

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2019

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT

Thème:

*Croissance et étude de L'effet de l'hydrogène sur les
propriétés du silicium polycristallin destiné à l'usage
photovoltaïque*

*Option: semi-conducteurs
Par*

Meryem MEKHALFA

Directeur de thèse: Alloua CHIBANI Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

Devant le jury:

Président: Abdelaziz DOGHMANE Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

Examineurs: Mokhtar GHERS Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

Brahim BELFARHI M.C.A Université Guelma

Bouzid HADJOUJJA Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

REMERCIEMENTS

Je remercie le dieu de m'avoir accordé la puissance et le courage pour continuer cette étude.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des semi-conducteurs du département de physique à l'université Badji Mokhtar de Annaba. Que madame le professeur **Zahia HADJOUR**, responsable du Master « physique des Semi-conducteurs et Composant », soit ici remerciée.

J'exprime mes chaleureux remerciements au directeur de thèse, **M^{er} Alloua CHIBANI** professeur au département de physique, université Annaba, qui a suivi avec excellence mes travaux, pour ses fructueuses remarques, ses encouragements et sa passion pour la recherche, qu'il trouve ici le témoignage de profonde gratitude.

Pour l'honneur qu'il m'a accordé, en acceptant de présider le jury de thèse, je remercie sincèrement **M^{er} Abdelaziz DOGHMANE** professeur de université d'Annaba.

Je remercie le Professeur **Mokhtar GHERS** de l'université d'Annaba ainsi que **Brahim BELFARHI** Maître de conférences à l'université de 8 Mai 1945 Guelma, qui me font l'honneur d'examiner ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le professeur **Bouzid HADJOURJA**, de l'université d'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 remercie d'avoir accepté de participer aux critiques de ma thèse en tant que membre invité. .

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

Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la mise au point de ce travail.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير الهيدروجين على النشاط الكهربائي لحدود الحبوب في السيليكون متعدد البلورات. أولاً، تمت دراسة الخواص التركيبية والكهربائية لسبائك السيليكون متعدد البلورات التي صنعت بطريقة مستوحاة من طريقة بريدجمان وفقاً لدورة حرارية محسنة مخبرياً. تحتوي العينات المصنعة على كثافة عالية من الخلع وحدود نشطة للغاية كهربائياً. من أجل الحد من هذا النشاط، تم اقتراح إدخال الهيدروجين ودراسته بواسطة تأثير هول والمقاومة الكهربائية. أظهرت النتائج زيادة في تركيز الناقلات الحرة، وانخفاض في المقاومة وتحسين الحركة. بالإضافة إلى ذلك، فقد وجد أن تأثير الهيدروجين أكثر وضوحاً بالنسبة للمنشطات المنخفضة ويسمح بتحسين تركيز الناقل الحر بنسبة 20%. هذا يمكن أن يؤدي إلى زيادة الكفاءة الضوئية للخلايا الشمسية المصنوعة من هذه المواد.

الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية، سيليكون متعدد الحبيبات، التشققات، التطعيم باستعمال الهيدروجين

Résumé

Ce travail a pour but **d'étudier** l'effet de l'hydrogène sur l'activité électrique des joints de grains dans le silicium polycristallin. **Auparavant**, les propriétés structurales et électriques des lingots de silicium polycristallin élaborés par une méthode inspirés de la méthode de Bridgman **selon** un cycle d'élaboration optimisés au **niveau du laboratoire ont été étudiées**. Les échantillons obtenus **ainsi**, contiennent une densité élevés **des dislocations et** des joints de grains électriquement **très** actifs. **Dans** le but de **réduire cette activité**, l'introduction d'hydrogène a **été proposée et étudié** par effet Hall et **par** la résistivité **électrique**. Les résultats montrent **une augmentation** de la concentration des porteurs libres, **une réduction de** la résistivité et **une amélioration** de la mobilité. De plus, on a constaté que l'effet de l'hydrogène est beaucoup plus prononcés pour les faibles dopages et **permet une** amélioration de la concentration des porteurs libres de 20%. Ceci peut se traduire par **l'augmentation** du rendement photovoltaïque des cellules solaires fabriquées à base de ce matériau.

Les mots clés : silicium polycristallin, cellules solaires, passivation par hydrogène, joints de grains

Abstract

This work aims to study the effect of hydrogen on the electrical activity of grain boundaries in polycrystalline silicon. Previously, the structural and electrical properties of polycrystalline silicon ingots developed by a method inspired by the Bridgman method according to a laboratory-optimized elaboration cycle were studied. The samples thus obtained contain a high density of dislocations and electrically very active grain boundaries. In order to reduce this activity, the introduction of hydrogen has been proposed and studied by Hall effect and electrical resistivity. The results show an increase in the concentration of free carriers, a reduction in resistivity and an improvement in mobility. In addition, it has been found that the effect of hydrogen is much more pronounced for low doping and allows an improvement in free carrier concentration of 20%. This can result in increasing the photovoltaic efficiency of solar cells made from this material.

Key words: polycrystalline silicon, solar cells, hydrogen passivation, grain boundaries

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1		
FIGURE	TITRE	PAGE
<i>Figure 1.1</i>	<i>Courant de diffusion des électrons et des trous</i>	5
<i>Figure 1.2</i>	<i>Différents courants opérant dans une jonction p-n.</i>	5
<i>Figure 1.3</i>	<i>Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque</i>	8
<i>Figure 1.4</i>	<i>Caractéristique I(V) d'une cellule PV</i>	9
<i>Figure 1.5</i>	<i>Circuit équivalent d'une cellule PV.</i>	11
<i>Figure 1.6</i>	<i>Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde [11]</i>	13
<i>Figure 1.7</i>	<i>exemple de réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque</i>	13
<i>Figure 1.8</i>	<i>Réflectivité du silicium cristallin dope N et dopé P en fonction de longueur d'onde</i>	14
<i>Figure 1.9</i>	<i>(a) Structure d'une cellule solaire hybride à colorant, (b) Cellule solaire organique</i>	20
<i>Figure 1.10</i>	<i>Part des différentes technologies dans le marché photovoltaïque 2010</i>	22
<i>Figure 1.11</i>	<i>Structure de la cellule photovoltaïque</i>	22
<i>Figure 1.12</i>	<i>Cellule solaire au Si-Polycristallin</i>	24

CHAPITRE 2		
<i>Figure 2.1</i>	<i>Représentation schématique de films de silicium polycristallin</i>	30
<i>Figure 2.2</i>	<i>Différents défauts cristallins présents dans une matrice cristalline</i>	31
<i>Figure 2.3</i>	<i>Schéma de la dislocation</i>	34
<i>Figure 2.4</i>	<i>Observations des joints de grains à différentes échelles. a) lingot (macrostructure), b) microstructure à l'échelle microscopique, c) mésostructure, d) microstructure électronique, e) bi-cristal (structure atomique)</i>	35
<i>Figure 2.5</i>	<i>Représentation des liaisons pendantes dans un joint de grains</i>	36
<i>Figure 2.6</i>	<i>Diagramme des bandes du joint de grains dans Si-polycristallin</i>	37
<i>Figure 2.7</i>	<i>Représentation Schématique des interactions complexes des différents types de défauts dans le silicium poly cristallin.</i>	38
<i>Figure 2.8</i>	<i>Représentation schématique de barrière de potentiel généré par de joint de grains</i>	40
<i>Figure 2.9</i>	<i>Diagramme des bandes d'énergie silicium polycristallin de type n à la limite de joints de</i>	41

	<i>grain sous voltage zéro.</i>	
Figure 2.10	<i>Barrière de potentiel en fonction de concentration des dopants</i>	42
Figure 2.11	<i>Influence de dopage sur La résistivité</i>	43
Figure 2.12	<i>Influence de dopage sur la longueur de diffusion des porteurs de charge</i>	43
Figure 2.13	<i>Influence de dopage sur la mobilité des porteurs</i>	43
Figure 2.14	<i>Evénements produits lors d'un dopage par implantation</i>	45
Figure 2.15	<i>Influence de traitement thermique sur la résistivité des films de poly silicium dopés</i>	46
Figure 2.16	<i>Influence de traitement thermique sur la résistivité des films de poly silicium dopés</i>	46
Figure 2.17	<i>Influence de traitement thermique sur la mobilité de porteurs de charges</i>	46
Figure 2.18	<i>Image SEM EBIC des joints de grains (a) actifs (b) passifs par H₂ pendant 1 heure sous 292K utilisant 35Kv et 1Na4</i>	47
Figure 2.19	<i>Effet de hydrogène sur (a) la résistivité ,(b) la mobilité des films Si-polycristallin dopés bore (les points) dopés arsenic (les triangles)</i>	48
Figure 2.21	<i>Distribution 2D de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (a) avant et (b) après traitement par hydrogène</i>	48

CHAPITRE 3		
Figure 3.1	<i>Schéma d'un four de croissance de lingot POLIX avec (a) le matériau initial et (b) le lingot obtenu.</i>	53
Figure 3.2	<i>Procédé de croissance de silicium en ruban.</i>	54
Figure 3.3	<i>Illustration schématique de la méthode Bridgman-Stockbarger</i>	55
Figure 3.4	<i>Différents type de creuset utilisés : (a) Pt, (b) carbone vitreux, (c) silice</i>	56
Figure 3.5	<i>Description du four HEM</i>	57
Figure 3.6	<i>Représentation schématique de la méthode d'élaboration</i>	58
Figure 3.7	<i>Les étapes d'élaboration de silicium polycristallin avec les conditions optimisées.</i>	59
Figure 3.8	<i>Représentation des dislocations qui sont comptées une fois (en vert), plusieurs fois (en orange), ou de celles qui ne sont pas comptabilisées (en rouge) lors de la caractérisation de la surface de l'échantillon (en bleu).</i>	60
Figure 3.9	<i>Structure des lingots révélée par NaOH.</i>	61
Figure 3.10	<i>forme d'etch pits pour différents réactifs sur un même matériaux mais pas au même endroit :(a)</i>	62

