesse et l'erreur RE obtenue sur une autre série de faux inconnus étant inférieure à 5 %, cet écart est donc probablement lié à une erreur de manipulation (ajouts, pesées et/ou solutions ICP) plutôt qu'à une réelle inexactitude du modèle.

Tableau 17 : Caractérisation de l'aptitude du modèle à prédire des concentrations proches des concentrations de référence mesurées par ICP-OES.

Élément	B	Al	Fe	Ti	Cu
Q^2	0,945	0,996	0,952	0,985	0,975
RE(%)	9	5	10	9	15
MRE(%)	16	8	16	13	22

Maintenant que le modèle d'analyse quantitatif a été validé, nous proposons une procédure de contrôle qualité de la mesure.

III.4 Contrôle qualité de la validité des étalonnages

A l'avenir, pour confirmer la validité des étalonnages dans le temps, la stabilité de la mesure LIBS peut être évaluée à l'aide de cartes de contrôles telles que celles de Shewhart [148].

Pour cela un étalon de silicium solide de composition en éléments B, P, Al, Fe, Cu et Ti homogène et certifiée est mesuré, au moment de l'étalonnage puis à intervalles réguliers (par exemple 2 fois par semaine). Les données collectées sont tracées sur un graphe comportant la concentration moyenne mesurée, des limites de contrôle ($\pm 3\sigma$) et d'alarme ($\pm 2\sigma$). Tant que les mesures LIBS présentent une distribution aléatoire autour de la moyenne et entre les limites de contrôle tel qu'illustré avec nos données expérimentales en Figure 77, l'étalonnage reste valide. Une déviation des points de mesure d'un côté ou de l'autre de la

moyenne indique que le modèle devient biaisé et entaché d'une erreur systématique (diminution de sa justesse). L'apparition de points dispersés hors des limites de contrôle indique que les erreurs aléatoires du modèle augmentent (réduction de sa fidélité). Quand la carte de contrôle présente une déviation des mesures par rapport au modèle, celle-ci peut être prise en compte dans l'incertitude sur les valeurs prédites et des actions correctives peuvent être menées sur l'équipement. Par exemple, une diminution régulière des points de mesure au-dessous de la moyenne peut indiquer que la lampe flash du laser arrive en fin de vie ou que le signal transmis par les optiques diminue avec leur encrassement.

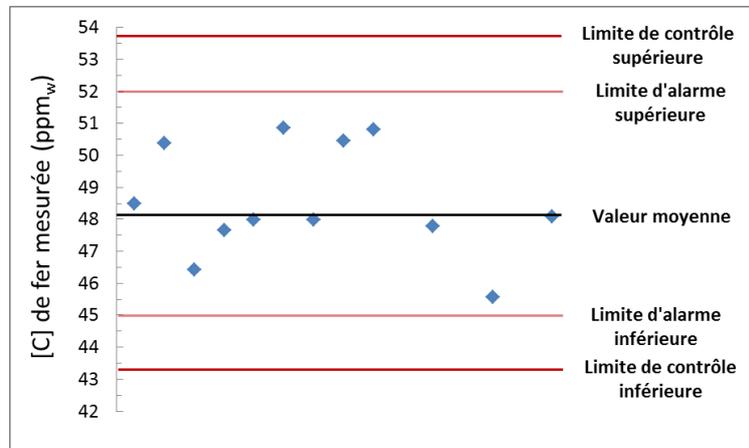


Figure 77 : Exemple de carte de Shewhart avec nos 12 mesures LIBS de la concentration en fer d'une charge de silicium « étalon ».

IV Application à un procédé de purification par ségrégation

IV.1 Principe de la solidification dirigée

Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre I § I.4.a), la solidification dirigée consiste à solidifier progressivement de bas en haut un bain de silicium pour former un lingot. Lors du passage du matériau de la phase liquide vers la phase solide, les impuretés sont majoritairement rejetées dans le liquide (Figure 78-A) par un effet de ségrégation à l'interface de solidification. Ce rejet est décrit à l'équilibre thermodynamique par un coefficient de partage à l'équilibre k_0 , qui est le rapport de la concentration de l'impureté dans la phase solide C_S à celle en phase liquide C_L au niveau de l'interface de solidification : $k_0 = C_S/C_L$. Les impuretés sont d'autant plus rejetées dans le liquide que ce coefficient de partage est faible.

Le lingot obtenu en fin de solidification comprend, pour une impureté donnée, un profil de concentration décrit par la loi de Scheil [149] :

$$C_S = k_0 C_L = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1} \quad (99)$$

avec C_0 la concentration initiale de l'impureté considérée dans le liquide, k_0 son coefficient de partage à l'équilibre, C_S et C_L ses concentrations respectives dans le solide et le liquide et f_s la fraction solidifiée.

En raison du phénomène de ségrégation, les impuretés se retrouvent concentrées dans le haut du lingot (Figure 78-B). La composition chimique de cette partie du matériau n'est pas compatible avec une application photovoltaïque et doit être éliminée par éboutage²².

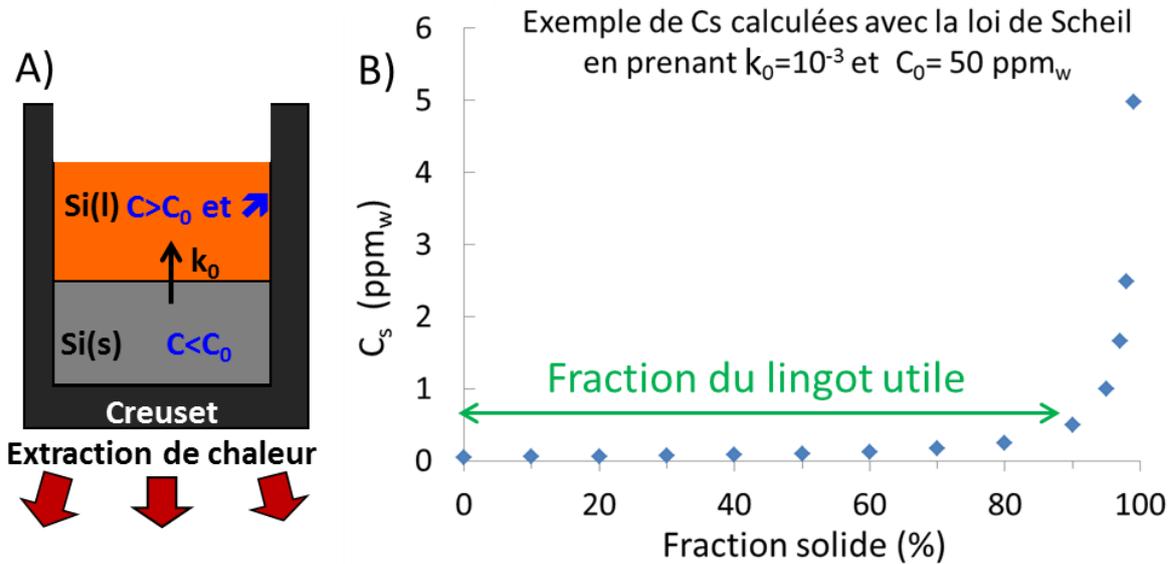


Figure 78 : A) Schéma de principe de la solidification dirigée B) Illustration de l'évolution des concentrations dans le solide en fonction de la fraction solide.

Dans la pratique, l'équilibre précédemment décrit n'est jamais atteint puisque en raison des phénomènes de diffusion, la concentration dans le liquide à proximité du front de solidification n'est pas identique à celle du reste du bain. Il existe une couche limite solutale dans laquelle les impuretés sont transportées par diffusion. L'épaisseur et les caractéristiques de cette couche limite dépendent des paramètres du procédé tels que : la vitesse d'avancée du front solide / liquide, les gradients de température du liquide et le brassage du bain. Un procédé de solidification dirigée est donc décrit par un coefficient de partage effectif k_{eff} supérieur à k_0 mais qui reste du même ordre de grandeur.

$$k_{eff} = \frac{C_S^I}{C_L^\infty} \quad (100)$$

avec C_S^I la concentration dans le solide à l'interface et C_L^∞ la concentration dans le liquide loin de l'interface (hors de la couche limite). Ce k_{eff} peut être introduit dans l'équation de Scheil modifiée :

$$C_S = k_{eff} C_0 (1 - f_s)^{k_{eff}-1} \quad (101)$$

Le k_{eff} correspondant à un procédé donné peut donc être déterminé en utilisant cette équation pour prédire des concentrations dans le lingot qui seront comparées avec une cartographie du lingot issue de mesures GDMS ou ICP-MS (procédure interne au CEA [150]). Le k_{eff} est souvent obtenu avec un solveur en minimisant les écarts entre les mesures *ex situ* et les concentrations calculées pour différentes fractions solides du lingot. Une fois le coefficient de partage déterminé, l'estimation des concentrations dans la hauteur du lingot se

²² L'éboutage consiste à retirer par découpe la partie supérieure du lingot dans laquelle les concentrations en impuretés sont trop importantes pour une application photovoltaïque du silicium.

fait en estimant le C_0 de la nouvelle charge à purifier et en résolvant l'équation de Scheil. La caractérisation des lingots suivants n'est plus requise et la hauteur d'éboutage peut être définie uniquement à partir de ce calcul.

Cette façon de procéder comporte plusieurs limites :

- Le C_0 d'une charge inconnue est estimé par analyse d'échantillons solides prélevés aléatoirement dans la charge de départ. Son estimation présente donc une incertitude importante et peut se révéler être non représentative de la composition réelle du silicium.
- Du fait de cette incertitude, le C_0 doit lui aussi être ajusté manuellement en même temps que le k_{eff} , qui ne peut donc pas être estimé de façon précise.
- Par conséquent, l'erreur sur les concentrations prédites dans le lingot (application de l'équation (102)) est élevée. Il existe donc une incertitude sur la hauteur d'éboutage optimale du lingot : soit la qualité de la matière première est dégradée (éboutage du lingot trop haut), soit une partie du silicium est rejeté alors que sa composition était acceptable pour une application photovoltaïque (éboutage trop bas).
- Les analyses *ex situ* utilisées requièrent un délai important avant retour d'information qui est défavorable à une automatisation de la chaîne de production.

L'application de l'analyse LIBS à ce procédé permet la mesure quantitative en ligne et *in situ* des concentrations dans le liquide à distance du front (C_L^∞). Cette information va permettre d'améliorer la précision sur la détermination du C_0 et d'évaluer celle-ci indépendamment du k_{eff} . Par conséquent le profil de concentration dans le lingot final pourra être prédit de façon plus juste, ce qui pourrait permettre d'améliorer le rendement matière du procédé de ségrégation. Nous allons maintenant faire la démonstration de l'apport de la technique LIBS pour un tel procédé.

IV.2 Montage et expérience réalisée

Le montage expérimental, sur le four de laboratoire, est modifié pour permettre une solidification dirigée à l'aide d'une extraction de chaleur par le bas du creuset (Figure 79). Un couvercle en feutre graphite est disposé au-dessus du creuset pour limiter les pertes d'énergie par rayonnements émis vers les parois refroidies du four. La sole isolante sous le creuset est retirée de sorte que le fond du creuset rayonne directement sur une surface froide.

En phase de solidification, la puissance d'induction est progressivement abaissée pour permettre la cristallisation dirigée de bas en haut du silicium fondu, à une vitesse de l'ordre de 2 cm/h. Une canne en quartz détermine la position du front solide par palpement toutes les 20 minutes. Après chaque palpement, une mesure LIBS des concentrations des impuretés en phase liquide est effectuée. Ces mesures sont enregistrées jusqu'à 60 % de hauteur de lingot solidifiée en raison de contraintes liées au montage expérimental. Cette contrainte ne serait plus présente sur des fours industriels pour lesquels la charge est de plusieurs centaines de kg et le suivi par LIBS pourrait aisément se faire sur plus de 90 % de la hauteur solidifiée du lingot.

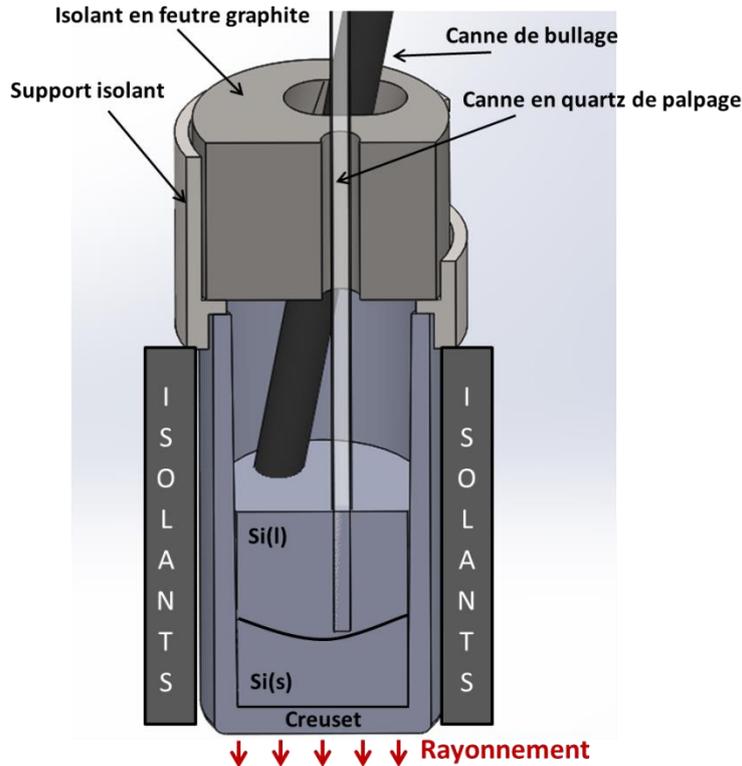


Figure 79 : Dispositif utilisé pour coupler mesure LIBS et solidification dirigée.

La charge utilisée se compose d'environ 2 kg de silicium de grade électronique volontairement contaminé par différentes impuretés : 15 ppm_w de titane et d'aluminium, 23 ppm_w de fer et 25 ppm_w de cuivre. L'objectif est de suivre le processus de ségrégation de ces impuretés.

IV.3 Suivi du rejet d'impuretés dans le liquide

Nous cherchons ici à valider par l'expérience :

- 1) que le procédé de démonstration que nous avons mis en œuvre peut bien être décrit par une loi de Scheil,
- 2) que la mesure LIBS est capable de suivre précisément le rejet d'impuretés dans la phase liquide,
- 3) que la connaissance de l'évolution de ce rejet au cours du temps permet une détermination précise du C_0 .

IV.3.a Fraction solide déterminée par palpage

Pour valider ces différents points nous allons mettre en comparaison la mesure LIBS des concentrations d'impuretés dans le liquide C_L^∞ avec les concentrations C_L calculées en appliquant la loi de Scheil :

$$C_L = C_0(1 - f_s)^{k_{eff}-1} \quad (103)$$

Pour les impuretés métalliques de coefficients de partage toujours très faibles et inférieurs à 10^{-2} la concentration dans le liquide est très peu dépendante de ce coefficient²³ qui peut initialement être fixé à la valeur à l'équilibre (Tableau 18). Le C_0 correspond initialement à la concentration de l'impureté mesurée par LIBS avant de débiter la solidification. Durant l'expérience, le palpement mesure une hauteur solide (H_s) qui est convertie en fraction solide (f_s) en faisant l'hypothèse d'un front plan et en connaissant la hauteur finale du lingot (H_t).

$$\frac{H_s}{H_t} = f_s \quad (104)$$

Tableau 18 : Coefficients de partage à l'équilibre utilisés pour chaque impureté.

