

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2013

Faculté des Sciences
Département de Physique

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

Les contraintes internes et l'effet des traitements thermiques sur les défauts et la ségrégation des impuretés dopantes dans le silicium polycristallin pour des applications photovoltaïques.

Option: Semiconducteur

Par

Salima SILINI

Directeur de thèse :

Allaoua CHIBANI

Pr. U. Annaba

Devant le jury :

PRESIDENT :

Mokhtar GHERS

Professeur

U. Annaba

EXAMINATEURS :

Mohamed Cherif SAHOUR

Professeur

U. Guelma

Abdelouahab HAMEL

M.C.A

U. Guelma

Membre invité

Bouزيد HADJOU DJA

Professeur

U. Annaba

Dédicace

Mon père

Ma mère

Merci pour tout. J'espère que vous êtes tout simplement fiers de moi, et je vous dédie ce travail.

À mes chères frères :

HICHEM ABD EL GHANI ET NOUR EL DINE

À mes chères sœurs :

*ILHEM KARIMA FATIMA ZOHRA AMINA ET LA
PETITE HANENE*

A MON MARIE FATEH

*Et tous les anges : sérine, abd elrahmene, djelile ,Mohamed
salsabile, Saad Eddine.*

Et mes belles sœurs :

Lamia, Zina, Chaïma.

*Enfin je remercie tous ceux qui de près ou de loin m'ont permis
de mener ce travail à son terme.*

Remerciements

الحمد لله وكفى و طى الله على الحبيب المصطفى

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser cette thèse.

Ce travail à été réalisé au sein du Laboratoire des Semi-conducteurs (LSC) à l'université Badji Mokhtar, Annaba.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le professeur **Allaoua CHIBANI** je tiens à le remercier de m'avoir proposé ce sujet et me diriger toutes ces années, pour tous les efforts qui ont fait pour moi. Je le remercie aussi pour sa disponibilité, son enthousiasme, et la confiance qu'il m'a toujours accordée.*

*Je remercie le Professeur **MOKHTAR GHUERS** de l'université d'Annaba pour avoir accepté de présider le jury ainsi que le Professeur **MOHAMED CHERIF SAHOUR** l'université de Guelma, **ABDELOUAHEB HAMEL** l'université de Guelma qui me font l'honneur d'examiner ce travail*

*J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le professeur **BOUZID HADJOUJJA**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, surtout pour ses discussions de qualité, et qui n'a cessé de m'encourager tout au long de la réalisation de ce travail et je le remercier d'avoir accepté de participer aux critiques de ma thèse en tant que membre invité. .*

*Mes remerciements vont également à monsieur le docteur **Baghdadi CHOUIAL** de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, pour tous les efforts qui ont fait pour moi, pour ses conseils et ses encouragements.*

Je tiens enfin à remercier tous mes collègues (es) qui m'ont aidé de loin ou de près à la réalisation de ce travail : Sana, Souheila.

الملخص

هذا العمل يدخل في إطار تطوير طريقة تحضير سباتك السيليسيوم متعدد البلورات المستعمل في تحضير الخلايا الشمسية. هذه الطريقة قد وضعت على مستوى المخبر فشرط النمو للعينة المحضرة يؤدي إلى ظهور عدد كبير من التزحزحات و نسبة كبيرة من ترسبات الشوائب على مستوى الحدود البلورية. هذه العيوب ترجع إلى وجود اجهادات داخلية التي تظهر أثناء تبلور العينة و توجد ثلاثة أنواع للاجهادات منها اجهادات من الرتبة الثالثة الثانية و الأولى و تعرف على مستوى العينة بأكملها وهذا بوجود تدرج للتشوه و سببه التأثيرات الغير المتجانسة في اغلب الأحيان تكون من أصل حراري. لم نستطع الوصول بالدراسة إلى تأثير المعالجات الحرارية على العيوب و هذا لسبب تشتتهم. بينما تأثير المعالجات الحرارية على ترسبات الشوائب المطعمة مثل البور و الارسنيك يبين أنها تحد من التحولات البنيوية التي تظهر داخل المادة. و تخفض عدد مراكز الترسبات على الحدود البلورية لذرات التطعيم التي تتراكم على مستوى الحاجز عندما ترتفع درجات الحرارة المعالجة تعمل بزيادة أكثر فأكثر للذرات المطعمة التي توجد في داخل البلورة و ترسب ذرات الارسنيك في الحواجز أهم من ذرات البور.

للحد من ظاهرة الترسيب درسنا احتمال تنقية العينات المحضرة بطريقة المنطقة الذائبة هذه الطريقة تتركز بالتحديد على الترسيب حيث نرفع درجة حرارة العينة إلى درجة ذوبان السيليسيوم ثم تنقل هذه العينة تعمل على جلب الشوائب إلى طرفها ثم نقوم بنزعها بالقص هذا يؤدي إلى تنقية العينة من الشوائب وهذا يدخل في التطوير المستقبلي لطريقة التحضير

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'évolution d'une méthode d'élaboration des lingots de silicium polycristallin destinés à la fabrication des cellules solaires. Cette méthode a été mise au point au niveau du laboratoire. Les conditions de croissance des échantillons élaborés, conduisent à des structures de grains et de joints de grains présentant un taux de dislocations très élevé et une grande concentration d'impuretés ségréguées au niveau des joints de grains. Ces défauts sont dus à la présence des contraintes internes créées lors de cristallisation du matériau. Ces contraintes, sont du troisième, deuxième et du premier ordre. Ces dernières se définissent à l'échelle de l'échantillon en entier. Elles sont issues de l'existence d'un gradient de déformation due à une transformation hétérogène le plus souvent d'origine thermique.

L'effet des traitements thermiques sur les défauts, n'a pas été déterminé d'une façon nette, car la dispersion des dislocations est très importante. L'effet des traitements thermiques sur la ségrégation des impuretés dopantes comme le bore et l'arsenic montre, que les traitements thermiques limitent les changements structuraux qui pourraient y apparaître dans le matériau en réduisant le nombre de sites de ségrégation aux joints de grains et la quantité d'atomes de dopant qui pourrait s'accumuler dans ces joints. Lorsque, la température des traitements augmente, elle induit de plus en plus d'atomes supplémentaires de dopant qui se retrouvent à l'intérieur des grains. La ségrégation des atomes d'arsenic aux joints est plus importante que celle des atomes de bore.

Pour limiter le phénomène de ségrégation. Nous étudions actuellement la possibilité de purifier les échantillons élaborés par la méthode de la zone fondue. Cette méthode est basée justement sur la ségrégation où une zone de l'échantillon est portée à la température de fusion de silicium. Le déplacement de cette zone a pour effet d'entraîner les impuretés vers une extrémité de l'échantillon, qui sera éliminée par découpe. Ce qui conduit à une purification d'impuretés. Ceci s'inscrit dans le développement futur de la technique d'élaboration.

Abstract

This work describes the optimization of the preparation method of the polycrystalline silicon ingots for the manufacture of solar cells. This method was developed within the laboratory. The growth conditions of the prepared samples, lead to grain structures and grain boundaries having a very high dislocation rate and a high concentration of impurities segregated at the grains boundaries. These defects are due to the presence of the internal stresses created during crystallization of the material. These stresses are of the third, second and first order. These latter are defined across the entire sample. They come from the existence of a gradient of deformation due to heterogeneous transformation often of thermal origin.

The effect of heat treatments on the defects has not been determined in sharp, because the dispersion of dislocations is very important. The effect of heat treatments on the segregation of the doping impurities such as boron and arsenic shows that the heat treatment limits the structural changes that might occur in the material by reducing the number of segregation sites at the grain boundaries and the quantity of doping atoms that may accumulate in these boundaries. When the treatment temperature increases, it induces more additional doping atoms which are found inside the grains. The segregation of arsenic atoms at the boundaries is greater than that of boron atoms.

In order to limit the phenomenon of segregation we are currently investigating the possibility to purify the prepared samples by the method of the molten zone. This method is based precisely on the segregation where a zone of the sample is heated to the silicon melting temperature. The displacement of this zone has the effect of driving the impurities towards one end of the sample, which will be removed by cutting. This leads to the elimination of impurities. This is part of the future development of the preparation technique.

Liste des figures

Figure	Désignation	Page
Chapitre I		
I.1	structure cristallographique du silicium	2
I.2	structure de bande de silicium	2
I.3	le silicium polycristallin	4
I.4	Densité d'états en échelle logarithmique dans la bande interdite du silicium amorphe	5
I.5	Rendement de conversion photovoltaïque de différents semi-conducteurs en fonction de la largeur d leur bande interdite	6
I.6	Schéma d'une jonction P-N	9
I.7	Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque sous éclairement	10
I.8	Caractéristique d'une cellule photovoltaïque courant en fonction de la tension	13
I.9	Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	15
I.10	Caractéristique I (V) d'une cellule photovoltaïque sous obscurité	16
I.11	Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde	18
I.12	Exemple de réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque	18
I.13	d Part des différentes technologies dans le marché photovoltaïque en 2010	20
I.14	Rendement de conversion normalisé d'une cellule en silicium monocristallin EN fonction de la concentration en impuretés	21
I.15	Rendements de conversion des cellules à base de silicium poly-cristallin en fonction de la taille des grains	22

Chapitre II		
II.1	(a) Méthode d'élaboration de Bridgman verticale (VB) (b) Méthode d'élaboration de Bridgman horizontale (HB).	26
II.2	la méthode Czochralski (Cz)	27
II.3	Méthode de polix	28
II.4	Méthode d'élaboration de silicium polycristallin en coulée continue	28
II.5	principe du tirage de ruban de silicium par le procédé EFG	29
II.6	Système de dépôt de silicium en couches minces par la technique VHF-PECVD	32
II.7	Elaboration de silicium en couches par la technique RTCVD	33
II.8	Système de recristallisation par fusion de zone	35
Chapitre III		
III.1	Représentation schématique du système de tirage	38
III.2	Cycle thermique utilisé dans l'élaboration des lingots de silicium polycristallin.	42
III.3	dislocation en (vis et coin)	46
III.4	Révélation chimique des dislocations (a) , (b) et (c)	49
III.5	Effet de la longueur de dislocation sur la longueur de diffusion dans les méthodes C.G.E et Polix	50
III.6	Mode de traitements thermiques des échantillons élaborés	52
III.7	morphologie des échantillons	53
III.8	Etat de l'échantillon	54
III.9	représentation schématique des deux configurations de diffraction	56
III.10	Principe de l'effet RAMAN	58
III.11	Illustre l'état des contraintes dans le matériau	59

III.12	Technique de la flèche	60
Chapitre IV		
IV.1	Effet d'une contamination en aluminium et en titane sur le rendement des cellules photovoltaïques	68
IV.2	Evolution des mobilités des trous et des électrons ; variation de la durée de vie en fonction du dopage	52
IV.3	schéma de l'implantation ionique	70
IV.4	Différentes étapes pour la mesure de la résistivité	73
IV.5	Résistivité en fonction de la température Du recuit avant implantation	77
IV.6	Résistivité en fonction de la température Du recuit après implantation	77
IV.7	Concentration de dopant dans les grains et aux joints de grains en fonction de la température Du recuit avant implantation	79
IV.8	Concentration de dopant dans les grains et aux joints de grains en fonction de la température Du recuit après implantation	79
IV.9	Concentration des atomes d'arsenic dans les grains et aux joints de grains en fonction de la température du recuit après implantation	80
IV.10	Concentration des atomes de bore dans les grains et aux joints de grains en fonction de la température du recuit après implantation	80
IV.11	Rapports des concentrations N_G/N_{GB} des atomes d'arsenic en fonction de la température du recuit avant implantation.	82
IV.12	Rapports des concentrations N_G/N_{GB} des atomes de bore en fonction de la température du recuit avant implantation.	82

IV.13	Rapports des concentrations N_G/N_{GB} des atomes d'arsenic en fonction de la température du recuit après implantation.	83
IV.14	Rapports des concentrations N_G/N_{GB} des atomes de bore en fonction de la température du recuit après implantation.	83
IV.15	Processus de purification par fusion de zone	85
IV.16	Découpe de l'extrémité du lingot	85

Liste des symboles

g	La bande interdite (gap)
ZCE	zone de charges d'espace
L_n	la longueur de diffusion photo générée d'électron
V_{oc}	la tension en circuit ouvert
I_{cc}	courant de court circuit
FF	facteur de forme
R_s	résistance série
σ^i_3	contraintes du 3ème ordre
σ^i_2	contraintes du deuxième ordre
σ^i_1	contraintes du premier ordre
η	le rendement énergétique
L_d	la longueur de diffusion des porteurs minoritaires
N_d	la densité de dislocations
DRX	La diffraction des rayons X
Ψ	l'angle de basculement
ES	module d'Young du substrat
L_m	longueur de mesure
μ	coefficient d'absorption massique
P	masse volumique
G	la fraction de l'intensité
d_{hkl}	la distance inter réticulaire
e_s et e_f	épaisseurs du substrat et de la couche (f)
λ	longueur d'onde
N	la concentration totale des atomes de dopants
N_G	la concentration totale des de dopants dans les grains

SOMMAIRE

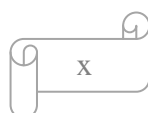
Introduction générale.....1

CHAPITRE I les cellules solaires à base de silicium

I.1. Introduction..... 4
I.2. Propriétés électroniques du silicium 4
I.2.1. Le silicium cristallin 6
I.2.2. Le silicium amorphe..... 7
I.3. les paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire.9
I.3.1. La jonction p-n 10
I.3.2. La cellule photovoltaïque.....12
I.3.3. Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque..... 14
I.3.4. Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque..... 17
I.3.5. La Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque..... 20
I.3.6. Le Rendement η 21
I.4. Le rendement de conversion photovoltaïque a base du silicium..... 22
I.5. Conclusion 26

Chapitre II : Technique d'élaboration de silicium à usage photovoltaïque

II.1 Introduction28
II.2. Les procédés d'élaboration du silicium cristallin28
II.2.1- Les procédés d'élaboration du silicium monocristallin.....29
II.2.2. Les procédés d'élaboration du silicium polycristallin30



Sommaire

II.2.3- Les procédés d'élaboration du silicium polycristallin en ruban.....	30
II.3. L'élaboration du silicium en couches minces	33
II.3.1. L'élaboration du silicium en couches minces sur substrats	33
II.3.1.1. L'élaboration du silicium en couches par la technique PECVD	34
II.3.1.2. L'élaboration du silicium en couches par la technique HWCVD.....	35
II.3.1.3. L'élaboration du silicium en couches par la technique LPCVD.....	35
II.3.1.4. L'élaboration du silicium en couches par la technique RTCVD.....	36
II.3.2. Amélioration de la qualité cristalline des couches déposées.....	36
II.3.2.1. Recristallisation des couches de silicium par fusion laser	37
II.3.2.2. Recristallisation des couches de silicium par fusion de zone	37
II.4.Conclusion.....	38

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

III.1.Introduction	40
III.2. Mode d'élaboration.....	41
III.2.1. Température et durée de fusion.....	42
III.2.2. Vitesse de cristallisation	43
III.2.3. vitesse de refroidissement	44
III.2.4. Elaboration du matériau et amélioration	44
III.3. Qualité des échantillons élaborés et Discussion.....	46
III.4. Les contraintes internes.....	47
III.5. Etude des dislocations	49

Sommaire

III.5.1. Analyse des dislocations.....	51
III.5.2.Résultats et discussion.....	52
III.6. Effet des traitements thermiques sur la qualité cristalline.....	56
III.7. Méthodes de caractérisation des contraintes internes.....	57
III.7.1.Méthode de la diffraction des R X.....	58
III.7.2. Spectroscopie Raman.....	62
III.7.3.Technique de la flèche.....	64
III. 7.4. Méthode de la photoélasticimétrie	65
III.7.5. La photoélasticimétrie Infra rouge assisté par ordinateur.....	66
III.8. Conclusion.....	67

Chapitre IV :Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

IV.1. Introduction	69
IV.2. Les impuretés dans le silicium.....	69
IV.3. Recombinaison des impuretés.....	70
IV.3.1. Recombinaison des impuretés métalliques.....	70
IV.3.2. Recombinaison des impuretés dopantes.....	71
IV.3.3. Les impuretés et les défauts.....	72
IV.4. Le dopage du silicium par implantation ionique.....	72
IV.5. Etude de la ségrégation en fonction des traitements thermiques.....	74
IV.5.1. Conditions expérimentales	75
IV.5.2. Technique de caractérisation	75

Sommaire

IV.5.3. Résultats et Discussion.....	77
IV.5.5. Purification par zone fondu.....	86
IV.6. Conclusion.....	88

Introduction générale

Actuellement, L'énergie solaire suscite un intérêt considérable parmi les scientifiques, les économistes et même parmi les responsables politiques .En effet depuis la dernière crise pétrolière, que le monde a pris conscience, de la nécessité de rechercher des sources d'énergie nouvelle. C'est dans ce cadre que, l'effort technologique a porté sur la recherche et le développement de la filière photovoltaïque. Malheureusement, le coût très élevé de cette filière limite son utilisation à grande échelle. Pour assurer sa croissance continue, il est nécessaire qu'une réduction du prix de revient accompagne un rendement élevé. C'est la raison pour laquelle que nous assistons ces dernières années à la multiplication des techniques de croissances du silicium polycristallin qui se caractérise par un matériau à moindre coût de revient tout en ne perdant pas de vue le rendement de conversion. Mais le problème principal du polycristal est la diminution du photocourant, diminution attribuée à la présence de centres de recombinaison des porteurs minoritaires. Ces centres sont dus principalement aux défauts cristallographiques intra et inter granulaire comme les dislocations et la ségrégation des impuretés au niveau des joints de grains qui forment le matériau. On note que, cette densité de défauts est due principalement à la présence des contraintes internes d'origine thermique. Ces contraintes apparaissent, suite à la différence de température le long du cristal pendant la croissance. En effet, au cours de tirage, la température du cristal n'est pas uniforme. Elle est égale à la température de fusion à l'interface de solidification. Cependant elle se trouve au minimum sur les extrémités du cristal. Il en résulte ainsi un fort gradient thermique, provoquant des contractions non uniformes. Ceci est la source de contraintes internes. L'amélioration de la qualité cristalline par passivation de ces défauts dans un matériau qui est destiné à la fabrication des cellules photovoltaïques est plus que nécessaire. Car, elle permet d'élever son rendement photovoltaïque et le rendre compétitif.

Introduction générale

C'est dans ce but que s'inscrit l'ensemble de ce travail, qui consiste à étudier l'influence des traitements thermiques sur les défauts et la ségrégation des impuretés au niveau des joints de grains dans des échantillons de silicium polycristallin destinés à la fabrication des cellules solaires. Ces échantillons sont élaborés par une technique inspirée par la technique de Bridgman vertical. Cette technique a été mise au point auparavant au niveau du laboratoire.

Le manuscrit contient quatre chapitres :

Le premier chapitre décrit l'étude et la fabrication des cellules photovoltaïques à base du silicium sous forme monocristallin, polycristallin ou en couches minces. Cette étude concerne plus particulièrement, les paramètres photovoltaïques comme la réponse spectrale et le rendement de conversion. Les techniques d'élaboration du silicium sous forme monocristallin, polycristallin, en rubans et en couches minces par plusieurs modes de dépôt sont présentées dans le second chapitre. L'amélioration des couches déposées par leur cristallisation en utilisant la fusion laser où la fusion de zone se trouve dans ce chapitre. Les principaux travaux réalisés dans cette thèse se trouvent dans les deux derniers chapitres. En effet, le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et l'étude de la qualité cristalline du matériau obtenu. Cette étude concerne, les contraintes internes et les différentes méthodes utilisées dans leurs caractérisations. La densité de dislocations faite par révélation chimique, technique mise au point au niveau du laboratoire, ainsi que l'effet des traitements thermiques sur ces défauts se trouvent dans ce chapitre. Enfin, le quatrième chapitre traite, l'influence des traitements thermiques sur la ségrégation des impuretés et leurs effets recombinants, dans des échantillons de silicium polycristallin dopés bore et arsenic. Le manuscrit se termine par une conclusion générale où nous présentons l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail avec les perspectives

Introduction générale

concernant particulièrement le développement de la technique d'élaboration par la possibilité de mettre au point une technique de purification des impuretés dans les échantillons élaborés.

CHAPITRE I

Les cellules solaires à base de silicium

I.1. Introduction

Le matériau silicium polycristallin trouve de nombreuses applications dans les technologies de fabrication des composants microélectroniques [1], des circuits intégrés et des générateurs photovoltaïques [2]. La complexité des circuits et le degré de plus en plus élevé d'intégration des composants, nécessitent constamment l'amélioration et la maîtrise des propriétés de ce type de matériau [3, 4]. A cette fin, nous présentons dans ce chapitre les propriétés électriques de ce matériau et ses différentes applications en photovoltaïque.

I.2. Propriétés électroniques du silicium

La structure d'un cristal est complètement décrite par les paramètres de réseau, sa maille élémentaire, son groupe d'espace et la position des atomes dans son réseau cristallin. Ainsi, la structure cristallographique du silicium est une structure cubique diamant dans lesquels deux réseaux cubiques à face centrées s'interpénètrent où chaque atome est entouré par 4 proches voisins équidistants de l'autre réseau formant tétraèdre. Les liaisons entre les atomes sont de type covalent avec une distance inter atomique de 2.35 \AA et un paramètre de maille $a=5.43 \text{ \AA}$ (**fig I.1**). La bande interdite (gap), séparant la bande de valence de la bande de conduction est égale à $E_g=1.12 \text{ eV}$ à température ambiante.

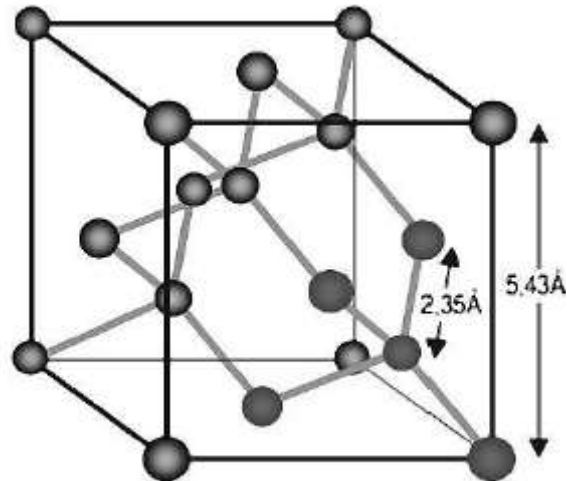


Figure I.1 : structure cristallographique du silicium monocristallin

La bande interdite (gap), séparant la bande de valence pleine à 0°K et de la bande vide de conduction à 0°K, est égale à $g = 1.12$ eV (**fig.I.2**). L'importance du gap détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et donc les propriétés électroniques du semi-conducteur

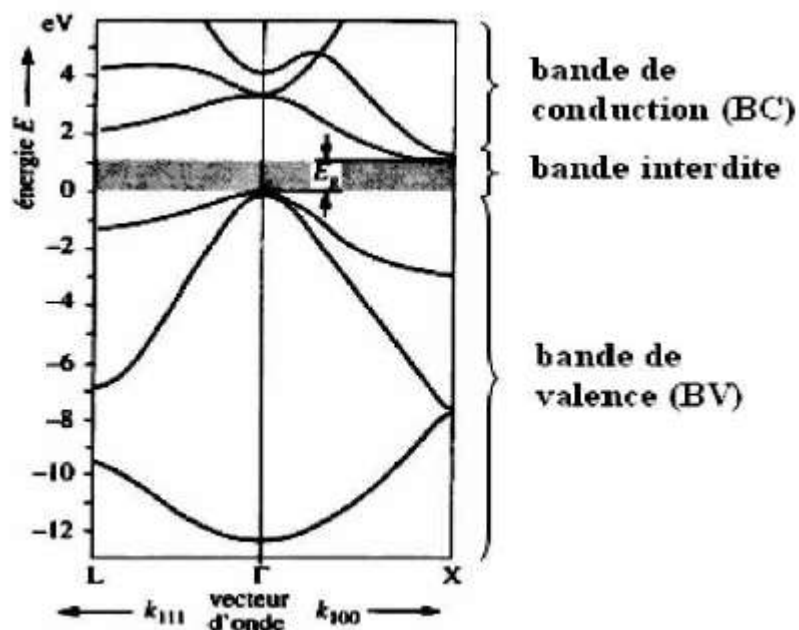


Figure I.2 : structure de bande de silicium

Le silicium reste le matériau principal pour le photovoltaïque et malgré les innovations attendues dans les technologies d'autres matériaux à usages photovoltaïque comme les couches minces, on considère que même dans les deux prochaines décennies, le silicium cristallin représentera encore 80% dans la fabrication des cellules photovoltaïques. Ceci est dû à plusieurs raisons, tout d'abord, l'absorption optique du silicium permet une exploitation satisfaisante. Puis, le silicium est aussi un élément abondant sur terre sous forme de silice (SiO₂). Enfin, il est le matériau semiconducteur le mieux connu non seulement dans la technologie de fabrication des composants et cellules photovoltaïque, mais aussi dans l'industrie électronique. Notons que, le silicium existe sous différentes structures, le silicium cristallin et le silicium amorphe.