	<i>Sopori, (b) Secco, (c) Wright, (d) Sirtl</i>	
Figure 3.11	Emergence des dislocations révélées par Sirtl.	63
Figure 3.12	Représentation schématique de microscope électronique à Balayage en mode EBIC.	65
Figure 3.13	Schéma illustrant la génération et la collecte du courant EBIC par une diode Schottky réalisée sur un semi-conducteur de type N. La direction du champ électrique vers le haut (courant EBIC est celui des trous et perpendiculaire au faisceau électronique de courant I_p et de tension d'accélération E_0).	66
Figure 3.14	Schéma du circuit équivalent de la mesure EBIC. R_s est la résistance série comprenant celle de l'échantillon, des contacts ohmiques et la résistance du circuit de mesure. R_D est la résistance de la jonction de collecte du courant EBIC. I_m et I_{EBIC} sont respectivement les signaux du courant EBIC mesuré et idéale.	67
Figure 3.15	Jonction p-n parallèle au faisceau incident	68
Figure 3.16	Jonction p-n perpendiculaire au faisceau incident	69
Figure 3.17	Mode EBIC avec coupe en biseau sur une jonction p-n	69
Figure 3.18	Image EBIC à 30 kV. Le joint de grains indexé I a deux activités électriques très différentes mises en évidence par des contrastes EBIC fort en I_1 et faible en I_2	70
Figure 3.19	(a) image EBIC à 20 KeV; (b) image d'amplitude SEAM à 30KeV et fréquence de modulation de 391 KHz; (c) profils de lin à X_{X0} and Y_{Y0} de deux images EBIC et SEAM	70
Figure 3.20	Représentation schématique du principe de mesure par la méthode EBIC.	72
Figure 3.21	Cartographie EBIC.	73

CHAPITRE 4		
Figure 4.1	représentation schématique de la technique LPCVD	78
Figure 4.2	schémas de principe d'effet Hall	81
Figure 4.3	Schéma de câblage d'un échantillon pour la mesure par effet Hall.	83
Figure 4.4	Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw.	84
Figure 4.5	Système de mesure d'effet Hall	85
Figure 4.6	Logiciel d'exploitation	85
Figure 4.7	Concentration des porteurs libérés en fonction de concentration moyenne de dopants	86
Figure 4.8	Résistivité en fonction de concentration moyenne	87

	<i>de dopant</i>	
Figure 4.9	<i>Mobilité des porteurs en fonction de concentration moyenne de dopant.</i>	88
Figure 4.10	<i>Concentration des porteurs libres en fonction de concentration moyenne de dopant.</i>	89
Figure 4.11	<i>Rapport de concentration des porteurs libérés sur concentration des porteurs libre en fonction de concentration moyenne de dopants</i>	90

LISTE DES TABLEAU

CHAPITRE 1		
TABLEAU	TITRE	PAGE
<i>Tableau 1.1</i>	<i>Différentes pertes influencé le rendement d'une cellule.</i>	<i>15</i>
<i>Tableau 1.2</i>	<i>Efficacité des modules solaires commercialisés .Les mesures de rednement sont basée sur des conditions standart .</i>	<i>21</i>
CHAPITRE 2		
<i>Tableau 2.1</i>	<i>l'énergie d'activation des éléments les plus utilisent dans le silicium.</i>	<i>44</i>

LISTE DES SYMBOLES

J : densité de courant

E_F : énergie de fermi

K : constante de Boltzmann

E_{gap} : énergie de gap

ZCE : zone de charge d'espace

L : longueur de diffusion

V_{CO} : tension de circuit ouvert

I_{CC} : courant de court circuit

I_S : courant de saturation

I(V) : courant délivré par une cellule

FF : facteur de forme

R_S : résistance série

R_P : résistance parallèle

σ : contrainte

μ : mobilité

μ_H : mobilité de Hall

η : rendement énergétique

E : éclairement

q : charge élémentaire

T : température

λ : longueur d'onde

E_H : champ électrique de Hall

E_{ph} : énergie de photon

p_{max} : puissance maximale

S : surface de cellule

n : facteur de qualité

A^* : le constante effective de Richardson

β : différence de potentiel thermique invertie

Q_t : Concentration des états pièges dans le joint de grains,

N_G : Concentration moyenne des dopants dans les grains

d : taille de grain

ρ : résistivité

E_0 : L'énergie primaire de faisceau

E_{e-h} : L'énergie requise pour créer une paire d'électron-trou

I_{EBIC} : courant induit par un faisceau d'électron

L_{gb} : largeur de joint de grain

F : force de Lorentz

B : champ magnétique

V_H : tension da Hall

W : largeur de l'échantillon

R_H : constante de Hall

R : résistance

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 : TECHNOLOGIE PHOTOVOLTAÏQUE

1.1 Introduction.....	3
1.2 Historique.....	3
1.3 Rappel sur la jonction à l'obscurité.....	4
1.3.1. Densité de courant dans une jonction PN.....	4
1.4. Cellule photovoltaïque.....	6
1.4.1. Principe de fonctionnement.....	6
1.4.2. Caractéristique électrique I(V)	8
1.5 Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque.....	11
1.6 Propriétés optique.....	12
1.6.1 Réponse spectrale de la cellule solaire.....	12
1.6.2 Réflexion.....	13
1.7 Facteurs limitant le rendement.....	14
1.8 Cellules solaire à base du silicium.....	17
1.8.1 Les couches massives.....	17
1.8.2 Les couches minces à base de silicium.....	18
1.9 Cellules à base des composées III-V.....	19
1.10 Cellules organiques	19
1.11 Cellules solaires concentrées	21
1.12 Architecture de la cellule photovoltaïque.....	22
1.13 Processus de fabrication.....	24
1.13.1 Préparation des substrats.....	25
1.13.2 Texturisation.....	25
1.13.3 Formation de jonction.....	26
1.13.4 Passivation surfacique et volumique.....	26
1.13.5 Dépôt de la couche anti réfléchtrice.....	27
1.13.6 La métallisation.....	27
1.14 Conclusion.....	27
1.15 Références.....	28

CHAPTRE 2 : SILICIUM POLYCRISTALLIN ET METHODES D'AMELIORATION DE SES PROPRIETES

2.1 Introduction	30
2.2 Propriétés du silicium polycristallin.....	30
2.2.1 Propriétés cristallographiques de silicium polycristallin.....	30
2.2.1.1 Structure cristalline.....	30
2.2.1.1.1 Les défauts.....	31
2.2.1.1.1.1 Défauts ponctuels (impuretés).....	32
2.2.1.1.1.2 Défauts linéaires ou dislocation.....	35
2.2.1.1.1.3 Défauts plans(les joints de grains).....	36
2.2.1.1.1.3.1 Modèle du joint de grain dans la structure PN de Silicium polycristallin.....	36
2.2.1.1.1.3.2 Effet des joints de grains.....	37
2.2.1.1.1.4 Défauts volumiques	38
2.2.1.1.2 Activité électrique des défauts étendus.....	39
2.2.2 Propriétés électriques de poly-Silicium.....	39
2.3 Différentes méthodes d'amélioration des propriétés électriques.....	41
2.3.1 Dopage.....	41
2.3.2 Différentes méthodes de dopage.....	44
2.3.2.1 Dopage in situ (durant le dopant de la couche).....	44
2.3.2.2 Dopage par diffusion	44
2.3.2.3 Dopage par implantation ionique	44
2.3.3 Traitement thermique.....	45
2.3.4 Passivation par hydrogène.....	47
2.4 Conclusion.....	48
2.5 Références.....	49

CHAPITRE 3 : CROISSANCE ET CARACTERISATION DE SILICIUM POLYCRISTALLIN

3.1 Introduction.....	52
3.2 Elaboration de Si-polycristallin.....	52
3.2.1 Méthode de Polix.....	52
3.2.2 Silicium en ruban autosupporté.....	53

3.2.3 Méthode de Bridgman.....	54
3.2.3.1 Dispositifs.....	55
3.2.3.2 Différents types de creuset.....	56
3.2.4 Méthode HEM.....	56
3.2.5 Elaboration des lingots étudiés.....	57
3.3 Caractérisation de silicium polycristallin.....	59
3.3.1 Révélation des dislocations.....	59
3.3.2 Qualité cristalline.....	60
3.2.3 Révélation chimique.....	61
3.4 Caractérisation EBIC.....	64
3.4.1 Introduction.....	64
3.4.2 Historique.....	64
3.4.3 Principe et montage expérimental.....	64
3.4.4 Différentes types d'excitation.....	67
3.4.4.1 Excitation parallèle.....	68
3.4.4.2 Excitation perpendiculaire.....	68
3.4.4.3 Excitation en biseau.....	69
3.5 Application de la technique EBIC.....	69
3.5.1 Application qualitative (Images EBIC de contrastes de défauts actifs).....	69
3.5.2 Application quantitative.....	71
3.5.2.1 Détermination de la longueur de diffusion.....	71
3.6 L'activité électrique des joints de grains des lingots préparés.....	71
3.7 Conclusion.....	73
3.8 Références	73

CHAPITRE 4 : ETUDE DE L'EFFET DE L'HYDROGENE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DU SILICIUM POLYCRISTALLIN EN VU D'AUGMENTER LE RENDEMENT PHOTOVOLTAÏQUE.

4.1 Introduction.....	75
4.2 Elaboration des couches minces de silicium polycristallin.....	75
4.2.1 Méthodes de dépôt physique en phase vapeur	76
4.2.2 Méthodes de dépôt chimique en phase vapeur.....	77

4.3	Technique LPCVD.....	77
4.3.1	Préparation des couches minces en silicium polycristallin.....	79
4.4	L'effet d'hydrogène sur l'activité électrique des joints de grains.....	79
4.4.1	Généralité, cas des cellules photovoltaïque.....	79
4.4.2	Technique de Caractérisation	80
4.5	L'effet de l'Hydrogène sur l'activité électronique des joints de grains	86
4.6	Conclusion.....	91
4.7	Références	91
	Conclusion générale.....	93

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

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.