Impureté	Al	Fe	Ti	Cu
k_0	2.10^{-3}	8.10^{-6}	1.10^{-5}	4.10^{-4}

L'évolution des concentrations mesurées et calculées sont tracées en fonction de la fraction solide issue du palpement mécanique de l'interface solide-liquide (Figure 80). Pour tous les éléments métalliques évalués, les mesures expérimentales *in situ* présentent une bonne similitude avec une loi de Scheil. Ceci indique que la ségrégation des impuretés qui intervient dans la solidification dirigée effectuée peut bien être décrite par cette loi.

Des écarts entre la loi physique qui modélise le phénomène de ségrégation dans la phase liquide et la mesure *in situ* sont malgré tout observés. Ces écarts peuvent avoir trois origines :

- Les limites de sensibilité et de répétabilité de la mesure LIBS qui définissent son aptitude à détecter une faible augmentation de concentration dans la phase liquide (quelques %).
- L'incertitude sur la composition initiale de la charge à purifier (C_0) introduite dans le calcul. Cette incertitude est définie sur les courbes d'étalonnage et de l'ordre de ± 10 % pour les impuretés considérées.
- L'incertitude sur le palpement du front de solidification qui n'est pas forcément plan dans la réalité expérimentale.

²³ A titre d'exemple une incertitude d'un ordre de grandeur sur un coefficient de partage de 10^{-3} produit une erreur sur la concentration calculée dans le liquide de ~ 1 %.

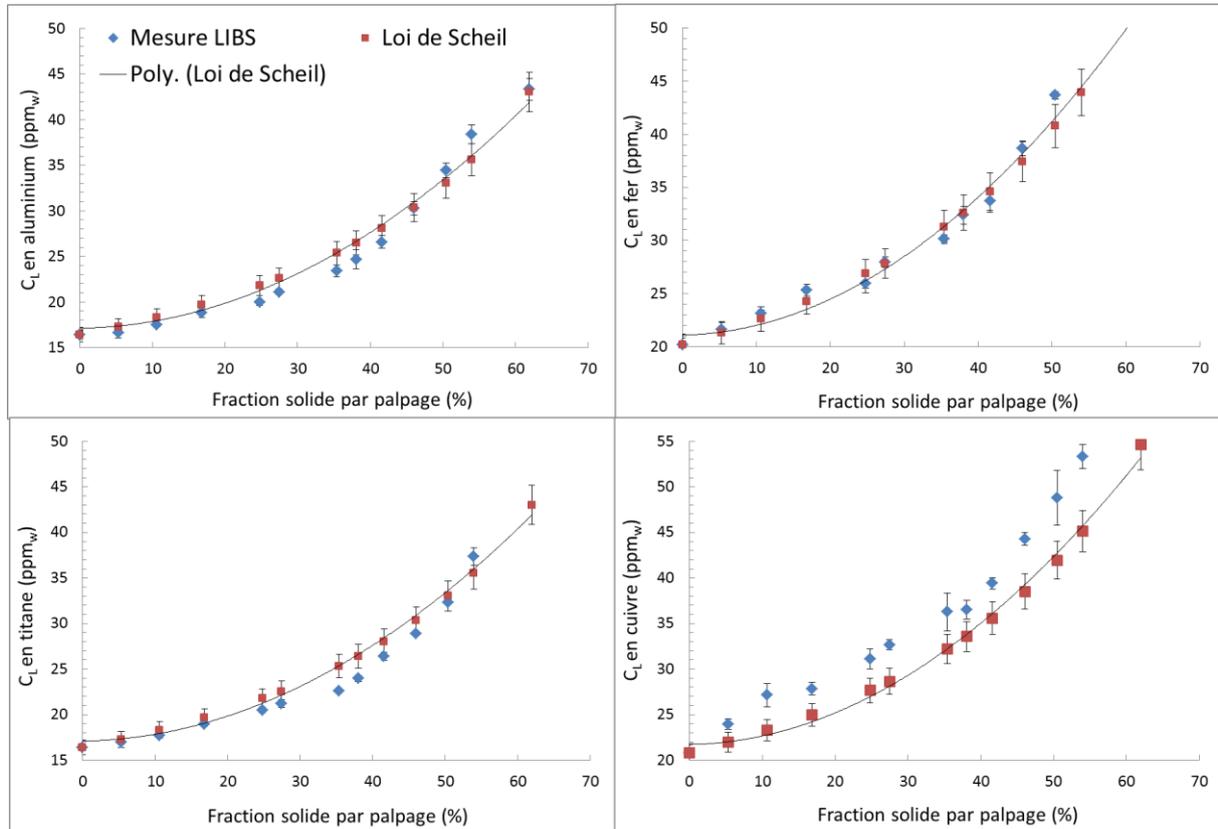


Figure 80 : Evolution des concentrations mesurées par LIBS et calculées par la loi de Scheil dans le liquide en fonction de la fraction solide mesurée par palpation.

Le lingot résultant de la solidification est alors coupé verticalement en deux moitiés (Figure 81-A). L'une de ces deux moitiés est de nouveau coupée en deux en passant par la zone où le palpation a été effectuée (Figure 81-B). Les images obtenues montrent la croissance des cristaux de silicium polycristallin qui s'est effectuée parallèlement au gradient de température. L'orientation de ces cristaux donne une information sur les positions successives du front solide qui leur est perpendiculaire. Plusieurs de ces positions dans la hauteur du lingot sont tracés en pointillés sur ces images. Les tracés montrent que le front de solidification, qui est initialement plan, se courbe progressivement de façon convexe sur les 3 premiers cm de la hauteur du lingot. Au-delà, il commence à être affecté et déformé par le bullage.

La fraction solide évaluée par palpation en un point donné présente donc une incertitude importante puisque la forme du front de solidification varie au cours du temps. Une partie des écarts sur la Figure 80 pourraient donc être liés à une mauvaise estimation de la fraction solide par palpation.

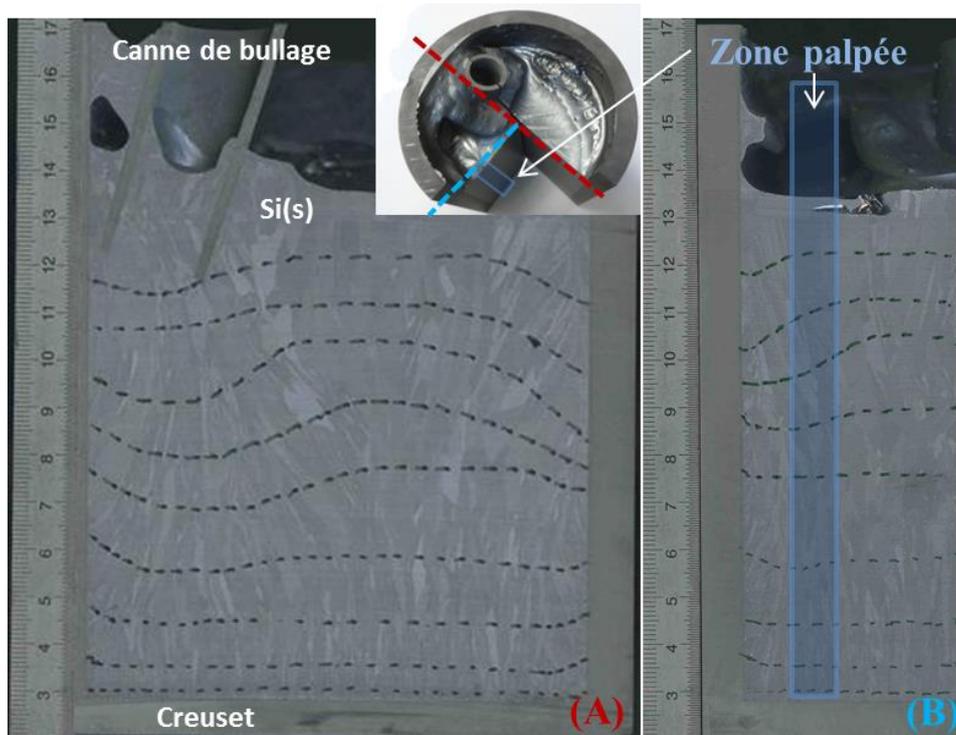


Figure 81 : Photos du lingot vu en coupe verticale (A) selon le diamètre du creuset et (B) perpendiculairement à la première coupe.

IV.3.b Fraction solide déterminée via la mesure LIBS

Nous proposons, pour déterminer la fraction solide de façon plus précise, d'utiliser l'évolution de la concentration en impureté dans le liquide qui est directement liée au volume de matière solidifiée (= fraction solide).

L'élément fer est choisi comme traceur de la fraction solide durant le procédé. Connaissant sa concentration via la mesure LIBS en phase liquide (C_L^∞) et en faisant l'hypothèse que son rejet suit parfaitement la loi de Scheil on peut écrire en réarrangeant l'équation (103) :

$$f_s(C_L^\infty) = 1 - \left(\frac{C_L^\infty}{C_0} \right)^{k_{eff}^{-1}} \quad (105)$$

Dans cette équation, et dans le cas du fer, le coefficient de partage des impuretés métalliques influence toujours peu la relation et sa valeur à l'équilibre peut être utilisée.

L'évolution des concentrations mesurées et calculées est de nouveau tracée en estimant cette fois la fraction solide à partir de l'évolution de la concentration en fer dans le liquide (Figure 82). Les courbes se superposent parfaitement pour cet élément en raison de l'hypothèse formulée. Pour les autres éléments, les points sont mieux alignés que précédemment selon une fonction puissance voisine de la loi de Scheil.

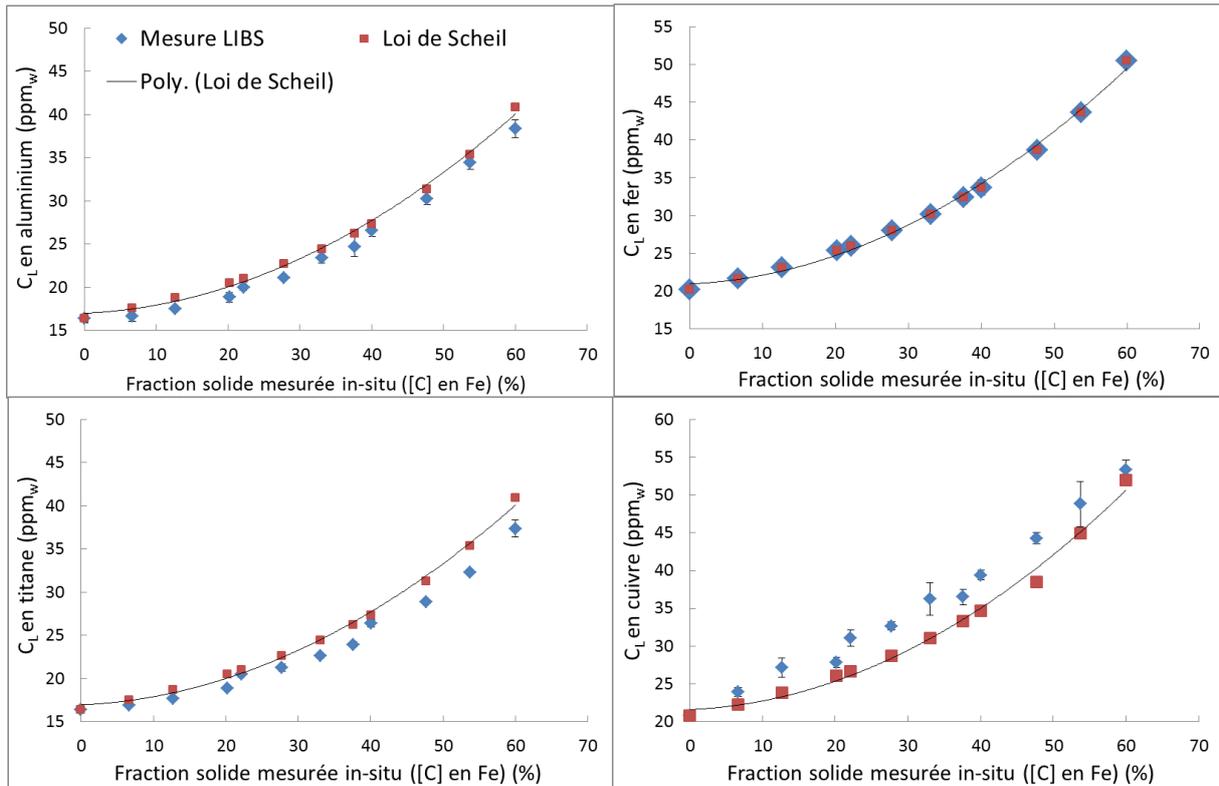


Figure 82 : Evolution des concentrations mesurées par LIBS et calculées par la loi de Scheil dans le liquide en fonction de la fraction solide calculée à partir des concentrations de fer.

Désormais, l'écart à peu près constant entre les deux profils ne peut être principalement relié qu'à l'incertitude sur la concentration initiale mesurée par LIBS. Il devient donc possible de déterminer précisément la composition de la charge inconnue en utilisant un solveur pour trouver le C_0 qui minimise le carré des écarts entre les deux profils. La nouvelle valeur ainsi obtenue est estimée bien plus précisément que la valeur initiale fournie avec le modèle d'analyse quantitatif Tableau 19. Cette opération a été effectuée pour chaque élément et les concentrations obtenues restent dans l'incertitude de la méthode d'analyse, ce qui valide à nouveau son applicabilité.

Tableau 19 : Concentrations mesurées initialement par la LIBS et ajustées.

Élément	Al	Ti	Cu
C initiale LIBS (ppm _w)	16,4	16,4	20,8
C_0 ajusté (ppm _w)	15,6	15,2	22,9
Écart (%)	5,1	7,8	-9,2

Une fois le C_0 déterminé via cette procédure les deux profils se superposent (Figure 83), ceci démontre que les concentrations mesurées en LIBS suivent très finement la loi de Scheil aux incertitudes de répétabilité près (\pm quelques % relatifs).