I.2.1. Le silicium cristallin :

Pour le silicium cristallin, il est constitué par le monocristallin qui offre un meilleur taux de conversion avec un coût plus élevé et le silicium polycristallin, moins cher dans sa production produisant avec un rendement limité. En effet, Le silicium polycristallin est un matériau formé de grains séparés par des joints de grains qui sont des zones contenant un grand nombre de défauts structurels. Ces grains sont de taille variant entre le millimètre et quelques centimètres (Fig I.3). Ce type de matériau a été introduit dans l'industrie photovoltaïque à partir des années 1970. Il est utilisé afin de réduire le coût de l'électricité produit par les cellules solaires. Il présente donc, une nouvelle voie dans l'industrie solaire. Malheureusement, la concentration en impuretés est supérieure à celle de silicium monocristallin et la structure granulaire induit des phénomènes de recombinaisons qui influent sur les caractéristiques électroniques de cet élément. En conséquence, son rendement de conversion est faible comparativement à son homologue monocristallin.

Joint de grains

grains

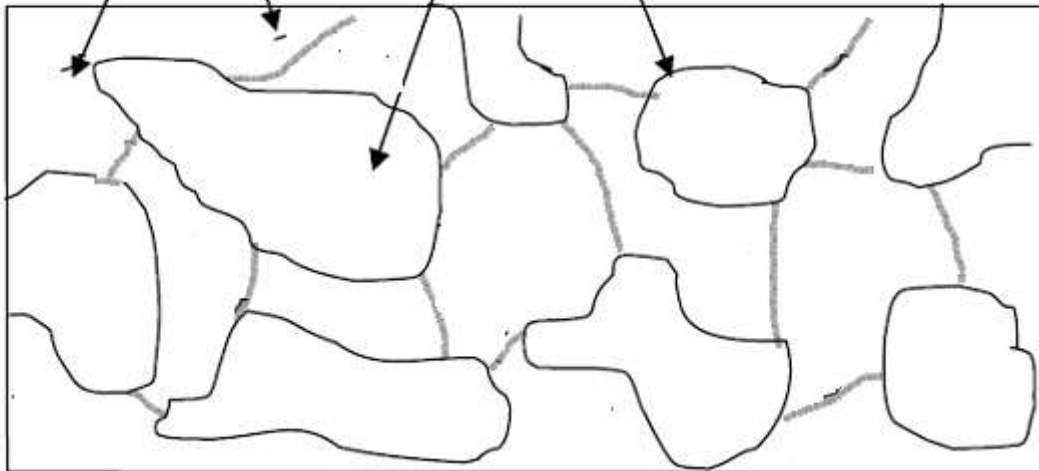


Figure I.3 : le silicium polycristallin

L'utilisation de silicium polycristallin ne permet cependant pas de s'affranchir de l'étape de sciage des lingots. Du fait de la méthode d'élaboration.

I.2.2. Le silicium amorphe

Dans le silicium amorphe les liaisons chimiques satisfont la plupart du temps la configuration tétraédrique où un atome de silicium est lié à quatre atomes voisins ; la distance entre cet atome et ses voisins est caractéristique de la liaison covalente Si-Si et vaut 0.23nm. Cette organisation locale est très semblable à celle rencontrée dans le silicium cristallin. On dit pour cette raison que dans le silicium amorphe, l'ordre local est préservé si l'organisation tétraèdre précédente était parfaitement respectée par tous les atomes on retrouverait nécessairement l'ordre cristallin pour l'ensemble du matériau. En réalité, les angles sont légèrement différents de ceux rencontrés dans un tétraèdre régulier, on dit que l'on a affaire à des tétraèdres distordus, cette distorsion présente un

caractère aléatoire, fonction de l'atome choisi pour centre. La conséquence est que la distance entre un atome et son deuxième proche voisin présente une dispersion appréciable. Cette dispersion augmente avec la distance de sorte que lorsque la distance à un atome donné dépasse quatre ou cinq distances inter-atomiques, les positions inter-atomiques relatives à cet atome sont aléatoirement distribuées.

On peut caractériser ce désordre en décrivant l'organisation de manière statistique. Cependant, la grande densité de défauts du silicium amorphe (fig I.4) (liaisons pendantes, états d'interface, structure multicristalline) limite son rendement de conversion, rendement inférieur à 10 % pour les cellules solaires industrialisées. (fig I.5)

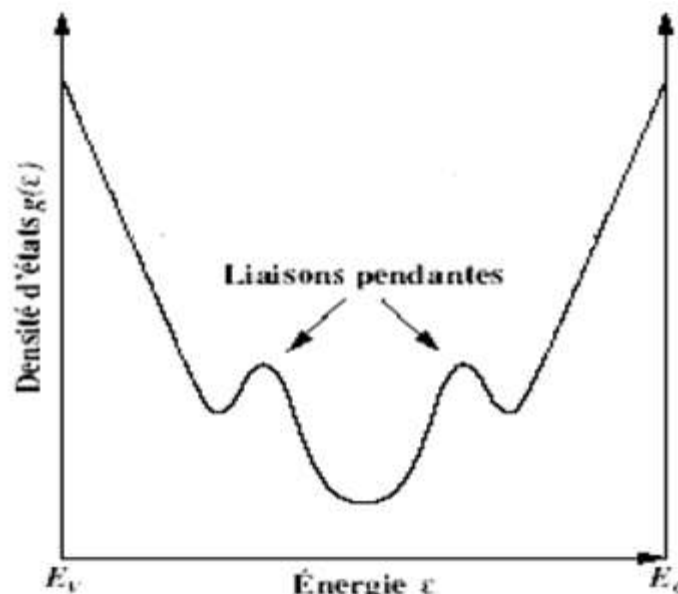


Figure I.4 : Densité d'états en échelle logarithmique dans la bande interdite du silicium amorphe

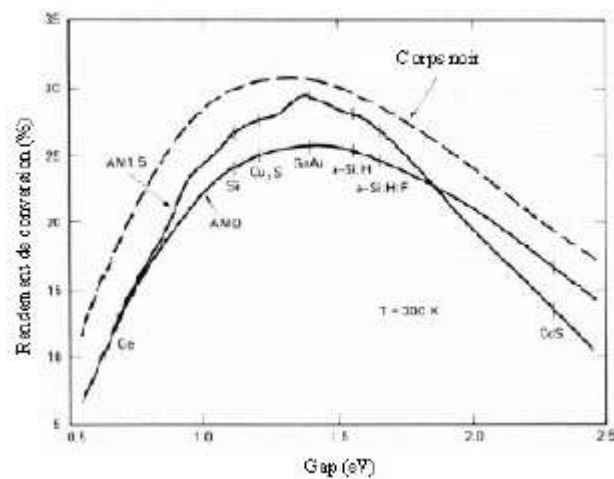


Figure I.5 : Rendement de conversion photovoltaïque de différents semi-conducteurs en fonction de la largeur d leur bande interdite [5]

I.3.les paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire :

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique, qui peut générer un courant et une différence de potentiel lorsque elle est illuminée. Ces cellules sont fabriquées principalement à base de silicium. Ceci, suite à sa disponibilité comme matière première et la connaissance de sa technologie photovoltaïque.

En effet, Ainsi, le silicium offre de nombreux avantages. Présent en abondance dans la croûte terrestre (20%), c'est un matériau non toxique. Outre ses propriétés semi-conductrices, le silicium présente un oxyde naturel SiO₂ qui trouve de nombreuses applications en microélectroniques.

Enfin, il est aisé de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant dans la matrice cristalline des atomes dopants tels que le Bore (induisant un dopage de type P) ou le Phosphore (induisant un dopage de type N).

D'un point de vue photovoltaïque, le seul inconvénient du silicium réside dans sa structure électronique qui présente un gap indirect, gap à 1,12 eV ne correspondant donc pas exactement au maximum d'intensité du spectre solaire. Par conséquent, l'absorption du rayonnement solaire par le silicium sera plus faible que celle d'un semi-conducteur à gap direct comme l'arséniure de gallium GaAs .

I.3.1. La jonction p-n :

Une jonction p-n est la surface de contact de deux matériaux n et p. Il existe plusieurs techniques de réalisation de jonction; la plus couramment employée pour les photopiles solaires est la technique de diffusion. La jonction est dite abrupte lorsque l'on passe sans transition de la zone n à la zone p. Mais en général la transition d'un type de semi-conducteur à l'autre se fait avec un gradient de concentration en impuretés dopantes qui existe dans une zone appelée zone d'inversion. La jonction est alors dite progressive. A l'intérieur de la zone d'inversion existe une surface où la concentration en atomes donneurs est égale à la concentration en atomes accepteurs. Cette surface est appelée interface: c'est la jonction.

Le gradient de concentration qui existe dans la zone d'inversion donne naissance à une diffusion des porteurs majoritaires à travers la jonction.

Les porteurs majoritaires de la zone n se dirigent vers la zone p et inversement ceux de la zone p se dirigent vers la zone n. Il se crée ainsi de part et d'autre de la jonction une zone sans porteur de charge appelée zone de déplétion (ou de charge d'espace) (Fig. 1.6). Dans cette zone existe un champ électrique interne important ($> 10^4$ V/cm).

Donc Une jonction p-n est la juxtaposition de deux zones dopées pour améliorer la conductivité du matériau:

- Une zone de type p qui possède un excès de trous avec la présence d'atome de la colonne III du tableau périodique (typiquement le bore), où la conduction s'effectue par les trous.

- Une zone de type n qui possède un excès d'électrons avec la présence d'atome de la colonne V du tableau périodique (typiquement l'arsenic), où la conduction s'effectue par les électrons.

A la jonction des zones p et n, il se crée une zone de charges d'espace de quelques micromètres avec une zone n chargée positivement et une zone p chargée négativement. Il se crée donc un champ électrique qui repousse les électrons dans la zone n et les trous dans la zone p.

En ajoutant des contacts électriques à la jonction p-n, une diode est réalisée.

Si on polarise la diode en sens inverse (borne + du générateur raccordée à la zone n), le courant qui parcourt la jonction est très faible car il est dû aux porteurs minoritaires.

Si on polarise la diode en direct (borne + du générateur raccordée à la zone p), la différence de potentiel aux bornes de la jonction doit être suffisamment élevé pour annuler la différence de potentiel présente dans la jonction à l'équilibre les électrons par la cathode et les trous par l'anode, sous une tension de l'ordre de 0,5 Volt et un courant continu de l'ordre de 30 mA pour chaque cm² de capteur sous un ensoleillement maximum de 1 kW/m². [6]

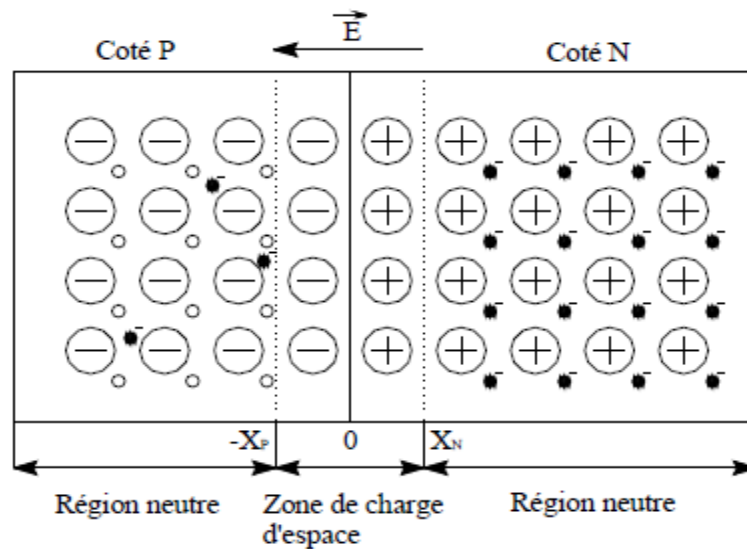


Figure I.6 : Schéma d'une jonction P-N

I.3.2. La cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est une diode avec quelques spécificités :

- La zone n de la jonction est fortement dopée pour assurer un bon contact électrique (faible résistance série).
- La zone p est dopée aux alentours de 10^{16} atomes /cm³ dans l'optique de réduire la résistance série.
- La zone de charge d'espace doit être faible (0.3 μ m) pour permettre aux photons de pénétrer dans la zone de type p.
- Sur la face avant, on dépose une couche anti-reflet pour absorber le maximum de la lumière incidente.

- Les contacts électriques sur la face avant sont sous la forme de peigne pour réduire l'ombrage.

- Les contacts électriques sur la face arrière sont en aluminium pleine plaque. Un recuit permet la diffusion de l'aluminium dans la zone de type p, il y a création d'un champ électrique répulsif qui améliore la collecte des porteurs.

La présence de contact ohmique assure la collecte des porteurs d'où la création d'un courant photogéné I_{ph} , somme des deux contributions précédentes, et qui participe au courant total selon la relation :

$$I = I_{obs} - I_{ph} = I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) - I_{ph}$$

La figure suivante donne la représentation schématique d'une cellule photovoltaïque (fig I.7) sous éclairage et le diagramme de bandes correspondant.

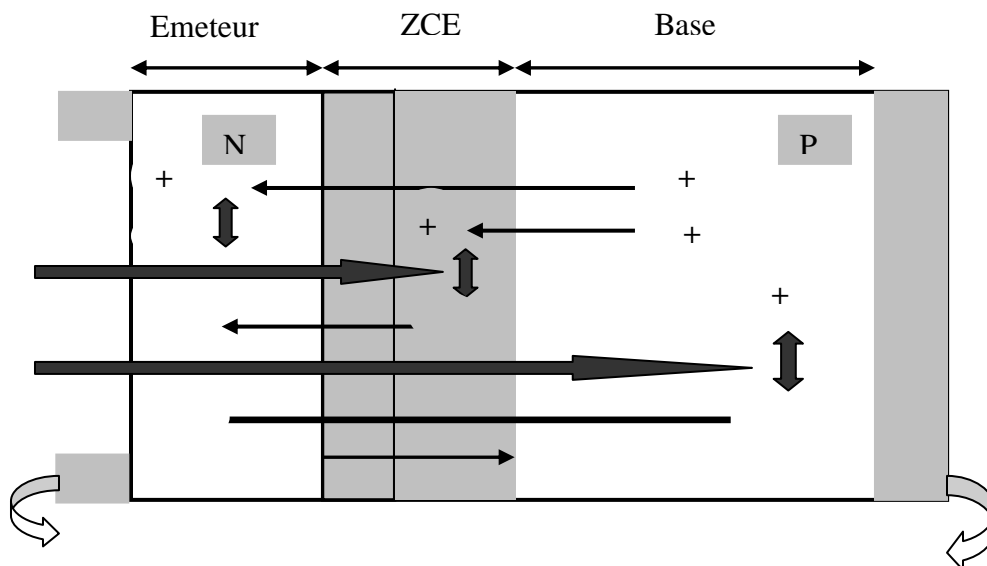


Figure I.7 : Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque sous éclairage

Comme la longueur de diffusion photo générée (L_n) d'électron est supérieure à celle des trous photo générés (L_p), on dope préférentiellement la base de type P. De plus elle est faiblement dopée (10^{15} à 10^{16} at/cm³) afin de limiter la recombinaison.

Le fort dopage de la zone N, appelée émetteur, assure l'existence d'un champ électrique suffisant dans la ZCE et minimise la résistance série au niveau du contact métallique.

I.3.3. Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

Lorsque une cellule photovoltaïque est éclairée, les photons incidents vont générer des paires électron-trou dont le comportement va différer selon la zone d'absorption : dans la zone de charge d'espace engendré par la jonction p-n, les paires électron-trou créées sont dissociées par le champ électrique. Les électrons sont accélérés puis injectés dans la zone n et les trous dans la zone p.

Dans les zones d'émetteur et de base, les porteurs minoritaires générés vont diffuser vers la zone de charge d'espace.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner le photo courant des porteurs minoritaires résultant, appelé courant photonique I_{ph} . Ce courant est proportionnel à l'intensité lumineuse.

Lorsque la cellule est sous obscurité le courant est donné par la formule :

$$I_{obs} = I_s \left[\exp \left[\frac{qV}{nKT} \right] - 1 \right]$$

Ou :

Le facteur I_s est le courant inverse de la jonction P-N. Ce courant a deux composantes :

1- le courant de diffusion des porteurs minoritaires, constitué par les électrons de la région P et les trous de la région N qui parviennent à atteindre la zone de charge d'espace par diffusion .

2- le courant de génération thermique dû aux paires électrons-trous créées thermiquement dans la zone de charge d'espace.

- Le facteur n , compris entre 1 et 2, représentant le coefficient d'idéalité de la jonction P-N, permet de tenir compte des différentes composantes du courant direct circulant dans la jonction P-N :

- Les composantes dues aux recombinaisons dans les régions N et P constituent les courants de la diffusion des électrons et des trous ($n=1$).

- la composante due aux recombinaisons dans la zone de charge d'espace constitue le courant de recombinaison de la jonction ($n=2$).

Dans la cellule photovoltaïque représentée les deux courants s'opposent le courant d'éclairement et le courant d'obscurité sur la figure suivante (fig I-8)

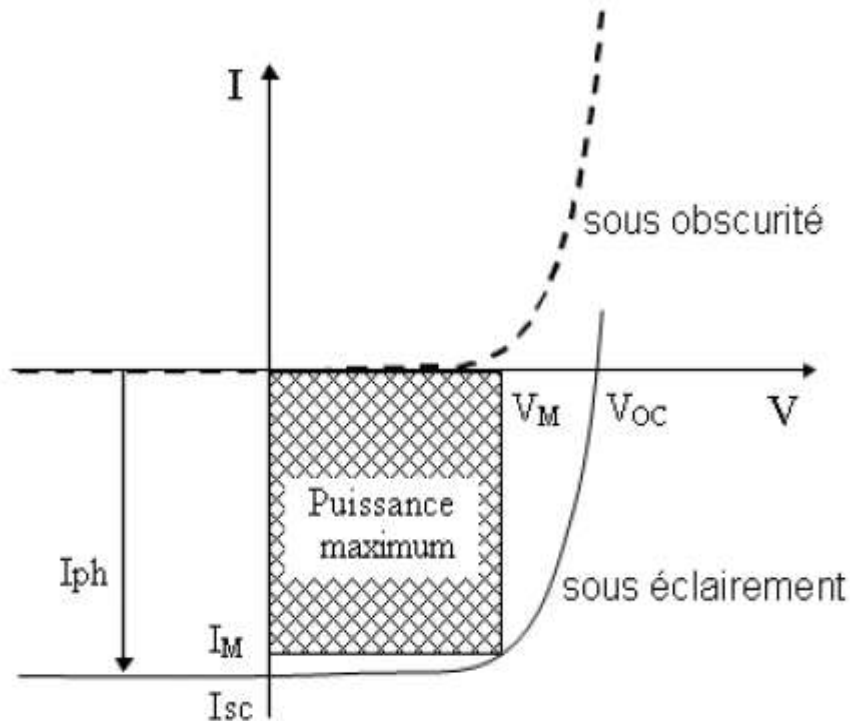


Figure I.8 : Caractéristique d'une cellule photovoltaïque courant en fonction de la tension

Les différents paramètres caractéristiques de la cellule sont les suivants :

Vco : tension de circuit ouvert : elle représente la tension aux bornes de la cellule sous éclairciment sans circuit de charge, Vco est donnée par la relation

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln \left[\frac{I_{cc}}{I_s} - 1 \right]$$

Icc : courant de court circuit, courant lorsque V=0.

Courant **Im** et la tension **Vm** tels les produits de deux soient maximaux.

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale, soit **$P_m = I_m \cdot V_m$** .

On définit les deux autres paramètres suivants :

FF : facteur de forme : il détermine la qualité électrique de la cellule

$$FF = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{co} \cdot I_{cc}}$$

Dans le cas d'une cellule idéale le facteur de forme FF ne peut pas être supérieur à 0.89 du fait de la relation exponentielle liant courant et tension.

I.3.4. Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque

L'analogie entre le fonctionnement de la cellule photovoltaïque sous éclairement et celui d'un générateur de courant, produisant un courant I_{ph} auquel se soustrait le courant de la diode en polarisation directe, n'est qu'une représentation simplifiée du fonctionnement réel de la cellule.

Pour tenir compte des différentes limitations de la cellule photovoltaïque, on introduit le modèle à deux diodes représenté sur la figure suivante (fig I.9)

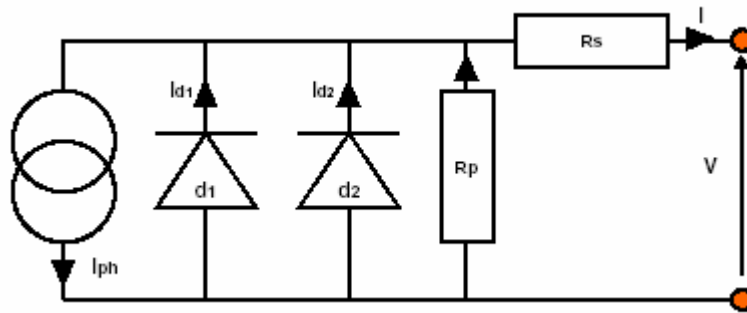


Figure I.9. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

Les différents paramètres de ce modèle sont :

Le générateur de courant : il délivre le courant I_{ph} correspondant au courant photogénéré

La résistance série R_s : elle prend en compte la résistivité propre aux contacts entre les différentes régions constitutives de la cellule, à savoir l'émetteur, la base et les contacts métalliques.

La résistance série R_p : également connue sous le nom de résistance de court-circuit. Elle traduit l'existence de shunts à travers l'émetteur.

La diode d_1 : modélise la diffusion des porteurs dans la base et l'émetteur. Son influence sera d'autant plus grande que le matériau présentera une bonne longueur de diffusion.

La diode d_2 : modélise la génération/recombinaison des porteurs dans la zone de charge d'espace.

Le courant au sein de la cellule photovoltaïque est donné par la relation :

$$I = I_{s1} \left[\exp \left[\frac{q(V - IR_s)}{n_1 K T} \right] - 1 \right] + I_{s2} \left[\exp \left[\frac{q(V - IR_s)}{n_2 K T} \right] - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph}$$

La courbe ci-dessous correspond à la caractéristique d'une cellule solaire industrielle. L'extraction des paramètres de la caractéristique sous obscurité est délicate. L'échelle logarithmique en ordonnée met en évidence les domaines prépondérants de chacune des diodes (courant de diffusion et courant de recombinaison).(figI.10).

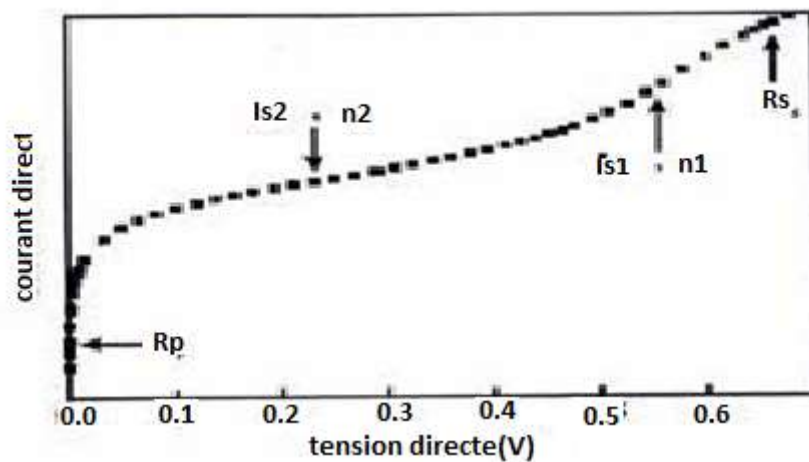


Figure I.10: Caractéristique I (V) d'une cellule photovoltaïque sous obscurité

R_s : résistance série

R_p : résistance parallèle

I_{s1} : courant de diffusion des porteurs (n_1 : facteur d'idéalité)

I_{s2} : courant de recombinaison (n_2 : facteur d'idéalité)

I.3.5. La Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre le courant généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente, en fonction des différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident. La réponse spectrale RS est donnée par la relation :

$$R_s = \frac{q\lambda}{hc} EQE$$

EQE représente le rendement quantique externe de la cellule, c'est-à-dire le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents. Pour une longueur d'onde donnée, le rendement quantique externe est égal à 1 si chaque photon génère un électron.