A cause de son bas cout, le silicium polycristallin (poly-Si) est utilise dans l'industrie des semi-conducteurs pour des applications telles que la microélectronique et le photovoltaïque. Malgré l'avancée actuelle de ses applications, le poly-Si a encore une place dans le domaine de la recherche en vue d'améliorer en particulier ses performances électriques. En effet, suivant le procédé de fabrication adopte, le poly-Si Résultant diffère par la densité de défauts présents qui altère ses propriétés optoélectroniques. Les défauts de structure tels que les joints de grains constituent des sites de recombinaison des porteurs de charge majoritaires et minoritaires, entrainant une diminution de leur longueur de diffusion et par conséquent de leur durée de vie dans le matériau.

Ce travail a pour l'objectif d'améliorer les propriétés électroniques des ce matériau par la passivation des joints de grains.

Ce manuscrit est compose de quatre chapitres.

Le premier chapitre constitue une base théorique et bibliographique afin de comprendre ses caractéristiques d'aider à la compréhension des chapitres suivants. Pour cela, nous commencerons tout d'abord par un petit rappel sur la jonction PN. Nous décrirons ensuite le fonctionnement des cellules photovoltaïques, ses principales caractéristiques, et les pertes physiques et technologiques limitant leur rendement. La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux différentes filières photovoltaïques, ainsi que le processus de fabrication des cellules solaires.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude sur les propriétés physiques du silicium polycristallin, tout en détaillant les déférentes méthodes d'amélioration de ses propriétés optoélectroniques.

Dans le troisième chapitre, nous verrons les déférentes méthodes d'élaboration du silicium polycristallin tout en précisant la méthode utilisée dans l'élaboration des lingots étudiés dans le cadre



Introduction générale

de travail. Les techniques de caractérisation sont aussi présentées dans ce chapitre. Ces techniques concernent l'étude de la qualité cristalline du matériau élaboré et l'activité électrique de ses joints de grains.

Le quatrième chapitre est à la passivation des joints de grains par l'introduction de l'hydrogène dans des couches de silicium polycristallin et son effet sur les propriétés électriques comme la résistivité, la densité et la mobilité des porteurs libres.

Technologie photovoltaïque

CHAPITRE 1

TECHNOLOGIE PHOTOVOLTAÏQUE

1.1. Introduction

Les énergies renouvelables (ENR) sont basées non plus sur l'exploitation d'une réserve (Pétrole, gaz, charbon, uranium), mais sur celle d'un flux (soleil, vent, eau). Parmi les différentes ENR, l'électricité photovoltaïque (PV). Les cellules photovoltaïques (PV) ouvrent la possibilité de produire de l'électricité directement à partir du rayonnement solaire, sans nécessiter ni pièces mobiles, ni production de chaleur et sans entraîner de pollution atmosphérique, locale ou globale. La possibilité pour l'énergie PV de figurer un jour parmi les technologies de production d'électricité et de contribuer significativement à l'approvisionnement énergétique reste toutefois encore incertaine. Le principal frein au développement de l'électricité photovoltaïque (PV) vient de son coût encore trop élevé par rapport aux sources conventionnelles.

Ce premier chapitre constitue une base théorique et bibliographique qui permet d'aider à la compréhension des chapitres suivants. Pour cela, nous commencerons tout d'abord par un petit rappel sur la jonction PN. Nous décrirons ensuite le fonctionnement des cellules photovoltaïques, leurs caractéristiques principales, et les pertes physiques et technologiques limitant leur rendement. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux différentes filières photovoltaïques et le processus de fabrication des cellules solaires.

1.2. Historique

La cellule solaire est l'élément de base des panneaux solaires qui produisent de l'électricité. Une cellule solaire (ou bien une cellule photovoltaïque) est un composant électronique qui exposé à la lumière, génère de l'électricité, cet effet est appelé l'effet photovoltaïque, qui a été découverte par le français Edmond Becquerel en 1839. Ce n'est qu'en 1954 que les laboratoires BELL mettent au point une cellule au silicium capable de

Technologie photovoltaïque

convertir directement en électricité l'énergie solaire avec un rendement de 6% [1]. En 1958, les cellules photovoltaïques trouvent une place dans l'industrie avec la conquête spatiale américaine qui utilisera des cellules ayant un rendement de 9% pour alimenter ses satellites. Cependant, au cours des années 80, la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales de quelques mégawatts. Elle est même devenue familière des consommateurs à travers de nombreux produits de faible puissance (montres, calculatrices, balises radio et météorologiques, pompes et réfrigérateurs solaires). La recherche est très active dans le domaine du solaire photovoltaïque. Les prix diminuent constamment et les rendements progressent.

1.3. Rappel sur la jonction à l'obscurité

1.3.1. Densité de courant dans une jonction PN.

a) Cas où il n'y a pas de polarisation appliquée, ni de perturbation extérieure :

$$E_{F_N} = E_{F_P} = \text{constante} \dots\dots\dots 1.1$$

On a $j_n = j_p = 0$, tels que j_n et j_p représentent la densité de courant due aux électrons et aux trous. L'égalité précédente ne signifie pas qu'il n'y a pas de courant électronique, mais simplement que la résultante des courants électroniques est nulle (de même pour j_p).

En réalité on a : $j_n = j_{nN} + j_{nP}$, où j_{nN} est le courant de diffusion des majoritaires de N vers P (Figure 1.1). Il correspond aux quelques électrons de la zone N qui ont pénétré dans la zone de charge d'espace (ZCE) avec une énergie suffisante (acquise par agitation thermique) pour franchir la barrière de potentiel interne de hauteur qV_{b_0} : la densité des électrons qui ont une telle énergie étant proportionnelle à $\exp\left(-\frac{qV_{b_0}}{KT}\right)$ la densité de courant correspondante est :

$$j_{nN} = j_{n_0} \exp\left(-\frac{qV_{b_0}}{KT}\right) \dots\dots\dots 1.2$$

Pour sa part, j_{nP} est le courant dû aux électrons minoritaires de la zone P : lorsque de tels électrons pénètrent dans la ZCE, le champ interne les propulse dans la zone N; ces électrons, générés par ionisation thermique, ont une concentration qui ne dépend que de la température T, tout comme la densité de courant correspondante.

De même, $j_p = j_{pP} + j_{pN}$, j_{pP} est le courant de diffusion des trous majoritaires de P vers N, alors que j_{pN} représente le courant des trous (minoritaires dans N), qui va de N vers P.

Technologie photovoltaïque

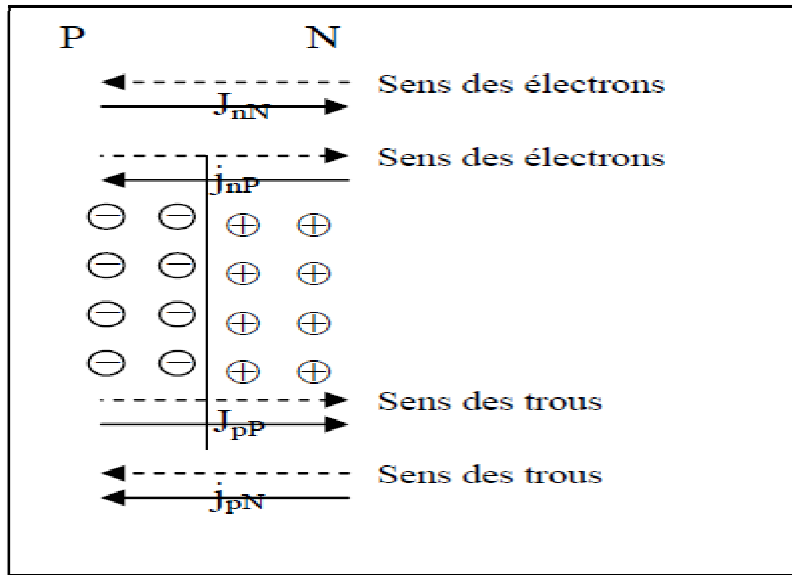


Figure 1.1 : Le courant de diffusion des électrons et des trous.

On a ainsi avec $j_n = j_p = 0$

$$\vec{J}_{Total} = \vec{J}_n + \vec{J}_p = 0 \dots\dots\dots 1.3$$

Autre façon d’appréhender :

$$\vec{J}_{Total} = (\vec{J}_{nN} + \vec{J}_{pP}) + (\vec{J}_{nP} + \vec{J}_{pN}) \dots\dots\dots 1.4$$

Tels que $(\vec{J}_{nN} + \vec{J}_{pP})$ représente le courant direct et $(\vec{J}_{nP} + \vec{J}_{pN})$ le courant inverse (Figure 1.2).

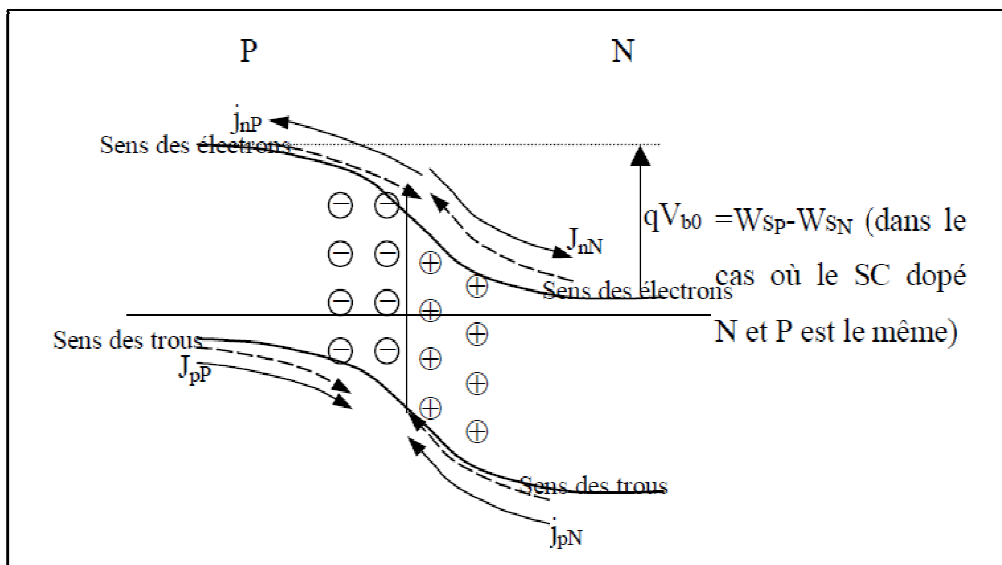


Figure 1.2 : Différents courants opérants dans une jonction p-n.