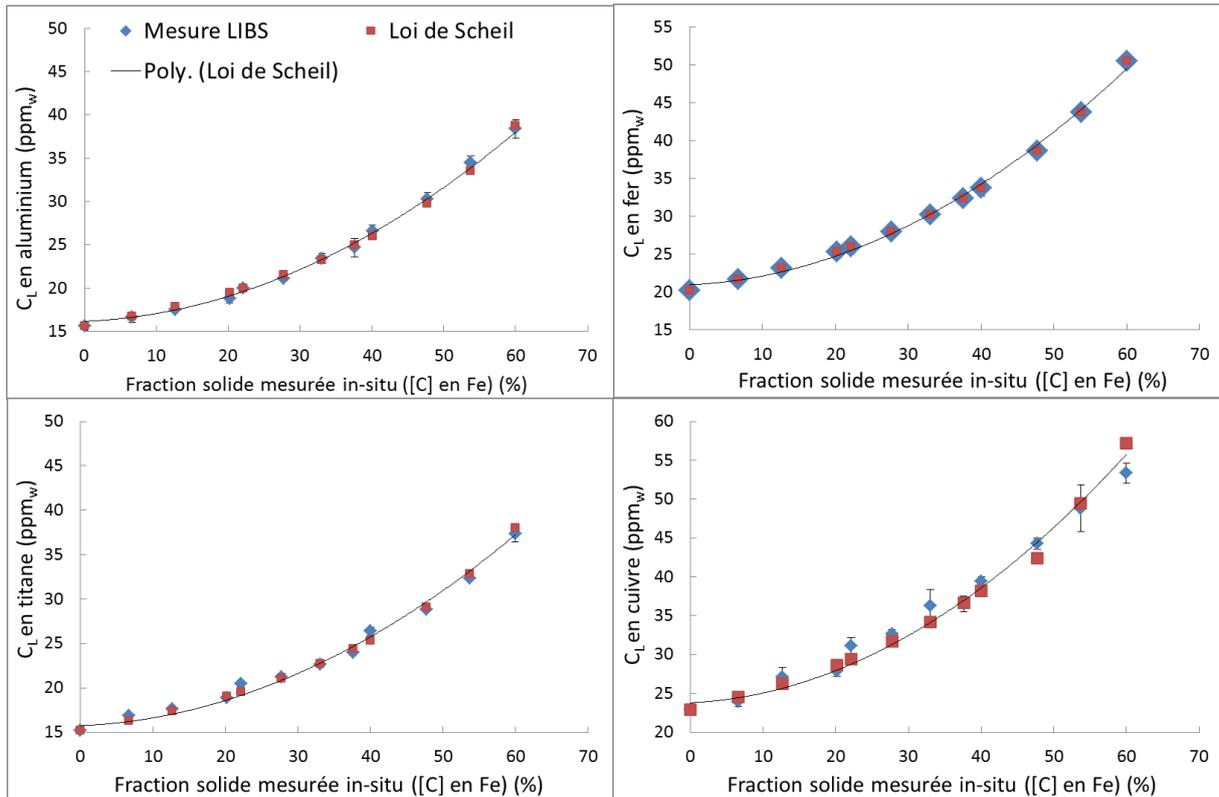


Figure 83 : Evolution des concentrations mesurées par LIBS et calculées par la loi de Scheil dans le liquide après ajustement du C_0 .

IV.4 Profil de concentration dans le lingot

La composition en aluminium du lingot est caractérisée par mesures ICP-MS et GDMS sur les 60% de hauteur du lingot contrôlés durant la solidification. La comparaison des concentrations mesurées *ex situ* avec celles calculées par la relation de Scheil (101) permet d'obtenir un coefficient de partage effectif de $\sim 4,8 \cdot 10^{-3}$ pour l'élément aluminium (Figure 84).

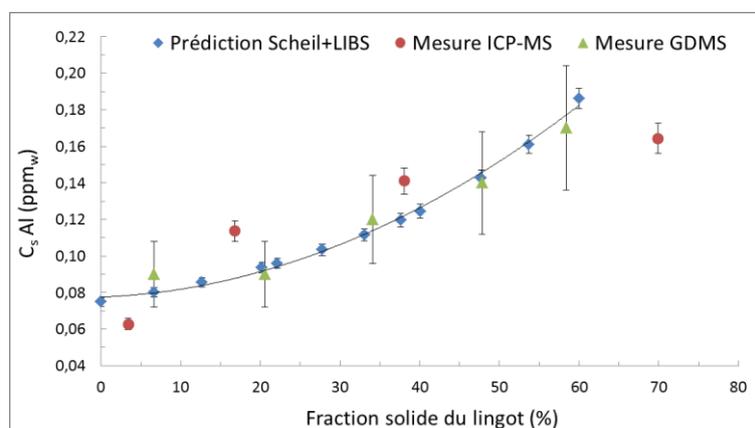


Figure 84 : Comparaison des teneurs prédites par la loi de Scheil et de celles mesurées par ICP-MS ou GDMS dans la zone palpée.

Le coefficient convecto-diffusif est une grandeur adimensionnelle permettant de mettre en relation les conditions du procédé de solidification dirigée avec l'aptitude de chaque impureté à diffuser au travers de la couche limite solutale (Δ) [151] :

$$\Delta = \frac{\delta \cdot V_I}{D} \quad (106)$$

avec δ l'épaisseur de la couche diffusive, V_I la vitesse de croissance et D le coefficient de diffusion.

Le k_{eff} étant alors donné par [151] :

$$k_{eff} = \frac{k_0}{1 - (1 - k_0)\Delta} \quad (107)$$

La connaissance du Δ ou du k_{eff} d'un élément (pour l'aluminium dans notre cas) et du coefficient de diffusion des différentes impuretés permet alors de calculer le k_{eff} de chacune. Nous n'effectuerons cependant pas cette opération puisqu'elle n'apporterait rien de plus à propos de l'intérêt de la LIBS pour cette application. Cependant la mesure *in situ* qu'elle permet offre l'opportunité de confirmer les hypothèses et les calculs que cette méthode comporte.

En résumé, avec cette application il a été montré que la LIBS est capable de contrôler en temps réel un procédé de solidification dirigée en mesurant la composition de la phase liquide. Elle offre la possibilité de déterminer le C_0 d'une charge inconnue précisément et séparément du k_{eff} . Ainsi la prédiction de la composition des lingots produits s'effectue de façon plus fiable et précise qu'actuellement. Dans le cadre d'une ligne de production ces informations obtenues *in situ* permettent d'envisager de déterminer, avant même que la solidification ne soit terminée, la hauteur du lingot utile (compatible avec une application PV) et donc le rendement matière de l'étape. Le lingot de silicium pourrait alors être ébouté à la hauteur optimale et de façon automatisée à la sortie du four.

De plus, lorsqu'il existe une incertitude sur l'aspect du front de solidification, la LIBS est capable de se substituer au palpé pour déterminer la fraction solide. Elle peut aussi le compléter pour déterminer plus précisément les caractéristiques du front (forme, vitesse d'avancée...) si cela présente un intérêt dans l'optimisation du procédé.

Enfin, nous pouvons noter que pour le cas particulier d'une impureté de coefficient de partage proche de l'unité (le bore ou le phosphore par exemple), il devient possible de déterminer directement le coefficient de partage effectif du procédé en utilisant l'équation :

$$C_L = C_0(1 - f_s)^{k_{eff}-1} \quad (108)$$

Cette équation est alors dépendante de la variable k_{eff} et n'autorise plus de déterminer précisément le C_0 qui doit être pris comme la valeur mesurée par la LIBS avec une incertitude de l'ordre de 10 à 15 % selon l'élément considéré. En revanche, dans un tel cas l'étape de cartographie par des mesures *ex situ* n'est plus requise pour prévoir les profils de concentrations dans les lingots produits.

V Conclusion et perspectives

Une méthode d'analyse quantitative a été construite pour les impuretés B, P, Al, Fe, Cu et Ti du silicium de grade métallurgique et solaire en fusion. L'incertitude sur les concentrations prédites est donnée soit par les intervalles de confiance du graphe soit par la reproductibilité de la méthode de mesure LIBS.

En raison de ces incertitudes, les limites de détection vont de ~ 5 ppm_w pour le bore à 0,3 ppm_w pour le titane et le cuivre. Le facteur limitant est l'application des intervalles de confiances sur les graphes d'étalonnage plutôt que l'aptitude des instruments à détecter un signal réduit. Ainsi pour pouvoir mesurer de façon fiable des concentrations plus faibles, améliorer l'équipement n'est pas suffisant et des travaux doivent aussi être entrepris pour améliorer la qualité des graphes d'étalonnage.

Cette amélioration peut être atteinte via différents leviers:

- en étalonnant sur une gamme réduite de concentration, plus proche des limites instrumentales,
- en utilisant un plus grand nombre de points dans la construction des droites d'étalonnage,
- en augmentant la précision de la mesure des étalons pour diminuer l'erreur sur l'estimation des concentrations en abscisses (plusieurs prélèvements par point de la droite, fusion d'étalons certifiés, technique encore plus fiable que l'ICP-MS ...).

La méthode quantitative s'avère prédictive pour toutes les impuretés sauf le phosphore qui interfère avec le cuivre, ce qui génère un biais sur les concentrations prédites. Une solution pour s'affranchir de ce problème est d'utiliser un graphe de correction d'interférence. La méthode est particulièrement performante pour les impuretés métalliques avec une justesse et une fidélité inférieure à 10 %. Le degré de performance atteint est légèrement moindre avec le bore pour lequel ces deux paramètres sont respectivement de 16 et 6 %. Des mesures comparatives de LIBS et d'ICP-OES montrent que les deux techniques permettent de mesurer des concentrations identiques avec un écart de 10 à 15 % près au maximum. Ces résultats sont très encourageants quant à l'aptitude de la LIBS à constituer une alternative viable aux techniques conventionnelles (GDMS et ICP-OES) actuellement utilisées pour l'analyse du silicium de grade métallurgique et pour le suivi des procédés de purification.

La plupart des données expérimentales utilisées dans la construction du modèle proviennent de mesures réalisées sur du silicium de grade électronique volontairement contaminé en impureté. Ainsi d'éventuels problèmes d'interférence pourraient être passés inaperçus et survenir lors d'applications en conditions industrielles sur de l'UMG-Si. Cependant, comme les mesures de biais effectuées sur du silicium de grade UMG n'ont pas montrées d'erreur systématiques (sauf pour P), ce risque paraît limité. Si de telles interférences venaient malgré tout à apparaître elles pourraient toujours être corrigées via un graphe de correction dont la construction est décrite dans le § III.2 de ce chapitre.

La méthode analytique construite a été mise en application avec succès sur un procédé de solidification dirigée sur lequel elle a permis de suivre en temps réel le rejet d'impuretés dans la phase liquide. Grâce à la mesure LIBS associée à la loi de Scheil, la composition de la charge et le coefficient de partage effectif du procédé peuvent être déterminés de façon plus précises qu'actuellement. Ensuite lorsqu'une charge inconnue est traitée, les concentrations dans le lingot final peuvent être prédites directement durant la solidification. Ceci permet une

réactivité plus importante sur le contrôle qualité du procédé et d'envisager une amélioration du rendement matière de cette étape de purification.

Pour finir, nous pouvons effectuer une remarque à propos de la démarche mise en œuvre pour construire et valider le modèle d'analyse quantitatif. Dans l'idéal des échantillons (quantité de données expérimentales) de taille plus importante pourraient être utilisés pour diminuer l'incertitude sur les grandeurs statistiques utilisées. Les points d'étalonnage seraient collectés sur des journées indépendantes pour inclure directement la reproductibilité des mesures LIBS dans le modèle plutôt que de l'évaluer séparément. Pour finir les étalonnages des différentes impuretés pourraient être réalisés séparément les uns des autres afin d'éviter des interférences du type de celles observées pour l'élément phosphore.

Ces opérations, nécessiteraient un nombre important d'expériences indépendantes les unes des autres et seraient facilement réalisables pour des mesures sur solide pour lesquelles l'échantillonnage s'effectue sans préparation particulière. En revanche, dans le cas de mesures sur un métal liquide, la préparation avant une mesure est beaucoup plus importante. Une mesure 100% indépendante d'une autre requiert alors *a minima* une journée complète d'essais (préparation du four et de la charge, fusion du métal, mise en place et réglages LIBS, refroidissement du lingot et nettoyage).

Ainsi, pour ces conditions optimales une simple campagne d'étalonnage de toutes les impuretés étudiées impliquerait environs 30 journées d'essais. Nous avons donc dû effectuer certains compromis afin de satisfaire à des contraintes de temps et de coût. Afin de compenser les éventuels effets liés à ces compromis, des coefficients de Student ont été utilisés dans la mesure du possible pour estimer des grandeurs statistiques plus significatives. A l'issue de l'élaboration de la méthode d'analyse, les compromis effectués paraissent acceptables d'après les performances atteintes jusqu'à maintenant.

Conclusion générale

Ce travail de recherche a consisté à développer et valider une méthode d'analyse quantitative du silicium liquide par la technique de spectroscopie sur plasma induit par laser dite LIBS. Notre étude s'est articulée autour de trois principaux objectifs :

- Optimiser les conditions de mesure pour les faibles limites de détections requises par l'industrie PV en identifiant les paramètres clés et limitants.
- Comprendre comment ces paramètres clés affectent les plasmas et *in-fine* l'intensité des raies d'émission mesurées en LIBS.
- Construire un modèle d'analyse quantitatif performant et applicable à une échelle industrielle.

Afin d'atteindre ces objectifs nous avons développé, en partenariat avec le CNRC, un outil de mesure LIBS reposant sur une technique intrusive qui permet de s'affranchir des oxydes de surface sur les bains métallurgiques industriels. Les ablations laser sont directement générées dans des bulles soufflées au cœur du silicium en fusion. Cet équipement a été mis en place sur un four d'étude au CEA-LITEN pour effectuer sa mise au point et son optimisation.

Après avoir défini et caractérisé l'hydrodynamique du bullage, nous avons déterminé des conditions d'acquisition qui permettent la répétabilité et la reproductibilité du signal LIBS. Ces conditions permettent de synchroniser les tirs et les bulles tout en lissant les fluctuations de masse ablatée entre les tirs, ce qui aboutit à une répétabilité de la mesure de l'ordre de ± 1 à 2 % en relatif. La reproductibilité des mesures, inférieure à 10 % en relatif, devient alors compatible avec des mesures quantitatives.

Nous avons ensuite évalué les paramètres expérimentaux affectant les propriétés physiques des plasmas induits par laser (température et densité électronique) pour maximiser la sensibilité des mesures et leurs limites de détection. Les deux paramètres clefs qui affectent le signal mesuré en LIBS sont la densité de puissance laser et la nature du gaz de bullage utilisé. L'intensité du signal est favorisée par les énergies laser élevées et par une atmosphère d'argon plutôt que d'hélium. L'augmentation de la quantité d'émetteurs proportionnelle au signal peut être produite par une augmentation soit de l'ablation de matière soit de la température des plasmas.

Pour mieux comprendre l'effet de ces deux paramètres et déterminer la contribution majoritaire, nous avons effectué un diagnostic spectroscopique des plasmas formés dans ces conditions. L'évolution des températures des plasmas LIBS (électrons, neutres et ions) dans le temps (de 0,1 à 10 μs après la fin d'impulsion laser) a donc été mesurée expérimentalement sous atmosphère d'argon et d'hélium pour deux énergies laser (84 et 140 mJ correspondant à 5 et 9 GW/cm^2). Ce diagnostic a montré que :

- Toutes les températures mesurées sont peu affectées par l'énergie laser et le gaz ambiant. Les densités électroniques sont beaucoup plus élevées sous une atmosphère d'argon que d'hélium et augmentent avec l'énergie laser.
- Le mécanisme majoritaire d'apport en émetteurs dans le plasma le plus probable est une augmentation de masse ablatée.

- L'atmosphère ambiante conditionne la façon dont le plasma se relaxe au cours du temps. Une atmosphère d'argon favorise la durée de vie du plasma et les populations d'espèces excitées contrairement à une atmosphère d'hélium.

Nous avons ensuite construit une méthode d'analyse quantitative fonctionnelle pour les impuretés B, Al, Fe, Cu et Ti du silicium en fusion. Le modèle mathématique utilisé est basé sur une régression linéaire pondérée entre le signal LIBS et des concentrations de référence mesurées par ICP-MS. Ce modèle montre qu'il est possible d'atteindre des limites de détections qui vont de quelques ppm_w pour les éléments B, Fe et Al jusqu'à moins de 0,5 ppm_w pour le Cu et le Ti, ce qui le rend applicable au domaine photovoltaïque. L'incertitude sur les concentrations prédites par les courbes d'étalonnage est de l'ordre de ±10 à 15 % relatif à la mesure LIBS.