Si l'on prend en compte la réflectivité de la surface de la cellule photovoltaïque, on détermine son rendement quantique interne IQE.

La réponse spectrale est l'une des méthodes de caractérisation utilisée pour la détermination des paramètres du dispositif durant l'étape recherche et développement et durant la production des cellules solaires.

On peut alors accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région constitutive de la cellule. Ainsi, en raison de la variation du coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde (Figure I.11), l'émetteur (en surface de la cellule) collecte les photons de faible longueur d'onde alors que la base ne prend en compte que les photons de grande longueur d'onde (figure I.112).

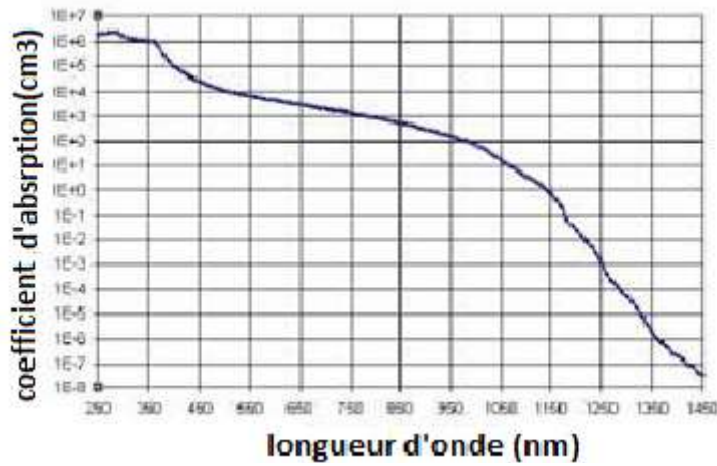


Figure I.11 : Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde. [7]

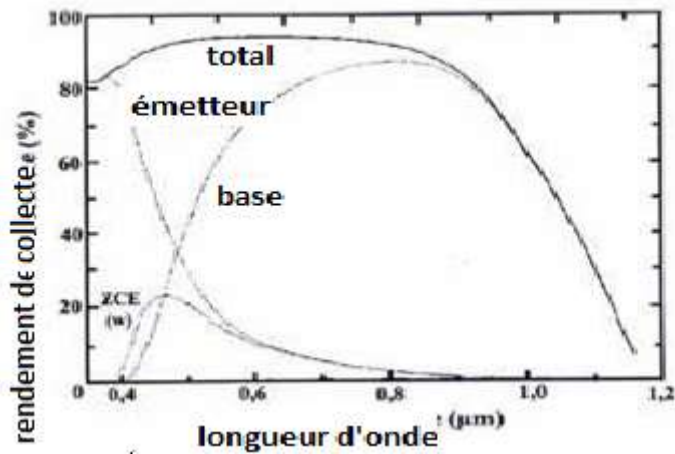


Figure I.12 : Exemple de réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque.

I.3.6. Le Rendement η : le rendement est le rapport entre la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance de l'insolation.

$$\eta = \frac{V_m \times I_m}{P_{\text{incidente}}} \text{ ou bien } \eta = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{oc}}{P_{\text{inc}}}$$

I.4. Le rendement de conversion photovoltaïque a base du silicium

La répartition des ventes par technologie montre que le silicium cristallin domine encore largement avec 80% de parts de marché même si ce pourcentage baisse de manière significative chaque année. A court terme, la majorité des nouveaux entrants (essentiellement chinois) investissent dans la filière traditionnelle afin de répondre à la forte demande actuelle, avec des technologies éprouvées et des risques limités. Néanmoins, ils sont de plus en plus nombreux à se positionner sur les 3 technologies du photovoltaïque. Afin de préparer l'avenir. Pour rester dans la course il est important qu'industriels, chercheurs et pouvoirs publics français s'orientent vers des solutions plus innovantes permettant de préparer les futures générations de systèmes photovoltaïques.

L'enjeu majeur pour la filière silicium est la diminution du coût des modules. Pour atteindre cet objectif, plusieurs voies complémentaires sont explorées :

- L'optimisation des process de fabrication.
- L'amélioration du rendement des cellules, qui passera principalement par un silicium de meilleure qualité et des améliorations techniques du type connexion arrière.
- L'utilisation de silicium métallurgique qui permettrait de mettre sur le marché un silicium de qualité Photovoltaïque à moindre coût (le projet Photosil s'inscrit dans cet objectif).

• La réduction du coût des plaques en diminuant l'épaisseur et en facilitant l'accès à du silicium meilleur marché. L'objectif en termes d'épaisseur se situe autour de 150 μm permettant une consommation de silicium plus faible.

La technologie « ruban » offre l'avantage d'utiliser moins de matière première et d'être moins gourmande en énergie pour la production de cellules et modules.

Ainsi, pour le silicium monocristallin, qui présente d'excellentes qualités électroniques, permet la fabrication de cellules avec un rendement photovoltaïque se rapprochant de ($\approx 18\%$) [8] . Tandis que le silicium polycristallin donne un rendement de 15-16% de rendement pour un module à base de silicium multi cristallin contre 19-20% pour un module de silicium monocristallin [9]. (fig I.13) montre la part de marché des différentes technologies dans l'industrie photovoltaïque.

Nous pouvons remarquer que le silicium poly cristallin occupe • lui seul 43.4 % des parts. Il est suivi de pré par le silicium monocristallin avec 42.4 % des parts.

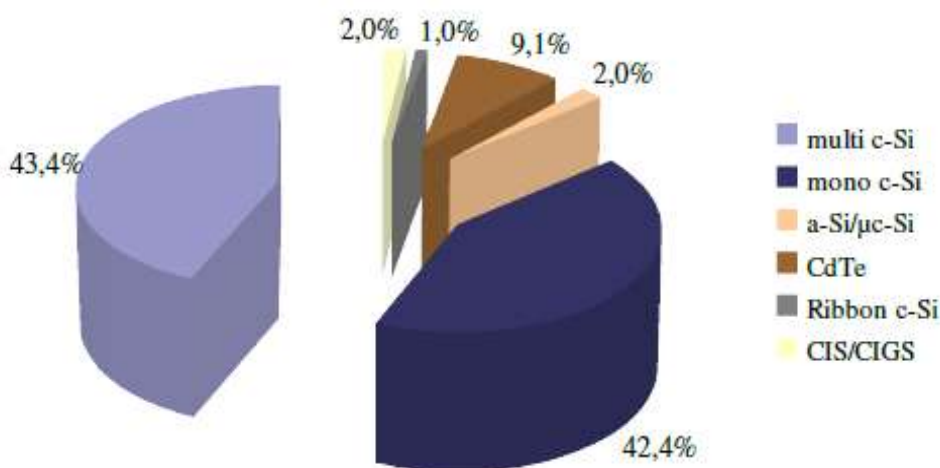


Fig.I.13 : Part des différentes technologies dans le marché photovoltaïque en 2010 [Photon International Mars 2011]

Actuellement la technologie photovoltaïque s'investit : le silicium amorphe (A-Si), le silicium en couche mince la filière du CdTe (Tellure de Cadmium), et celle du CIS/CIGS (Cuivre Indium Gallium di-Selenide / Cuivre Indium Gallium di- Selenide).

Ainsi, si l'on considère les coefficients d'absorption des matériaux semi-conducteurs, l'épaisseur de silicium nécessaire pour absorber 90% du spectre solaire doit être de 100 μm contre une épaisseur de 1 μm pour l'arséniure de gallium [10]. La longueur de diffusion des porteurs minoritaires au sein du silicium, et par conséquent la qualité cristalline du matériau, devra alors tenir compte de ces impératifs (à savoir une longueur de diffusion au moins égale à deux fois l'épaisseur de la cellule photovoltaïque).

Ces problèmes de pureté du silicium apparaissent également si l'on s'intéresse à la variation du rendement de conversion photovoltaïque en fonction de la concentration en impuretés [11] dans le matériau comme reporté sur la Figure. I.14.

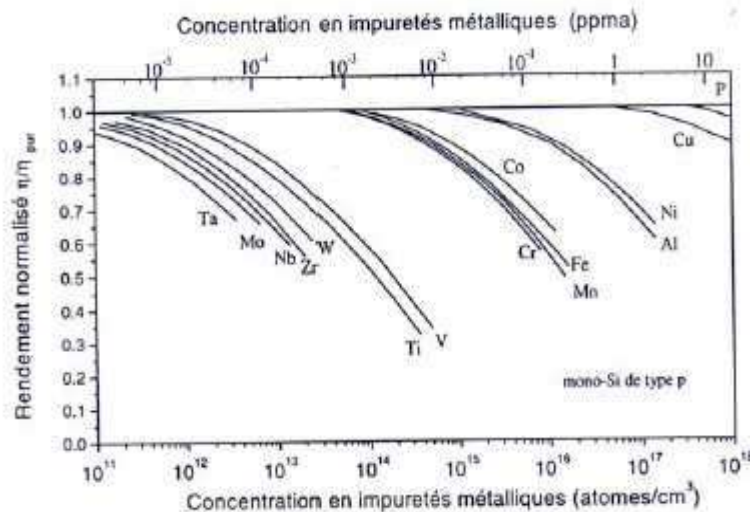


Figure I.14 : Rendement de conversion normalisé d'une cellule en silicium monocristallin en fonction de la concentration en impuretés

Le rendement de conversion photovoltaïque s'avère donc très sensible à la présence d'impuretés dans le silicium.

Nous allons maintenant décrire les différentes formes sous lesquelles est employé le silicium dans l'industrie photovoltaïque. Le silicium utilisé pour les cellules photovoltaïques doit être d'une grande pureté, quelque soit sa forme. (figure I.15).

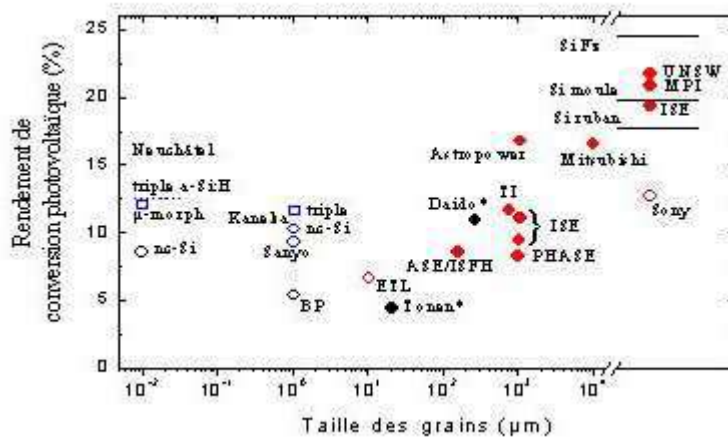


Figure I.15 : Rendements de conversion des cellules à base de silicium poly-cristallin en fonction de la taille des grains. [12]

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé les caractéristique d'une cellule solaire a base de silicium cristallin, amorphe et en couche mince. Ainsi, que son utilisation dans l'industrie photovoltaïque ce qui a permis de montrer le potentiel offert par ce type de matériau dans la conversion photovoltaïque.

CHAPITRE II

Technique d'élaboration de silicium à usage photovoltaïque

Chapitre II : Technique d'élaboration de silicium à usage photovoltaïque

II.1.Introduction

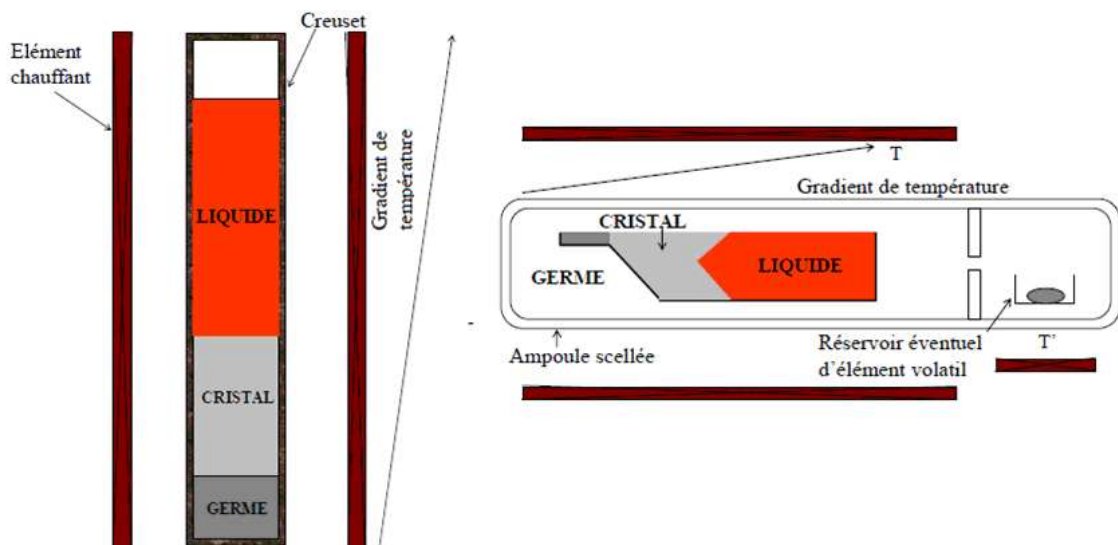
Face à l'importance de la demande en besoin énergétique mondiale, plusieurs formes d'énergies renouvelables ont vu le jour ces dernières années, parmi lesquelles l'énergie photovoltaïque dont le marché a connu une importante croissance les dernières années. Toutefois, la contribution de cette forme d'énergie au bilan énergétique mondial reste négligeable en raison de prix élevé de l'électricité produite, qui est en partie liée au coût de fabrication des modules photovoltaïques. Qui sont liés à leur tour des modes de croissance de matériaux utilisés dans la fabrication des cellules solaires. Ces matériaux sont élaborés soit sous forme massive ou en couches minces. C'est dans cet axe de recherche que s'inscrit le ce chapitre qui décrit les méthodes d'élaboration de silicium cristallin destiné à la fabrication des photopiles solaires.

II.2. Les procédés d'élaboration du silicium cristallin :

Le silicium reste l'élément le plus utilisé dans la conversion photovoltaïque, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il est l'un des éléments les plus abondants sur terre sous forme de silice, parfaitement stable et non toxique. Puis la réalisation de cellules à base de ce matériau reste la filière la plus avancée sur le plan technologique et industriel. A cet effet, les orientations actuelles des recherches et développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées sur l'étude des procédés de croissance de silicium et le développement de nouvelles techniques qui permettent de donner un élément répondant aux exigences qualité prix.

II.2.1- Les procédés d'élaboration du silicium monocristallin::

Le silicium métallurgique est la base de toute l'industrie électronique moderne. Il est obtenu par réduction de la silice pour obtenir le silicium dit "métallurgique" dont la pureté est de 98-99 % environ. [13] Celui-ci est purifié par des méthodes physico-chimiques pour obtenir une purification de type électronique. Le matériau obtenu sert de produit de départ pour la croissance. [14] Des lingots de monocristal de silicium plus de 1 m de longueur et de 30 cm de diamètre peuvent être obtenus par des méthodes comme la méthode de Bridgman (**figure II.1**), zone fondue ou encore la méthode Czochralski (Cz) (**figure II.2**). Il faut noter que l'obtention de ces monocristaux des dépenses énergétiques considérables est utilisée de l'ordre du MWh. De plus, la moitié de ce cristal sera perdue au cours de la découpe en tranches de 300 μm d'épaisseur. Ceci influa sur le prix de revient de la cellule fabriquée par ce type de matériau.



**Figure II.1 : (a) Méthode d'élaboration de Bridgman verticale (VB)
(b) Méthode d'élaboration de Bridgman horizontale (HB).**

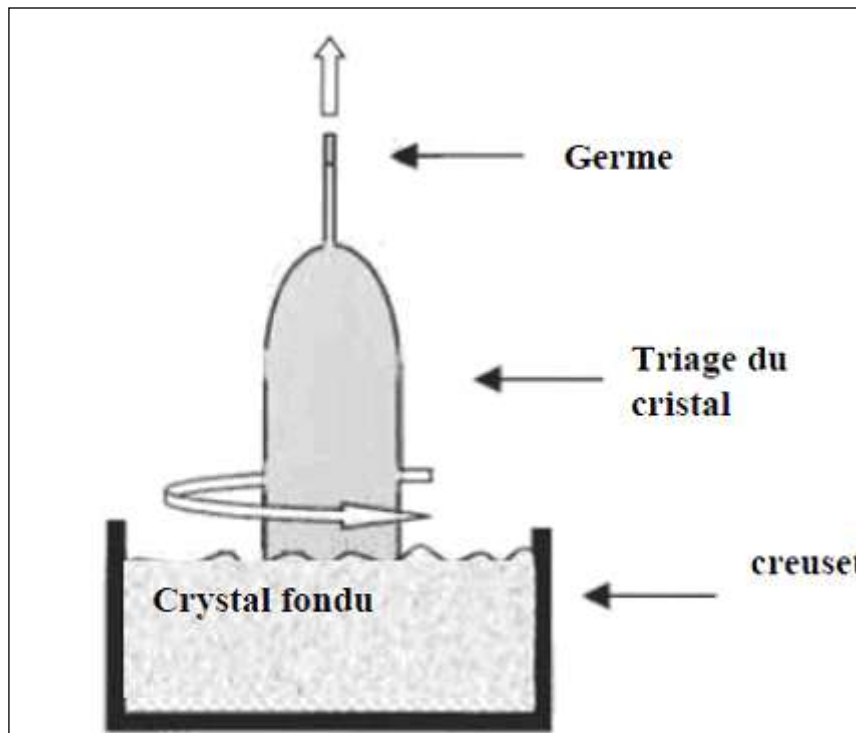


Figure II.2 : la méthode Czochralski (Cz)

II.2.2. Les procédés d'élaboration du silicium polycristallin[15] :

Dans le but d'abaisser, le prix de fabrication des cellules solaires, plusieurs méthodes d'élaboration de silicium sous forme polycristalline sont développées. On note que dès 1975 des lingots de silicium polycristallin ont été réalisés par des techniques comme Silso de Wacker, Polix de Photowatt (**figure II.3**), le Semix de Solarex et le HEM de Crystal Systems. Récemment, Les Japonais propose depuis les années 90 une méthode qui produit le matériau par coulée continue en creuset électromagnétique (**figure II.4**) [16]. On note que, le polycristal, est constitué par des monocristaux d'orientations différentes par rapport à son voisin. Ils sont séparés les uns des autres par des zones perturbées

Chapitre II : Technique d'élaboration de silicium à usage photovoltaïque

appelés les joints de grains. Des blocs de plus de 250 kg peuvent être obtenus. Ces lingots sont ensuite débités en briques qui sont elles-mêmes sciées en plaques minces.

Toutefois, le sciage des lingots reste une opération onéreuse et conduisant à une perte non négligeable de matière. L'alternative consiste à recourir à du silicium pouvant être mis en œuvre sans recourir à des opérations de découpe.

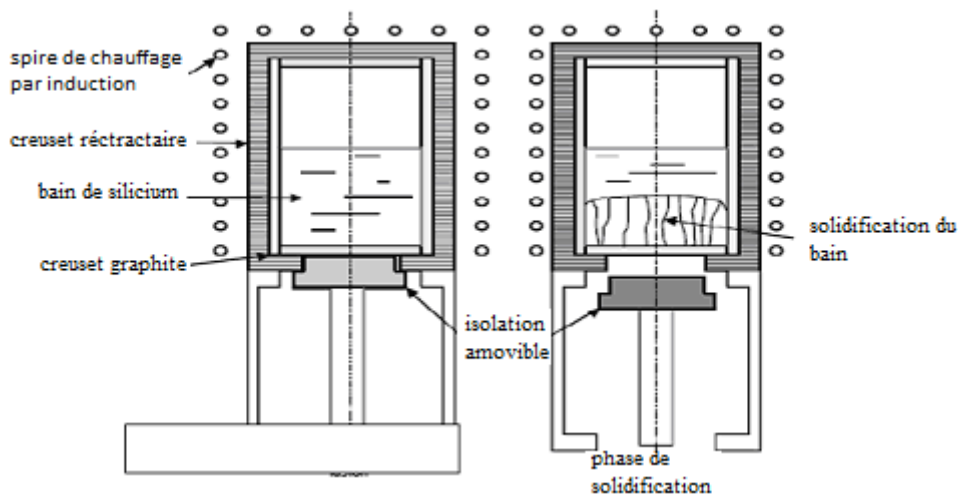


Figure II.3 : Méthode de polix

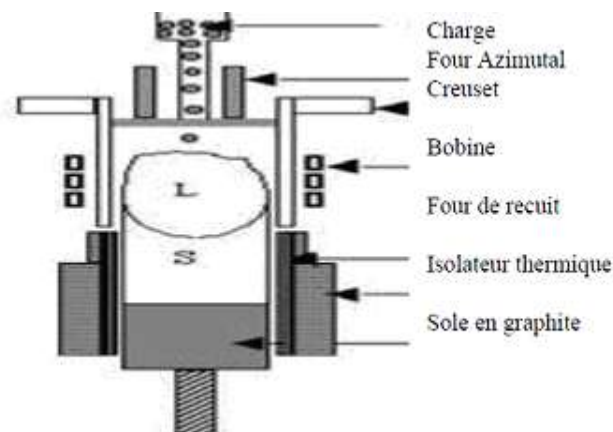


Figure II.4 : Méthode d'élaboration de silicium polycristallin en coulée continue

II.2.3- Les procédés d'élaboration du silicium polycristallin en ruban [17] :

Les techniques de production de silicium en rubans autosupportés ont été développées pour éviter des opérations de sciage qui donnent lieu à d'importantes pertes de matière. Elles ont été très séduisantes sur le plan technologique, qu'ils soient obtenus par capillarité entre deux lèvres de carbone ou par croissance sur un film ou une maille de carbone comme les rubans du type EFG de la Société Mobil Solar (**figure II.5**), utilisée aux Etats Unis par l'ASE Americas. Son principe se repose sur deux plaques de graphite, séparées de quelques microns, sont immergées à l'intérieur d'un bain de silicium liquide. Celui-ci monte par capillarité à l'extrémité des deux plaques puis est mis en contact avec un germe de silicium monocristallin animé d'un mouvement vertical. Notons que, ces rubans ont connu, dans les années 90, de nombreux développements au niveau de la recherche et pour certains d'entre eux jusqu'à la conception de chaînes de production préindustrielles. Cependant, ils ont toujours été largement pénalisés par une vitesse de croissance linéaire, imposée par les critères de solidification qui déterminent la taille des grains et la pureté du matériau.

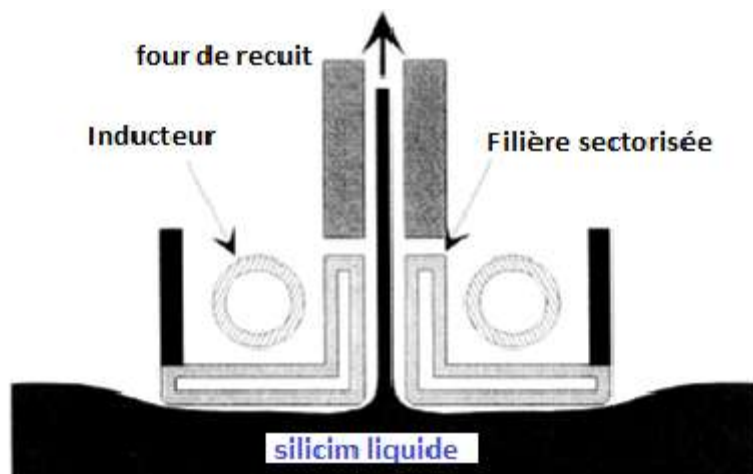


Figure. II. 5 : principe du tirage de ruban de silicium par le procédé EFG

II.3. L'élaboration du silicium en couches minces :

Depuis quelques années, les films minces de silicium cristallin suscitent un intérêt majeur notamment aux USA et en Europe. L'obtention du silicium en couches minces pour la conversion photovoltaïque, consiste à déposer une couche très fine de l'ordre de μm d'épaisseur, sur divers substrats de silicium, quartz, céramique ou métal. Ces couches minces devraient permettre d'obtenir des rendements de conversion du même ordre qu'une cellule sur matériau massif, en utilisant un matériau de base de pureté moindre [18]. Ceci a pour avantage d'avoir un matériau avec un prix de revient moindre. Des rendements de conversion de plus de 21% [19].