Technologie photovoltaïque

b) Avec une polarisation passante (polarisation positive sur P).

La présence de la polarisation passante $V = V_f > 0$ ne modifie pas les courants des minoritaires j_{pN} et j_{nP} ; j_s conserve la même valeur qui est telle que $|j_s| = j_0 \exp\left(-\frac{qV_{b0}}{KT}\right)$

Par contre J_D augmente du fait que la barrière de potentiel ne vaut plus que $q(V_{b0} - V_f)$, si bien que :

$$j_D = j_0 \exp\left(-\frac{q(V_{b0} - V_f)}{KT}\right) \dots \dots \dots 1.5$$

Le courant résultant total $\vec{J}_{Total} = \vec{J}_D + \vec{J}_s$; comme \vec{J}_D et \vec{J}_s sont antiparallèles,

On a :

$$j = j_D - j_s = j_s \exp\left[\left(\frac{qV_{b0}}{KT}\right) - 1\right] \dots \dots \dots 1.6$$

c) Avec une polarisation dans le sens inverse $V = V_f < 0$, j_s reste inchangé ; par contre la barrière de potentiel est encore augmentée pour les majoritaires, et on a :

$$j_D = j_0 \exp\left(-\frac{q[V_{b0} + V_f]}{KT}\right) = j_0 \exp\left(-\frac{qV_{b0}}{KT}\right) \exp\left(-\frac{qV_f}{KT}\right) = j_s \exp\left(-\frac{qV_f}{KT}\right) < j_s$$

Le courant résultant est dans le sens de \vec{J}_s : il va de N vers P (sens bloquant) et on a :

$$j = j_s - j_D = j_s \exp\left[1 - \exp\left(-\frac{qV_f}{KT}\right)\right] \dots \dots \dots 1.7$$

d) En adoptant les sens positifs de mesure comme indiqué sur la figure 1.2, L'expression algébrique du courant est donnée par la même expression générale (que V soit une polarisation directe $V = V_f$ ou inverse $V = -V_f$):

$$j = j_s \exp\left[\left(\frac{qV_f}{KT}\right) - 1\right] \dots \dots \dots 1.8$$

1.4. Cellule photovoltaïque

1.4.1. Principe de fonctionnement [2, 3, 4, 5]

L'effet photovoltaïque est la transformation de l'énergie solaire en énergie électrique, ce qui met en jeu trois phénomènes physiques, intimement liés et simultanés :

Technologie photovoltaïque

- 1) l'absorption de la lumière dans le matériau.
- 2) le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement.
- 3) la collecte des charges.

a) L'absorption de la lumière

La lumière se compose de photons. Ceux-ci peuvent pénétrer dans certaines matières, et même passer au travers. Plus généralement, un rayon lumineux qui arrive sur un solide peut subir principalement trois événements optiques qui sont : la réflexion, auquel cas la lumière est renvoyée par la surface de l'objet. La transmission, où cette fois la lumière traverse l'objet. L'absorption, où ici la lumière pénètre dans l'objet et n'en ressort pas, l'énergie est restituée sous une autre forme, à savoir généralement sous forme thermique.

Dans un matériau photovoltaïque, une partie du flux lumineux absorbé sera restitué sous forme d'énergie électrique. Il faut donc au départ que le matériau ait la capacité d'absorber la lumière visible, puisque ce que l'on cherche à convertir, c'est la lumière du soleil.

b) Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement

L'énergie lumineuse peut être convertie en énergie électrique. Les charges élémentaires qui vont produire le courant électrique sous illumination sont les électrons, particules élémentaires chargées négativement. Les photons vont transmettre leur énergie aux électrons des couches électroniques périphériques, ce qui leur permet de se libérer de l'attraction de leur noyau, c'est l'effet photoélectrique. Plus généralement, l'effet photoélectrique (émission d'électrons par un métal sous l'action de radiations lumineuses) recouvre plusieurs phénomènes d'interactions de la lumière et de la matière, où des photons cèdent leur énergie à des électrons. Les électrons libérés sont susceptibles de produire un courant électrique si on les canalise vers l'extérieur pour les faire circuler dans un circuit.

c) La collecte des charges

Les cellules photovoltaïques sont constituées de matériaux semi-conducteurs (généralement silicium) qui transforment directement la lumière du rayonnement solaire en énergie électrique. Les particules de lumière (photons) viennent heurter les électrons sur le silicium et lui communiquent leur énergie (Figure 1.3). Le silicium est dopé de manière à jouer le rôle de clapet anti-retour (diode) d'électricité et ainsi à diriger tous les électrons dans le même sens. Une tension apparaît donc en présence de lumière aux bornes de la cellule.

Technologie photovoltaïque

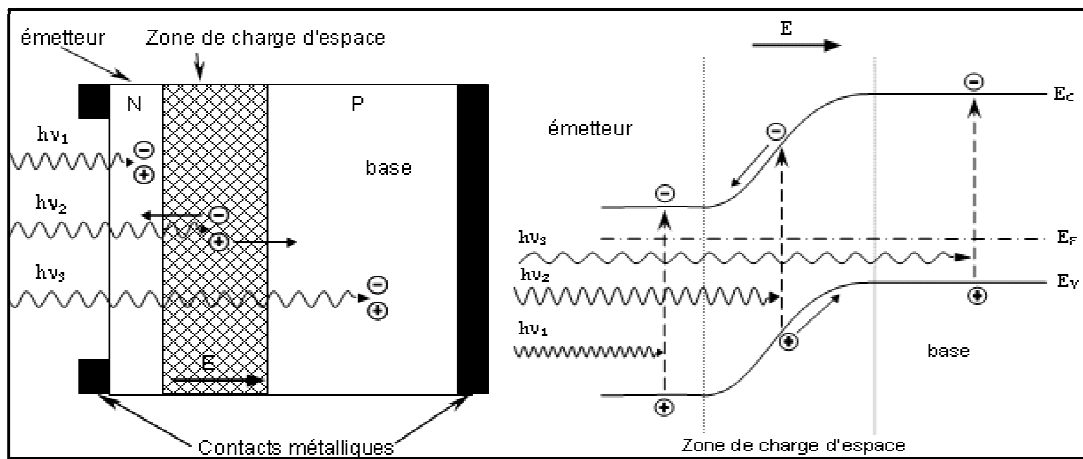


Figure 1.3 : Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque.

Si l'on ferme le circuit à l'aide d'une lampe, d'un moteur, etc., le courant peut circuler. La tension est peu variable alors que le courant est quasi proportionnel à la lumière reçue. L'intensité maximum du courant produit dépend de la surface de la cellule et de la valeur de l'éclairement. Ainsi, La tension produite par la cellule dépend peu de l'éclairement mais diminue de façon sensible lorsque la température augmente [6].

1.4.2. Caractéristique électrique I(V)

Si on met la jonction sous éclairnement, on prend en connaissance les points suivants :

- les niveaux de Fermi des zones irradiées deviennent des pseudo-niveaux de Fermi.
- La concentration des porteurs majoritaires étant relativement peu modifiée dans les zones N et P par l'effet de l'irradiation, les densités de courant J_{Maj} associées à ces porteurs conservent sensiblement les mêmes valeurs que dans l'obscurité :

$$J_{Maj} = J_{0nN} + J_{0pP} .$$

- Par contre, dans les zones N et P, La concentration des minoritaires est fortement augmentée par l'effet du rayonnement, et les densités de courant associées augmentent et deviennent j_{nP} et j_{pN} telles que $j_{nP} \gg J_{0nP}$ et $j_{pN} \gg J_{0pN}$.

La caractéristique I(V) d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode sous éclairnement (Figure 1.4).

Technologie photovoltaïque

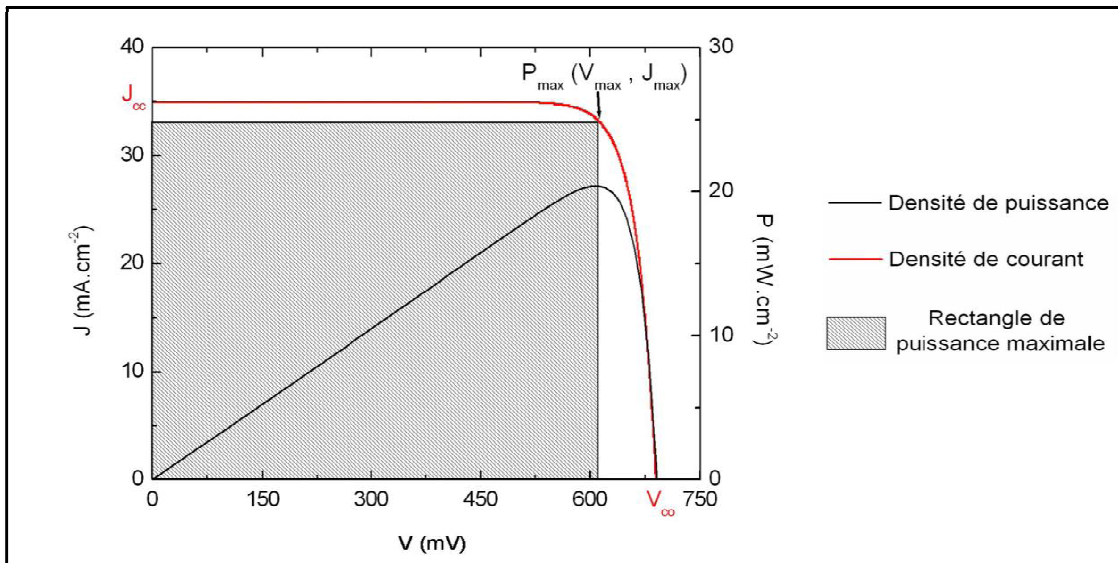


Figure 1.4 : Caractéristique $I(V)$ d'une cellule PV [7].

Les grandeurs physiques suivantes peuvent être extraire de ce graphe :

- ▶ Le courant de court circuit I_{cc} .
- ▶ La tension de circuit ouvert V_{co} .
- ▶ La puissance maximale.
- ▶ Le facteur de forme FF.
- ▶ Le rendement de conversion.