La méthode a été validée par des mesures en aveugle de faux inconnus. Les concentrations prédites par notre modèle quantitatif présentent un bon accord avec les valeurs de référence déterminées par la technique usuelle d'ICP-OES, avec des écarts inférieurs en moyenne à 10 % en relatif. Ceci montre que la technique LIBS est capable de quantifier la composition d'une charge inconnue de silicium de façon sensiblement aussi précise que la technique d'analyse chimique actuellement utilisée pour cette opération.

La méthode d'analyse quantitative élaborée a pu être mise en application avec succès sur un procédé de solidification dirigée. Pour cette application, la mesure LIBS *in situ* permet de caractériser précisément la composition initiale de la charge de silicium et son évolution au fur et à mesure que les impuretés sont rejetées dans la phase liquide. L'association de la mesure LIBS avec la loi de Scheil décrivant la ségrégation des impuretés intervenant, permet de déterminer plus précisément qu'actuellement les concentrations dans les lingots produits. L'obtention de cette information directement durant la mise en œuvre du procédé permet une réactivité plus importante sur son contrôle qualité et d'envisager d'améliorer le rendement matière de cette technique de purification.

La prochaine étape consistera à appliquer notre méthode d'analyse quantitative au suivi de procédés industriels dans lesquels des charges de l'ordre de la centaine de kilogrammes sont purifiées. Il est notamment prévu de mettre en place la mesure LIBS sur un procédé de purification par solidification dirigée ou de déboration par traitement plasma en partenariat avec différents industriels.

Les résultats de l'étude spectroscopique se limitent à des mesures de températures apparentes résolues dans le temps mais pas dans l'espace. Pour aller plus loin, il serait possible d'utiliser une technique de type inversion d'Abel afin de caractériser les gradients d'espèces et de températures présents dans le volume plasma. L'utilisation d'une technique d'imagerie pour observer l'évolution temporelle de la plume plasma serait aussi d'un grand intérêt pour confirmer les hypothèses formulées.

A partir de ces résultats nous avons proposé trois voies d'amélioration de l'équipement pour réduire ses limites de détection :

- augmenter la densité de puissance laser jusqu'à des valeurs de l'ordre de ~20 GW/cm² à partir desquelles le plasma risque d'écranter l'ablation laser par effet bouclier,
- utiliser un mélange Ar :He qui permet de combiner les propriétés de ces deux gaz et de maximiser la durée de vie du plasma,

- utiliser une technologie à double impulsion laser qui permet à la fois de maximiser l'ablation de matière et l'excitation du plasma. Concernant ce dernier point, les techniques de Spectrométrie de Fluorescence Induite par Laser ou encore de *Resonance-Enhanced LIBS* utilisent des laser accordables qui permettent d'exciter préférentiellement certaines espèces du plasma et de gagner plusieurs ordres de grandeur sur les limites de détection. Malgré le gain de sensibilité qu'elles offrent, ces solutions restent coûteuses et difficiles à mettre en œuvre en environnement industriel.

Enfin, plusieurs pistes d'amélioration de la méthode quantitative sont envisageables pour compléter notre étude et améliorer la performance de la méthode d'analyse :

- mettre au point un suivi de la validité des étalonnages dans le temps avec la mesure à intervalle régulier d'un étalon de contrôle pour construire une carte de contrôle associée à chaque impureté,
- confirmer l'absence d'interférence entre les raies d'émission sélectionnées et les impuretés du silicium de type UMG. Corriger les éventuelles interférences observées à l'aide d'un graphe de correction d'interférence,
- réduire l'incertitude liée à la qualité de la régression linéaire en étalonnant sur une gamme réduite de concentration et en utilisant plus de points pour chaque étalonnage.

En conclusion, les résultats obtenus dans cette étude démontrent la performance de la technique LIBS pour contrôler finement la composition chimique d'un bain de silicium. Les méthodes et procédures décrites proposent une approche rigoureuse pour élaborer, caractériser et évaluer une méthode complète d'analyse quantitative qui pourrait être reproduite pour l'analyse d'autres matrices que le silicium. Nous espérons que cette étude contribuera à l'amélioration des méthodes de quantification par LIBS et qu'elle permettra à la spectrométrie LIBS de devenir une technique de chimie analytique quantitative mieux reconnue et plus efficace.

Annexe 1 : Modèle numérique du four de laboratoire

Afin d'aider à la mise en place du protocole expérimental à mettre en œuvre autour de la mesure LIBS, une modélisation numérique 2D-axisymétrique par volumes finis du four de fusion utilisé dans cette étude a été réalisée avec la suite de logiciels ANSYS. Un modèle thermo-hydraulique du four a été élaboré afin d'estimer les différents flux thermiques mis en jeu et obtenir un ordre de grandeur de la vitesse de brassage du silicium (utilisé dans le chapitre II § III.2.a). Plusieurs équations différentielles sont résolues par Fluent pour modéliser les phénomènes physiques mis en jeux dans le four.

Le modèle utilisé dans cette étude a déjà été développé dans le cadre de travaux précédents à cette thèse ([152]), il s'agit donc de mettre à jour l'existant pour l'adapter aux conditions de notre four.

I Equations résolues par le modèle

Le modèle permet de résoudre les phénomènes physiques suivants :

- induction électromagnétique (effet joule, forces électromagnétiques),
- transport/transferts d'énergie (convection, conduction, rayonnement),
- brassage du silicium liquide (boucles convectives, turbulence).

I.1 Modélisation des phénomènes thermiques

Le transfert de chaleur est modélisé en résolvant l'équation du transport d'énergie :

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho E)}_{\text{Terme instationnaire}} + \underbrace{\nabla \cdot [\vec{v}(\rho E + p)]}_{\text{Convection}} = \underbrace{\nabla \cdot [k \nabla T]}_{\text{Conduction}} - \underbrace{\sum h_j}_{\text{Diffusion d'espèces}} + \underbrace{\tau \cdot \vec{v}}_{\text{Dissipation visqueuse}} + \underbrace{S_h}_{\text{Source d'enthalpie}}$$

avec $E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2}$ l'énergie par unité de masse, h l'enthalpie sensible, S_h la source de chaleur volumétrique, k la conductivité thermique du conducteur, v le champ de vitesse.

Comme nous travaillons en régime stationnaire le premier terme est toujours nul. Par ailleurs, pour simplifier le calcul les volumes d'argon (gaz) ont été modélisés par des volumes solides aux propriétés ajustées à l'argon gaz. Cet argon « solide » est utilisé à la place de l'argon gazeux pour éviter de calculer les mouvements convectifs de l'argon. Seuls les mouvements convectifs dans le silicium sont donc calculés par le modèle.

Ainsi dans le cas des régions solides, l'énergie évacuée par conduction est égale à l'énergie apportée par l'induction électromagnétique et l'équation de transfert de chaleur simplifiée s'écrit :

$$\nabla \cdot (k \cdot \nabla T) + S_h = 0$$

I.2 Modélisation du rayonnement

Dans le but de modéliser le transfert de chaleur par rayonnement, un modèle DO (Discrete Ordinate) est utilisé. Un tel modèle radiatif permet de résoudre l'équation du transfert de chaleur pour un nombre fini d'angles solide discrets chacun associé à un vecteur directionnel \vec{s} fixé dans le repère cartésien global (x,y,z) :

$$\frac{\partial I}{\partial x_i} + \underbrace{(\alpha, \sigma_s) I(\vec{r}, \vec{s})}_{\text{Absorption}} = \underbrace{\alpha n^2 \frac{\sigma_b T^4}{\pi}}_{\text{Emission}} + \underbrace{\frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') \phi(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega'}_{\text{Diffusion}}$$

avec \vec{r} le vecteur de position, \vec{s} le vecteur de direction, \vec{s}' le vecteur de direction de diffusion, s la longueur de parcours, T la température locale, I l'intensité de la radiation, Ω' l'angle solide, ϕ la fonction de phase, σ_b la constante de Stefan-Boltzmann, σ_s le coefficient de diffusion, n l'indice de réfraction et α le coefficient d'absorption.

Le modèle résout alors autant d'équations de transport qu'il y a de directions \vec{s} .

I.3 Modélisation de la convection dans le liquide

Le modèle de turbulence utilisé pour modéliser les mouvements du silicium est un modèle de viscosité turbulente linéaire à deux équations k-epsilon type RNG. Ce modèle consiste à appliquer une décomposition de Reynolds aux équations de Navier-Stokes et utilise les méthodes statistiques de groupe de normalisation (Re-Normalisation Group) pour normaliser ces équations afin de prendre en compte plus finement les effets des mouvements aux plus petites échelles. Il est particulièrement adapté pour modéliser un fluide à faible nombre de Reynolds, ce qui convient bien au cas du silicium liquide (Re~1500) brassé à des vitesses de plusieurs cm/s.

Les deux équations différentielles de transport résolues par le modèle k-epsilon pour l'énergie cinétique de turbulence (k) ou le taux de dissipation turbulente noté (ε) s'expriment respectivement sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_k \mu_{eff} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_k$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\alpha_\varepsilon \mu_{eff} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} - R_\varepsilon + S_\varepsilon$$

avec u_i la composante de vitesse dans une certaine direction, G_k l'énergie cinétique de turbulence générée par les gradients de vitesse, G_b l'énergie cinétique de turbulence générée par la flottabilité, Y_M la contribution des fluctuations de dilatation sur le taux de dissipation global, S_k et S_ε des termes source d'énergie, α_k et α_ε les nombres de Prandtl inverses de k et ε et enfin les autres termes des constantes.

I.4 Modélisation du brassage et du chauffage électromagnétique

Afin de modéliser le brassage électromagnétique du bain de silicium le module d'induction électromagnétique développé par Y. Delannoy (CNRS – groupe EPM du laboratoire SiMaP) a été ajouté à Fluent. Ce module résout les équations de Maxwell sous l'hypothèse 'quasi-statique' de l'électromagnétisme, en formulation A-V, en prenant en compte les termes induits par la vitesse du fluide et une conductivité électrique variable. Il calcule le courant et la force électromagnétique, ainsi que le chauffage volumique par effet joule.

Ce module permet donc de résoudre des modèles 2D axisymétriques en calculant le potentiel vecteur \vec{A} du champ magnétique à partir de l'équation de l'induction. Cette équation relie le champ de vitesse au champ magnétique obtenu avec les lois d'Ampère ($\overrightarrow{rot}\vec{B} = \mu_0\vec{j}$), d'Ohm ($\vec{j} = \sigma (-\overrightarrow{grad}\varphi + \vec{u} \wedge \vec{B} - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t})$) et l'expression de \vec{A} ($\vec{B} = \overrightarrow{rot}\vec{A}$).

avec \vec{j} la densité de courant induit (A/m²), \vec{B} le champ magnétique inducteur (T), μ_0 la perméabilité magnétique du vide (H/m), σ la conductivité électrique (S/m), φ une variable scalaire, \vec{u} le champ de vitesse (m/s).

La force magnétique générée par la bobine est la force électromotrice notée :

$$\vec{F}_{EM} = \left(\frac{\vec{B}}{\mu_0} \cdot \overrightarrow{grad} \right) \vec{B} - \overrightarrow{grad} \left(\frac{B^2}{2\mu_0} \right)$$

Elle va mettre le silicium en mouvement (premier terme) et créer un gradient de pression magnétique (second terme). Le champ magnétique génère également une puissance volumique (en W/m³) $\Psi = \frac{j^2}{\sigma}$ qui chauffe le système.

En plus de la force électromotrice, les équations qui régissent le brassage vont contenir deux termes supplémentaires pour tenir compte de la gravité et du couplage des champs magnétiques et de vitesse. L'équation de la quantité de mouvement est finalement donnée par :

$$(\vec{u} \cdot \overrightarrow{grad})\vec{u} = \nu \Delta \vec{u} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \vec{F}_g + \vec{F}_{EM}$$

avec \vec{F}_g la force volumique de pesanteur et p la pression.

L'équation de l'énergie en tenant compte, en plus du chauffage par induction, de la puissance dissipée par viscosité et des gradients thermiques s'écrit :

$$div(k \cdot \overrightarrow{grad}T) + \frac{j^2}{\sigma} + \phi_v = 0$$

avec T la température et ϕ_v la puissance dissipée par viscosité.

II Modèle numérique défini

II.1 Géométrie et conditions aux limites utilisées

La géométrie du modèle correspond à celle du four reproduite à l'échelle 1/1. Les parois du four sont rectangulaires et de dimensions réduites par rapport à la réalité. On s'assure seulement que le domaine est suffisamment grand pour permettre aux boucles de potentiel de se refermer. Afin de simplifier la modélisation des spires compte tenu de la fréquence de travail (50 kHz), seule la partie active des spires correspondant à l'effet de peau dans lequel les courants se concentrent est modélisée par un barreau. Les propriétés de chaque matériau sont récupérées dans les données fournisseurs.

Les conditions aux limites du modèle sont les suivantes (Figure 85) :

- Vitesse du silicium nulle contre la paroi du creuset (adhérence à la paroi).
- Surface du silicium libre de tout frottement.
- Symétrie axiale (pour des raisons propres au logiciel Fluent, l'axe de symétrie doit être défini horizontalement). Le champ magnétique tangentiel à l'axe de symétrie est nul.
- Température de la spire = 40 °C.
- Température sur la paroi extérieure = 50 °C.
- Isolation magnétique (potentiel vecteur nul) sur les parois extérieures du système modélisé. On considère qu'il n'y a pas d'autres sources que notre inducteur.

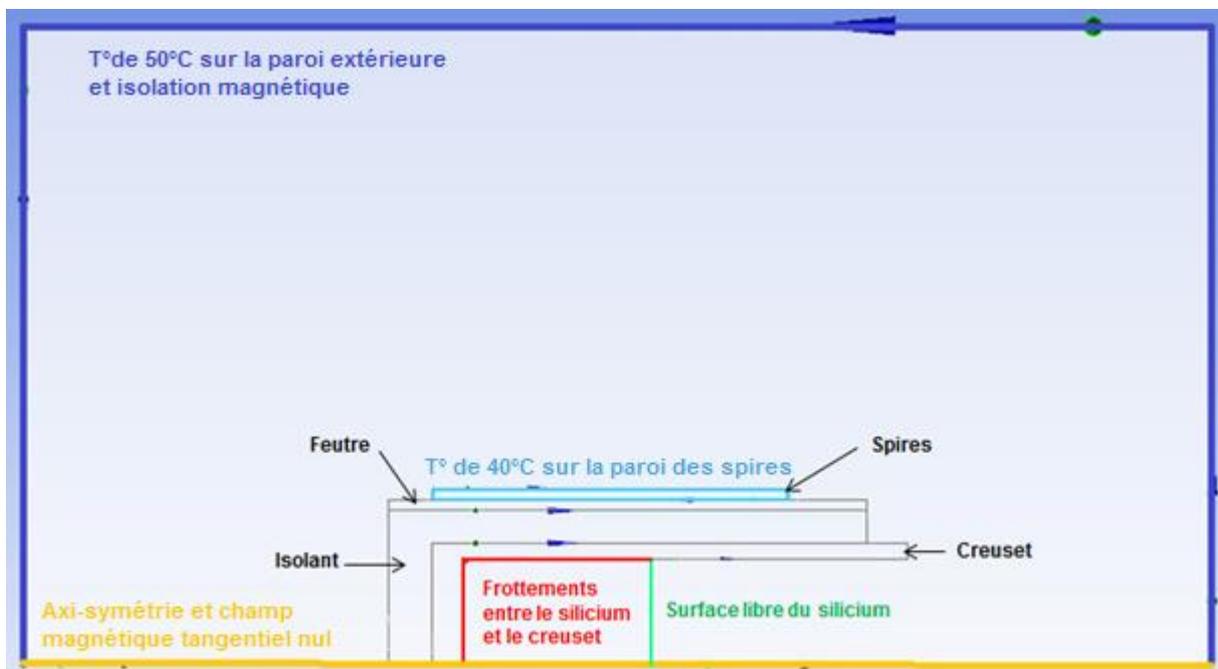


Figure 85 : Géométrie et conditions aux limites du modèle numérique.