II.3.1. L'élaboration du silicium en couches minces sur substrats

Ce mode d'élaboration consiste à obtenir de couches minces de silicium destinées à la fabrication des cellules solaires, à partir d'une source de silicium gazeuse, solide ou liquide. En effet, pour le dépôt de silicium en couches minces à partir d'une source solide, consiste à fondre la poudre de silicium dans un plasma thermique, puis à la déposer sous la forme liquide sur un substrat de type céramique. Les dépôts sont caractérisés par une taille de grains supérieure à $100\mu\text{m}$. Ce procédé permet également. Cette technique a permis la réalisation de cellules photovoltaïques de $500\mu\text{m}$ d'épaisseur et des rendements de conversion se rapprochant de 12% [20]. Concernant, l'élaboration de couches minces de silicium en phase liquide. L'une des techniques utilisées c'est la technique dite méthode d'épitaxie en phase liquide (EPL). Dans cette technique, un substrat de silicium est plongé dans un bain métallique liquide saturé en silicium dont la température est progressivement abaissée [21]. Pour le dépôt des couches minces en phase vapeur (CVD) "Chemical Vapour Deposition" semble être le

Chapitre II : Technique d'élaboration de silicium à usage photovoltaïque

mieux adapté car il offre la possibilité d'avoir de grandes vitesses de dépôt et un haut rendement de conversion se rapprochant de 17% [22]. Plusieurs techniques utilise le principe de dépôt chimique en phase vapeur sont actuellement fonctionnelle pour l'élaboration des substrats de silicium destiné au photovoltaïques.

II.3.1.1. L'élaboration du silicium en couches par la technique PECVD

Le dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition), permet, l'obtention a de basses températures des couches de silicium microcristallin à partir d'un mélange de silane SiH_4 fortement dilué dans de l'hydrogène. Elle est utilisée dans l'élaboration de couches de silicium polymorphe hydrogéné de quelques nanomètres d'épaisseur. Ce qui permis à la technique d'être utilisée également dans la réalisation de cellules tandem constituées de silicium amorphe hydrogéné et de silicium microcristallin avec un rendement de 12%.

Cette technique a été développée en utilisant des électrodes à haute fréquence VHF-PECVD [23] (**figure II.6**). Ceci permet d'augmenter les vitesses de dépôt. En effet, L'excitation à haute fréquence donne la possibilité d'obtenir une plus forte dissociation de l'hydrogène et du silane, nécessaire à une vitesse de dépôt élevée. Par cette technique, de couches microcristallines caractérisées par des tailles de grains de l'ordre de nanomètre avec un rendement photovoltaïque élevé [24].

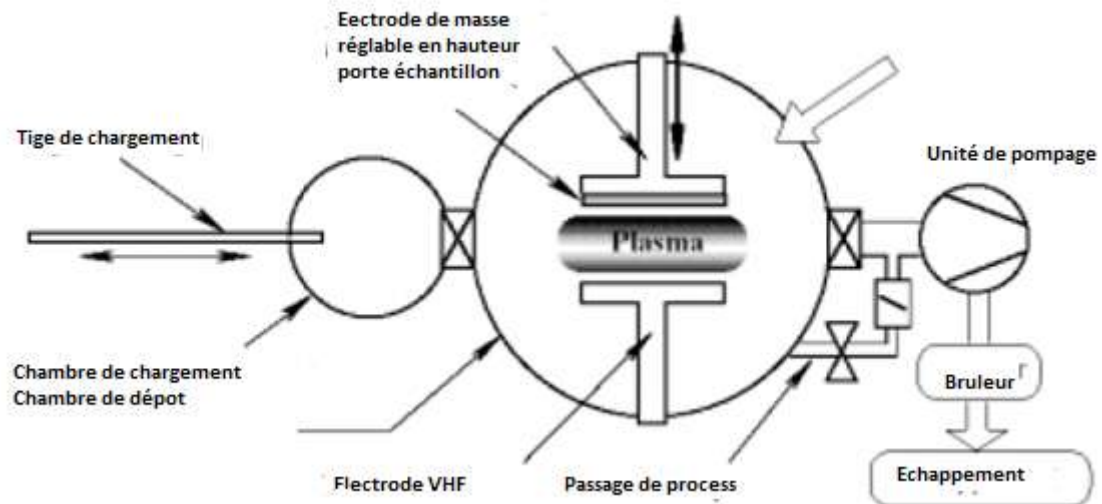


Figure II.6 : Système de dépôt de silicium en couches minces par la technique VHF-PECVD

II.3.1.2. L'élaboration du silicium en couches par la technique HWCVD

Le dépôt chimique en phase vapeur par filament chaud (HWCVD) permet, à partir d'un mélange de silane et d'hydrogène, la réalisation de couches minces de silicium intrinsèques [25]. Dans cette technique, le filament, est porté à haute température. Ceci permet à l'obtention de la couche par la dissociation du mélange gazeux. Le silicium obtenu est de type microcristallin avec des grains d'une taille de l'ordre de 30 nm. Des traitements thermiques entre 600°C et 1410°C permettent d'améliorer considérablement la vitesse de croissance et de la taille des grains des couches déposées. Ce qui influa positivement sur les caractéristiques électriques du matériau obtenu.

II.3.1.3. L'élaboration du silicium en couches par la technique LPCVD

La technique LPCVD (low pressure chemical vapour deposition) c'est une technique de dépôt à haute température, permet la réalisation de cellules

Chapitre II : Technique d'élaboration de silicium à usage photovoltaïque

photovoltaïques à base de silicium à basse pression [26]. Les couches obtenues ont une épaisseur de l'ordre de micron.

II.3.1.4. L'élaboration du silicium en couches par la technique RTCVD

La technique RTCVD est une méthode de dépôt par recuit thermique. Elle permet de faire croître des couches de silicium à pression atmosphérique par recuit thermique en phase gazeuse [27]. Notons que, durant la phase de dépôt, la surface du substrat est chauffée à une température variant de 1000°C à 1250°C. Le chauffage est obtenu en utilisant une douzaine de lampes halogènes à filament de tungstène (**figure II.7**). Les couches obtenues sont caractérisées par des épaisseurs qui atteignent 50 μm et des tailles de grains de 15 μm .

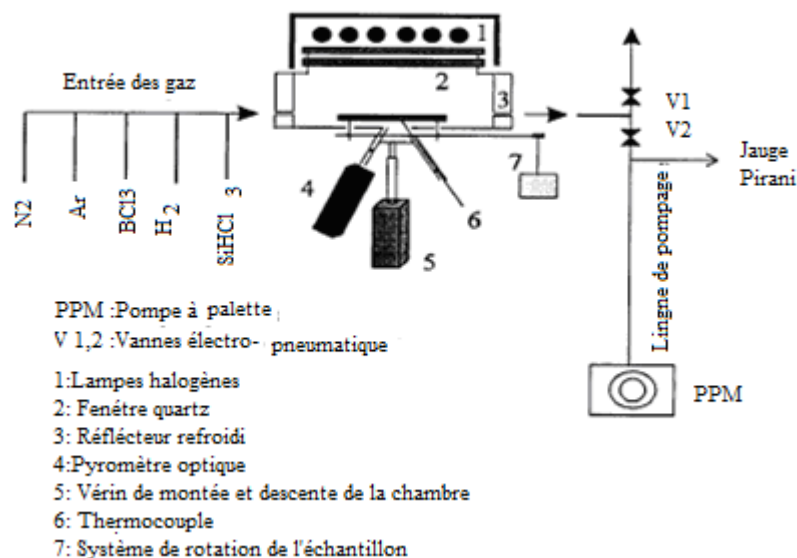


Figure II.7 : Elaboration de silicium en couches par la technique RTCVD

II.3.2. Amélioration de la qualité cristalline des couches déposées

Généralement, les couches de silicium obtenues par les méthodes de dépôts précédemment décrites, possèdent des tailles de grains de l'ordre du micron. Cette faible taille limite considérablement les performances photovoltaïques du matériau par des phénomènes de recombinaison aux joints de grains. A ce titre

Chapitre II : Technique d'élaboration de silicium à usage photovoltaïque

une étape de recristallisation permet d'augmenter la taille des grains et améliore la qualité cristalline du matériau. Plusieurs techniques de cristallisation des dépôts de silicium sont utilisées. Nous présentons dans ce chapitre deux procédés

II.3.2.1. Recristallisation des couches de silicium par fusion laser :

La technique de fusion laser utilise des lasers à impulsions de grande puissance qui émettent dans l'ultraviolet, domaine de longueur d'onde où l'absorption du silicium est très forte. Ils permettent alors de cristalliser très efficacement le silicium. Ce qui permet d'augmenter considérablement la conductivité et la mobilité électronique du silicium qui se caractérise par l'augmentation du rendement des cellules solaires fabriquées par ce matériau.

II.3.2.2. Recristallisation des couches de silicium par fusion de zone [24]:

La recristallisation des couches de silicium par fusion de zone, a pour but d'augmenter la taille des grains. Elle consiste à fondre le silicium déposé sur le substrat en utilisant des dispositifs utilisant comme source de chaleur des lampes halogènes (**figure II.8**). Dans ce dispositif, une lampe principale disposée au sein d'une cavité ellipsoïdale, elle se déplace à une vitesse pouvant atteindre 20mm/mn. Ce qui permet de fondre la couche de silicium selon un front de fusion uniforme. Ceci conduit d'obtenir, des grains de plusieurs centimètres de longueurs.

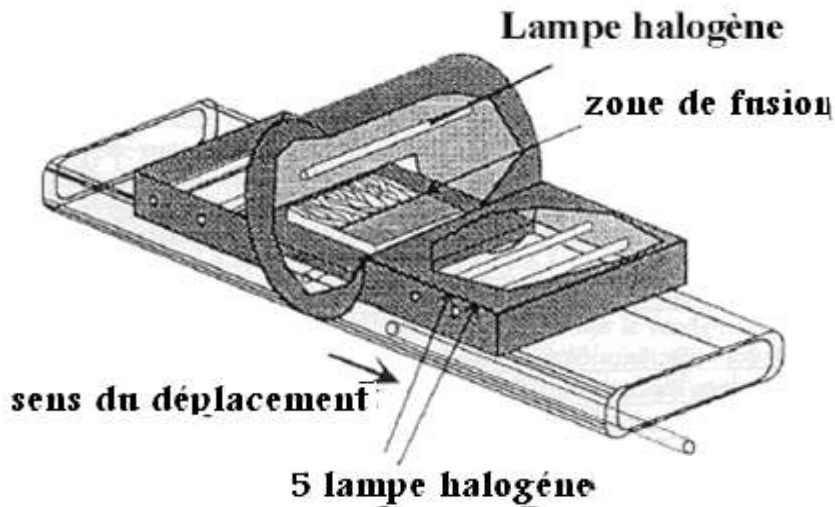


Figure II. 8 : Systeme de recristallisation par fusion de zone

II.4.Conclusion

Le silicium reste le matériau semiconducteur le plus utilisé dans la fabrication des cellules solaires. Plusieurs méthodes d'élaboration sont mises en œuvre pour l'élaboration de ce matériau. Soit comme monocristallin, polycristallin. Malheureusement, toutes ces méthodes se heurtent à des problèmes gradient thermiques qui influe sur la qualité cristalline du matériau. Cependant, la réalisation de cellule solaire en couches minces de silicium apparaît comme solution prometteuse, grâce aux nombreux avantages qu'elle présente comme la réduction du coût de la cellule.

CHAPITRE III
Elaboration et analyse
structurale

III.1. Introduction :

Ce travail décrit l'optimisation et le développement d'une méthode d'élaboration du silicium polycristallin destiné à la fabrication des cellules solaires. Cette méthode a été mise auparavant au niveau du laboratoire des semi-conducteurs [28],[29] (**figure III.1**).

Les paramètres d'élaboration ont été optimisés. Ces paramètres, sont relatifs à la durée et aux vitesses de chauffage, de fusion, de cristallisation et de refroidissement. Des échantillons de silicium polycristallin ont obtenus ainsi. Cependant le rendement photovoltaïque des cellules fabriquées par ce matériau est limité. Il est donc nécessaire qu'un suivi de caractérisation accompagne le procédé d'élaboration pour rendre compte de ses propriétés électriques, cristallographiques et surtout mécaniques. Ceci permettra d'améliorer ses propriétés en agissant sur les paramètres d'élaboration qui conduira par la suite à une optimisation finale. C'est dans cet objectif que s'inscrit ce chapitre, qui concerne l'étude des contraintes internes et l'effet des traitements thermiques sur la qualité cristalline de matériau élaboré.

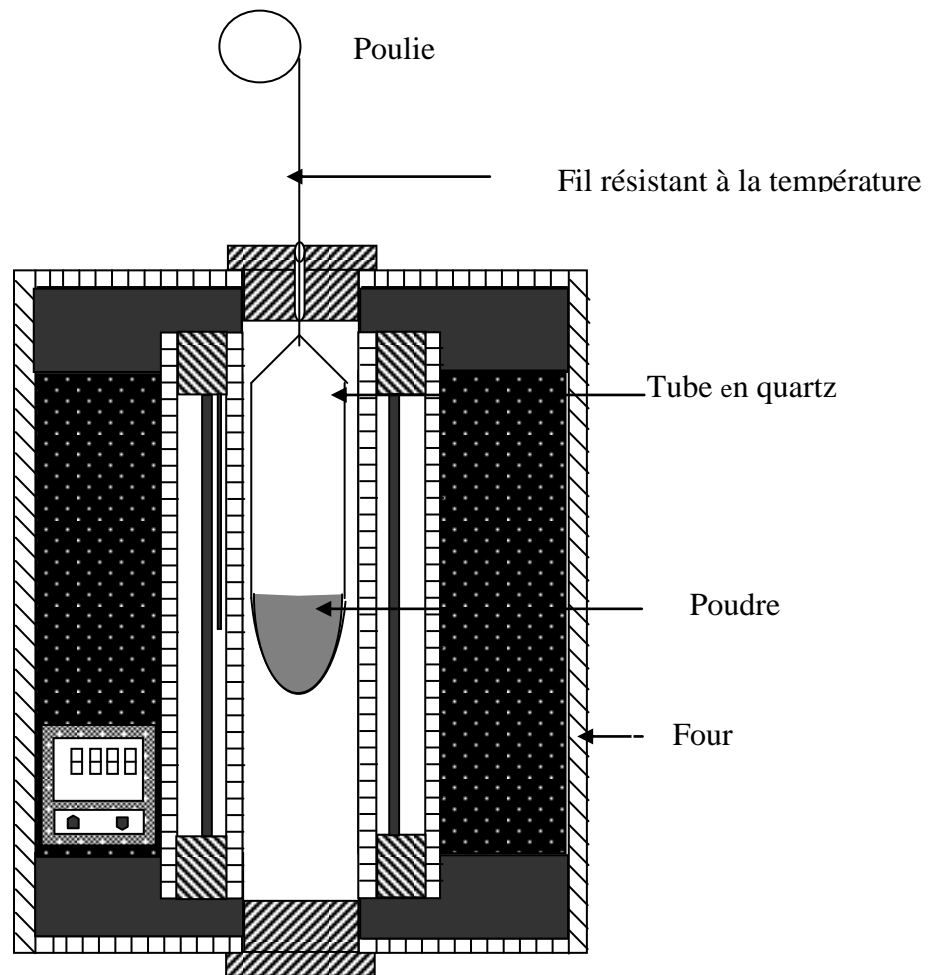


Figure III. 1: Représentation schématique du système de tirage [28]

III.2. Mode d'élaboration:

Les lingots de silicium polycristallin étudié dans le cadre de ce travail sont élaborés au sein du laboratoire par une technique inspirée de la méthode de Bridgman vertical. Nous rappelons, que étape d'élaboration doit contenir l'étalonnage du système de tirage et l'optimisation des paramètres d'élaboration. Ainsi, la réalisation de l'étalonnage du système de tirage, nous permettra de déterminer la répartition de la température le long du tube de quartz qui contient

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

La poudre de silicium utilisé dans l'élaboration, de même que la zone de température maximale qui permet la fusion totale de cette poudre. Pour cela Plusieurs essais expérimentaux doivent être faits et une cartographie qui détermine la répartition de température doit être établie. Une fois cette partie est réalisée, l'étape suivante concerne l'optimisation et l'élaboration. Pour cela, on place la poudre dans le tube en quartz où on crée à l'intérieur un vide de 10^{-5} Torr.

Un fil résistant à la température, relié à un moteur, permet au tube de descendre d'une façon progressive à l'intérieur du four, et de s'éloigner pas à pas pour parcourir le cycle thermique des différentes étapes d'élaboration. Ce cycle contient les étapes d'échauffement, de fusion, de cristallisation et de refroidissement. Pour cela, la poudre de silicium est chauffée à la vitesse de 20 °C/mn jusqu'à la température théorique de fusion du silicium, qui est proche de 1420 °C. Cette valeur est maintenue constante pendant 60 mn, on fait descendre ensuite le tube à 0,08 cm/mn (phase de cristallisation), avant de passer à l'étape de refroidissement en faisant baisser la température à la vitesse de 20 °C/mn.

IL apparaît que les échantillons élaborés ainsi ne sont pas totalement solidifiés. Ceci nous amène à la recherche des bonnes valeurs des paramètres d'élaboration comme la température, la durée de fusion et la vitesse de cristallisation.

III.2.1. Température et durée de fusion :

Pour optimiser ces deux paramètres on doit tout d'abord fixer les valeurs des paramètres trouvées précédemment, et on ne varie que celle de la température de fusion. Celle ci va être augmentée de 5 à 5 °C jusqu'à la température de 1440 °C, qui permet la solidification de la couche extérieure de la poudre. On peut en déduire que 1440 °C représente la bonne valeur de température de fusion. Cependant, pour arriver à la solidification complète, on doit augmenter la durée de l'étape de fusion pour permettre à la température de se propager

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

Progressivement à l'intérieur de la poudre. Pour cela On garde la vitesse d'échauffement à 20 °C/mn, la température de fusion à 1440 °C, la vitesse de cristallisation à 0,08 cm/mn, la vitesse de refroidissement à 20 °C/mn, et on ne varie que la durée de fusion. Celle-ci va être augmentée de 60 à 60 mn, jusqu'à l'obtention de la bonne valeur. On est arrivée à la solidification complète de la poudre pour une durée de la phase de fusion égale à 320 mn. On peut on déduire que 320 mn n'est autres que la bonne valeur de la durée de l'étape de fusion. Cependant, les échantillons obtenus se présentent, avec une mauvaise morphologie qui se caractérise par un aspect fragile.

Ceci est du certainement à la vitesse de cristallisation qui est trop élevée. Cette vitesse doit être réduite, on doit donc chercher la bonne valeur de la vitesse de cristallisation.

III.2.2. Vitesse de cristallisation :

Pour déterminer la bonne valeur de la vitesse de cristallisation, on garde les bonnes valeurs trouvées précédemment, c'est-à-dire, la vitesse d'échauffement à 20 °C/mn, la température et la durée de fusion respectivement à 1440 °C et à 320 mn, la vitesse de refroidissement à 20 °C/mn, et on ne varie que la vitesse de cristallisation. Cette dernière est égale à la vitesse de descente.

Pour faire baisser la vitesse de descente, on a installé un ensemble de poulies qui nous a permis de réduire la vitesse de cristallisation, jusqu'à 0,05 °C/mn. Les échantillons obtenus dans ces conditions sont de bonne morphologie, mais ils sont toujours fragiles, et il s'est cassé lors de l'opération de découpage. Ceci nous ramener à penser que cette fragilité est due certainement à la vitesse de refroidissement qui plus rapide créant un gradient de température élevé, qui aurait induire des contraintes internes causant des défauts dans les échantillons

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

élaborés, provoquant leur fissuration. On doit chercher la bonne valeur de la vitesse de refroidissement

III.2.3. vitesse de refroidissement :

La vitesse de refroidissement du matériau après son élaboration est un paramètre très important dans les étapes de croissance. Car c'est ce paramètre qui détermine les propriétés mécaniques qui se traduisent par la qualité cristalline du matériau obtenu. Pour cela on garde les valeurs des paramètres optimisés auparavant.

Ces paramètres sont la vitesse d'échauffement, la température et la durée de fusion respectivement et la vitesse de cristallisation. On doit réduire et au maximum la vitesse de refroidissement, en la faisant passer de 20°C/mn à 1°C/mn. Ce qui permet un refroidissement graduel et progressif pour permettre la relaxation du matériau. Ce qui traduit par la diminution du taux de contraintes thermiques qui sont la cause principale de la fragilité des échantillons par la création des défauts.

III.2.4. Elaboration du matériau et amélioration

Les valeurs des paramètres optimisés qui seront présent en compte dans l'élaboration se résument comme suit :

- 1- température de fusion : 1440 °C,
- 2- Vitesse de chauffage : 20°C/mn,
- 3- durée de la phase de fusion : 320 mn,
- 4- vitesse de cristallisation: 0,05 °C/mn,

5- vitesse de refroidissement : $1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

L'utilisation de ces valeurs pour l'élaboration et lors de la fixation de la température de fusion à la valeur voulue, on a remarqué des fluctuations de température pouvant aller jusqu'à 20°C , avant qu'elles diminuent petit à petit jusqu'à ce que la température retrouve sa bonne valeur. Ces variations influent sur la cristallisation et par conséquent sur la qualité mécanique du matériau. Ceci, nous a emmené à réduire la vitesse d'échauffement de 20 à $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ dans une première étape et d'instaurer un palier avec une vitesse de $2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ et ceci à partir de la température de 1420°C . Ainsi, l'élaboration doit suivre le cycle thermique représenté par la **figure III.2**

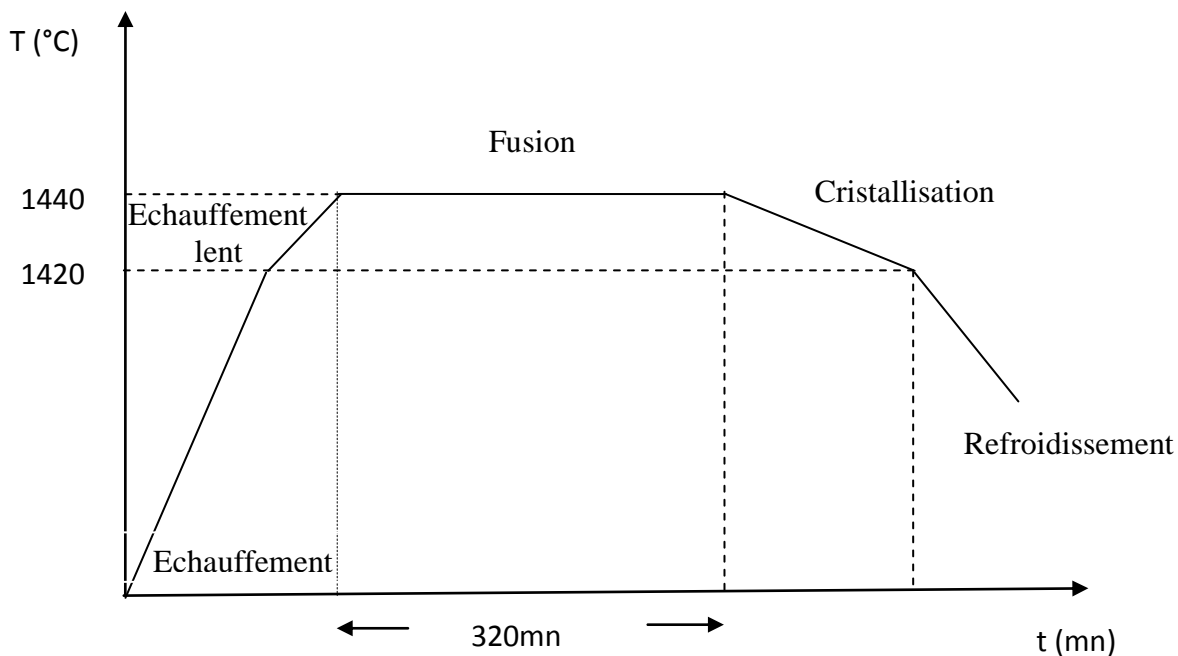


Figure III.2: Cycle thermique utilisé dans l'élaboration des lingots de silicium polycristallin.

III.3. Qualité des échantillons élaborés et Discussion:

Les premiers résultats sur les échantillons élaborés, montrent un aspect ondulé sur le matériau obtenu. Il se casse facilement pendant le découpage. Ceci est du probablement aux deux points suivants :

1- Une instabilité de la ligne de fusion qui représente l'interface solide liquide qui se traduit par une variation périodique de l'épaisseur pendant la croissance. C'est le phénomène de l'instabilité de croissance en surfusion constitutionnelle qui s'explique par l'enrichissement du liquide par les impuretés, celles-ci étant plus soluble dans la phase liquide. Il y a un fort gradient de concentration dans le liquide aux abords de l'interface. Compte tenu des diagrammes d'équilibre binaires des couples silicium impuretés la température de solidification possible va donc décroître dans le bain à partir de l'interface en suivant le liquide du diagramme. Il pourra donc advenir que la température réelle du bain aux abords de l'interface soit localement plus basse que la température de première solidification. On note que dans cette zone particulièrement instable, une germination hétérogène peut survenir et la cristallisation se produit jusqu'à ce que l'interface atteigne une valeur où la température redevient plus supérieure à celle du liquide. Ce phénomène entraîne une croissance périodique du cristal, il en résulte des ondulations sur la surface. En raison de la teneur en impuretés des agrégats de particules peuvent se constituer, et la solidification peut piéger les amas formés dans le bain de silicium liquide provoquant alors des irrégularités supplémentaires dans l'échantillon. Ceci concerne des irrégularités de croissance et des défauts profonds électriquement très actifs réduisent la durée de vie des porteurs minoritaires par recombinaison. Elles ont une influence sur la résistance shunt et série et tendent à augmenter le courant de fuite de la jonction par formation dans la zone de charge d'espace.