1) Le courant de court-circuit I_{cc}

Sous l'influence du rayonnement, il apparaît un courant inverse (puisque allant de la zone N vers la zone P), d'intensité $I_{ph} = I_{diff} + I_{Gén}$. I_{diff} : Le courant de diffusion des porteurs minoritaires de la zone N vers la zone P et qui apparaît lors de la génération des paires électron-trou par le rayonnement dans les zones P ou N. $I_{Gén}$: Le courant de diffusion des porteurs générés dans la zone de transition. Les électrons photo générés sont dirigés vers la zone N et les trous vers la zone P. Le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit alors :

$$I_{cc} = I_{ph} - I_{obs} \dots \dots \dots 1.9$$

$$I_{cc} = I_{ph} - I_s \exp \left[\left(\frac{qV}{KT} \right) - 1 \right] \dots \dots \dots 1.10$$

Technologie photovoltaïque

2) La tension de circuit-ouvert V_{co}

Ce cas correspond par exemple à la situation où la jonction éclairée est reliée aux bornes d'un voltmètre. Le circuit entre les deux électrodes étant ouvert, le courant résultant J entre ces deux électrodes est nul :

$$J = J_{Maj} + J_{ph} = J_{Maj} + (J_{diff} + J_{Gén}) = (J_{nN} + J_{pP}) + (J_{nP} + J_{pN}) + J_{Gén} = 0 \dots\dots\dots 1.11$$

Pour avoir un courant nul dans le circuit extérieur comme dans le cas 1, il faut que le courant des majoritaires soit augmenté et qu'il soit tel que $|J_{nN} + J_{pP}| = |J_{nP} + J_{pN} + J_{Gén}|$. Pour que le courant des majoritaires soit accru, il faut donc que la hauteur de la barrière qui freine le passage des majoritaires soit abaissée, et que sa valeur initiale qV_{b0} soit devenue qV_b telle que $V_b < qV_{b0}$.

La tension V_{co} mesurée sous éclairement en circuit ouvert ne correspond donc pas à la ddp qui est la ddp qui existe entre les surfaces des zones N et P en contact sans éclairement : cette ddp est égale à la tension V_{CO} correspondante à un décalage des niveaux de Fermi produit par un éclairement en circuit ouvert [7].

$$V_{co} = V_{b0} - V_b \dots\dots\dots 1.12$$

3) La puissance maximale P_{Max}

Elle est égale au produit de l'intensité délivrée et de la tension à ses bornes. Il faut ainsi adapter la charge aux bornes du dispositif afin de le faire fonctionner au point de puissance maximale

$$P_m = I_m \times V_m \dots\dots\dots 1.13$$

4) Le facteur de forme FF

Il exprime la différence entre la puissance réelle débitée par la cellule et sa puissance idéale égale au produit $V_{co} \times I_{cc}$. Il détermine la qualité de la cellule.

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{co} \times I_{cc}} \dots\dots\dots 1.14$$

Technologie photovoltaïque

5) Le rendement η

Le rendement est défini par le rapport de la puissance maximale sur la puissance de l'ensoleillement.

$$\eta = \frac{V_m \times I_m}{E \times S} \dots\dots\dots 1.15$$

Avec : E = Eclairage énergétique en $W.m^{-2}$.

S = Surface de la cellule en m^2 .

1.5. Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque

Comme $I_{cc} = I_s \exp \left[\left(\frac{qV}{KT} \right) - 1 \right] - I_{ph}$, la cellule photovoltaïque peut être schématisée par un générateur de courant I_{ph} (un courant inverse proportionnel à la lumière incidente), en parallèle avec une diode délivrant un courant (Figure 1.5). Pour modéliser la résistivité propre aux contacts entre les différentes régions constitutives de la cellule, à savoir l'émetteur, la base et les contacts métalliques avec une résistance R_s de valeur faible pour limiter son influence sur le courant de la cellule. Ainsi, l'existence de shunts à travers l'émetteur et les bords de la cellule oblige l'utilisation d'une autre résistance R_p de valeur plus élevée. Pour arriver à une bonne compréhension des phénomènes physiques intervenant dans chaque région de la cellule (émetteur, base et région de charge d'espace), ainsi que pour une simulation adéquate du fonctionnement des cellules, on utilise deux diodes pour différencier les deux phénomènes dans la zone de charge d'espace (courant de diffusion et courant de recombinaison) [8-10].

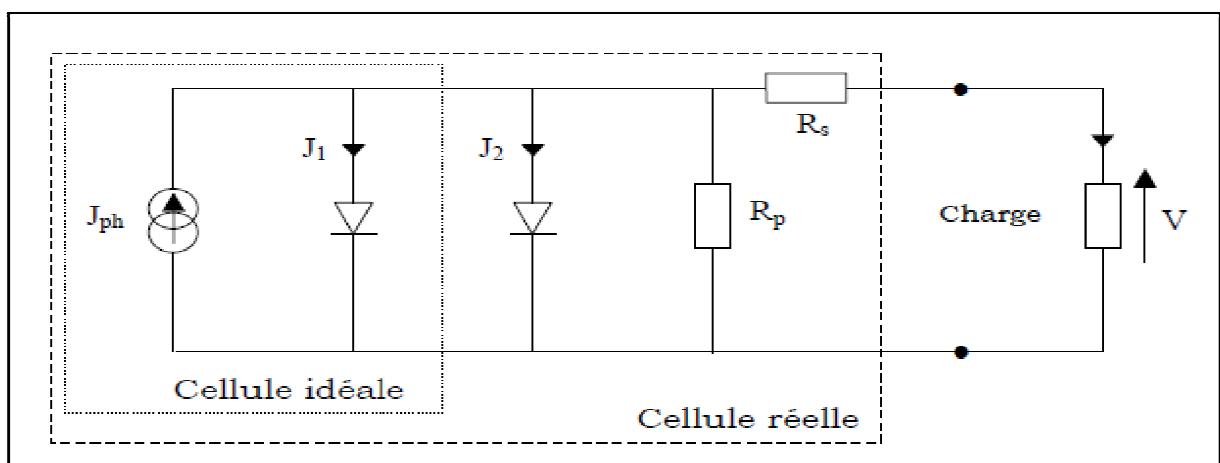


Figure 1.5 : Circuit équivalent d'une cellule PV.

Technologie photovoltaïque

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{q(V+IR_s)}{n_1KT}\right) - 1 \right] - I_s \left[\exp\left(\frac{q(V+IR_s)}{n_2KT}\right) - 1 \right] - \frac{V+IR_s}{R_p} \dots\dots\dots 1.16$$

Avec,

n_1 et n_2 : facteurs de qualité, ils permettent de superposer les deux caractéristiques expérimentale et théorique. Le terme $\frac{V+IR_s}{R_p}$ reflète les pertes par résistance shunt, appelé courant de fuite.

1.6. Propriétés optiques

1.6.1. Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque est l'efficacité avec laquelle il transforme l'énergie d'un rayonnement d'une longueur d'onde en énergie électrique. Cette efficacité dépend essentiellement des caractéristiques du matériau. L'interaction entre les photons et un semi-conducteur se traduit par une caractéristique essentielle du matériau dans le domaine photovoltaïque : le coefficient d'absorption. Il traduit le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau en fonction de leur longueur d'onde. La courbe d'absorption d'une cellule photovoltaïque au silicium ne concerne qu'une partie du rayonnement : celle comprise entre 0.35 et 1.1 μm . La figure 1.6 nous donne le coefficient d'absorption du silicium. Les transitions directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'ondes plus grandes. Il faut alors qu'un phonon au moins vienne assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction. Ceci réduit la probabilité de transition. L'augmentation de la longueur d'onde des photons entraîne donc une diminution du coefficient d'absorption. Lorsque l'énergie du photon devient inférieure à celle du gap du matériau, la transition n'est plus possible et le photon n'est pas absorbé.

On peut alors accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région constitutive de la cellule. 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 1.7).

Technologie photovoltaïque

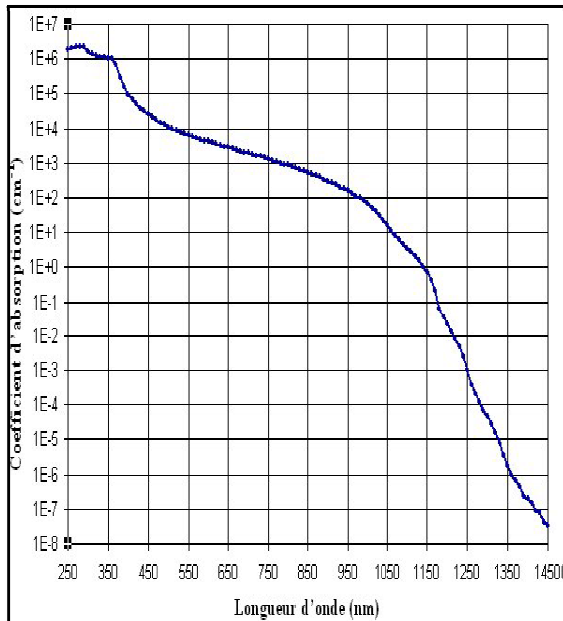


Figure 1.6: Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde [11]

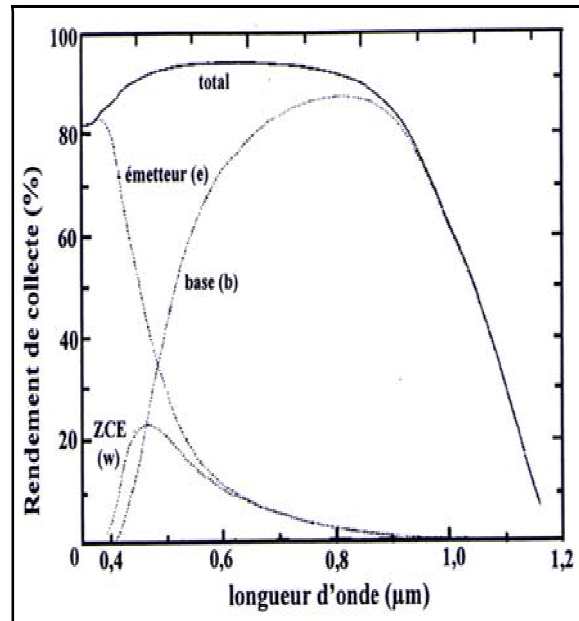


Figure 1.7: Exemple de réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque [12].