II.2 Maillage utilisé

Le maillage a été effectué à l'aide du logiciel ANSYS Meshing. Il se compose d'environ 15 000 mailles de dimensions comprises entre 10^{-4} mètres pour les plus fines et 10^{-2} mètres pour les plus grossières (Figure 86). Le maillage est affiné au niveau des interfaces en vis-à-vis du silicium liquide pour pouvoir modéliser plus finement les phénomènes complexes intervenant dans ces zones. Avec par exemple, la couche limite dans laquelle la vitesse diminue jusqu'à devenir nulle aux parois et l'effet de peau produit par la diminution rapide de

la densité de courant induite dans le silicium au fur et à mesure que l'on s'éloigne du bord du creuset.

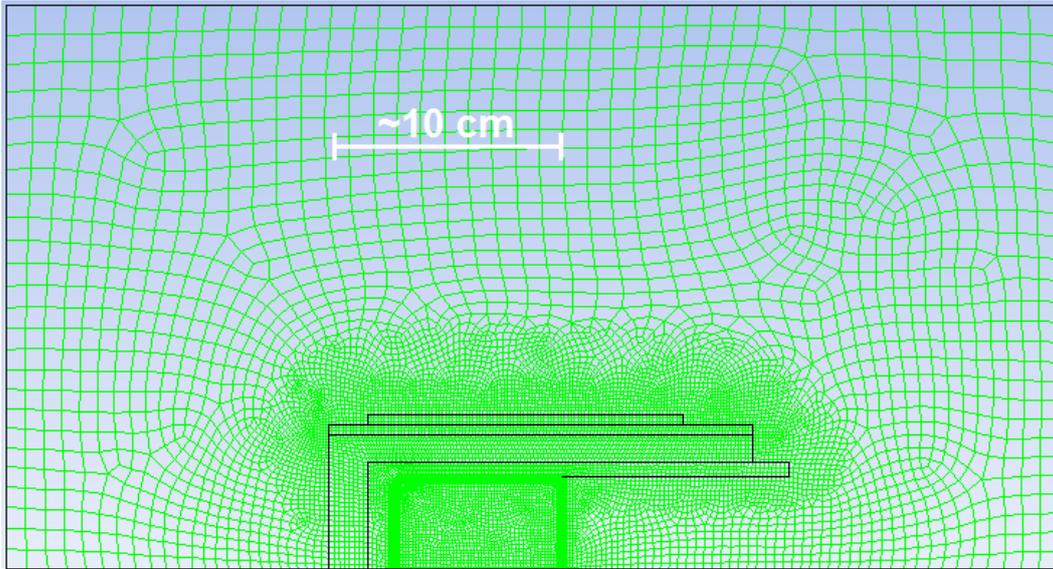


Figure 86 : Maillage de la géométrie réalisé avec Ansys Meshing.

II.3 Fonctionnement

Le fonctionnement du modèle est le suivant : la température souhaitée dans le silicium liquide est donnée par l'utilisateur en tant que consigne. Le modèle est initialisé avec des propriétés voisines de ce qui est attendu avec par exemple une température de ~ 1700 K pour tous les éléments, des vitesses différentes de zéro dans le liquide et un courant quelconque dans les spires. Le calcul est ensuite lancé et les termes d'apport en énergie (principalement le courant d'induction) s'ajustent automatiquement pour obtenir la température dans le bain recherché. Le modèle cherche alors à converger progressivement, itération après itération, vers une solution stationnaire. Cette solution correspond à un état stationnaire pour lequel la somme des gains énergétiques est égale à la somme des pertes. Lors de la première itération pour les propriétés du système fixées arbitrairement, les égalités des équations à résoudre ne sont pas vérifiées et des « résidus » sont présents. Ces résidus représentent un écart à l'état stationnaire et diminuent progressivement à chaque itération jusqu'à obtenir la convergence du modèle. Quand ils passent sous un seuil jugé acceptable, le calcul s'arrête et l'exploitation des résultats peut commencer.

II.4 Calage du modèle numérique

Un modèle numérique présente toujours un ou des décalages par rapport aux phénomènes modélisés. Il doit donc être ajusté pour coller au mieux à la réalité expérimentale. Le calage de notre modèle s'effectue à partir des pertes thermiques dans les circuits d'eau du four. Des essais sont menés pour caractériser ces pertes à l'état stationnaire c'est-à-dire quand la température du bain n'évolue plus (bilan des transferts d'énergie nul). Des thermocouples type K et des débitmètres massiques sont ajoutés en entrée et en sortie des deux circuits d'eau du four. Le premier permet le refroidissement en série du générateur d'induction, des capacités et des spires. Le second assure le refroidissement des doubles parois qui constituent l'enceinte du four.

A partir des mesures expérimentales de débits et de températures, la formule $Q = \frac{q \cdot \rho \cdot Cp \cdot \Delta T}{3600}$ permet le calcul des puissances dissipées dans chaque circuit avec : q le débit d'eau (l/h), Q la puissance thermique dissipée dans le circuit d'eau (W), ρ la masse volumique de l'eau (kg/m^3), Cp la chaleur massique de l'eau (kJ/kg.K), ΔT l'écart de température entre l'entrée et la sortie.

Les premiers essais montrent que lors de l'arrêt du générateur la température en sortie du premier circuit d'eau ne subit qu'une variation inférieure à 1 degré durant la première minute. La puissance dissipée dans les spires refroidies peut donc être considérée comme la contribution majoritaire et l'effet des autres contributions (capacités et générateur) sur cette température est négligé. Pour la suite, la mesure sur le circuit d'eau du générateur s'effectue donc sans éteindre ce dernier avant la prise de température. La mesure de la température du bain à l'état stationnaire s'effectue avec un thermocouple type S inséré dans le bain.

Le modèle est enfin ajusté de sorte que les puissances dissipées dans les circuits d'eau calculées par le modèle soient égales à celles mesurées sur l'équipement. L'ajustement est réalisé en modifiant arbitrairement certains paramètres du modèle :

- L'émissivité du silicium est augmentée pour compenser l'absence de convection (argon solide) dans le modèle qui sous-estime le transfert de chaleur vers l'enceinte.
- Une résistance de contact est introduite à la frontière entre le feutre et les spires pour modéliser le mauvais contact feutre/spires qui réduit dans la réalité le flux thermique à cette frontière.

III Résultats en sortie du modèle - Exploitation

Une fois le modèle numérique établi, un grand nombre d'informations peut être obtenu sur ce qui se passe dans le four. Les champs électromagnétiques générés par l'induction (Figure 87-A) produisent des courants induits dans les éléments conducteurs électriques (Figure 87-B). Les courants induits se concentrent en surface du creuset (effet de peau) et interagissent légèrement avec le silicium proche de la paroi graphite.

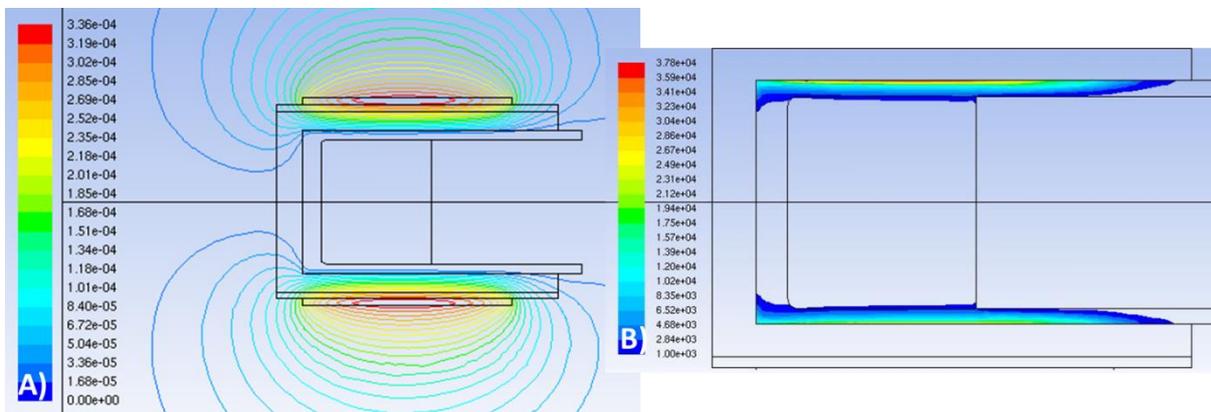


Figure 87 : (A) Boucles de champs d'induction (u.a) et (B) force d'induction générée dans les éléments conducteurs (u.a).

Le creuset est alors chauffé par effet joule et transmet sa chaleur au silicium (Figure 88). Les températures du silicium et du bas du creuset qui sont en contact direct sont

identiques à quelques dizaines de kelvins près. La température décroît progressivement dans les isolants jusqu'à égaler celle de l'eau (313 K) à l'interface de contact entre le feutre et la spire. Environ 5000 W sont rayonnés par le système vers la paroi du four. Les pertes thermiques par conduction vers les spires sont quant à elles de l'ordre de 7000 W. Le total de 12 kW de perte correspond bien à la puissance du générateur expérimentalement injectée dans le système pour avoir 1450 °C dans le bain de silicium après la fusion.

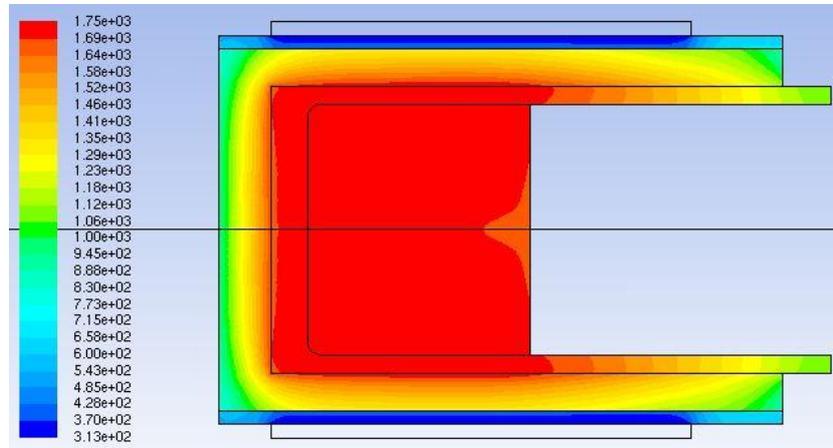


Figure 88 : Températures (K) dans le système.

La convection naturelle et l'induction électromagnétique mettent en rotation le silicium selon des boucles de courants autour de l'axe de symétrie (Figure 89-A). Le silicium se déplace à une vitesse moyenne sur le volume de l'ordre de 1,7 cm/s. Il présente un courant central plus rapide (~5cm/s ou ~38g/s Figure 89-B) et des zones mortes au centre des boucles de circulation où les vitesses sont réduites de 3 ordres de grandeur.

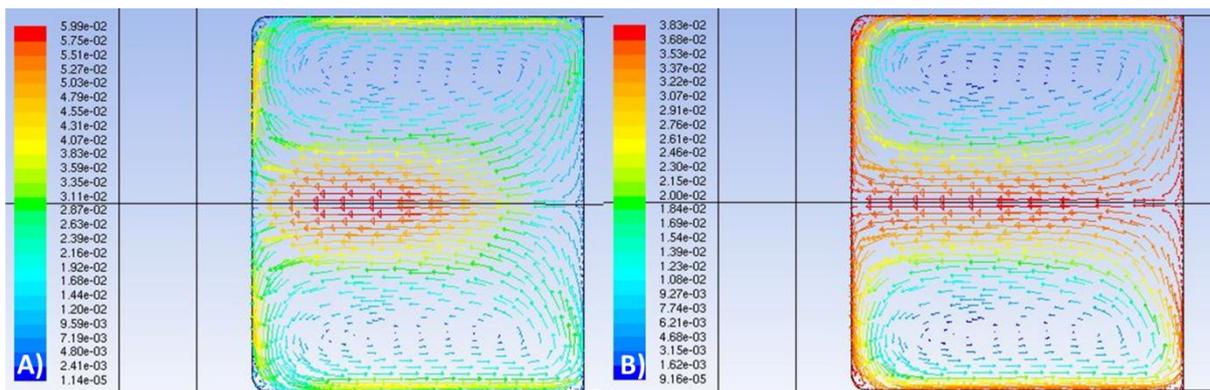


Figure 89 : (A) Vecteurs vitesse (m/s) et (B) fonction de courant (Kg/s) dans le silicium liquide.

En conclusion, cette modélisation numérique du four de laboratoire utilisée dans notre étude nous a aidés à mieux comprendre les phénomènes mis en jeux dans cet équipement sur lequel la LIBS a été installée. La vitesse moyenne de brassage du silicium calculée par le modèle a permis d'estimer son nombre de Reynolds dans les conditions opératoires (chapitre II § III.2.a).

Annexe 2 : Fonction de distribution des signaux LIBS

Lors du traitement statistique de signaux LIBS (calculs d'écart types, barres d'erreur, intervalles de confiance), les acquisitions sont souvent supposées suivre une loi normale par défaut. Cette hypothèse devrait être systématiquement vérifiée pour permettre la construction de modèles quantitatifs plus robustes. Afin de voir quelle(s) loi(s) statistique(s) décrit les différents signaux enregistrés, 100 acquisitions consécutives de 100 spectres sont effectuées (total de 10000 spectres). Ces données sont traitées pour créer 3 jeux de données pour caractériser :

- 1) La distribution tir à tir sur les 1000 premiers tirs de la série.
- 2) La distribution de 100 acquisitions (1 acquisition = 100 tirs consécutifs moyennés).
- 3) La distribution de 100 acquisitions pour lesquelles le signal a été normalisé par l'intensité nette de Si(I)257,72 nm à chaque tir.

Cette étude, réalisée sur le signal du bore, va permettre de déterminer la loi de distribution statistique décrivant les données dans chacun de ces cas et de justifier également de l'intérêt de moyenner les tirs et de normaliser le signal pour permettre la répétabilité de la mesure LIBS.

I Analyse préliminaire par boîte à moustache

Dans un premier temps des boîtes à moustache sont tracées dans les trois cas. Cet outil inventé par Tukey en 1977 est une représentation graphique des paramètres de distribution d'une variable [153], il va permettre d'effectuer des premières observations sur la symétrie de la distribution des données.

Ainsi les figures ci-dessous (Figure 90) représentent :

- le premier (q_1) et troisième quartile (q_3): bordures inférieure et supérieure de la boîte rectangulaire
- l'écart relatif en % entre les premiers et troisièmes quartiles : le pourcentage à droite des box plot. Il est très important puisqu'il permet d'avoir une idée de la dispersion des données et de s'affranchir des différences d'échelle entre les ordonnées des trois figures
- la médiane: trait horizontal au sein de la boîte rectangulaire
- la moyenne: marque « + » au sein de la boîte
- les extrémités inférieures et supérieures des moustaches: marques en forme de tiret « - » situées sur le trait vertical, qui correspondent respectivement à la plus petite donnée supérieure à $q_1 - 1.5 * (q_3 - q_1)$, et à la plus grande donnée inférieure à $q_3 + 1.5 * (q_3 - q_1)$;
- les minimums et maximums : marques extrêmes en forme de cercle « o ». Si le minimum ou le maximum n'est pas confondu avec le tiret, c'est que l'on est en présence de

valeurs atypiques²⁴. Le nombre de valeurs atypiques est noté à côté du minimum ou maximum considéré.