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

Pour remédier à ces inconvénients, des améliorations ont été portées sur le système de tirage, ou nous avons équipé le système du vide par des éléments permettant d'avoir un vide inférieur à 10^{-6} tor. D'autres parts, nous avons étudié le rôle des impuretés et leur ségrégation aux joints de grains dans le silicium polycristallin. En effet, le mécanisme de ségrégation provoque des changements structuraux importants dans le matériau constituant les joints de grains, en réduisant les forces de liaisons inter atomiques, en favorisant la concentration des contraintes et en empêchant la disparition des dislocations. Cette étude fera l'objet du chapitre prochain.

2- Le problème de fragilité du matériau est certainement à l'apparition des contraintes internes, lors de la croissance durant la solidification ou le refroidissement. En effet, au cours de tirage, la température du cristal n'est pas uniforme. Elle est égale à la température de fusion à l'interface de solidification. Cependant elle se trouve au minimum sur les extrémités du cristal. Ce fort gradient thermique, provoque des contractions non uniformes, c'est la source de contraintes internes. Il en résulte ainsi, une grande densité de défauts en particulier les dislocations. Dans ce cadre et afin d'adapter les conditions d'élaboration. Nous avons étudié tout d'abord les types des contraintes internes créés dans le matériau, puis l'évaluation des taux de dislocations qui résultent de la présence de ces contraintes.

III.4. Les contraintes internes

Parmi les difficultés rencontrées pour l'obtention des échantillons de qualité électronique, l'apparition des contraintes internes provoquées par l'existence de gradients de températures, en cours d'élaboration. Ceci est un facteur important de dégradation des qualités du matériau du point de vue fiabilité et caractéristiques électriques. Ainsi, les contraintes internes sont celles qui subsistent dans le matériau en l'absence des forces extérieures appliquées. Elles se créent lors du refroidissement en présence d'un gradient thermique. Elles sont typiquement de trois types dans les matériaux polycristallins. Elles peuvent être de trois ordres :

1-contraintes du troisième ordre σ^i_3 Liées aux défauts de structures à l'intérieur du matériau comme les impuretés, les lacunes, les dislocations et les précipités.

2-contraintes du deuxième ordre σ^i_2 caractéristiques des poly cristaux et proviennent du caractère anisotrope des cristaux ; variations des propriétés mécaniques, thermique et physico-chimiques des grains constituant le matériau. Elles font intervenir l'interaction entre les grains et peuvent donner lieu à des incompatibilités de déformations des joints de grains.

En effet, lors d'un refroidissement, un grain peut être piégé par son entourage et exerce une contrainte sur les grains qui l'entourent et vice – versa.

3- contraintes du premier ordre σ^i_1 elles se définissent à l'échelle de l'échantillon en entier.elles sont issues de l'existence d'un gradient de

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

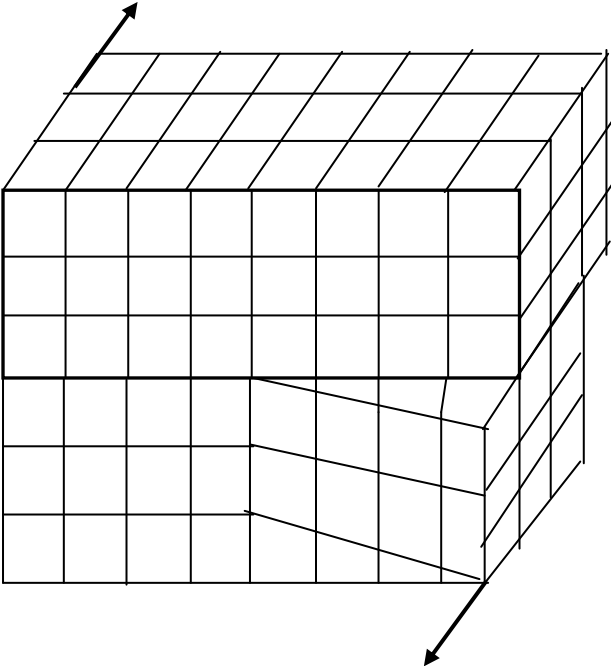
déformation due à une transformation hétérogène le plus souvent d'origine thermique, mécanique ou physico-chimique ou une combinaison de trois.

Ces contraintes sont la principale origine de la dégradation des propriétés électroniques des cellules photovoltaïques fabriquées par ce matériau.

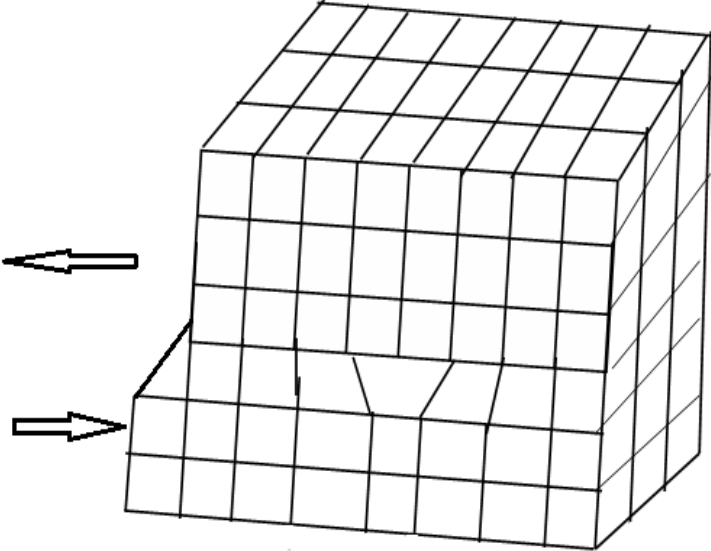
En effet, comme nous l'avons signalé auparavant, la présence des contraintes au sein du matériau crée des dislocations qui s'opposent au passage des paires électron trous et limite ainsi la durée de vie des porteurs minoritaires qui se traduit par la limitation du rendement photovoltaïque.

III.5. Etude des dislocations :

Les dislocations jouent un rôle prédominant dans la détermination des propriétés électriques et photovoltaïques des cellules solaires. Ils se comportent comme centres de recombinaison. Les pertes par recombinaison sont estimées d'être le mécanisme qui affecte le plus, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Nous donnons ici le mécanisme de formation d'une dislocation. la formation des dislocations s'explique que le cristal est un empilement régulier d'atomes. Mais, sous l'action de fortes contraintes, on observe le glissement d'atomes de part et d'autre de plans, dit plans de glissement (**figure III. 3**). Ainsi, la régularité de la structure cristalline est perturbée : c'est la formation des dislocations [31].



Dislocation en vis



Dislocation en coin

Figure.III.3. dislocation en (vis et coin)

Ce sont donc les efforts de cisaillement plutôt que ceux de traction ou de compression qui produisent les dislocations. Notons que, dans tout cristal, les glissements ne sont possibles que suivant des plans et des directions déterminées par la structure cristalline. Ainsi, les plans de glissement d'un cristal de silicium sont parallèles à l'une des faces du tétraèdre. Les directions de glissement permises sont définies par les arêtes de la face correspondante. Pour l'évolution des dislocations, on montre que, les propriétés mécaniques du cristal varient en fonction de la température. Généralement, le processus de formation des dislocations au cours du tirage. On distingue donc deux situations, tout d'abord pour les hautes températures, c'est aux températures proches de la température de fusion que les forces de cohésion entre les atomes du cristal sont les plus faibles. Sous l'action du cisaillement ou aux dilatations thermiques les dislocations se créent, puis évoluent et se multiplient. Puis, aux basses températures le seuil de contraintes pour la création des dislocations est beaucoup plus élevé qu'aux hautes températures. Les dislocations sont générées principalement par glissement de celles préexistantes.

III.5.1. Analyse des dislocations

L'étude des dislocations a été faite par révélation chimique. Cette technique a été choisie en raison de sa facilité de mise en œuvre, de son faible coût. Elle permet d'évaluer la densité des dislocations dans les échantillons juste après l'élaboration. Ceci va nous permettre d'agir sur les paramètres d'élaboration et d'optimiser d'avantage le système de tirage. Cette méthode est basée sur la variation de la vitesse d'attaque du matériau au voisinage des dislocations. Notons que, la révélation des défauts par de méthodes chimiques a fait l'objet de plusieurs travaux. Plusieurs réactifs chimiques ont été développés à ce titre.

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

- Le réactif DASH est l'un des premiers à utiliser cette méthode [32] pour la révélation des défauts dans toutes orientations cristallographiques. Mais demande des durées d'attaques très longues.

- Le réactif de SITRL de composition (HF :cro₃ (5M), 2 :1), pendant 04 à 05 minutes. Il est utilisé pour la révélation des défauts dans les plans (111). Les dislocations sont révélées sous forme pyramidale avec une vitesse d'attaque plus courte.

- Le réactif de SOPORI dont les propriétés sont isotopiques. Il révèle les défauts dans toutes les orientations. Les dislocations sont révélées sous forme circulaire ou elliptiques, ce réactif est un mélange de trois acides : HF (49%), CH₃COOH (96%) et HNO₃ (70%) dans les proportions 36.20.x ou x peut varier entre 1 et 2 selon la profondeur d'attaque désirée, le temps d'attaque est de quatre minutes.

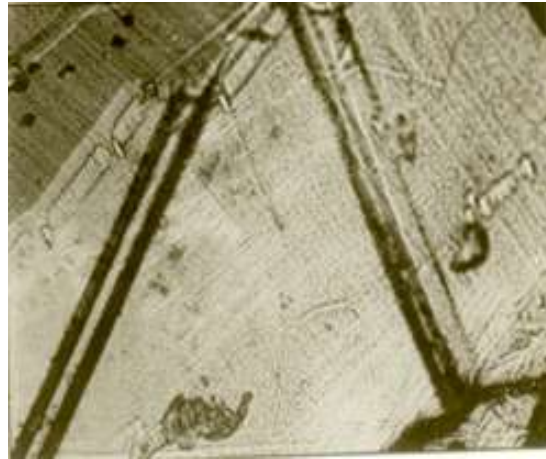
- Le réactif de Secco [33] est utilisé pour la révélation des défauts dans les plans (100). Les dislocations sont révélées sous forme circulaire ou elliptique. Après des testes comparatifs, les réactifs Sirtl et Sopori ont été retenus pour notre étude. Le réactif Sirtl, pour détecter les dislocations qui immergent dans les plans (111), tandis que le réactif Sopori pour les dislocations qui immergent dans tous les plans.

III.5.2.Résultats et discussion:

Les échantillons étudiés doivent subir un polissage et un nettoyage. Ces opérations ont pour but de réduire la rugosité et éliminer la contamination de surfaces. Après attaque chimique, les défauts sont observés par microscope optique. Ainsi, il est possible de les observer et les compter. Les résultats montrent que la concentration des dislocations varie d'une région à autre avec une densité de 3.10^{+5} à 2.10^{+7} et même plus dans les régions les plus perturbées.

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

Ces régions sont constituées par des sous joints et de joints de macles, ils contiennent de nombreuses et même des amas de dislocations (**figu III.4**).



(b)



(a)

Figure III.4 : Révélation chimique des dislocations (a) , (b)

Notons, que plusieurs auteurs ont montrés que les performances d'une photopile décroît avec l'accroissement de la densité de dislocations N_d . En effet la décroissance de la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et du courant de court circuit (I_{cc}) est directement liée à l'augmentation du courant d'obscurité lequel est proportionnel a la densité de dislocations. Ainsi, Amzil a montré que la longueur

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

de diffusion des porteurs minoritaires dans le silicium polycristallin (C.G.E), varie proportionnellement avec l'inverse de la racine huitième de la densité de dislocations selon l'équation:

$$1/L^2 = C.(Nd)^{1/4} + D$$

Les valeurs de cette variation sont représentées en triangle sur la (**figure III.5**).

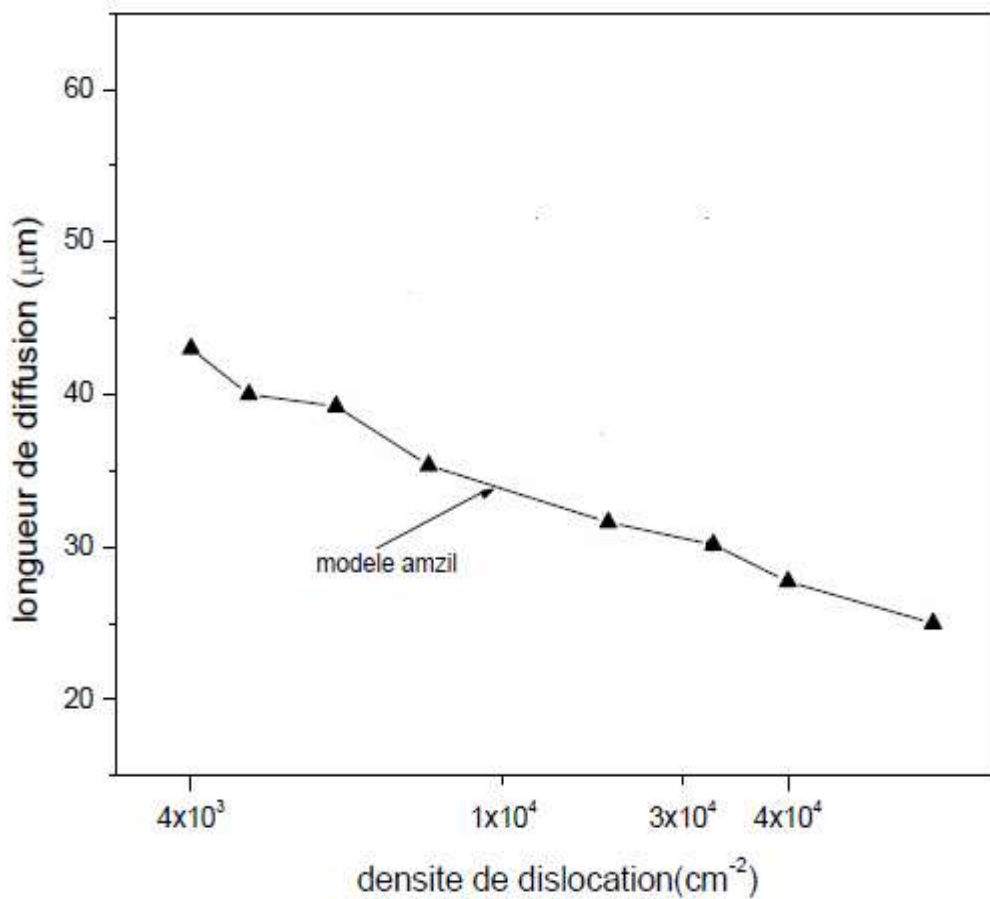


Figure III.5. : Effet de la longueur de dislocation sur la longueur de diffusion dans les méthodes C.G.E et Polix

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

Cependant, les valeurs représentées en cercle, sont attribuées au silicium Polix. Ce type de silicium est comparable à nos échantillons. Le décalage observé sur la figure précédente est dû au fait de la variation modérée de la longueur de diffusion en fonction de la densité de dislocations dans le silicium C.G.E. Ceci résulte probablement de la faible proportion de dislocations actives dans ce matériau ou les joints de grains constituent le défaut cristallographique majeur. En considérant le cas du silicium multicristallin élaboré par Polix caractérisé par une structure colonnaire est fortement contaminé par les impuretés comme l'oxygène, le carbone et des impuretés métalliques. Sous l'effet des traitements thermiques ces impuretés précipitent au niveau des dislocations et augmentent leurs activités recombinantes. Cette activité affecte directement la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et par conséquent, une dégradation des performances de la cellule [34] [35]. De ce fait, on pense que le modèle d'Amzil qui estime un facteur de proportionnalité de l'ordre de 1/8 entre la longueur de diffusion et la densité de dislocations ne peut s'appliquer dans tous les cas, vu la densité importante des dislocations actives dans le silicium Polix. La longueur de diffusion peut varier selon une autre loi. Ceci se traduit par le décalage de la courbe $L_{diff} = f(N_{dis})$ par rapport au modèle d'Amzil. On note aussi la présence d'agrégats à la surface des échantillons. Ces agrégats peuvent être le carbure de silicium (SiC). Ils se forment au cours de la croissance de la formation de deux plans de (0001) de carbure de silicium et les plans (111) de silicium. Ils ne sont pas actifs électriquement, car ils n'agissent pas comme centre de recombinaison, mais ils peuvent gêner la croissance cristalline. Il faut se rappeler que l'activité électrique des défauts n'est pas révélée par l'attaque chimique, mais mise en évidence par la méthode du courant induit (EBIC), qui permet de distinguer quantitativement les défauts recombinants. Cette méthode est associée à l'observation effectuée par des méthodes fines d'analyses comme le Microscope

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

Electronique à Transmission (MET). Ceci représente un travail de thèse au niveau du laboratoire. Une fois ce travail terminé nous pouvons alors comprendre la relation qui existe entre la densité de dislocations et les propriétés électriques.

III.6. Effet des traitements thermiques sur la qualité cristalline

Pour voir l'effet des traitements thermiques sur la qualité cristalline de nos échantillons. Nous avons commencé par l'étude de l'effet de traitements thermiques sur la diminution du taux de contraintes internes et par conséquent l'effet de ces traitements sur la densité de dislocations et leur rôle actif. En effet, certains auteurs ont affirmé qu'aux températures, entre 700°C et 1200°C existe une relaxation partielle, dont est responsable la vitesse modérée des dislocations. Par la suite nous avons effectués des traitements thermiques sur les échantillons élaborés entre 1000 et 1100°C et de durée comprises entre une heure à deux heures et un refroidissement graduel et progressif de 30 minutes (**figure.III.6**).

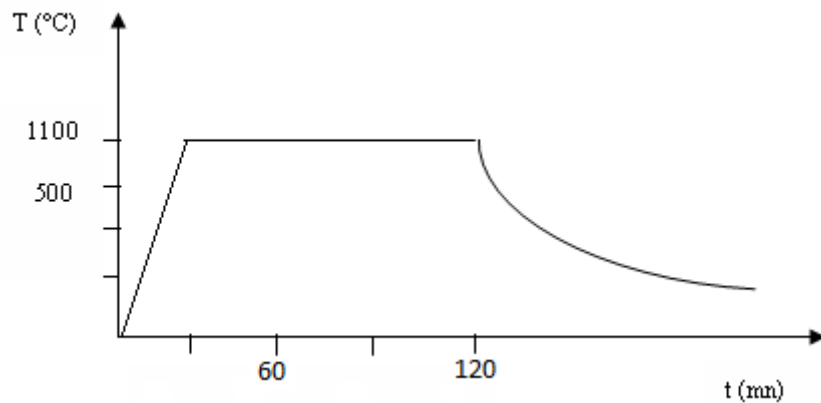


Figure III.6 : Mode de traitements thermiques des échantillons élaborés

Les échantillons traités ainsi, sont révélés par le réactif Sirtl et observé par microscopie optique. Les résultats montrent que la dispersion des dislocations est très importante. Nous n'avons pas pu déterminer d'une façon nette l'effet des

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

traitements thermiques sur la qualité cristalline. Néanmoins, nous avons constatés une nette amélioration dans la morphologie des échantillons avec une densité de dislocation qui apparaît moindre (**figure III.7**). Ce résultat devrait se confirmer par des mesures électriques qui seront corrélées par des analyses structurales. Ceci permettra de nous renseigner sur l'amélioration des paramètres photovoltaïques des échantillons traités ainsi.



Figure III.7: morphologie des échantillons

III.7. Méthodes de caractérisation des contraintes internes

Plusieurs méthodes sont utilisées pour caractériser les contraintes. On note dans ce cadre, la diffraction des rayons X, La diffusion RAMAN, utilisées pour les matériaux hétérogènes, les méthodes interférométriques et des méthodes qui utilisent les paramètres physiques des semiconducteurs comme la mobilité et le coefficient d'absorption optique. Dans ce travail, nous présentons le principe d'utilisation de quelques unes de ces méthodes. Nous développons par la suite une méthode qui d'adapte au mieux pour étudier nos échantillons. Ceci s'inscrit dans la perspective de mettre au point une technique d'évaluation des contraintes au niveau du laboratoire.

III.7.1.Méthode de la diffraction des R X

Cette méthode utilise la variation des distances inter réticulaires qui se traduit par un déplacement du pic de diffraction pour l'évaluation des contraintes. Cette variation caractérise les déformations subies par le matériau sous l'effet des contraintes (**fig III.8**).

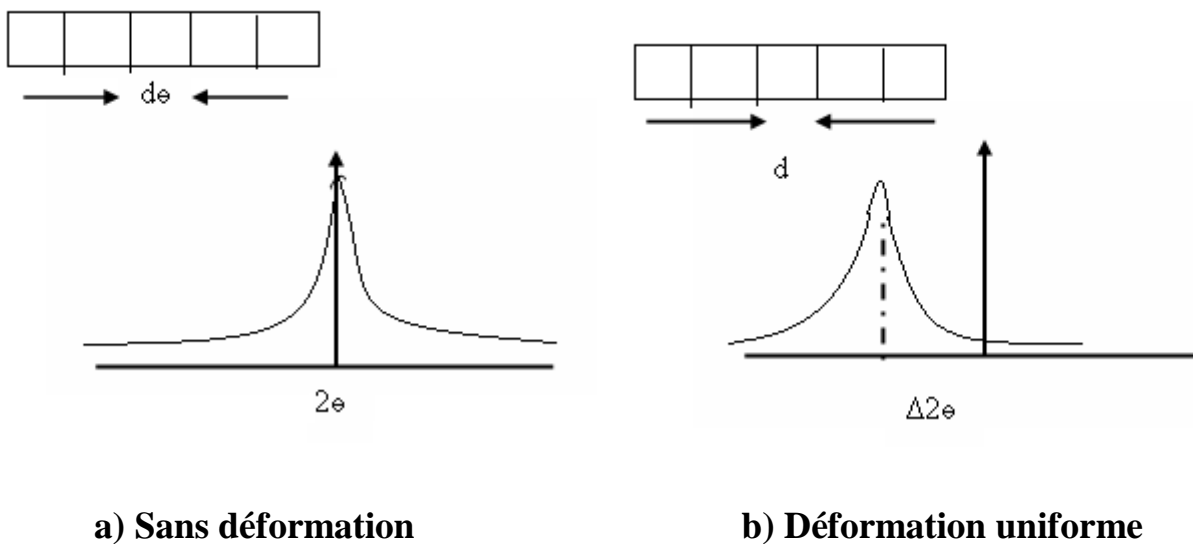


Figure III.8 : Etat de l'échantillon

En effet, lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de longueur d'onde λ sous une incidence θ le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \dots\dots\dots 1$$

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

Généralement l'analyse se fait avec la méthode du diffractomètre ou deux montages sont utilisés.