1.6.2. La réflexion

Les matériaux photovoltaïques [13-16] sont distingués par un indice de réfraction plus grand que 3 et un grand coefficient de réflexion dans le spectre visible (Figure 1.8). Généralement, le silicium brut réfléchit 35% de la lumière incidente [17], pourcentage trop élevé pour assurer un rendement acceptable de la conversion photovoltaïque. Différentes préparations de surface permettent de diminuer les pertes par réflexion et/ou transmission des photons, nous citerons à titre non exhaustif : la formation de relief de taille micrométrique, qui permet de diminuer les réflexions sur la face avant (éclairée), et d'augmenter le trajet optique des photons en les piégeant à l'intérieur du substrat. Cette méthode réduit le pourcentage des rayonnements réfléchis à une valeur raisonnable (10%) [18]. Le dépôt en face avant d'une couche antireflet de $\text{SiN}_x : \text{H}$, dont l'indice de réfraction est inférieure à celui du silicium (généralement $n=2$), qui permet de diminuer les pertes par réflexion.

Technologie photovoltaïque

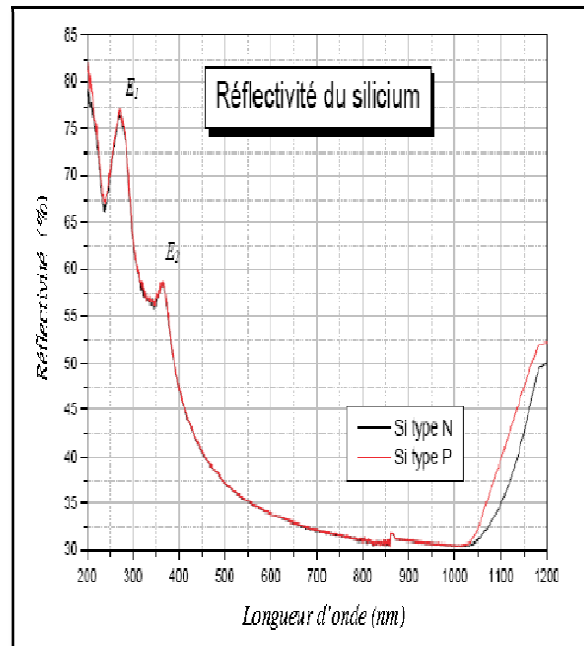


Figure 1.8 : Réflectivité du silicium cristallin dope N et dopé P en fonction de longueur d'onde [19].

1.7. Facteurs limitant le rendement

En pratique, la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Différentes pertes viennent influencer le rendement d'une cellule. Elles sont dans la plupart des cas dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée [20]. Ces pertes sont évoquées le tableau 1.1

Tableau 1.1 : Différentes pertes influençant le rendement d'une cellule.

Technologie photovoltaïque

Pertes fondamentales		Pertes technologiques	
Pertes par des photons de faibles longueurs d'ondes	Les photons dont l'énergie est inférieure à $E_g - E_{ph}$ ne peuvent contribuer à la création de paires électron-trou.	Les réflexions	Une partie de l'énergie incidente est réfléchiée par la surface non métallisée de la cellule. Le coefficient de réflexion R peut être optimisé par la mise en œuvre de couche antireflet ainsi que de traitements de surface pour des réflexions multiples.
Pertes par des photons de grandes longueurs d'ondes	Un photon génère seulement une paire électron-trou. Le reste de l'énergie, supérieure à la largeur de bande interdite, est principalement dissipé en chaleur [21].	Le taux d'ombrage	Les contacts métalliques présents sur la face avant pour permettre la collecte des porteurs, forment une partie opaque qui limite l'entrée des photons dans la cellule et provoque des pertes de courant à cause de la résistance série, qui est liée à la taille des métallisations.
Chute de tension en circuit ouvert	Le facteur de tension est le rapport de la tension maximale développée par la cellule (V_{co}) et la tension correspondante au gap (E_g/q).	Rendement d'absorption	Des techniques de « piégeage » de la lumière peuvent augmenter de manière significative l'absorption même dans des cellules très fines.
Facteur de forme FF	Les caractéristiques courant-tension suivent une forme exponentielle (équation de Boltzmann), ce qui limite la puissance maximale au produit $I_m \times V_m$. Le facteur de forme maximal théorique est de 89% [20].	Rendement de collection	Tous les porteurs photo générés ne sont pas tous collectés. Certains se recombinent dans le matériau ou aux surfaces. Des procédés de croissance du silicium et de réalisation des cellules peuvent réduire ces recombinaisons à un minimum fondamental.

Technologie photovoltaïque

Les différentes technologies photovoltaïques

Technologie du Silicium cristallin

Sont composées de fines tranches coupées à partir d'un seul cristal de silicium ou d'un bloc de cristaux de silicium.

De rendement

Varie entre 14% à 22%

On distingue 3 types

Polycristallin

Monocristallin

Ruban(C-Si)

À cause d'un onéreux coût de fabrication

Technologie des couches minces

Sont constitués de très fines couches d'un matériau photosensible déposé sur un substrat

De rendement

Varie entre 4% à 12%

On distingue 4 types

Tellurure de cadmium

Cuivre d'indium

Si-amorphe

Multi-jonction

Cellules photovoltaïques à concentration

Sont fonctionnées avec des rayons solaires concentrés au moyen d'une lentille (30 à 38%)

Cellules photovoltaïques flexibles

Sont constituées d'un dépôt de matière active sur un plastique

Technologie photovoltaïque

1.8. Cellules solaire à base du silicium

Le silicium existe sous différentes formes :

- sous forme multi-cristalline et monocristalline pour les couches massives,
- sous forme amorphe et poly-cristalline pour les couches minces.

Ces différentes formes se distinguent par l'épaisseur de la couche mais aussi par la taille des grains. Nous allons décrire brièvement leur mode de production et indiquer leur efficacité dans la conversion photovoltaïque en particulier.

1.8.1. Les couches massives

Le silicium monocristallin est le matériau qui présente les meilleures propriétés électroniques grâce à sa grande pureté et à sa structure composée d'un seul grain. Il est élaboré à partir du procédé Czochralski ou par la purification par fusion de zone. Ces procédés sont réalisés à très haute température, en phase liquide. À la fin du procédé, le produit se présente sous forme de lingots de silicium pur monocristallin. Ces lingots sont ensuite découpés en plaquettes (wafer) de 300 μm d'épaisseur. Cette épaisseur est nécessaire pour assurer une stabilité mécanique. L'étape de découpage entraîne une perte importante de matériau, jusqu'à 50 %. En plus de la méthode d'élaboration, ces pertes rendent le matériau très coûteux. Le silicium multi-cristallin est fabriqué à partir des résidus provenant de la fabrication du silicium monocristallin. Le procédé de cristallisation consiste en la refonte de ces résidus suivie d'une ré-solidification unidirectionnelle sous forme de structure colonnaire multi-cristalline à gros grains, dont la taille est comprise entre 1 mm et 10 cm. Il se présente aussi sous forme de lingot qui nécessite une étape de découpe en plaquettes fines. Malgré sa pureté moindre par rapport au silicium monocristallin, ce matériau est le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque grâce à son coût avantageux et son efficacité qui n'est pas des moindres (de 15 à 16% de rendement pour un module à base de silicium multi-cristallin contre 19 à 20 % pour un module de silicium monocristallin [22]). La technique du silicium en ruban est une autre technologie qui consiste en la production de fines plaquettes de silicium multi-cristallin (<200 μm) à partir d'un ruban souple de carbone passant dans un bain de silicium fondu. Le silicium cristallise le long du ruban de carbone par adhérence. Le carbone situé entre les plaquettes de silicium cristallisé est éliminé par brûlage sous oxygène [23,24]. Cette technique permet de s'affranchir de la fabrication des lingots et de l'étape de découpe qui conduit à une grande perte de matière. Cependant, elle ne représente que 1 % de production à cause d'une faible pureté, d'une qualité cristalline moindre, et d'une faible

Technologie photovoltaïque

vitesse de production. Néanmoins, le rendement de conversion optimum est compris entre 15 et 16 % [25]. Par souci de réduction des coûts de production du silicium, diverses solutions ont été proposées et étudiées telles que la diminution de l'épaisseur des couches de silicium. En effet, dans la technologie des cellules solaires en couche massive (monocristallin, multicristallin et ruban en silicium), la moitié du coût de production est due à la fabrication des lingots et à la découpe en plaquettes. Cependant, une épaisseur minimale de 200 μm est nécessaire pour éviter une fragilisation pouvant conduire à des fissures. Par ailleurs, la réduction de l'épaisseur du silicium n'est pas sans conséquence sur la conversion photovoltaïque puisque le coefficient d'absorption du silicium est extrêmement faible. De grandes épaisseurs sont donc nécessaires pour une absorption totale du spectre lumineux, y compris dans l'infrarouge. Une réduction de l'épaisseur du silicium monocristallin ou multicristallin est limitée d'où l'alternative des couches minces de silicium amorphe et polycristallin sur substrat.