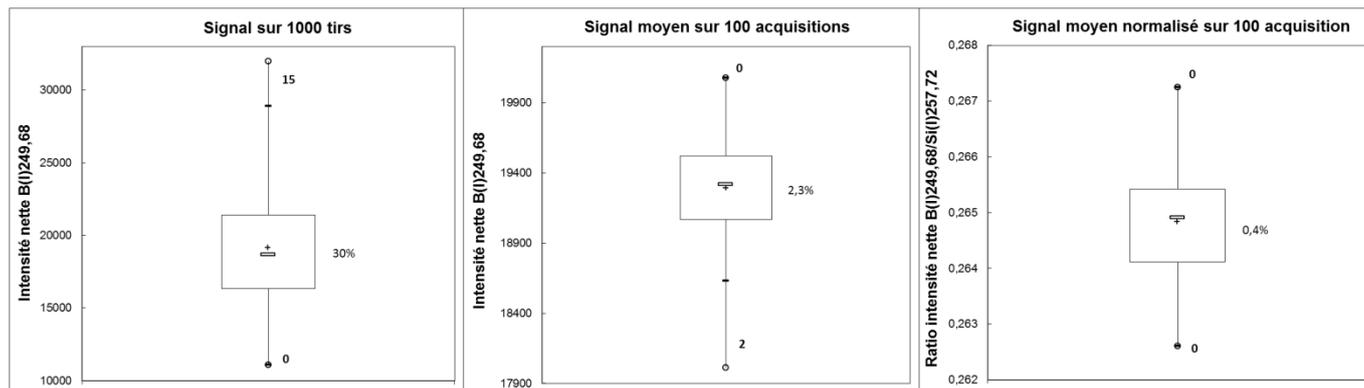


Figure 90 : Boîtes à moustache des séries statistiques évaluées.

Il est observé que pour des acquisitions tir à tir la distribution du signal est fortement dissymétrique et étalée, avec une moyenne et une médiane éloignées l'une de l'autre et un nombre de valeurs atypiques élevées du côté de l'extremum haut. Il est probable que ces valeurs atypiques soient liées à l'excitation des vapeurs résultantes des plasmas précédents. Une fois le signal moyenné (une acquisition = 100 tirs moyennés), la distribution du signal devient plus symétrique et beaucoup moins dispersée, le nombre de valeurs atypiques est réduit et la moyenne des données se rapproche de sa médiane. Enfin, la normalisation du signal tir à tir permet de ne plus avoir aucune valeur atypique et de rendre la distribution symétrique.

Nous pouvons donc conclure à partir de cette analyse préalable que le signal LIBS tir à tir ne suit pas une loi normale qui devrait être parfaitement symétrique avec une moyenne égale à la médiane. La distribution du signal moyenné et normalisé présente une répartition pouvant correspondre à une loi normale. Cependant, comme il existe d'autres lois de distribution présentant une bonne symétrie des données autour d'une valeur moyenne centrale, l'analyse par boîte à moustache ne suffit pas pour établir la normalité des données.

II Calcul des paramètres de formes

Plusieurs grandeurs statistiques existent pour caractériser plus finement la façon dont est distribuée une série de donnée. Les paramètres de forme que sont le Kurtosis et le Skewness permettent de comparer la distribution d'une variable aléatoire réelle (le signal LIBS) par rapport à une loi normale [154].

Le Kurtosis ou coefficient d'aplatissement est une mesure de la pointicité de la densité de probabilité d'une variable. Le Kurtosis d'excès (K_e) permet d'effectuer une comparaison de la forme d'une distribution donnée avec celle d'une distribution normale. Il s'estime dans le cas d'un échantillonnage pour lequel l'ensemble de la population n'est pas connue par :

$$K_e = \frac{n(n+1) \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4}{(n-1)(n-2)(n-3)s^4} - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)}$$

²⁴ Valeurs très peu fréquentes qui ne suivent pas la distribution caractéristique du reste des données.

avec n le nombre de données étudiées, \bar{x} la moyenne du jeu de données, s son écart-type et x la valeur d'une donnée.

Lorsque $K_e < 0$ la distribution est dite platykurtique, elle est plus plate (étalée autour de sa valeur moyenne) qu'une distribution normale. Lorsque $K_e > 0$ la distribution est dite leptokurtique, elle est plus pointue (resserrée autour de la valeur moyenne) qu'une distribution normale.

Le Skewness (S_{kew}) ou coefficient d'asymétrie est une mesure de l'asymétrie de la densité de probabilité d'une variable par rapport à sa médiane. Il s'estime dans le cas d'un échantillonnage où l'ensemble de la population n'est pas connue par :

$$S_{kew} = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{(n-1)(n-2)s^3}$$

Lorsque $S_{kew} > 0$ la distribution est décalée à gauche de la médiane et la queue de distribution est étalée à droite. Lorsque $S_{kew} < 0$ la distribution est décalée à droite de la médiane et la queue de distribution est étalée à gauche.

Ainsi une série de données dont K_e et S_{kew} valent tout deux zéro suit une loi normale et plus son K_e et S_{kew} s'éloignent de 0 plus elle diffère d'une loi normale.

L'application numérique de ces calculs aux trois séries de données donne :

- Pour le signal moyenné et normalisé $S_{kew} = 0,03$ et $K_e = -0,05$, ce qui se rapproche très fortement d'une loi de distribution normale.
- Pour le signal seulement moyenné $S_{kew} = 0,42$ et $K_e = 0,07$, ce qui correspond à une distribution aussi resserrée que la loi normale mais avec une queue de distribution légèrement étalée à droite.
- Pour le signal tir à tir $S_{kew} = 0,74$ et $K_e = 0,38$, ce qui démontre une distribution leptokurtique et nettement moins symétrique qu'une loi normale.

III Test d'Anderson-Darling par probability plot

Comme pour toutes les lois de probabilités les fonctions de répartition²⁵ se ressemblent toutes avec une allure sigmoïdale. Il est difficile de trouver une loi permettant de décrire une série de données spécifique. Le probability plot ou Pplot consiste à déformer l'axe des ordonnées de sorte que si la loi empirique liée à la série de données est proche de la loi testée alors les points sont à peu près alignés.

Le test d'Anderson-Darling se base sur ce principe et permet de savoir si une série de données suit une certaine fonction de distribution. Les deux hypothèses de ce test sont :

H0 : Les données suivent la loi de distribution évaluée.

H1 : Les données ne suivent pas la loi de distribution évaluée.

²⁵ Tracé avec en abscisse la variable étudiée et en ordonnée le pourcentage des données inférieures ou égales à l'abscisse.

Ce test permet de calculer une valeur de probabilité (notée p) qui va déterminer si le test n'est pas significatif. La valeur de p représente la probabilité d'obtenir des valeurs pour le test statistique égales ou supérieures à celles observées par seule chance si l'hypothèse H_0 est vraie. p correspond donc à la probabilité de rejeter par erreur H_0 alors que cette hypothèse s'avère en réalité être juste. Si p est suffisamment faible et inférieure à une valeur critique fixée dans des tables ($p_{critique} = 5\%$ est utilisé par exemple pour une loi normale et bien souvent par extension pour les autres lois aussi), alors les données ne suivent pas la loi de distribution évaluée à 95% de confiance. Ainsi la réussite du test ($p > p_{critique}$) permet d'établir qu'aucun écart significatif par rapport à la loi de distribution n'a pu être détecté, donc que l'hypothèse H_0 n'a pu être rejetée (et non que la loi de distribution est forcément vérifiée). Nous appliquons ce test pour les 3 séries de données avec les lois de probabilité : normale, log-normale, logistique, gama, exponentielle, de weibull, de plus petite et de plus grande valeur extrême.

Il ressort de cette évaluation (Figure 91) que des lois normales peuvent décrire les données avec normalisation ($p = 68\%$) et sans normalisation ($p = 80\%$). Dans le cas où notre signal n'est ni moyenné, ni normalisé une loi de valeur extrême ($p = 5\%$) paraît être celle qui se rapproche le plus des données expérimentales.

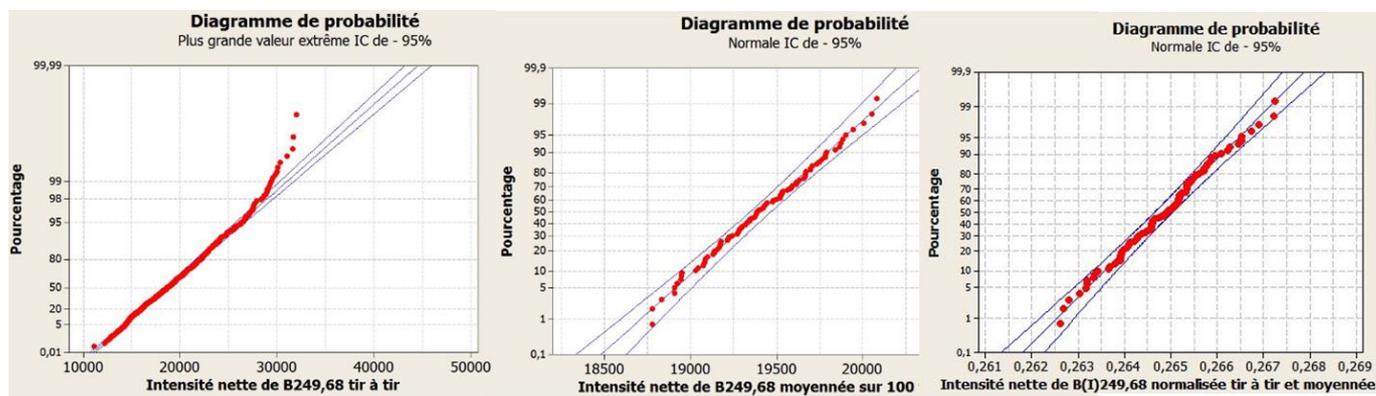


Figure 91 : Pplots des lois de probabilité qui permettent d'obtenir la meilleure linéarité et de maximiser p pour chacune des séries de données.

IV Tracé des densités de probabilité

Le tracé de la densité de probabilité des différents jeux de données permet de vérifier la pertinence du choix de la loi de probabilité les décrivant. Les histogrammes (Figure 92) regroupent les données en classes uniformément réparties et affectent à chacune d'entre elles un pourcentage de chance pour qu'un point d'acquisition quelconque se situe en son sein. Les courbes en bleu sont le tracé théorique de la densité de probabilité de la loi de distribution choisie, dont les paramètres sont ajustés en fonction des données. L'ajustement correct des données expérimentales avec les distributions théoriques permet donc de confirmer le choix des lois choisies.

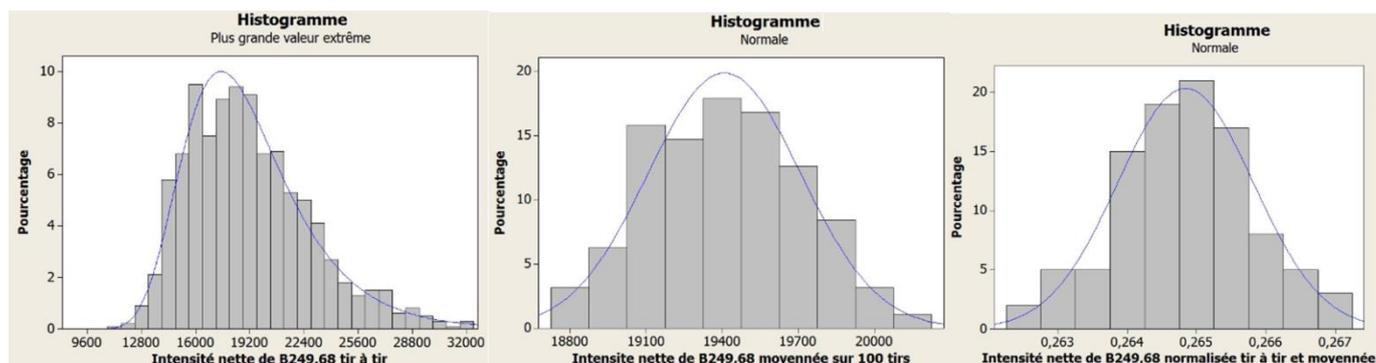


Figure 92 : Densité de probabilité des trois séries de données.

La Tableau 20 résume les lois de probabilités permettant de décrire les différents signaux LIBS mesurés. Les formules d'écart-type à appliquer sont données et seront utilisées tout au long de ce manuscrit. La comparaison des RSD(%) dans les différents cas souligne bien l'intérêt du calcul de moyennes sur 100 tirs (réduction du RSD(%) par un facteur 15 jusqu'à une valeur de 2%) mais aussi de la normalisation (réduction d'un facteur 4 par rapport à une moyenne seule) pour améliorer encore la répétabilité des mesures.

Tableau 20 : Résumé des lois de probabilité qui décrivent les signaux LIBS.

Grandeur statistique	Signal tir à tir sur 1000 tirs	Signal moyenné sur 100 tirs à 100 reprises	Signal normalisé, moyenné sur 100 tirs à 100 reprises
K_e	0,38	0,07	-0,05
S_{kew}	0,74	0,42	0,03
Loi statistique appropriée	valeur extrême	normale	normale
Formule appropriée de l'écart type	Inconnue	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x_m)^2}{n - 1}}$	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x_m)^2}{n - 1}}$
Écart médiane-moyenne (%)	2,64	0,18	0,03
Écart type	6562	389	0,001
RSD (%)	34,2	2,0	0,4

Références

- [1] EPIA, « Global market outlook for photovoltaics 2014-2016 », Juin 2014.
- [2] Fraunhofer Institute, « Photovoltaics report », Freiburg, 24-oct-2014.
- [3] L. Radziemski et D. Cremers, « A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012 », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 87, p. 3-10, sept. 2013.
- [4] S. Sadique, « Production and Purification of Silicon by Magnesiothermic Reduction of Silica Fume », Université de Toronto, 2011.
- [5] S. Amendola, « Overview of Manufacturing Processes For Solar-Grade Silicon », 2011. [En ligne]. Disponible sur: http://www.rsi-silicon.com/media/SolarGradeSilicon_050611.pdf.
- [6] D. Lynch, « Winning the global race for solar silicon », *JOM*, vol. 61, n° 11, p. 41-48, janv. 2010.
- [7] F. H. Oraibi et F. A. AL-Tememe, « Theoretical Study of the effect of impurity concentrations on the efficiency of the single crystal silicon solar cell », *Journal of Kufa - Physics*, vol. 4, n° 1, déc. 2012.
- [8] D. Sarti et R. Einhaus, « Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 72, n° 1-4, p. 27-40, avril 2002.
- [9] J. Hofstetter, J. F. Lelièvre, C. del Cañizo, et A. Luque, « Acceptable contamination levels in solar grade silicon: From feedstock to solar cell », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 159-160, n° 0, p. 299-304, mars 2009.
- [10] M. A. Martorano, J. B. F. Neto, T. S. Oliveira, et T. O. Tsubaki, « Refining of metallurgical silicon by directional solidification », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, n° 3, p. 217-226, février 2011.
- [11] M. Shyam, « The Shifting Relationship Between Solar and Silicon in Charts », *greentechmedia*, Février-2014. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.greentechmedia.com/articles/read/Solar-and-Silicons-Shifting-Relationship-in-Charts>. [Consulté le: 30-juill-2015].
- [12] P. Woditsch et W. Koch, « Solar grade silicon feedstock supply for PV industry », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 72, n° 1-4, p. 11-26, avr. 2002.
- [13] B. Ceccaroli, O. Lohne, et E. J. Øvrelid, « New advances in polysilicon processes correlating feedstock properties and good crystal and wafer performances », *physica status solidi (c)*, vol. 9, n° 10-11, p. 2062-2070, oct. 2012.
- [14] S. Ranjan, S. Balaji, R. A. Panella, et B. E. Ydstie, « Silicon solar cell production », *Computers & Chemical Engineering*, vol. 35, n° 8, p. 1439-1453, août 2011.
- [15] J. Du et B. E. Ydstie, « Modeling and control of particulate processes and application to poly-silicon production », *Chemical Engineering Science*, vol. 67, n° 1, p. 120-130, 2012.
- [16] S. Balaji, J. Du, C. M. White, et B. E. Ydstie, « Multi-scale modeling and control of fluidized beds for the production of solar grade silicon », *Powder Technology*, vol. 199, n° 1, p. 23-31, avril 2010.
- [17] « International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) ». SEMI-Solar PV, 2014.