- Le premier considère que de l'échantillon est parallèle à l'axe du goniomètre et tourne à une vitesse ω constante, le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace une vitesse 2ω (**figure III.9a**). On peut calculer la profondeur analysée dans cette configuration. Considérons, pour un matériau donné, une raie de diffraction correspondant à un angle de Bragg 2θ . Soit I_d l'intensité du faisceau X diffractée par les plans situés dans le matériau d'épaisseur x du matériau, .Avant d'atteindre le détecteur le faisceau incident est atténué par la traversée d'une distance L_{tot} du matériau. Dans l'approximation cinématique et en négligeant l'angle de réfraction, cette distance est donnée par la relation :

$$L_{tot} = \frac{2x}{\sin \theta} \dots\dots\dots 2$$

L'absorption du rayonnement X suit une loi exponentielle. L'atténuation de l'intensité est donnée par la relation (3) ou μ représente le coefficient d'absorption massique du matériau de masse volumique ρ :

$$\frac{I_d}{I_0} = \exp(-\mu\rho L_{tot}) = \exp\left(-\frac{2\mu\rho x}{\sin \theta}\right)$$

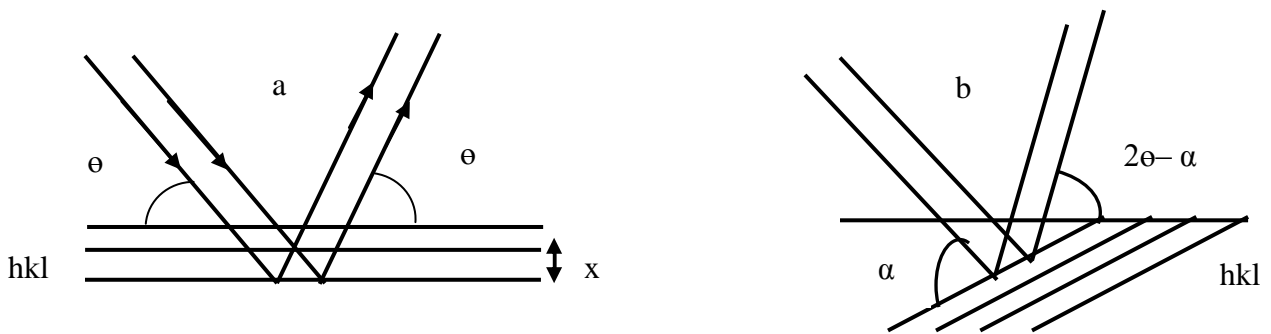
Si on considère G la fraction de l'intensité totale diffractée par l'échantillon, alors l'épaisseur contribuant au signal est donnée par la relation :

$$x = \frac{\sin \theta}{2\mu\rho} \ln \left| \frac{1}{1-G} \right|$$

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

Le second montage considère l'échantillon fixe alors que le détecteur se déplace (**figure III.10b**) Dans ces conditions, l'épaisseur contribuant au signal est donnée par l'équation :

$$x = \frac{1}{\mu\rho} \ln \left[\frac{1}{1-G} \right] \left[\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)} \right]^{-1}$$



a) géométrie symétrique

b) incidence rasante

Figure III.9 : représentation schématique des deux configurations de diffraction

Plusieurs auteurs ont étudiés et développés cette technique. Pour déterminer les contraintes résiduelles par cette méthode, on cherche à mesurer avec une bonne précision le déplacement d'une raie de diffraction. Le calcul des positions des pics de diffraction pour différents rayonnements met en évidence le chevauchement des raies. La mesure des déplacements de la raie de diffraction sera d'autant plus précise, que la raie choisie apparaît au plus grand angle de diffraction. Ainsi, le principe de la méthode, dite des « $\sin^2\Psi$ », consiste à

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

Effectuer la mesure des déplacements $\Delta(2\theta)$ de la raie de diffraction choisie. On calcule ensuite les déformations et contraintes en utilisant les équations est la distance inter réticulaire d_{hkl} d'une famille de plans cristallins (hkl). La mesure des déformations permette de remonter aux contraintes à partir du tracé $2\theta_{(\phi,\psi)} = f(\sin\Psi)$. Notons que, Ψ c'est l'angle la normale au plan de l'échantillon et la au plan (hkl).

On remarque que, cette méthode n'est applicable qu'aux matériaux cristallins et sous certaines hypothèses d'homogénéité et d'isotropie du matériau. En effet, dans le cas de matériaux isotropes et homogènes, la méthode s'applique parfaitement et les tracés sont des droites faciles à exploiter. Pour le cas de matériaux présentant des textures, une approche appropriée de mise en œuvre de la méthode est indispensable. Pour les polycristaux qui présentent une cristallinité très fine, les contraintes du 2^{ème} et 3^{ème} ordre dites micros contraintes, conduisent à l'élargissement du pic de diffraction. L'analyse de la forme du pic permet la mesure des microdéformations. Cependant, les macro contraintes qui sont celles du 1^{er} ordre, sont déterminées à partir des déplacements $\Delta(2\theta)$ de la raie de diffraction en fonction de l'angle de basculement « Ψ ». En pratique, la mesure consiste à procéder en l'enregistrement de la raie (hkl) pour différent basculement Ψ , on relève ensuite la position 2θ de chaque raie. Ces positions sont reliés aux contraintes par la loi fondamentale de $\sin^2\Psi$. Notons enfin, que cette méthode est plus adaptée pour les couches minces, que pour les matériaux massifs. En effet, le calcul des positions des pics de diffraction pour différents rayonnements met en évidence le chevauchement des raies de la couche et du substrat. La mesure des déplacements de la raie de diffraction sera d'autant plus précise, que la raie choisie apparaît au plus grand angle de diffraction.

III.7.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. En effet, lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion de Rayleigh, soit avec une fréquence différente c'est la diffusion Raman. Le principe de cette technique est schématisé par la **figure III.10**.

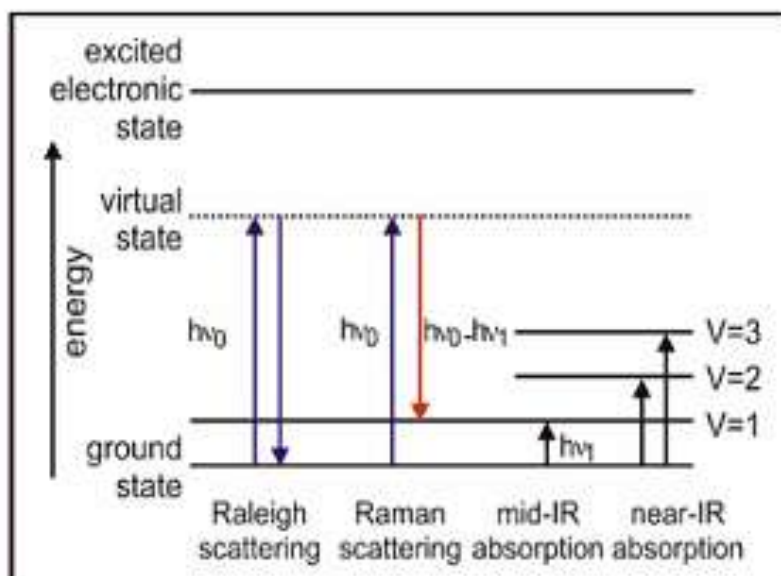


Figure III.10 : Principe de l'effet RAMAN

Elle illustre les transitions d'énergie à la base des spectroscopies infrarouge et raman. Un relevé de l'intensité de la lumière dispersée par rapport à la différence d'énergie, fournit un spectre Raman. Chaque pic correspond à un décalage Raman de l'énergie de lumière incidente $h\nu_0$. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé. Il se présente

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans le composé. Ceci peut donner plusieurs informations que ce soit sur la nature des phases présentes et leur structure ou sur l'état de contraintes et les gradients thermiques. Ainsi, la (figure III.11). Illustre les informations qu'on peut tirer d'un spectre RAMAN. Cette méthode présente beaucoup d'avantage, mais l'inconvénient majeur, c'est le problème de la fluorescence qui peut être beaucoup plus intense que l'effet Raman lui même. En effet, l'augmentation de la puissance laser, entraîne souvent une dégradation de l'échantillon par échauffement.

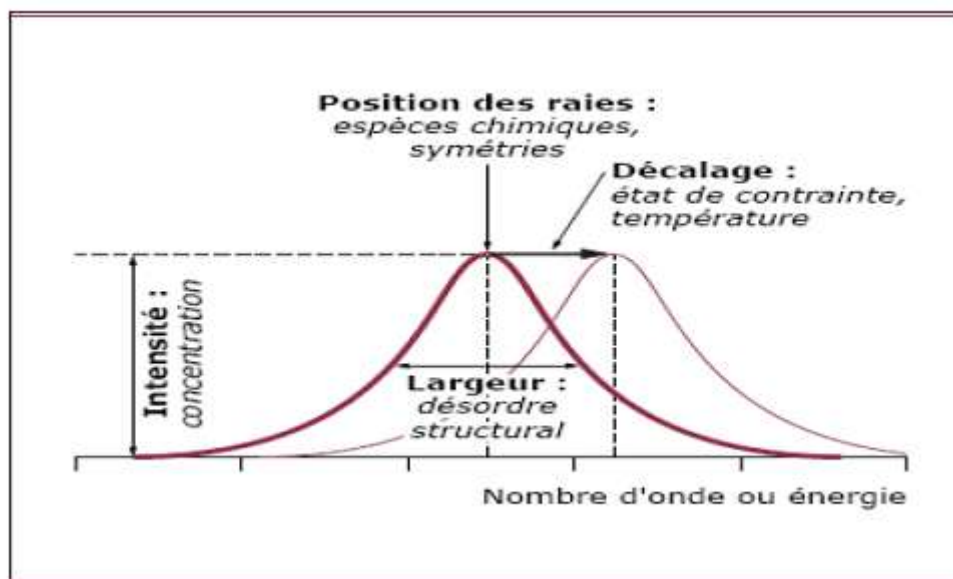


Figure III.11 : Illustre l'état des contraintes dans le matériau

III.7.3. Technique de la flèche :

La technique de la flèche est utilisée lors du dépôt des couches minces. Cette technique peut être utilisée soit directement en continu lors du dépôt soit ex situ. Ainsi, si des contraintes existent entre la couche et le substrat. Ceci se traduit par une déformation du matériau final (**figure.III.12**).

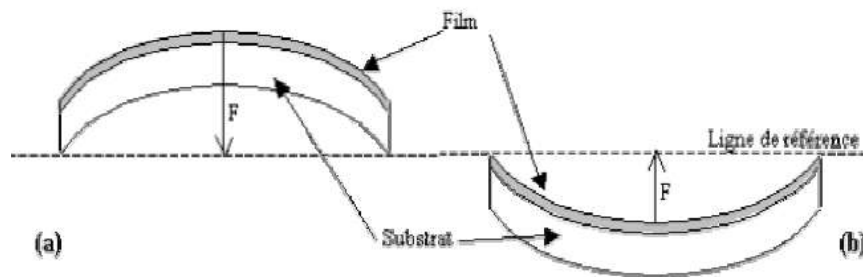


Fig.II-3: (a) Dépôt en compression et (b) en tension

Figure III.12 : Technique de la flèche

L'évaluation des contraintes se fait à partir de la relation :

$$\sigma = E_s \frac{e_f^2}{6e_f} \left[\frac{1}{R_{av}} - \frac{1}{R_{ap}} \right] \quad \text{ou} \quad R = \frac{L_m^2}{8F}$$

Avec

E_s : module d'Young du substrat

L_m : longueur de mesure

e_s et e_f : épaisseurs du substrat et de la couche (f)

R_{av} et R_{ap} : rayon de courbure avant dépôt et après dépôt.

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

F : flèche, la flèche est mesurée de l'interface jusqu'au plan de référence, elle est positive pour les contraintes en compression et négative pour les contraintes en tension.

On note, que la flèche du silicium avant dépôt étant négligeable, la formule précédente devient :

$$\sigma = -\frac{4}{3} E_s \frac{e_s^2 F_{ap}}{e_f L_m^2}$$

Cette technique est utilisée pour les couches minces.

III 7.4. Méthode de la photoélasticimétrie :

La photoélasticimétrie est une méthode expérimentale permettant de visualiser les contraintes existant à l'intérieur d'un solide grâce à sa photoélasticité. C'est une méthode optique basée sur la biréfringence acquise par les matériaux soumis à des contraintes. La biréfringence est étudiée en analysant la façon dont la polarisation de la lumière est transformée après le passage à travers le matériau. Ainsi, une onde polarisée rectilignement pourra ressortir polarisée elliptiquement du matériau par exemple. Ceci s'explique par la présence des contraintes dans ce matériau. Les valeurs des contraintes sont mesurées grâce à cette modification de la polarisation qui se traduit par un retard dans les composantes de l'onde incidente. Ce retard correspond à un déphasage qui dépend de la longueur d'onde, qui est bien sûr caractérisée par une couleur.

Ceci peut s'expliquer analytiquement comme suit : En lumière plane, l'amplitude et l'onde incidente est donnée par la relation : $(\sin 2\beta \sin^2 \lambda/2)$, ou β c'est l'inclinaison d'onde avec l'un des axes principaux du matériau. Par contre l'intensité lumineuse c'est le carré de cette expression : $(\sin 2\beta \sin^2 \lambda/2)^2$, ou $\lambda = 2\pi e C (\sigma_1 - \sigma_2) / \lambda$ (d'après les lois de l'élasticité), avec e c'est l'épaisseur de l'échantillon et C le coefficient photoélastique, λ : longueur d'onde du travail et

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

enfin, $(\sigma_1 - \sigma_2)$: la différence des contraintes principales. L'intensité lumineuse est donc $\sin^2 2\beta \sin^2 (2\pi e C (\sigma_1 - \sigma_2) / \lambda)$, cette expression s'annule pour $\beta=0$ et $\beta = \lambda / 2$, cette condition donne ce qu'on appelle les franges isoclines ; c'est l'extinction de la lumière qui donne une zone noire sur l'échantillon. Pour $(\sigma_1 - \sigma_2) = n \lambda / C e$, avec n est nombre entier, cette condition donne ce qu'on appelle les franges isochromes. Connaissant l'ordre de franges, on peut avoir la contrainte sur les isochromes.

Expérimentalement, la lumière est polarisée à l'aide d'un polariseur, envoyée sur l'échantillon puis passe à travers un second polariseur. Une lentille convergente permet ensuite de faire l'image de l'échantillon sur un écran. Un rayon de lumière polarisée de façon rectiligne va subir une certaine biréfringence différente selon le trajet qu'il emprunte dans le matériau. Sa polarisation va alors être transformée différemment selon le trajet et le second polariseur va donc éteindre ou pas ces rayons. On verra ainsi apparaître des zones claires ou sombres. Cette technique peut utiliser la lumière blanche ou monochromatique. On peut travailler en transmission ou en réflexion. De plus l'échantillon doit être transparent ou semi transparent à la longueur d'onde de la lumière incidente.

Pour cela il a fallu choisir la longueur d'onde de la lumière incidente dans la gamme de longueur d'onde pour laquelle le matériau est transparent.

III.7.5. La photoélasticimétrie Infra rouge assisté par ordinateur

Après cette étude, il apparaît que la méthode de la photoélasticimétrie est la mieux adaptée pour l'étude des contraintes dans nos échantillons. Ce choix est motivé par la possibilité d'obtention d'une cartographie des contraintes dans l'échantillon. Nous développons donc actuellement la photoélasticimétrie Infra rouge assisté par ordinateur ou le banc de mesure devrait comprendre en plus de la source de lumière blanche, les polariseurs et analyseurs, des filtres infra rouges à la longueur d'onde $1,13\mu\text{m}$, valeur correspond au silicium. Un capteur

Chapitre III : Elaboration et analyse structurale

de force pour applications une contraintes externe sur les échantillons étudiés afin de pouvoir observer les franges et enfin un système informatique pour l'acquisition des données et le traitement d'image. Cette étude est en cours de réalisation. Une fois mise au point. Elle pourra nous donner la possibilité de suivre l'évolution des contraintes dans les échantillons en fonction des traitements thermiques et de faire une corrélation avec les paramètres d'élaboration. Ceci nous permettra d'optimiser d'avantage le système de tirage.

III.8. Conclusion

Le but essentiel de ce travail, c'est le développement de la méthode d'élaboration qui a été mise auparavant au niveau du laboratoire, pour l'élaboration des lingots de silicium polycristallin destinés à la fabrication des cellules solaires. Les paramètres d'élaboration ont été étudiés et optimisés. Ces paramètres ont été améliorées par l'utilisation d'un traitement thermique de 1100°C pendant une heure et un refroidissement graduel et progressif de 30 minutes. Ceci se traduit par une relaxation des contraintes responsable d'une grande densité de dislocations. En effet, la révélation chimique des échantillons montre que la densité de dislocation peut atteindre 10^{+7} et même plus. Cette méthode de révélation a été mise au point au niveau du laboratoire. Enfin et dans l'objectif d'évaluer les contraintes dans nos échantillons. Des études ont été menées sur plusieurs techniques de caractérisation des contraintes. Les résultats montrent que la photoélasticimétrie peut s'adapte au mieux pour notre étude. Ce choix est motivé par la possibilité d'obtention d'une cartographie des contraintes dans l'échantillon. Ceci, pourra nous donner la possibilité de suivre l'évolution des contraintes dans les échantillons en fonction des traitements thermiques et de faire une corrélation avec les paramètres d'élaboration. Ce qui permet d'optimiser d'avantage le système de tirage.

CHAPITRE IV

Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

IV.1. Introduction

Dans beaucoup de ses applications, ce matériau fait l'objet de divers traitements thermiques qui ont pour but de réduire les défauts et permettre aux ions implantés de prendre des positions où ils seront électriquement actifs. A cette fin, et dans le cadre de préparer nos échantillons dans la fabrication des cellules solaires. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants aux joints de grains dans des échantillons de silicium polycristallin dopés par des éléments tri et pentavalents (bore et arsenic), dans le but de connaître l'élément dopant le plus favorable pour nos échantillons.

IV.2. Les impuretés dans le silicium

La solubilité des impuretés dans le silicium en fonction de la température évolue de manière atypique. En effet, Le maximum de la solubilité ne se situe pas à une température proche de l'eutectique mais il se situe à une température nettement supérieure. Cette particularité provient du fait que l'enthalpie de dissolution d'une impureté est supérieure à la chaleur latente de fusion du matériau considéré [36]. Ces impuretés occupent différentes positions, ou elles peuvent se trouver sur des sites interstitiels, des sites substitutionnels. Elles peuvent ainsi s'associer entre elles pour former soit des complexes, soit des précipités. Notons que, les impuretés se trouvent dans le silicium lors de sa purification par voie métallurgique. Cela concerne, les impuretés métalliques et non métalliques, c'est le cas de l'oxygène et du carbone ou ils trouvent en grande concentration. En effet, le carbone est une impureté substitutionnelle et il est présent à des concentrations supérieures à sa limite de solubilité et peut s'associer avec les atomes de silicium lui même pour former des précipités et des carbures de silicium (SiC) au niveau des joints de grains. On montre que, les lingots FZ

peuvent contenir jusqu'à $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ de carbone, tandis que, le silicium mc-Si peut en contenir plus de $4.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [37, 38]. L'oxygène est également une impureté présente en forte concentration dans les lingots mc-Si et Cz. Elle est respectivement de 10^{18} cm^{-3} et de $6.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [39].

IV.3. Recombinaison des impuretés

Les impuretés sont plus au moins actives selon le type d'impureté et sa position dans le réseau et affectent les propriétés électriques du matériau. Ainsi, les études sur l'activité électrique des impuretés dans le silicium cristallin divise les impuretés en quatre catégorie, les dopants, les diffuseurs rapides comme le Fer, le Chrome et le Cuivre, les diffuseurs lents comme le Titane, l'Aluminium et l'or et enfin les éléments légers comme le Cobalt, le Carbone et l'oxygène.

IV.3.1. Recombinaison des impuretés métalliques

Les impuretés métalliques introduisent des niveaux d'énergie, dans la bande interdite. Ces niveaux agissent comme des pièges s'ils remettent plus vite un porteur libre vers sa bande permise d'origine avant de piéger un porteur de signe contraire. Avec l'habilité de former des précipités qui sont extrêmement nuisibles. En effet ces défauts sont caractérisés par un grand coefficient de diffusion et peuvent facilement diffusés a travers l'échantillon et atteindre la zone de charge d'espace dans des concentrations assez forte qui peuvent atteindre 10^{14} cm^{-3} , elles produisent ainsi des niveaux profonds. Elles peuvent se comportes aussi comme des centres de recombinaison, si les coefficients de capture des électrons et des trous sont du même ordre de grandeur. Notons enfin, si elles sont présentes près de la jonction, ceci se traduit par une dégradation de la tension à circuit ouvert (V_{oc}) de la cellule. De même, on montre, qu'une

Chapitre IV : Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

charge supplémentaire de l'aluminium et du titane réduit l'efficacité des cellules d'au moins 25% (figure IV.1) [40].

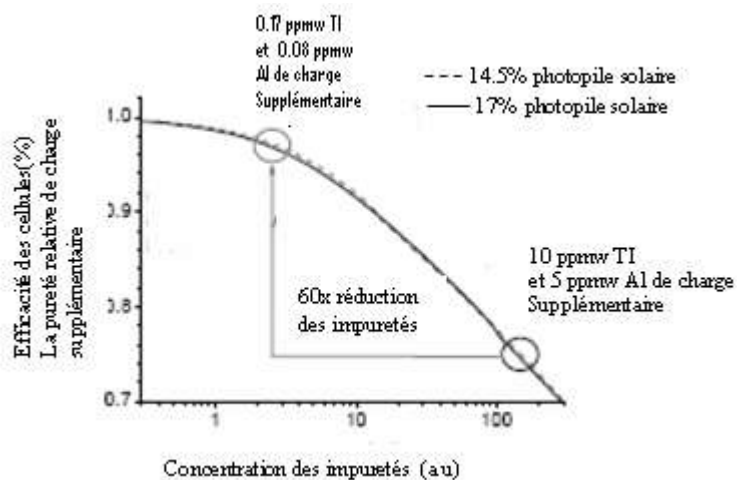


Figure IV.1 : Effet d'une contamination en aluminium et en titane sur le rendement des cellules photovoltaïques [40]

IV.3.2. Recombinaison des impuretés dopantes

Plusieurs études sur la recombinaison des impuretés dopantes montrent que l'augmentation de la teneur en impuretés dopantes, réduit la mobilité des porteurs et affecte la durée de vie des porteurs minoritaires (figure IV.2 a, b). En effet, si le dopage dépasse de 10^{18} at.cm⁻³, les durées de vie des porteurs minoritaires s'effondrent par suite des recombinaisons Auger. C'est un processus de recombinaison bande à bande impliquant trois particules, où l'énergie libérée par la recombinaison d'un électron avec un trou n'est pas émise sous forme d'un photon, mais elle est transmise à un électron ou un trou pour la transférer est à un niveau énergétique plus élevé.

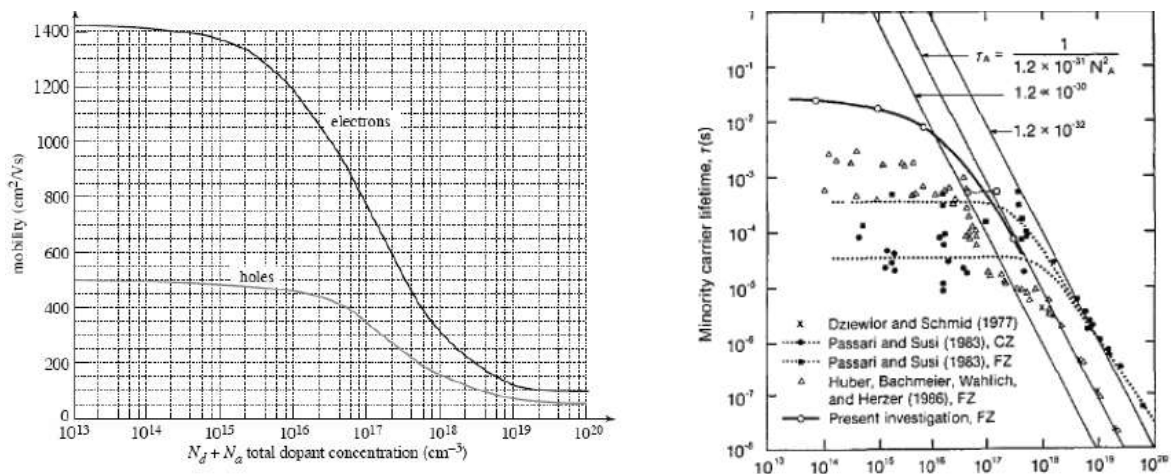


Figure IV.2: Evolution des mobilités des trous et des électrons variation de la durée de vie en fonction du dopage [41].

IV.3.3. Les impuretés et les défauts

Le silicium polycristallin est caractérisé par la présence de défauts cristallographiques qui influent grandement sur les propriétés électriques du matériau. Car, l'activité recombinante de ces défauts dépend non seulement de leur densité, mais aussi de leur interaction avec les impuretés dissoutes dans le matériau. Ce qui se traduit par une ségrégation supplémentaire de ces impuretés au niveau des joints de grains. Ils dégradent d'avantage les caractéristiques du matériau. Ceci, nous emmenés à étudier le phénomène de ségrégation des impuretés en fonction de température, Ce que nous allons voir par la suite.

IV.4. Le dopage du silicium par implantation ionique

Plusieurs techniques sont utilisées dans le dopage des semiconducteurs, parmi lesquelles la technique dite implantation ionique. Cette technique consiste à introduire des atomes ionisés avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon cible (figure IV.3).