1.8.2. Les couches minces à base de silicium

Le concept des couches minces consiste à déposer des films très minces de silicium (de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns) par voie chimique ou physique sur un substrat approprié. Cette technologie présente quelques avantages considérables tels que la réduction jusqu'à 100 fois de la matière première utilisée, l'utilisation de substrat bon marché de grandes surfaces (verre, métal, plastique), autorisée par les procédés d'élaboration des matériaux. En effet, la possibilité de déposer sur de très grandes surfaces ($>1 \text{ m}^2$) rend cette technologie très intéressante pour la fabrication des écrans plats et dans le photovoltaïque. Pour ce dernier en particulier, la réduction de l'épaisseur est censée limiter les recombinaisons volumiques des porteurs de charge, pour des valeurs d'épaisseur comparables à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Les films minces de silicium déposés peuvent être de structure amorphe ou poly-cristalline. Le silicium amorphe, de structure désordonnée, est obtenu soit par voie physique par pulvérisation ou par évaporation d'une cible ou par voie chimique (CVD) à partir de précurseurs gazeux. Il a été montré, il y a 30 ans de cela, que le silicium amorphe hydrogéné présente des propriétés optiques plus intéressantes que le silicium monocristallin. En effet, le silicium amorphe hydrogéné absorbe la lumière visible 50 fois plus que le silicium monocristallin, ce qui favorise la réduction de son épaisseur à quelques microns pour les applications solaires [26]. Sa production est restreinte à moins de 5 % des parts du marché mondial de modules solaires malgré son coût nettement plus bas que

Technologie photovoltaïque

les technologies cristallines. La difficulté de réaliser un dopage efficace du fait de sa structure désordonnée constitue en effet sa principale limitation. Pour améliorer les rendements des cellules solaires, des couches minces de silicium poly-cristallin avec un rendement de conversion meilleur que le silicium amorphe hydrogéné ont été réalisés. L'élaboration de couches minces de silicium poly-cristallin peut être réalisée soit directement lors du dépôt chimique à haute température (HTCVD), soit par cristallisation d'une fine couche de Si amorphe. Il existe différents procédés permettant la cristallisation du silicium amorphe sur substrat étranger. Les grains dans le silicium poly-cristallin sont séparés entre eux par les joints de grains. Ils représentent le principal handicap dans l'efficacité des semi-conducteurs pour le photovoltaïque [27]. Plus les grains sont petits, plus la densité des joints de grains est importante et plus la probabilité de recombinaison des porteurs est grande. Ainsi, l'obtention d'un rendement de conversion convenable (~10 %) sur des cellules solaires en couche mince de silicium poly-cristallin (<3 µm d'épaisseur) est conditionné par l'état cristallin du silicium utilisé.

1.9. Cellules à base des composées III-V

Les semi-conducteurs III-V ont des avantages par rapport au silicium, à cause de leur gap direct et de leur coefficient d'absorption élevé. Le GaAs permet l'obtention des rendements théoriques de 30%, pour une épaisseur de la couche absorbante de un à deux µm. Cette épaisseur est très compétitive, comparée à celle du silicium, qui doit être cent fois plus. Les semi-conducteurs III-V offrent également la flexibilité de l'alliage pour changer la largeur de bande et pour augmenter l'efficacité de la jonction photovoltaïque, qui peut atteindre actuellement 39%. On peut aussi composer une série de couches de cristaux qui peuvent être variés en changeant la composition en alliages ternaires et quaternaires tels que $Ga_xIn_{1-x}P$ ou $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}As$. La jonction inférieure est formée dans le substrat de germanium, qui a une largeur de bande de 0.67 eV et capturera la lumière plus loin dans l'infrarouge.

1.10. Cellules organiques

Les cellules photovoltaïques organiques présentent de réelles perspectives d'avenir. Cet effort est suscité par la découverte de nouveaux matériaux (polymères semi-conducteurs) et par le développement d'axes de recherches innovants. En effet, certains chercheurs ont développé un modèle de cellule photovoltaïque à la fois organique et inorganique (cellules

Technologie photovoltaïque

hybrides) qui offre de nombreux avantages par rapport aux cellules traditionnelles (Figure 1.9). Ils ont élaboré une cellule photovoltaïque nanocristalline qui imite la photosynthèse des plantes. Des chromophores, c'est-à-dire des molécules organiques pigmentées (colorant), absorbent la lumière et libèrent ainsi des électrons. Ces électrons sont véhiculés vers l'anode par une couche poreuse de dioxyde de titane (TiO_2), un matériau semi-conducteur inorganique mais inoffensif. A l'anode, les électrons sont dirigés vers un circuit externe ou leur passage produit de l'énergie électrique. Cette cellule solaire hybride à colorant possède de nombreux avantages par rapport à celle au silicium. Son coût est réduit, elle est assez simple à produire et elle offre une grande flexibilité dans le choix de la couleur du pigment, ce qui permet de l'adapter au spectre solaire en entier. De plus, ces cellules photovoltaïques peuvent être transparentes, fabriquées sur support flexible et donnent donc la possibilité de produire des piles solaires invisibles et plastiques à large échelle. La deuxième approche que les chercheurs développent également est 100% organique. La cellule photovoltaïque est un composé de matériaux organiques accepteurs et donneurs d'électrons monté en sandwich entre deux électrodes. Dans cette structure, la région active est un mélange d'un polymère semi-conducteur de type P et de molécule géante de carbone (les fullerènes), qui non seulement sont de très bon accepteurs d'électrons mais aussi permettent leur acheminement vers l'anode. La nanostructure de ce mélange est essentielle pour la performance de la cellule, car les matériaux donneurs et accepteurs d'électrons doivent être en contact intime à des distances inférieures à 10 nm. Le rendement de ces cellules solaires est encore <3% à cause justement de la nature du mélange et des problèmes de recombinaisons électroniques. L'oxydation de la cellule est un autre problème auquel il faut faire attention.

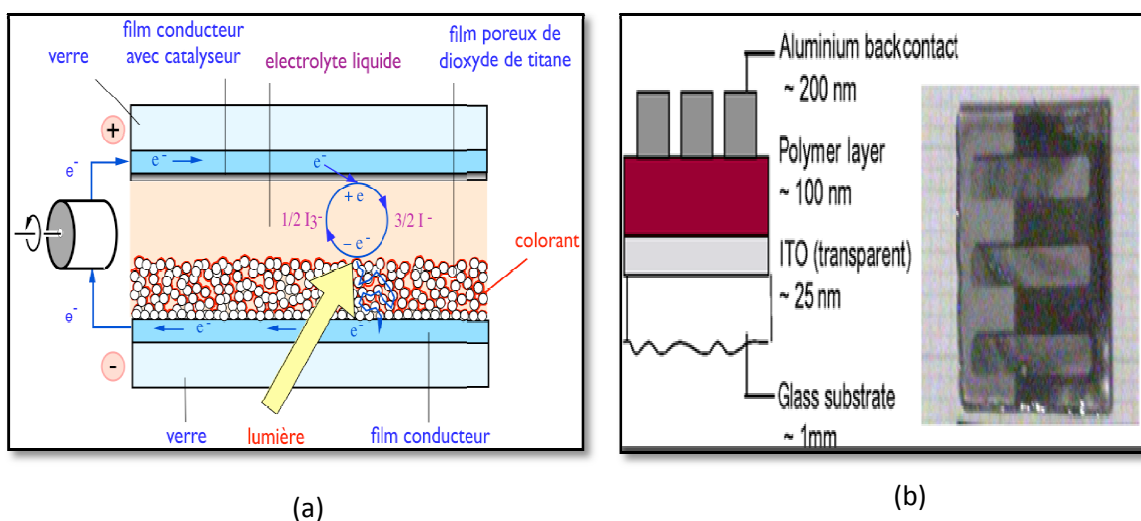


Figure 1. 9: (a) Structure d'une cellule solaire hybride à colorant, (b) Cellule solaire organique.

Technologie photovoltaïque

1.11. Cellules solaires concentrées

Les centrales photovoltaïques à concentration (Tableau 1.2) utilisent des lentilles optiques qui concentrent la lumière sur de petites cellules photovoltaïques à haute performance. Pour fonctionner, il est nécessaire de suivre le soleil tout au long de la journée avec un système mécanique pivotant. Cette technologie n'est aujourd'hui économiquement viable que dans les zones où l'ensoleillement est très important.

Tableau 1.2 : Rendements des modules solaires commercialisés [22].

Technologie	Couches minces					Silicium cristallin		Concentration PV
	a-Si	CdTe	CI(G)S	a-Si/ μ c-Si	Cellules solaires à colorant	Mono	Multi	III-V Multi Junction
Rendement de la cellule						16-22 %	14-18 %	30-38 %
Rendement du module PV	4-8 %	10-11%	7-12 %	7-9 %	2-4 %			
						13-19 %	11-15 %	≈ 25 %
Surface nécessaire par KW (pour les modules)	≈15m ²	≈ 10 m ²	≈ 10 m ²	≈ 12 m ²		≈ 7 m ²	≈ 8 m ²	

La figure 1.10 montre la part de marché des différentes technologies dans l'industrie photovoltaïques. Nous pouvons remarquer que le silicium multi-cristallin occupe à lui seul 43.4% des parts. Il est suivi de près par le silicium monocristallin avec 42.4 % des parts

Technologie photovoltaïque

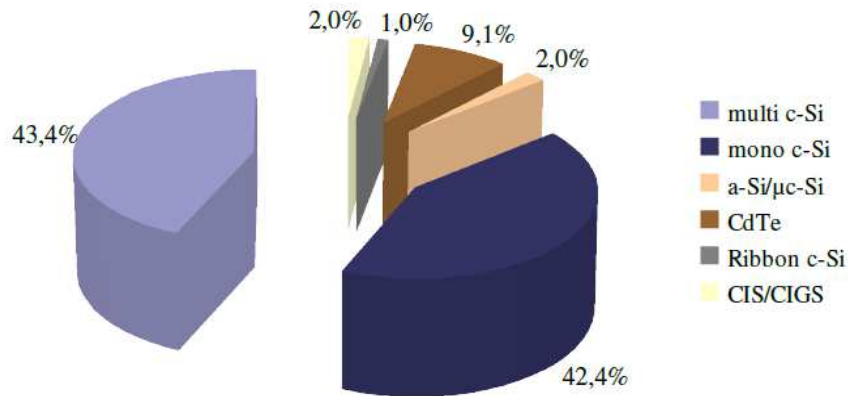


Figure 1.10 : Part des différentes technologies dans le marché photovoltaïque 2010 [22].

1.12. Architecture de la cellule photovoltaïque

L'architecture des dispositifs photovoltaïques modernes est particulièrement complexe. Nous allons donc nous limiter à une description simplifiée de la cellule (Figures 1.11 et 1.12). La cellule photovoltaïque est composée d'une jonction (une partie dopée N, ce qui se fait généralement avec du phosphore et une partie dopée P à l'aide du bore). La surface de la cellule est caractérisée par un coefficient de réflexion. Pour minimiser la réflexion du flux de photons incidents, on couvre la surface par une couche anti-réfléchissante réalisée en oxyde de titane (TiO_2) ou en nitrure de silicium hydrogéné (SiN_xH).