- [18] R. Kvande, L. J. Geerligs, G. Coletti, L. Arnberg, M. Di Sabatino, E. J. Øvrelid, et C. C. Swanson, « Distribution of iron in multicrystalline silicon ingots », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n° 6, p. 064905-064905-9, sept. 2008.
- [19] K. Morita et T. Miki, « Thermodynamics of solar-grade-silicon refining », *Intermetallics*, vol. 11, n° 11-12, p. 1111-1117, 2003.
- [20] M. Kazuki, « Thermodynamics on SOG-SiRefining Processes », présenté à The 3rd Workshop on Reactive Metal Processing, Boston, 2007.
- [21] J. Safarian, G. Tranell, et M. Tangstad, « Processes for Upgrading Metallurgical Grade Silicon to Solar Grade Silicon », *Energy Procedia*, vol. 20, p. 88-97, 2012.
- [22] Z. Yin, A. Oliazadeh, S. Esfahani, M. Johnston, et M. Barati, « Solvent refining of silicon using nickel as impurity getter », *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 50, n° 2, p. 166-172, 2011.
- [23] T. Y. Xiaodong Ma, « Purification of metallurgical grade Si combining Si-Sn solvent refining with slag treatment », *Separation and Purification Technology*, vol. 125, p. 264-268, 2014.
- [24] J. Li, B. Ban, Y. Li, X. Bai, T. Zhang, et J. Chen, « Removal of Impurities from Metallurgical Grade Silicon During Ga-Si Solvent Refining », *Silicon*, p. 1-7, avr. 2015.
- [25] J. Safarian et M. Tangstad, « Vacuum Refining of Molten Silicon », *Metallurgical and Materials Transactions B*, sept. 2012.
- [26] D. Luo, N. Liu, Y. Lu, G. Zhang, et T. Li, « Removal of boron from metallurgical grade silicon by electromagnetic induction slag melting », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 21, n° 5, p. 1178-1184, mai 2011.
- [27] S.-H. Choi, B.-Y. Jang, J.-S. Lee, Y.-S. Ahn, W.-Y. Yoon, et J.-H. Joo, « Effects of electron beam patterns on melting and refining of silicon for photovoltaic applications », *Renewable Energy*.
- [28] T. Weiss et K. Schwerdtfeger, « Chemical equilibria between silicon and slag melts », *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 25, n° 4, p. 497-504, août 1994.
- [29] Y. V. Meteleva-Fischer, Y. Yang, R. Boom, B. Kraaijveld, et H. Kuntzel, « Slag Treatment Followed by Acid Leaching as a Route to Solar-Grade Silicon », *JOM*, vol. 64, n° 8, p. 957-967, juill. 2012.
- [30] K. Morita, K. Kume, et N. Sano, « A Newly Developed Method for Determining SiO₂ Activity of the Silicate Slags Equilibrated with Molten Silicon Alloys. », *Iron Steel Inst Jpn*, vol. 40, n° 6, p. 554-560, 2000.
- [31] C. Yin, B. Hu, et X. Huang, « Boron removal from molten silicon using sodium-based slags », *Journal of Semiconductors*, vol. 32, n° 9, p. 092003, sept. 2011.
- [32] Z. Ding, W. Ma, K. Wei, J. Wu, Y. Zhou, et K. Xie, « Boron removal from metallurgical-grade silicon using lithium containing slag », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, n° 18-19, p. 2708-2712, sept. 2012.
- [33] J.-J. Wu, W.-H. Ma, B. Yang, Y.-N. Dai, et K. Morita, « Boron removal from metallurgical grade silicon by oxidizing refining », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, n° 19, p. 463-467, 2009.
- [34] D. Morvan et J. Amouroux, « Preparation of photovoltaic silicon by purification of metallurgical grade silicon with a reactive plasma process », *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 1, n° 4, p. 397-418, déc. 1981.
- [35] Y. Delannoy, C. Alemany, K.-I. Li, P. Proulx, et C. Trassy, « Plasma-refining process to provide solar-grade silicon », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 72, n° 1-4, p. 69-75, avril 2002.

- [36] C. Alemany, C. Trassy, B. Pateyron, K.-I. Li, et Y. Delannoy, « Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 72, n° 1-4, p. 41-48, avril 2002.
- [37] K. K. Suzuki, T. Kumagai, et N. Sano, « Removal of boron from metallurgical-grade silicon by applying the plasma treatment », *ISIJ international*, vol. 32, n° 5, p. 630-634.
- [38] M. Benmansour, S. Rousseau, et D. Morvan, « Effects of the DC bias in a molten silicon bath on its purification and hydrogenation by RF thermal plasma », in *Surface & coatings technology*, vol. 203, p. 839-843.
- [39] D. J. Fray, « The use of solid electrolytes as sensors for applications in molten metals », *Solid State Ionics*, vol. 86-88, Part 2, p. 1045-1054, 1996.
- [40] L. Duren, « X-ray fluorescence measurements of molten aluminium elemental composition », Worcester polytechnic institute, Degree of master of science, 2007.
- [41] I. A. Majorov, E. F. Timofeev, A. V. Eliutin, et V. V. Nedler, « An atomic absorption method for continuous analytical monitoring of metal and alloy refining processes », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 36, n° 12, p. 1223-1231, 1981.
- [42] « Method for direct chemical analysis of molten metal using spectrometer », US5644401 A.
- [43] T. Ishida, T. Akiyoshi, I. Sumi, R. Kawabata, A. Chino, et S. Kinoshiro, « On-line Analysis of Mn Concentration in Molten Steel by Atomic Absorption Spectrometry », *Tetsu-to-Hagane*, vol. 95, n° 10, p. 690-694, 2009.
- [44] T. Ishida, T. Akiyoshi, R. Kawabata, et A. Chino, « Direct Determination of Mn Concentration in Molten Steel by Atomic Absorption Spectroscopy Using the Radiant », *Tetsu-to-Hagane*, vol. 97, n° 11, p. 554-557, 2011.
- [45] J. S. Cowpe, J. S. Astin, R. D. Pilkington, et A. E. Hill, « Temporally resolved laser induced plasma diagnostics of single crystal silicon — Effects of ambient pressure », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 63, n° 10, p. 1066-1071, oct. 2008.
- [46] P. Bouchareine, « Spectrométrie Optique », Techniques de l'ingénieur, r6310, 1994.
- [47] G. D. Ivlev et E. I. Gatskevich, « Liquid phase reflectivity under conditions of laser-induced silicon melting », *Semiconductors*, vol. 34, n° 7, p. 759-762, juill. 2000.
- [48] A. C. Diebold, *Handbook of Silicon Semiconductor Metrology*. CRC Press, 2001.
- [49] G. E. Jellison et D. H. Lowndes, « Measurements of the optical properties of liquid silicon and germanium using nanosecond time-resolved ellipsometry », *Applied Physics Letters*, vol. 51, n° 5, p. 352-354, 1987.
- [50] M. S. Brown et C. B. Arnold, « Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification », in *Laser Precision Microfabrication*, K. Sugioka, M. Meunier, et A. Piqué, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 91-120.
- [51] K. Mills et L. Courtney, « Thermophysical properties of silicon », *ISIJ international*, vol. 40, p. 130-138, 2000.
- [52] A. Miotello et R. Kelly, « Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature », *Appl Phys A*, vol. 69, n° 1, p. S67-S73, déc. 1999.
- [53] A. H. A. Lutey, « An improved model for nanosecond pulsed laser ablation of metals », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 8, p. 083108, 2013.
- [54] D. A. Cremers et L. J. Radziemski, « Basics of the LIBS Plasma », in *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, 2013, p. 29-68.
- [55] S. H. Kim, « Heating of plasma electrons by laser light », *Nuov Cim B*, vol. 71, n° 2, p. 227-245, oct. 2007.

- [56] J. Penczak, R. Kupfer, I. Bar, et R. J. Gordon, « The role of plasma shielding in collinear double-pulse femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 97, p. 34-41, juill. 2014.
- [57] J. A. Aguilera, C. Aragón, et F. Peñalba, « Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis », *Applied Surface Science*, vol. 127-129, p. 309-314, 1998.
- [58] K. Amal, S. H. Elnaby, V. Palleschi, A. Salvetti, et M. A. Harith, « Comparison between single- and double-pulse LIBS at different air pressures on silicon target », *Applied Physics B*, vol. 83, n° 4, p. 651-657, 2006.
- [59] R. Ahmed et M. A. Baig, « A comparative study of single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, n° 3, p. 033307-033307-6, 2009.
- [60] W.-H. Zhao, H.-Z. Tang, Y. Shen, Y. Shi, et L.-Y. Hou, « Physical meaning of temperature measured by spectral line intensity method », *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi*, vol. 27, n° 11, p. 2145-2149, nov. 2007.
- [61] D. Cremers et L. Radziemski, « Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy ». John Wiley & Sons, 2006.
- [62] O. Vallée, *Rayonnement des plasmas et profil des raies spectrales*. af3561: Techniques de l'ingénieur, 2002.
- [63] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, et N. Omenetto, « Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n° 1, p. 86-95, janv. 2010.
- [64] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*. New York: McGraw Hill, 1964.
- [65] D. L'Hermite, « Méthodologie de quantification des mesures faites par LIBS », présenté à Journées LIBS 2006, INSTN (Saclay), 14 Juin-2006.
- [66] S. Pandhija, N. K. Rai, A. K. Rai, et S. N. Thakur, « Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS », *Applied Physics B*, vol. 98, n° 1, p. 231-241, oct. 2009.
- [67] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, et V. Palleschi, « Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n° 1, p. 1-14, janv. 2010.
- [68] B. Bousquet, « Traitement des spectres bruts, méthodes chimiométriques et analyse quantitative », présenté à Journées de la LIBS, Polytech Lyon, Université Lyon 1, Villeurbanne, 2013.
- [69] W. Wang, B. Ayhan, C. Kwan, H. Qi, et S. Vance, « A Novel and Effective Multivariate Method for Compositional Analysis using Laser Induced Breakdown Spectroscopy », *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, vol. 17, n° 1, p. 012208, mars 2014.
- [70] M. J. C. Pontes, J. Cortez, R. K. H. Galvão, C. Pasquini, M. C. U. Araújo, R. M. Coelho, M. K. Chiba, M. F. de Abreu, et B. E. Madari, « Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain », *Analytica Chimica Acta*, vol. 642, n° 1-2, p. 12-18, mai 2009.
- [71] W. Freyland, *Coulombic Fluids: Bulk and Interfaces*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [72] L. Paksy, B. Németh, A. Lengyel, L. Kozma, et J. Czékkel, « Production control of metal alloys by laser spectroscopy of the molten metals. Part I. Preliminary

- investigations », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 51, n° 2, p. 279-290, janv. 1996.
- [73] H. Kondo, « Comparison between the characteristics of the plasmas generated by laser on solid and molten steels », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 73, p. 20-25, 2012.
- [74] S. Palanco, S. Conesa, et J. J. Laserna, « Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, n° 4, p. 462-467, avr. 2004.
- [75] D. A. Cremers, F. L. Archuleta, et H. C. Dilworth, « Proceedings of the Process Technology Conference », présenté à Publication of the Iron and Steel Society, 1985, p. 157.
- [76] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [77] J. Gruber, J. Heitz, H. Strasser, D. Bäuerle, et N. Ramaseder, « Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, n° 6, p. 685-693, 2001.
- [78] J. Gruber, J. Heitz, N. Arnold, D. Bäuerle, N. Ramaseder, W. Meyer, J. Hochörtler, et F. Koch, « In situ analysis of metal melts in metallurgic vacuum devices by laser-induced breakdown spectroscopy », *Appl Spectrosc*, vol. 58, n° 4, p. 457-462, avr. 2004.
- [79] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, et V. Sturm, « Laser-induced breakdown spectrometry — applications for production control and quality assurance in the steel industry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, n° 6, p. 637-649, 2001.
- [80] A. K. Rai, F. Y. Yueh, J. P. Singh, et H. Zhang, « High temperature fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy sensor for analysis of molten alloy constituents », *Review of Scientific Instruments*, vol. 73, n° 10, p. 3589, oct. 2002.
- [81] « Fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy sensor for molten material analysis », US 6762835 B2.
- [82] R. De Saro et A. Weisberg, « Apparatus and method for in situ, real time measurements of properties of liquids », US6784429 B2.
- [83] M. Sabsabi, L. St-onge, V. Detalle, et J. M. Lucas, « Laser induced breakdown spectroscopy: a new tool for process control », présenté à World Conference on NDT, Montreal, Canada, 2004.
- [84] C. Carlhoff, C.-J. Lorenzen, et K.-P. Nick, « Method and apparatus for optically coupling an element analysis system and a laser to liquid metal in a melting vessel », US 4995723 A.
- [85] G. Hubmer, R. Kitzberger, et K. Mörwald, « Application of LIBS to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure », *Anal Bioanal Chem*, vol. 385, n° 2, p. 219-224, 2006.
- [86] J. M. Lucas, M. Sabsabi, et R. Héon, « Method and apparatus for molten material analysis by laser induced breakdown spectroscopy », US6909505 B2, sept-2003.
- [87] A. Moreau, « Spectrochemical analysis of molten copper-nickel-iron matte at 1100 °C using laser-induced breakdown spectroscopy », présenté à Pittcon, Chicago, Illinois, 2014.
- [88] S. Darwiche, R. Benrabbah, M. Benmansour, et D. Morvan, « Impurity detection in solid and molten silicon by laser induced breakdown spectroscopy », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 74-75, p. 115-118, 2012.