Principe d'un implanteur ionique :

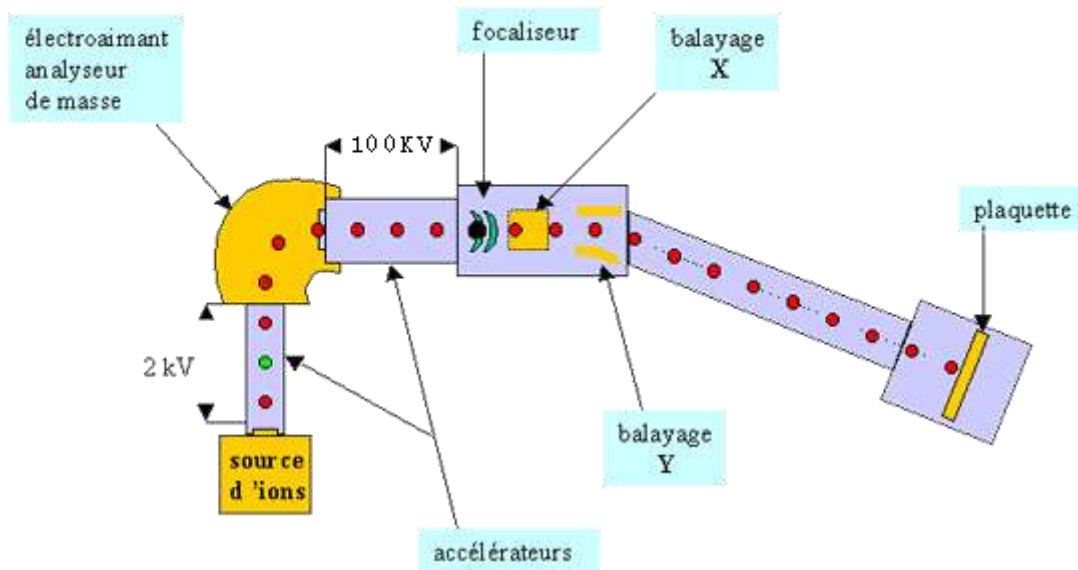


Figure IV.3 : schéma de l'implantation ionique

En effet, plus un ion est accéléré, plus son énergie cinétique est grande, et par conséquent plus il s'enfoncera profondément dans le réseau cristallin du matériau et ceci en fonction de la nature du matériau à doper de l'ion dopant et de l'énergie utilisée. Ainsi, en contrôlant avec précision, la dose et l'énergie, on détermine le profil de dopage et la densité des ions. Ceci se produit expérimentalement par le contrôle très précis de la tension d'accélération et le courant dans la source d'ions, tandis que les électrodes de balayage X et Y permettent de préciser l'endroit de l'implantation. Il est ainsi possible d'obtenir dans une tranche de silicium des zones parfaitement localisées où des jonctions sont abruptes, ainsi que des zones sur dopées de propriétés résistives particulières avec plus de précision. Cette précision permet à la fois d'ajuster la valeur du gain en courant et le seuil de la tension du composant. On note que cette méthode permet d'utiliser une grande variété d'éléments dopants. D'autre

Chapitre IV : Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

part, Le faisceau mono-énergétique et la chambre sous vide rendent envisageable une grande reproductibilité et des dopages situés. Ceux-ci représentent les avantages de cette technique. S'ajoute à ceux-ci, un plus grand avantage de cette technique qui se situe dans la mesure de la dose implantée. Celle-ci se mesure en nombre d'atomes par unité de surface. Enfin, un traitement thermique après dopage doit se faire. Ceci permet de restaurer la cristallinité du réseau et d'activer les dopants en les plaçant sur les sites substitutionnels. Finalement, on peut dire que de plus en plus fréquemment ce procédé a tendance à devenir le procédé privilégié de fabrication car le pilotage par ordinateur de l'implanteur permet de réaliser des implantations très précises sur des zones de quelques dizaines de nanomètres de largeur, avec une excellente reproductibilité.

IV.5. Etude de la ségrégation des dopants en fonction des traitements thermiques

Dans beaucoup de ses applications, le silicium polycristallin fait l'objet de divers traitements thermiques qui ont pour but de réduire les défauts et permettre aux ions implantés de prendre des positions où ils seront électriquement actifs. Ces traitements libèrent les atomes des dopants et les porteurs piégés au niveau des joints de grains. Ces joints sont constitués de liaisons pendantes et d'espaces vides où une partie des dopants vient se loger, on dit qu'il y a ségrégation des dopants dans les joints. En effet, la ségrégation des dopants provoque des changements structuraux importants dans le matériau constituant le joint de grains [42], en réduisant les forces de liaisons interatomiques, en favorisant les concentrations de contraintes et en empêchant la disparition des dislocations [43].

IV.5.1. Conditions expérimentales

Pour étudier l'influence des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants dans le silicium polycristallin. Des mesures d'effet Hall et de résistivité ont été faites sur des échantillons de silicium polycristallin dopés 10^{15} cm^{-2} bore et arsenic en utilisant l'implantation ionique. Ces mesures permettent de déterminer la concentration d'atome à l'intérieur des grains (N_G) et celle au niveau des joints de grains (N_{GB}), ainsi que le rapport entre ces concentrations sur la concentration totale, pour voir l'importance de la ségrégation. A cette fin, des traitements thermiques ont été réalisés avant et après implantation respectivement aux températures entre 1000 et 1150 °C pendant 120 mn et de 1050 °C à 1200 °C pendant 30 mn.

IV.5.2. Technique de caractérisation

Les mesures de la résistivité électrique et d'effet Hall ont été effectuées au niveau du laboratoire selon la méthode de van der Pauw (figure IV.4), qui permet des mesures de résistivité sur des échantillons de forme quelconque, sans tenir compte de la répartition des lignes de courant. Expérimentalement, on constate qu'au bord de l'échantillon, on dispose arbitrairement de quatre contacts A, B, C et D (figure IV.4). Si un courant parcourt l'échantillon de A vers B (I_{AB}) et si la tension est relevée entre C et D (V_{CD}), on définit une résistance :

$$R_{AB,CD} = V_{CD} / I_{AB} \quad (\text{IV.1})$$

De même on définit la résistance :

$$R_{BC,DA} = V_{DA} / I_{BC} \quad (\text{IV.2})$$

Chapitre IV : Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

A partir de la relation de van der Pauw :

$$\exp(-\pi d \frac{R_{ABCD}}{\rho}) + \exp(-\pi d \frac{R_{BCDA}}{\rho}) = 1 \quad (\text{IV.3})$$

On tire l'expression de ρ :

$$\rho = \frac{\pi d}{0.69} \frac{(R_{ABCD} + R_{BCDA})}{2} f \quad (\text{IV.4})$$

Où, d : l'épaisseur de l'échantillon ;

f : le facteur de forme qui tient compte de la symétrie du dispositif, il est donné par un abaque (f en fonction de R_{ABCD}/R_{BCDA}) [44].

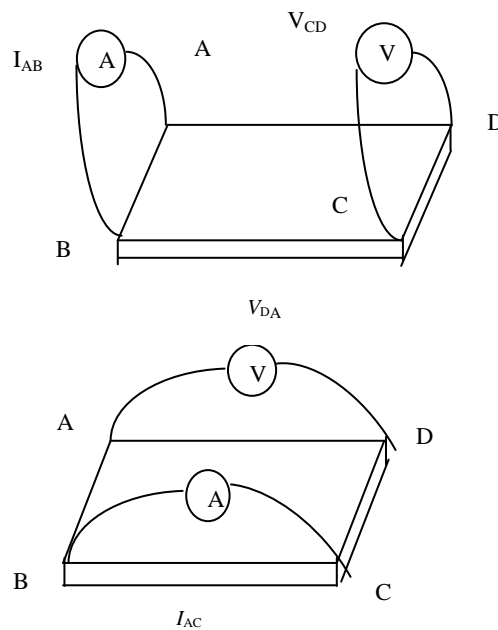


Figure IV.4 : Différentes étapes pour la mesure de la résistivité

Chapitre IV : Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

En pratique, les contacts ne sont ni idéalement ponctuels ni parfaitement à la périphérie de l'échantillon. Pour minimiser l'influence de la position et de la dimension des contacts, la méthode de van der Pauw préconise une forme d'échantillon la plus symétrique possible comme un carré avec des contacts aux quatre coins ou encore un trèfle. Dans cette condition $f=1$. Dans ce travail, nous utilisons des échantillons de forme carrée. Le système utilisé pour la caractérisation est équipé d'une source de courant constant, d'un aimant permanent de 0,5 tesla, ainsi que d'un logiciel d'exploitation. Ce système permet la mesure de la résistivité pour un champ magnétique nul.

IV.5.3. Résultats et Discussion

La ségrégation des dopants est un mécanisme important, dont il faut tenir compte dans l'interprétation des propriétés électriques du silicium polycristallin, surtout pour les forts dopages, où l'effet du piégeage des porteurs devient négligeable. Si nous admettons, d'une part que les recuits après implantation que nous avons effectués permettent à tous les atomes de dopant dans les grains de se placer en sites substitutionnels, et d'autre part, que ces atomes sont tous ionisés à 293 K, la concentration des atomes de dopant aux joints de grains serait égale à la différence entre la concentration totale et celle des atomes ionisés (atomes dans les grains) :

$$N_{GB} = N - N_G = N - N_{GI} \quad (IV.5)$$

Par ailleurs, la concentration des atomes ionisés est égale à la somme des concentrations des porteurs libres et des porteurs piégés :

$$N_{GI} = n + n_t = n + \frac{N_t}{L} \quad (IV.6)$$

Chapitre IV : Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

La concentration apparente des porteurs libres a été obtenue par des mesures d'effet Hall pour différents traitements thermiques avant et/ou après implantation. Il reste donc à déterminer la concentration des porteurs piégés pour ces mêmes différents traitements thermiques.

Pour des grains partiellement désertés de porteurs et des états pièges entièrement remplis, la hauteur des barrières de potentiel des régions désertées s'écrit :

$$E_d = \frac{q^2 \cdot Q_t^2}{8\epsilon N} \quad (\text{IV.7})$$

En remplaçant Q_t par N_t et N par N_{GI} dans l'équation (IV.7), on obtient l'expression de la densité des porteurs piégés :

$$N_t = \left(\frac{8\epsilon N_{GI} E_d}{q^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.8})$$

En substituant (IV.8) dans (IV.6), on obtient une équation du second degré en N_{GI} dont la résolution donne l'expression de la concentration des atomes ionisés :

$$N_{GI} = n + \frac{4\epsilon E_d}{q^2 L^2} + \frac{2}{qL^2} \left[2n\epsilon L^2 E_d + \frac{4\epsilon^2 E_d^2}{q^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.9})$$

En comparant (IV.6) et (IV.9), on déduit l'expression de la concentration des porteurs piégés :

$$n_t = \frac{4\epsilon E_d}{q^2 L^2} + \frac{2}{qL^2} \left[2n\epsilon L^2 E_d + \frac{4\epsilon^2 E_d^2}{q^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.10})$$

La résistivité est donnée par l'expression [45] :

$$\rho = \frac{(2\pi K T m_d^*)^{\frac{1}{2}}}{q^2 N_{GI} L} \left[\exp\left(-\frac{q\phi_{gb} - q\phi_d}{KT}\right) + \frac{d_1 \exp(-b_1)}{1 - c_1 KT} a_1 \right]^{-1} \exp\left(\frac{E_d}{KT}\right) + \rho_n(T_1) \left(\frac{T}{T_1}\right)^\gamma \frac{L - 2W_d - W_{gb}}{L}$$

(IV.11)

Chapitre IV : Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

La concentration des porteurs piégés pour différents traitements thermiques est obtenue après détermination de la hauteur des barrières de potentiel des régions désertées E_d à partir des caractéristiques $\text{Log}\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ [46] en se servant de l'équation (IV.11).

Sur les figures IV.5 et IV.6, la diminution de la résistivité lorsque la température du recuit avant et/ou après implantation augmente peut s'expliquer par la croissance des grains. La forte diminution de la résistivité des échantillons dopés arsenic, montre qu'il y a beaucoup plus d'atomes d'arsenic qui se déplacent des joints vers les grains lorsque la température du recuit avant et/ou après implantation augmente, que dans le cas du dopage en bore.

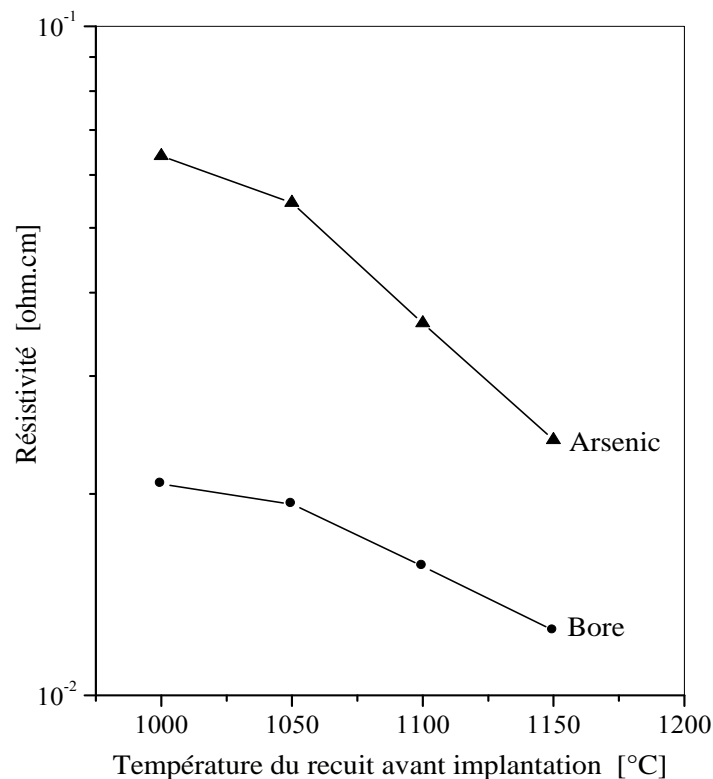


Figure IV.5 : Résistivité en fonction de la température du recuit avant implantation.

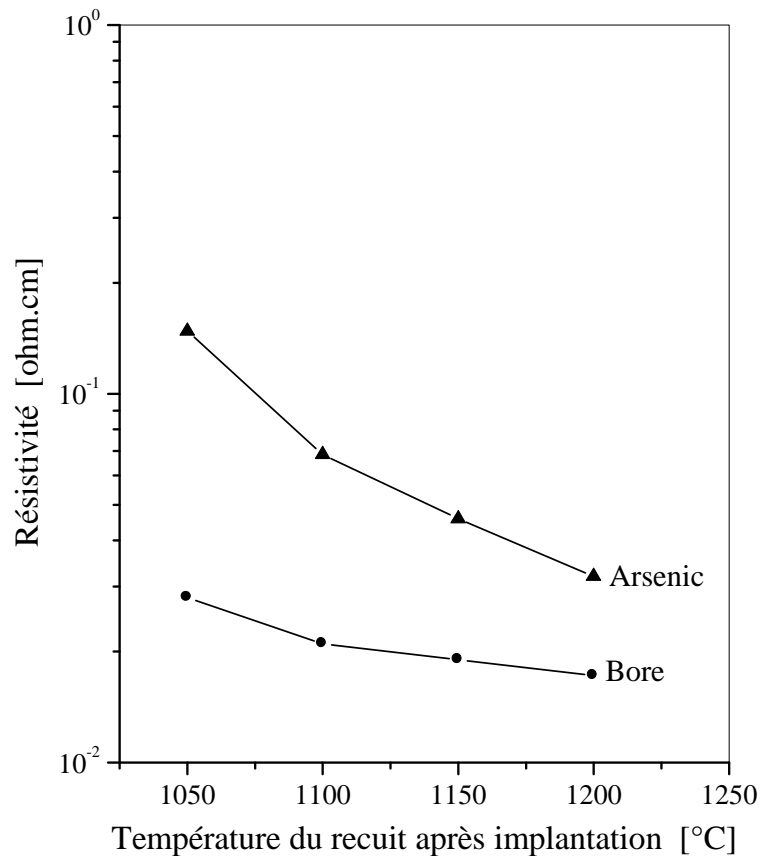


Figure IV.6 : Résistivité en fonction de la température du recuit après implantation.

Les figures IV.7 à IV.10 montrent la réduction de la concentration des atomes de dopant dans les joints lorsque la température des traitements thermiques avant et/ou après implantation augmente. En effet, les traitements thermiques réduisent le nombre de site de ségrégation aux joints de grains, et par conséquent, ils limitent la quantité d'atomes de dopant qui pourrait s'accumuler dans ces joints. On a remarqué qu'il y a de plus en plus d'atomes supplémentaires de dopant qui se retrouve à l'intérieur des grains lorsque la température des traitements thermiques augmente. D'autre part, on a constaté que les atomes d'arsenic ont une forte tendance à la ségrégation aux joints de grains que les atomes de bore, et on a enregistré une forte migration des atomes d'arsenic des joints vers les grains sous l'effet des traitements thermiques. La ségrégation des atomes d'arsenic aux joints de grains est environ 4 fois plus

Chapitre IV : Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

importante que celle des atomes de bore. Pour le dopage en bore, la concentration de dopant dans les grains est toujours supérieure à la concentration de dopant qui se retrouvent aux joints de grains, et cela quelque soit la température du traitement thermique. Dans le cas du dopage en arsenic, on remarque qu'il y a beaucoup plus d'atomes d'arsenic aux joints qu'à l'intérieur des grains pour des températures de recuit avant et/ou après implantation inférieures respectivement à 1100 °C et à 1150 °C.

L'accroissement de la concentration des porteurs libres avec l'augmentation de la température des traitements thermiques avant et/ou après implantation est dû à deux effets ; la réduction des états pièges et des sites de ségrégation, entraînant la libération de certains porteurs et la diminution de la quantité d'atomes de dopants aux joints de gains. Cependant, l'augmentation de la concentration de dopant dans les grains avec ces mêmes températures, peut être attribuée à la seule réduction de la quantité de dopant aux joints.

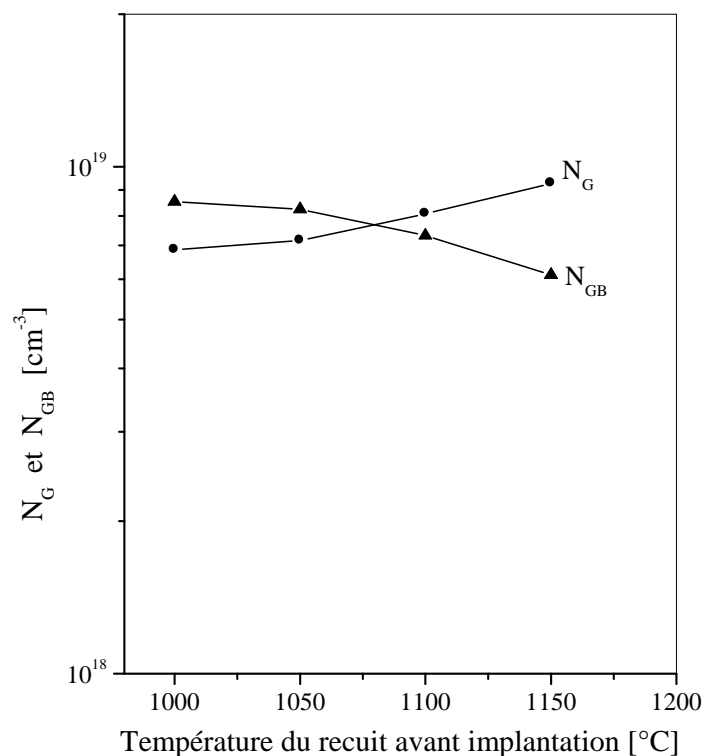


Figure IV.7 : Concentration des atomes d'arsenic dans les grains et aux joints de grains en fonction de la température du recuit avant implantation.

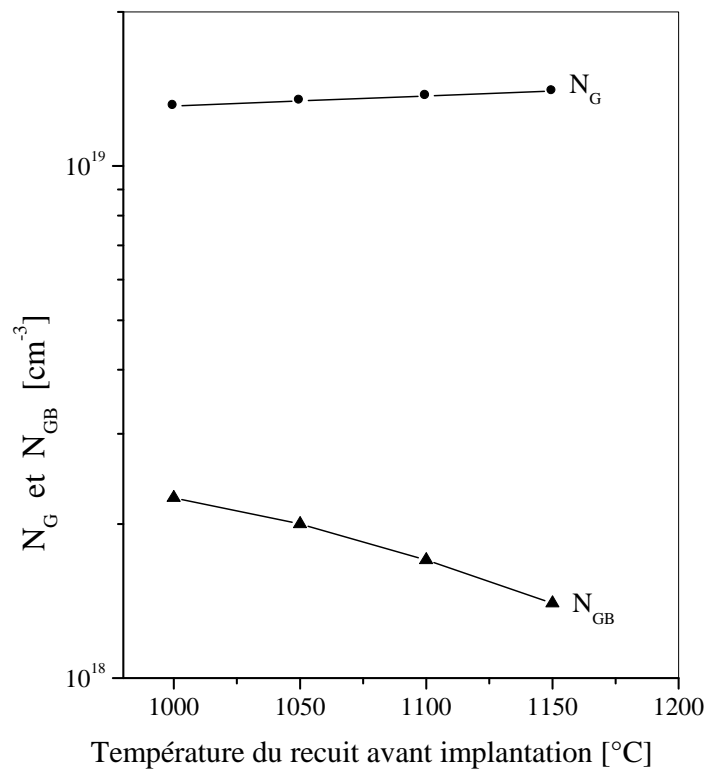


Figure IV.8 : Concentration des atomes de bore dans les grains et aux joints de grains en fonction de la température du recuit avant implantation.

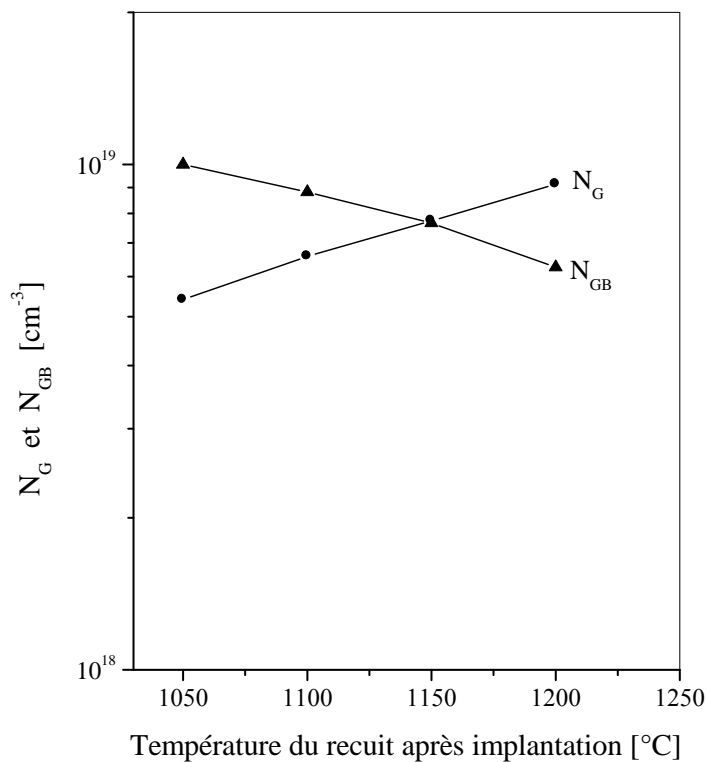


Figure IV.9 : Concentration des atomes d'arsenic dans les grains et aux joints de grains en fonction de la température du recuit après implantation.

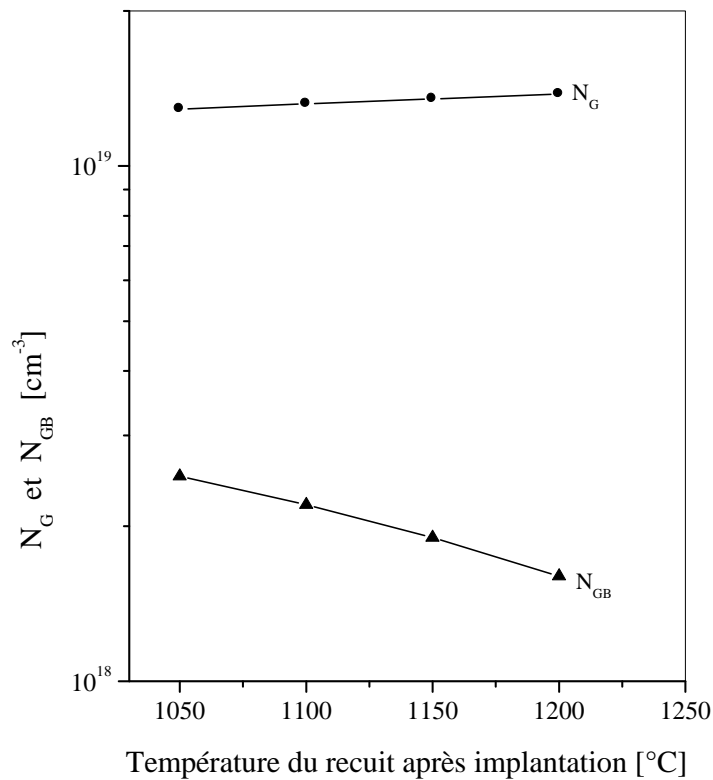


Figure IV.10 : Concentration des atomes de bore dans les grains et aux joints de grains en fonction de la température du recuit après implantation.