- [89] R. Benrabbah, « Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque », Université Paris 6, ENSCP, 2015.
- [90] National Institute of Standards and Technology agency, « NIST Atomic Spectra Database ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
- [91] S. A. Walker, « An Investigation of Gas Bubble Generation and Measurement in Water and Mercury », *Masters Theses*, mai 2010.
- [92] Sanda-Carmen Georgescu et Jean-Luc Achard, « Loi de Tate: Analyse critique et restrictions », présenté à 15^{ème} congrès français de mécanique, Nancy, France, 2001.
- [93] K. Tang, E. J. Øvrelid, G. Tranell, et M. Tangstad, « Thermochemical and Kinetic Databases for the Solar Cell Silicon Materials », in *Crystal Growth of Si for Solar Cells*, K. Nakajima et N. Usami, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 2009, p. 219-251.
- [94] A. M. da S. Costa, G. F. de Lima, G. Rodrigues, C. A. Nunes, G. C. Coelho, et P. A. Suzuki, « Evaluation of Ti₃Si Phase Stability from Heat-Treated, Rapidly Solidified Ti-Si Alloys », *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 31, n° 1, p. 22-27, déc. 2009.
- [95] B. Predel, « Fe-Si (Iron-Silicon) », in *Dy-Er – Fr-Mo*, O. Madelung, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 1995, p. 1-6.
- [96] H. Okamoto, « Cu-Si (copper-silicon) », *JPE*, vol. 23, n° 3, p. 281-282, sept. 2002.
- [97] S.-S. Zheng, W.-H. Chen, J. Cai, J.-T. Li, C. Chen, et X.-T. Luo, « Mass Transfer of Phosphorus in Silicon Melts Under Vacuum Induction Refining », *Metall and Materi Trans B*, vol. 41, n° 6, p. 1268-1273, 2010.
- [98] « Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis—II. data interpretation Analytical chemistry division », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 33, n° 6, p. 241-245, 1978.
- [99] J. M. Vadillo, J. M. F. Romero, C. Rodríguez, et J. J. Laserna, « Depth-resolved analysis by laser-induced breakdown spectrometry at reduced pressure », *Surface and Interface Analysis*, vol. 26, n° 13, p. 995-1000, 1998.
- [100] K. Novotný, T. Vaculovič, M. Galiová, V. Otruba, V. Kanický, J. Kaiser, M. Liška, O. Samek, R. Malina, et K. Páleníková, « The use of zinc and iron emission lines in the depth profile analysis of zinc-coated steel », *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 8, p. 3834-3842, 2007.
- [101] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, et A. Tünnermann, « Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids », *Appl. Phys. A*, vol. 63, n° 2, p. 109-115, 1996.
- [102] M. Milán et J. J. Laserna, « Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, n° 3, p. 275-288, 2001.
- [103] G. Cristoforetti, G. Lorenzetti, P. A. Benedetti, E. Tognoni, S. Legnaioli, et V. Palleschi, « Effect of laser parameters on plasma shielding in single and double pulse configurations during the ablation of an aluminium target », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, n° 22, p. 207-255, nov. 2009.
- [104] S. Eschlböck-Fuchs, M. J. Haslinger, A. Hinterreiter, P. Kolmhofer, N. Huber, R. Rössler, J. Heitz, et J. D. Pedarnig, « Influence of sample temperature on the expansion dynamics and the optical emission of laser-induced plasma », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 87, p. 36-42, sept. 2013.
- [105] S. Palanco, L. M. Cabalín, D. Romero, et J. J. Laserna, « Infrared laser ablation and atomic emission spectrometry of stainless steel at high temperatures », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 12, p. 1883-1887, janv. 1999.

- [106] M. G. S. M. R. Darbani, « Temperature effect on the optical emission intensity in laser induced breakdown spectroscopy of super alloys », *Journal of the European Optical Society: Rapid Publications*, vol. 9, 2014.
- [107] S. I. Abu-Eishah, Y. Haddad, A. Solieman, et A. Bajbouj, « A new correlation for the specific heat of metals, metal oxides and metal fluorides as a function of temperature », *Latin American applied research*, vol. 34, n° 4, p. 257-265, oct. 2004.
- [108] S. Amoruso, J. Schou, et J. G. Lunney, « Influence of the atomic mass of the background gas on laser ablation plume propagation », vol. 92, n° 4, p. 907-911, 2008.
- [109] M. R. Joseph, N. Xu, et V. Majidi, « Time-resolved emission characteristics and temperature profiles of laser-induced plasmas in helium », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 49, n° 1, p. 89-103, janv. 1994.
- [110] Air Liquide, « Encyclopédie des gaz ». [En ligne]. Disponible sur: <http://encyclopedia.airliquide.com/>. [Consulté le: 23-juill-2013].
- [111] T. S. CO Laux, « Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 12, n° 2, p. 125-138, 2003.
- [112] Ohio University, « Line broadening mechanism ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.phy.ohiou.edu/~mboett/astro401_fall12/broadening.pdf.
- [113] NIST, « Spectral Line Shapes, Widths, and Shifts ». [En ligne]. Disponible sur: <http://physics.nist.gov/Pubs/AtSpec/node20.html>. [Consulté le: 30-mars-2015].
- [114] A. W. Miziolek, V. Palleschi, et I. Schechter, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2006.
- [115] G. J. Bastiaans et R. A. Mangold, « The calculation of electron density and temperature in Ar spectroscopic plasmas from continuum and line spectra », *Spectrochimica Acta*, vol. 40, p. 885-892, 1985.
- [116] L. Spitzer, *Physics of Fully Ionized Gases*. New York: Interscience, 1962.
- [117] H. C. Liu, X. L. Mao, J. H. Yoo, et R. E. Russo, « Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 54, n° 11, p. 1607-1624, nov. 1999.
- [118] S. Zhang, X. Wang, M. He, Y. Jiang, B. Zhang, W. Hang, et B. Huang, « Laser-induced plasma temperature », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 97, p. 13-33, juill. 2014.
- [119] C. Aragón et J. A. Aguilera, « Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 63, n° 9, p. 893-916, sept. 2008.
- [120] M. Sabsabi et P. Cielo, « Quantitative Analysis of Aluminum Alloys by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Plasma Characterization », *Appl. Spectrosc., AS*, vol. 49, n° 4, p. 499-507, avr. 1995.
- [121] J. A. Aguilera et C. Aragón, « Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions.: Comparison of local and spatially integrated measurements », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 59, n° 12, p. 1861-1876, déc. 2004.
- [122] J. S. Cowpe, R. D. Pilkington, J. S. Astin, et A. E. Hill, « The effect of ambient pressure on laser-induced silicon plasma temperature, density and morphology », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, n° 16, p. 165202, 2009.
- [123] J. Purić, S. Djeniže, J. Labat, et L. Ćirković, « Stark broadening parameters of Si I, Si II and Si III lines », *Z. Physik*, vol. 267, n° 1, p. 71-75, févr. 1974.

- [124] D. W. Hahn et N. Omenetto, « Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community », *Appl Spectrosc*, vol. 64, n° 12, p. 335-366, déc. 2010.
- [125] Q. L. Ma, V. Motto-Ros, W. Q. Lei, M. Boueri, X. S. Bai, L. J. Zheng, H. P. Zeng, et J. Yu, « Temporal and spatial dynamics of laser-induced aluminum plasma in argon background at atmospheric pressure: Interplay with the ambient gas », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n° 11, p. 896-907, nov. 2010.
- [126] J. M. Vadillo, « Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure ».
- [127] A. J. Effenberger et J. R. Scott, « Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra », *Sensors (Basel)*, vol. 10, n° 5, p. 4907-4925, mai 2010.
- [128] Radziemski, *Lasers-Induced Plasmas and Applications*. CRC Press, 1989.
- [129] Y. Iida, « Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples », *Spectrochimica Acta*, vol. 45, p. 1353, 1990.
- [130] S. S. Harilal, C. V. Bindhu, V. P. N. Nampoori, et C. P. G. Vallabhan, « Influence of ambient gas on the temperature and density of laser produced carbon plasma », *Applied Physics Letters*, vol. 72, n° 2, p. 167-169, janv. 1998.
- [131] C. A. Henry, P. K. Diwakar, et D. W. Hahn, « Investigation of helium addition for laser-induced plasma spectroscopy of pure gas phase systems: Analyte interactions and signal enhancement », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, n° 12, p. 1390-1398, déc. 2007.
- [132] D. A. Cremers, F.-Y. Yueh, J. P. Singh, et H. Zhang, « Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis », in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [133] S. Darwiche, M. Benmansour, N. Eliezer, et D. Morvan, « Laser-induced breakdown spectroscopy for photovoltaic silicon wafer analysis », *Progress in photovoltaics*, vol. 20, n° 4, p. 463-471.
- [134] M. A. Khater, « Laser-induced breakdown spectroscopy for light elements detection in steel: State of the art », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 81, p. 1-10, 2013.
- [135] C. Goueguel, S. Laville, F. Vidal, M. Chaker, et M. Sabsabi, « Resonant laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of lead traces in copper alloys », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, n° 12, p. 2452-2460, déc. 2011.
- [136] N. B. Zorov, A. A. Gorbatenko, T. A. Labutin, et A. M. Popov, « A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n° 8, p. 642-657, 2010.
- [137] V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone, et V. Spizzichino, « Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, n° 4, p. 429-436, avr. 2004.
- [138] W. B. Barnett, V. A. Fassel, et R. N. Kniseley, « Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 23, n° 10, p. 643-664, oct. 1968.
- [139] L. Kurucz, « Kurucz Atomic spectral database », *Institute for Atomic- and Molecularphysics, University of Hannover*. [En ligne]. Disponible sur:

- <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>. [Consulté le: 24-août-2015].
- [140] J.-M. Mermet, « Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n° 7, p. 509-523, juill. 2010.
- [141] J.-M. Mermet, « Quality of calibration in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 49, n° 12-14, p. 1313-1324, oct. 1994.
- [142] M. Georges, « Concepts Statistic Interpretation Student Table », *Page web du CERN*. [En ligne]. Disponible sur: http://te-epc-lpc.web.cern.ch/te-epc-lpc/concepts/statistics/pagesources/Concepts_Statistic_Interpretation-Student-Table.png. [Consulté le: 10-juin-2015].
- [143] J. El Haddad, L. Canioni, et B. Bousquet, « Good practices in LIBS analysis: Review and advices », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 101, p. 171-182, nov. 2014.
- [144] Z. Wang, T.-B. Yuan, Z.-Y. Hou, W.-D. Zhou, J.-D. Lu, H.-B. Ding, et X.-Y. Zeng, « Laser-induced breakdown spectroscopy in China », *Front. Phys.*, vol. 9, n° 4, p. 419-438, déc. 2013.
- [145] J.-M. Mermet, « Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept? », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 63, n° 2, p. 166-182, févr. 2008.
- [146] H. Lignier, « Procédure d'analyse du silicium par ICP-OES ». CEA-tech, 28-août-2014.
- [147] A. Tropsha, P. Gramatica, et V. K. Gombar, « The Importance of Being Earnest: Validation is the Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR Models », *QSAR Comb. Sci.*, vol. 22, n° 1, p. 69-77, avr. 2003.
- [148] D. M. Reichenbacher et P. D. J. W. Einax, « Control Charts in the Analytical Laboratory », in *Challenges in Analytical Quality Assurance*, Springer Berlin Heidelberg, 2011, p. 287-304.
- [149] J.-P. Garandet, « Croissance cristalline en phase liquide : éléments théoriques », 2003, vol. 8, p. 23-55.
- [150] H. Lignier, « Procédure d'analyse du silicium par ICP-MS ». CEA-tech, 26-août-2014.
- [151] J. P. Garandet, N. Kaupp, D. Pelletier, et Y. Delannoy, « Solute segregation in a lid driven cavity: Effect of the flow on the boundary layer thickness and solute segregation », *Journal of Crystal Growth*, vol. 340, n° 1, p. 149-155, févr. 2012.
- [152] F. B. Santara, « Cristallisation du silicium photovoltaïque sous induction électromagnétique : étude d'une vanne de rétention et de la ségrégation sous brassage », Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2010.
- [153] R. McGill, J. W. Tukey, et W. A. Larsen, « Variations of Box Plots », *The American Statistician*, vol. 32, n° 1, p. 12-16, févr. 1978.
- [154] L. T. DeCarlo, « On the meaning and use of kurtosis », *Psychological Methods*, vol. 2, n° 3, p. 292-307, 1997.

Résumé :

L'objectif de ce travail de thèse a été de développer et de valider une méthode d'analyse quantitative du silicium liquide par la technique LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*). Pour cela, le dispositif utilisé consiste en une mesure intrusive sur la surface de bulles gazeuses, générées au cœur du métal fondu par soufflage d'un gaz inerte au travers d'un tube. Dans un premier temps, les conditions d'acquisition du signal ont été optimisées pour permettre la répétabilité et la reproductibilité du signal LIBS en dépit des fluctuations paramétriques induites par le bullage. Dans un second temps, les paramètres expérimentaux affectant les propriétés physiques des plasmas produits ont été évalués pour maximiser la sensibilité de la mesure et réduire les limites de détection. Les deux paramètres clefs qui ont été identifiés sont la densité de puissance apportées par l'impulsion laser et la nature du gaz de bullage : l'intensité du signal et donc le nombre d'émetteurs dans les plasmas sont favorisés par les hautes énergies laser et par une atmosphère d'argon plutôt que d'hélium. Le diagnostic spectroscopique des plasmas générés en fonction de ces paramètres a permis de montrer qu'ils n'ont pas d'effet significatif sur la température des électrons, des ions et des espèces neutres. L'augmentation de masse ablatée par le laser et la modification des conditions de relaxation du plasma par le milieu ambiant sont les mécanismes majoritaires à considérer. Finalement un modèle d'analyse quantitatif a été construit dans les conditions optimisées pour les impuretés B, Al, Fe, Cu et Ti du silicium. Il permet d'atteindre des limites de détection qui vont de quelques ppm_w pour les éléments B, Fe et Al jusqu'à moins de 0,5 ppm_w pour le Cu et le Ti. Les concentrations prédites par LIBS présentent un très bon accord avec celles déterminées par une méthode *ex situ* conventionnelle, l'ICP-OES, avec des écarts relatifs inférieurs en moyenne à 10 %. Ceci démontre l'intérêt de la technique LIBS pour contrôler *in situ* et en temps réel un procédé d'élaboration du silicium photovoltaïque.

Mots-clés : LIBS, analyse quantitative, spectrométrie d'émission optique, étalonnage, silicium, métallurgie.

Abstract :

The aim of this PhD research work was to develop and to validate a quantitative method to measure the composition of molten silicon by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). The device used consists in an intrusive measurement on the surface of gas bubbles which are produced by blowing an inert gas through a pipe inserted into the melt. First, the signal acquisition conditions were optimized to ensure LIBS signal repeatability and reproducibility to overcome experimental fluctuations due to the bubbling. Second, the experimental parameters affecting plasma physics were evaluated to maximize the measurement sensitivity and to lower the limits of detection. The two key parameters identified are the laser power density and the ambient gas: the signal intensity and then the number of emitters inside the plasma are promoted by higher laser energy and an Ar atmosphere rather than a He one. The plasma spectroscopic diagnosis as a function of these parameters showed that they don't have significant effect on the temperature of electrons, ions and neutral species. The only mechanisms to be considered are then the increase of the mass ablated by the laser and the modification of the plasma relaxation conditions by the ambient atmosphere. Third, calibration curves were established for B, Al, Fe, Cu and Ti impurities under the optimized conditions. Limits of detections from few ppm_w for B, Fe and Al to less than 0,5 ppm_w for Ti and Cu have been achieved. The predicted concentrations by LIBS are in very good agreement with the ones measured by the conventional *ex situ* method, ICP-OES. The mean relative discrepancy is lower than 10 %. These results demonstrate the LIBS benefits for *in situ* and in-line monitoring of photovoltaic silicon production processes.

Keywords: LIBS, quantitative analysis, optical emission spectrometry, calibration, silicon, metallurgy.