Les figures IV.11 à IV.14, montrent le rapport N_{GB}/N en fonction des traitements thermiques avant et/ou après implantation. Sur ces figures, on remarque que le rapport N_{GB}/N diminue lorsque la température du recuit augmente. Cette diminution est beaucoup plus prononcée pour le dopage en arsenic. De plus, on remarque (figure IV.11) que l'augmentation de la proportion des atomes de dopant dans les grains est faible pour des températures de recuit avant implantation inférieures à 1050 °C, puis devient plus prononcée pour des températures beaucoup plus élevées. La faible variation dans la gamme 1000-1050 °C s'explique par l'effet du traitement thermique après implantation (1100 °C ; 30 mn), qui augmente la taille des grains, réduit le volume des joints et fait migrer des atomes de dopant des joints vers les grains. Par contre, son effet sur les substrats qui ont été traités avant implantation à $T > 1050$ °C, est

Chapitre IV : Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

négligeable. D'après les figures IV.13 et IV.14, on remarque une augmentation linéaire de la proportion des atomes de dopant dans les grains, pour les deux espèces dopantes (arsenic et bore), lorsque la température du recuit après implantation augmente.

Mei et Dutton [47] ont montré que la ségrégation des dopants aux joints de grains diminue, d'une part avec l'augmentation de l'épaisseur du film de silicium polycristallin, et d'autre part, avec l'augmentation de la taille des grains. En effet, la croissance des grains, lorsque l'épaisseur du film augmente ou sous l'effet d'un traitement thermique à haute température, réduit le volume total des joints, et par conséquent la densité des sites de ségrégation.

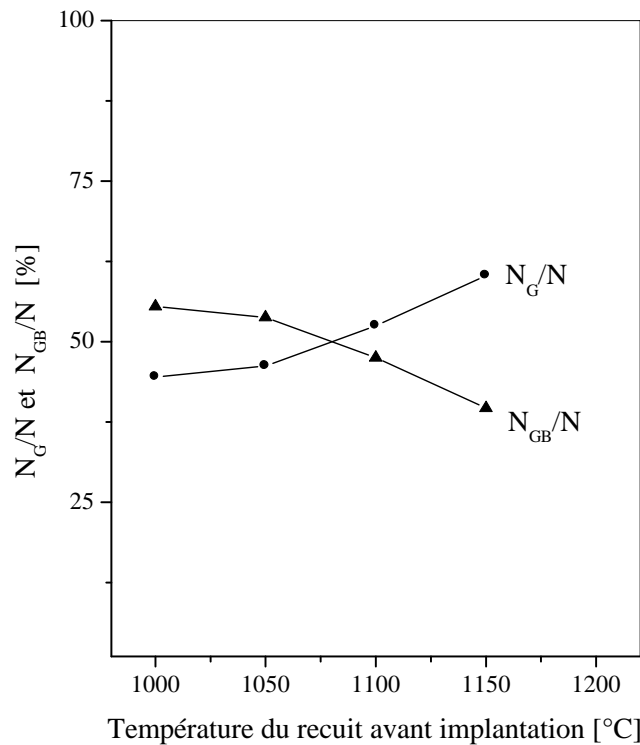


Figure IV.11 : Rapports des concentrations N_G/N_{GB} des atomes d'arsenic en fonction de la température du recuit avant implantation.

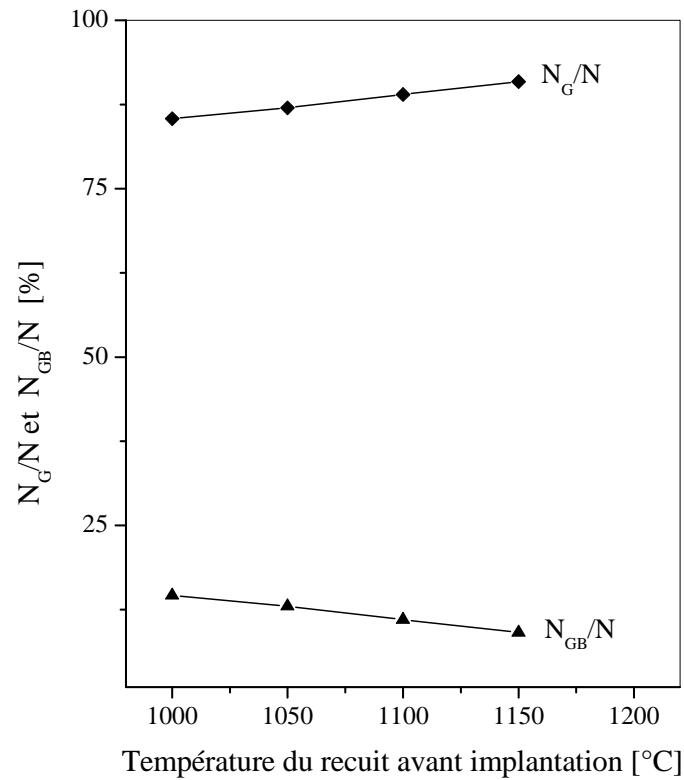


Figure IV.12 : Rapports des concentrations N_G/N_{GB} des atomes de bore en fonction de la température du recuit avant implantation.

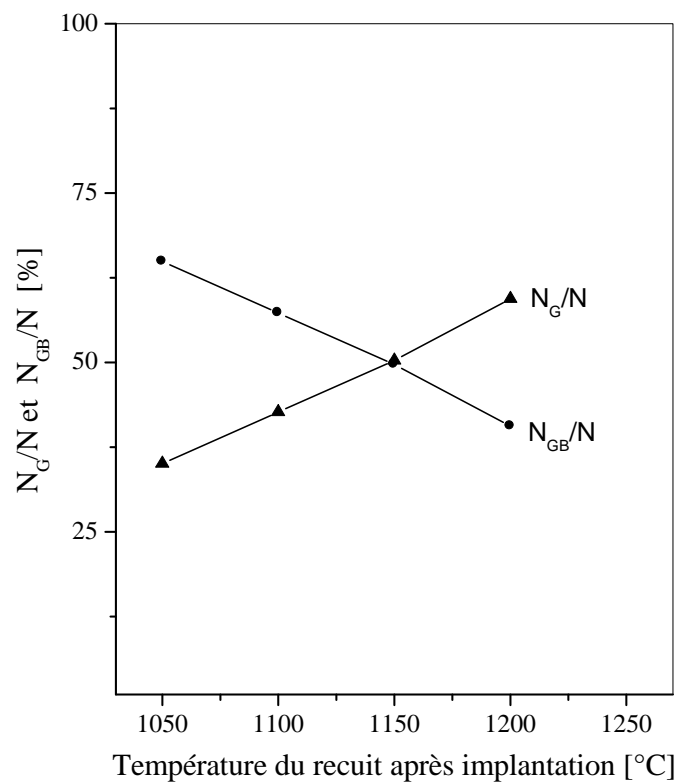


Figure IV.13 : Rapports des concentrations N_G/N_{GB} des atomes d'arsenic en fonction de la température du recuit après implantation.

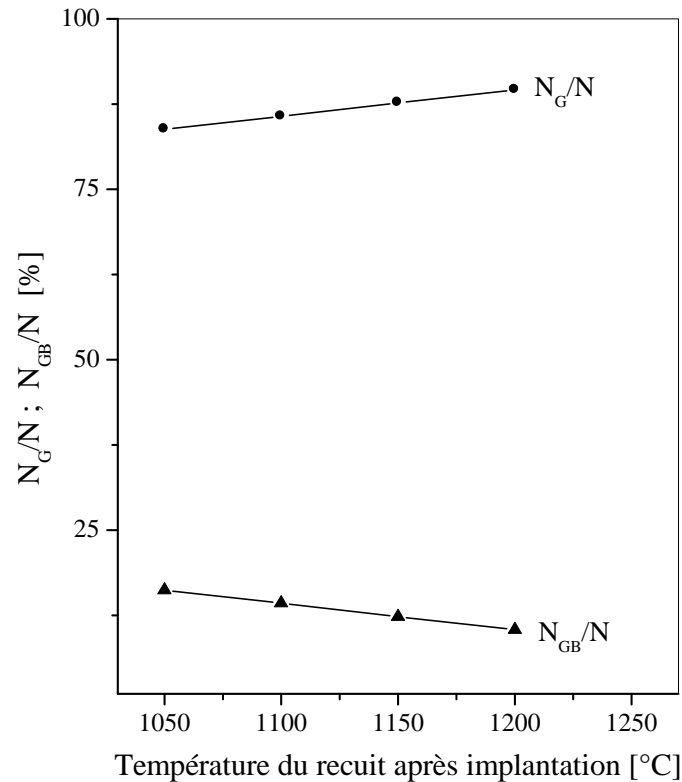


Figure IV.14 : Rapports des concentrations N_G/N_{GB} des atomes de bore en fonction de la température du recuit après implantation.

IV.5.5. Purification par zone fondu

Comme on a vu précédemment, les échantillons de silicium polycristallin sont caractérisés par une significative concentration d'impuretés due soit à la mauvaise qualité du silicium utilisé comme matériau de base pour l'élaboration. Soit à une contamination par des impuretés rencontrées durant les différentes étapes de croissance. Soit les deux à la fois. Ces impuretés traitées existent sous différentes formes. Occupant ainsi, à la fois des sites substitutionnels et interstitiels dans le réseau cristallin. Elles peuvent aussi former des complexes des qui sont extrêmement nuisibles, en se précipitant au niveau des défauts cristallographiques pour rendre les caractéristiques électriques du composant auquel est préparé par ce matériau dans un très mauvais état [48]. Il est alors

Chapitre IV : Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

absolument nécessaire de réduire l'effet actif de ces impuretés. Soit par élimination, soit par déplacement vers des régions pour les rendre électriquement inactifs. Plusieurs méthodes sont à l'étude dans ce cadre.

1- La première technique, concerne la création intentionnelle de sites pour piéger les impuretés c'est l'effet gettering. Le développement des techniques de gettering. Ce processus est largement utilisé durant le processus de fabrication des cellules solaires [49].

2- Méthodes de purification par fusion de zone :

Cette méthode est basée sur la ségrégation où une zone de l'échantillon est portée à la température 1410 °C, température de fusion de silicium (figure IV.15). Le déplacement de cette zone a pour effet d'entraîner les impuretés vers une extrémité de l'échantillon. En effet, les impuretés dont le coefficient de ségrégation $K > 1$, où $K = C_l / C_s$, avec C_l c'est la concentration de l'impureté dans le liquide et C_s la concentration de l'impureté dans le solide, se trouvent alors drainées par la zone fondue vers le bout du lingot. Dans ces conditions les impuretés de la zone solide proche diffusent, selon la loi de Fick, vers la zone liquide qui s'enrichit en impuretés tandis que la phase solide se purifie. Notons que, cette opération peut se répéter plusieurs fois jusqu'à la saturation du phénomène de purification. Ce qui traduit l'aboutissement d'une façon progressive à la purification maximale. Une extrémité du lingot se trouve ainsi, très riche en impuretés.

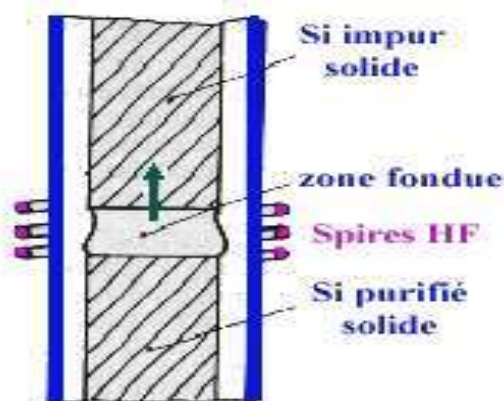


Figure IV.15 : Processus de purification par fusion de zone.

Enfin, l'opération finale consiste à éliminer cette par découpe. Ceci conduit à se débarrasser de ces impuretés (figure IV.16)



Figure IV.16 : Découpe de l'extrémité du lingot

Expérimentalement, l'échantillon de silicium à purifier est introduit dans un four, sous vide, et soumis à l'action limitée d'un processus de chauffage, qui provoque la fusion d'une partie du matériau. Il suffit de déplacer lentement cette zone fondue d'une extrémité à l'autre pour transporter l'essentiel des impuretés à la fin de l'échantillon.

IV.6. Conclusion

Les traitements thermiques avant et/ou après implantation réduisent le nombre de sites de ségrégation aux joints de grains, et par conséquent, ils limitent les changements structuraux qui pourraient y apparaître et la quantité d'atomes de dopant qui pourrait s'accumuler dans ces joints. De plus, il y a de plus en plus d'atomes supplémentaires de dopant qui se retrouvent à l'intérieur des grains lorsque la température des traitements thermiques augmente. D'autres part, on a constaté que les atomes d'arsenic ont une forte tendance à la ségrégation aux joints de grains que les atomes de bore, et on a enregistré une forte migration des

Chapitre IV : Effet des traitements thermiques sur la ségrégation des dopants

atomes d'arsenic des joints vers les grains sous l'effet des traitements thermiques. La ségrégation des atomes d'arsenic aux joints de grains est environ 4 fois plus importante que celle des atomes de bore.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail entre dans le cadre du développement d'une méthode d'élaboration des lingots de silicium polycristallin pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Cette méthode est inspirée de la méthode de Bridgman vertical. Elle a été mise au point auparavant au niveau du laboratoire. Il est très important d'avoir un matériau de bonne qualité cristalline qui se caractérise par un composant de bonnes propriétés électriques. Ainsi, les paramètres de croissance ont été étudiés et réalisés. Les échantillons élaborés dans ce cadre présentent un aspect très fragile. Cette fragilité est due essentiellement à un taux élevé de dislocations et une grande concentration d'impuretés, causées par la présence des contraintes internes. L'étude de ces contraintes montre, qu'elles sont du troisième, deuxième et du premier ordre. Ces dernières, se définissent à l'échelle de l'échantillon en entier. Elles se manifestent par la création de forte densité de défauts au sein du matériau. Ces défauts, peuvent s'opposer au passage des paires électron-trous et limitent ainsi la durée de vie des porteurs minoritaires qui se traduit par la limitation du rendement photovoltaïque des cellules fabriquées par ce matériau. L'étude des dislocations par révélation chimique, technique mise au point au niveau du laboratoire. Les résultats montrent que la densité de dislocation varie d'une zone à autre de l'échantillon. Elle peut atteindre 10^{+7} dis/cm² et même plus dans les régions les plus perturbées. Dans l'objectif de voir l'effet des traitements thermiques sur la densité de défauts. Des traitements thermiques de 1000 à 1100°C de durée entre 60 et 120 mn avec un refroidissement graduel et progressif de 30 minutes. Les résultats des échantillons traités ainsi, montrent que la dispersion des dislocations est très importante. Nous n'avons pas pu déterminer d'une façon nette l'effet de ces

Conclusion générale

traitements thermiques sur la qualité cristalline. Néanmoins, nous avons constatés une nette amélioration dans leur morphologie.

Dans la perspective d'utiliser nos échantillons dans la fabrication des cellules solaires. Nous avons étudiés l'effet des traitements thermiques sur la ségrégation des impuretés dopantes aux joints de grains dans des substrats de silicium polycristallin dopés bore et arsenic. Ceci, a pour objectifs, de voir les traitements et les types de dopants qui subissent moins de ségrégation. Les résultats montrent, que les traitements thermiques réduisent le nombre de sites de ségrégation aux joints de grains. Ce nombre s'accroît au niveau des grains lorsque la température des traitements augmente d'une part. Les atomes d'arsenic ont une forte tendance à la ségrégation aux joints de grains que les atomes de bore d'autres parts. On montre, dans ce cadre que, la ségrégation des atomes d'arsenic aux joints de grains est environ 4 fois plus importante que celle des atomes de bore.

Enfin, et pour réduire l'effet de la ségrégation sur la qualité du matériau. Nous développons actuellement notre système d'élaboration, par l'étude de la purification des impuretés par la méthode de la zone fondue. Cette méthode est basée justement sur la ségrégation où une zone de l'échantillon est portée à la température 1410°C, température de fusion de silicium. Le déplacement de cette zone a pour effet d'entraîner les impuretés vers une extrémité de l'échantillon. Cette extrémité se trouve donc très riche en impuretés et le reste du lingot se trouve purifié. Cette extrémité sera éliminée par découpe. Ceci se traduit par l'amélioration de la qualité cristalline des échantillons élaborés. Par conséquent l'augmentation du rendement photovoltaïque des cellules fabriquées par ces échantillons.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] F. Petinot and al., J. of Non-Cryst. Solids, 227-230 (1998) 1207-1212.
- [2] R. Rogel and al., Proc. 2nd World Conf., Vienna, 6-10 juillet (1998) 1701-1704.
- [3] B. Yu, D. H. Ju, W. C. Lee, N. Kepler, T. J. King and C. Hu, IEEE Trans. Elec. Dev., 45 (1998) 1253.
- [4] R. Mahamdi, F. Mansour, E. Scheid, B. T. Boyer and L. Jalabert, Jpn. J. Appl.Phys., 40 (2001) 6723.
- [5] Goetzberger A, Hebling C. Photovoltaic materials, past present, futur. Solar Energy Materials □□Solar Cells, 2000, vol.62, pp. 1-19.
- [6] La Lettre des Sciences Physiques, Procédés propres et rapides de fabrication des PHOTOPILES, n° 31 Novembre 1996.
- [7] Honsberg C, Bowden. Ptovoltaics : Devices, Systems and Applications [CDROM].Sydney : University of New Soth Wales, 1998.
- [8] Report IEA (International Energy Agency). “Trends in photovoltaïque application”. PVPS T1- 15, 2006, p6.
- [9] Photon International, mars 2010, EPIA Analysis.
- [10] Goetzberger A, Hebling C, Schock H. W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. Material Science and Engineering R 40, 2003, pp. 1-46.
- [11] Deviens J. R., Rohatgi A, Hopkins R. H. et all. Impuritiens in Silicon Solar Cells. IEEE TED, 1980, vol. 27, n°4, p.677.
- [12] S. Bourdais, Thèse Univ L. Pasteur, Strasbourg, 2000.

BIBLIOGRAPHIE

- [13]. W.O'MARA, R. HERRING," Handbook of Semiconductor Silicon Technology", Noyes Publication, 1990
- [14] - A.ENDROES, "Mono- and tri-crystalline Si for PV application", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 72, 109-124 2002.
- [15] F.FERRAZZA, "Large size multicrystalline silicon ingots", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 72, 77-81, 2002.
- [16] I.PERICHAUD, S.MARTINUZZI," Multicrystalline silicon prepared by electromagnetic continuous pulling: recent results and comparison to directional solidification material", Sol. Energy Mater.Sol. Cells, Vol. 72, 101-107 2002.
- [17] J.C.MULLER," Améliorations attendues avec les nouvelles technologies PV. ", 2007, disponible sur l'adresse : <http://reglisse.bretagne.ens-cachan.fr/>
- [18] S. REBER, W.WETTLING," High-temperature processing of crystalline silicon thin-film solar cells", Appl. Phys. A vol . 69, 215–220,1999.
- [19] M. A.GREEN, "Progress and outlook for high efficiency crystalline silicon solar cells". Proc. of the 11th PV Solar Energy Conference, Sapporo, Hokkaido, Japan, 21-24, 1999.
- [20] R.B.Bergmann Appl.Phys.A, Vol.69, pp.187-194, 1999 .
- [21] T.H.Wang, T.F.Ciszek Journal of Crystal Growth, Vol.174, pp.176-181, 1997.
- [22] P.Sims, E.DelleDonne, A.Ingram, R.Jonczyk, J.Yaskoff, J.Rand, A.Barnett
17th European Photovoltaic Solar Energy Conf, pp.1339-1342, Munich, 2001

BIBLIOGRAPHIE

- [23] H.N.Wanka, M.Bschubert, A.Hierzenberger, V.Baumung 14th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. P.1003, 1997
- [24] P.Torres, J.Meier, U.Kroll, H.Keppner, A.Shah, U.Malang 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf, pp. 711, 1997
- [25] C. Niikura, R. Brenot, J. Guillet, J. E. Bouree, J. P. Kleider, and C. Longeaud Solar-Energy-Materials-and-Solar-Cells, Vol.66, pp.421-429, 2001.
- [26] R. Rogel, K. Kission, T. Mohammed-Brahim, M. Sarret, O. Bonnaud, J.P. Kleider Proc. 2nd Conf. and Exh on Photovoltaic Solar Energy vienna, pp 1701 à 17041998.
- [27] S. Bourdais, G.Beaucarne, F. Mazel, A. Slaoui, J. Poortmans, F. Fantozzi
Proceedings of the 16th EPVSEC, p.1496-1499, Glasgow, Ecosse, 2000
- [28] R.Zeggari, These de Magister ,Université Badji Mokhtar Annaba.(2001)
- [29] Yousfi, These de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba. (2005)
- [30] N.Djedid, These de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba. (2006)
- [31] R.A.Laudise, the growth of single crystals. Solid state physical electronics series, prentice-Hall-Inc (1970).
- [32] W. C.DASH, " Copper precipitation on dislocations in silicon". J. Appl. Phys., vol. 27, 1193-1198.
- [33] F. SECCO , " Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon". J. Electrochem. Soc, vol. 119(7), 948-951,1972.

BIBLIOGRAPHIE

- [34] M. IMAIZUMI, T. ITO. "Effect of grain size and dislocation density on the performance of thin film multicrystalline silicon solar cells", *J. Appl. Phys.*, vol 8(11). 7635-7639, 1997.
- [35] H. EL GHITANI, M. PASQUENELLI. "Effect of dislocations on dark current of multicrystalline silicon NP junction", *Journal de Phys. III*, N 3. 1931-1939, 1993
- [36] A. L. McKelvey, "Retrograde solubility in semiconductors", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27A (1996) p. 2704.
- [37] J. Kraiem, B. Drevet, F. Cocco, N. Enjalbert, S. Dubois, D. Camel, D. G. Bourbange, D. Pelletier, T. Margaria, R. Einhaus. High performance solar cells made from 100% UMG silicon obtained via the Photosil project. 35th IEEE PVSEC, Hawaii, 2010.
- [38] A. Lotnyk, J. Bauer, O. Breitenstein, and H. Blumtritt. A TEM study of SiC particles and filaments precipitated in multicrystalline Si for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Volume 92, Issue 10 October 2008, Pages 1236-1240.
- [39] B. Damiani, K. Nakayashiki, D. S. Kim, V. Yelundur, S. Ostapenko, I. Tarasov and A. Rohatgi. Light induced degradation in promising multicrystalline silicon for solar cell fabrication. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion Osaka, Japan; May 11-18, 2003.
- [40] L. J. Geerligs, P. Manshanden, G. P. Wyers, E. J. Øvrelid, O. S. Raaness, A. N. Waernes and B. Wiersma, "Specification of solar grade silicon : how common impurities affect the cell efficiency of MC-Si solar cells" *Proceedings of the 20th European PVSEC, Barcelona 2005.*

BIBLIOGRAPHIE

- [41] T. F. Ciszek, T. Wang, T. Schuyler, A. Rohatgi, "Some Effects of Crystal Growth Parameters on Minority Carrier Lifetime in Float-Zoned Silicon", J. Electrochem. Soc., Vol.136, no. 1 (1989) p. 230.
- [42] V. Vitek and G. J. Wang, J. de Physique, Suppl. Au n°12, 43 (1982) 147-161.
- [43] M. Biscondi, J. de Physique, Suppl. Au n°12, 43 (1982) 293-310.
- [44] L. J. Van der Pauw, "A methode of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape", Philips Research Reports, vol. 20, p 220, (1958).
- [45] M. M. Mandurah, K. C. Saraswat and T. I. Kamins, IEEE Trans. Elec. Dev., part I, ED-28 (1981) 1163-1171.
- [46] B. Hadjoudja, A. Chibani, R. Zeggari and B. Chouial, Physical & Chemical News, 13 (2003) 85-90.
- [47] L. Mei and R. W. Dutton, IEEE Trans. Electron Devices, ED-29 (1982) 1726-1734
- [48] N. Dutta Gupta, P. Chaudhuri, "Effect of oxygen contamination on the properties of the silicon hydrogen alloy material deposited under the conditions near the microcrystalline silicon formation region", Journal of non Crystalline Solids, 289 (2001) p.168
- [49] S. Martinuzzi, S. Pizzini, "Large grain polysilicon substrates for solar cells", Advanced silicon and semiconducting silicon-alloy based materials and devices, edited by Johan FA Nijs, (1994) p. 323.