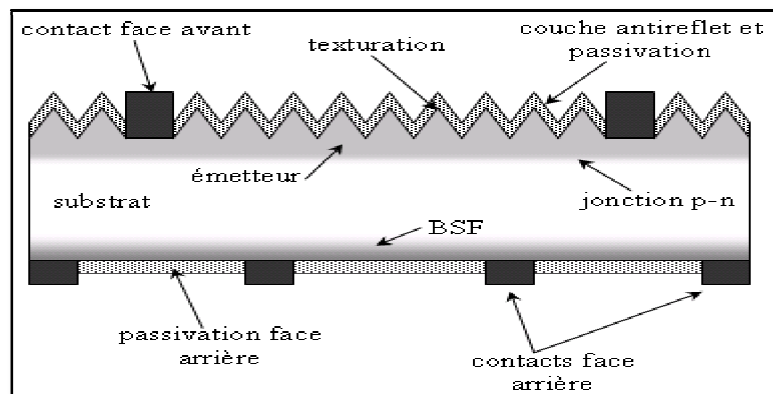


Figure 1.11 : Structure de la cellule photovoltaïque.

Technologie photovoltaïque

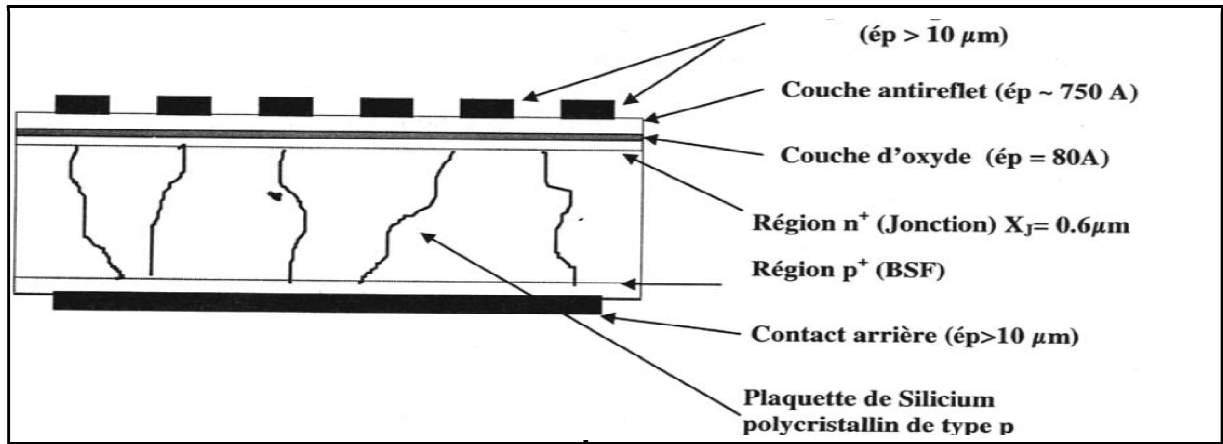


Figure 1.12 : Cellule solaire au Silicium poly-cristallin.

L'architecture des cellules photovoltaïque est issue d'un compromis entre l'obtention d'un rendement élevé et le maintien d'un procédé de fabrication peu coûteux. Des améliorations effectives reposent principalement sur l'optimisation continue de la structure des cellules.

1.13. Processus de fabrication

Le procédé d'élaboration des cellules solaires est brièvement décrit dans la figure 1.13. Il constitue une méthode économique permettant de produire des éléments photovoltaïques à bas cout. Le dépôt des différentes couches d'une cellule se fait sur un substrat massif.

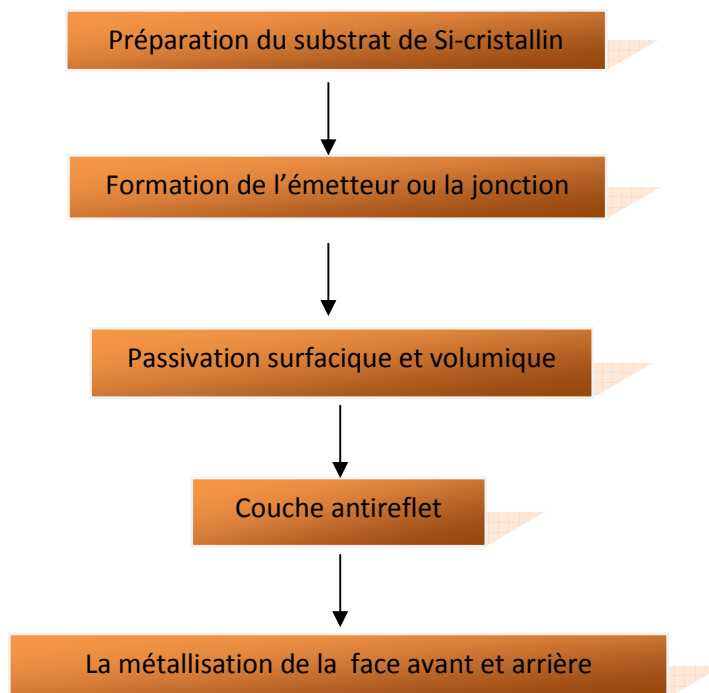


Figure 1.13 : Procédé de fabrication des cellules solaires.

Technologie photovoltaïque

1.13.1. Préparation des substrats

Les procédés d'élaboration du silicium massif pour les applications photovoltaïques se divisent en deux catégories :

- La solidification de silicium monocristallin : Les lingots obtenus sont sans défauts cristallographiques et ultra purs. Cependant leur coût de fabrication reste élevé. Le procédé le plus utilisé à presque 90% est le procédé de Czochralski (Cz), vient en second lieu le procédé par Fusion de Zone (FZ).
- La solidification du silicium Multi-cristallin : Les procédés utilisés dans l'industrie sont nombreux. On cite : HEM [28], SILSO [29], SOPLIN [30], POLIX [31]. Ils sont tous basés sur le concept de la solidification dirigée de lingots ou de rubans. Parmi les inconvénients des processus de l'élaboration des lingots de Si cristallin est que jusqu'à 50% du matériel est perdu dans le processus de sciage. La surface de substrat est brute de sciage où la perturbation est ramenée de 5 à 10 microns [32]. Elles doivent donc être traitées de manière à éliminer les traits de scie ainsi que les graisses et l'effluent de sciage. Par ailleurs, les épaisseurs des plaquettes étant fixées par le diamètre du lingot et la technique de sciage ne sont pas optimisées. Il faut donc les amincir et éliminer les traces de sciage. Le dégraissage est effectué dans des bains classiques de solvants bien connus dans la technologie des semi-conducteurs. Quant à l'amincissement, il est réalisé dans des bains constitués par un mélange d'acides et tout récemment, dans le but d'alléger le procédé de décapage, dans une solution à base de d'hydroxyde de sodium ou de potassium (NaOH ou KOH) [33].

1.13.2. Texturisation

Un aspect important lié au choix du matériel est la texturisation extérieure. Car l'indice de réfraction du silicium multi-cristallin est très haut 35% [34], la réflexion sur la surface des piles solaires doit être réduite au minimum. Bien plus efficace est la texturisation de surface qui réduit non seulement la réflexion mais fournit également l'accouplement optique de la lumière dans la cellule. De cette manière, l'absorption est augmentée. Les méthodes chimiques et électrochimiques conventionnel sont inefficaces pour le silicium poly-cristallin dû à la présence des orientations cristallographiques multiples de grain et à la sélectivité de décapage le long des directions spécifiques. Par conséquent, les nouvelles recherches proposent l'utilisation de mixture acide à base de $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ pour atteindre une réflectivité moyenne pondérée de 9 % dans la plage de longueur d'onde de 600 à 1000 nm [34]. D'autres

Technologie photovoltaïque

techniques non chimiques sont plus répandues comme la technique laser qui texturé la surface sous forme de cannelures parallèles. Les expériences exécutées ont montré l'existence d'une couche endommagée induite par laser sur la surface supérieure du matériel traité. Par conséquent, un décapage chimique doit être exécuté pour enlever les résidus fondus de silicium et les défauts induits par laser avant des étapes technologiques successives [35].

1.13.3. Formation de jonction

C'est l'étape la plus importante dans la technologie de fabrication des photopiles. La jonction de semi-conducteur est constituée par la diffusion thermique des éléments dopants à travers la surface avant. Le processus est effectué dans un four de tube en quartz. Les températures de diffusion varient entre 800 à 1200°C. Toutes les étapes à hautes températures exigent des conditions très propres afin d'éviter des contaminations. Les éléments de dopage sont présentés en tant que composés liquides ou gazeux par exemple phosphore (P) oxydodichlorure de phosphore (POCl_3) pour le dopage de type n et bromure de bore (BBr_3) pour le dopage de type P. La majorité des jonctions de semi-conducteurs des piles solaires est environ 0.3 à 0.5 μm . D'autres techniques pour la formation de la jonction sont la diffusion par spin-on, l'implantation ionique ou pour un rendement de production élevé les méthodes de sérigraphie ou spray.

1.13.4. Passivation surfacique et volumique

L'oxydation des surfaces de silicium est une étape importante dans la fabrication des piles solaires. Elle est effectuée dans des fours de tube en quartz. L'atmosphère d'oxydation peut être l'oxygène sec ou l'oxygène avec plus de vapeur d'eau. La couche de SiO_2 a plusieurs fonctions, elle passive la surface en réduisant les états extérieurs qui agissent en tant que centre de recombinaison. Ainsi, elle peut faire une passivation volumique dans le cas du silicium poly-cristallin. Celui-ci est constitué des joints de grains qui jouent le rôle de centres de recombinaison pour les porteurs de charges et limitent les performances photovoltaïques de la photopile. La passivation des joints de grains est réalisée en incorporant de l'hydrogène ou du fluor atomique ou moléculaire. Les techniques utilisées sont nombreuses. Les principales sont, le recuit sous un flux gazeux d'hydrogène, par implantation au moyen d'une source de type Kauffman ou dans un plasma radiofréquence.

Technologie photovoltaïque

1.13.5. Dépôt de la couche anti réfléchrice

Le but de cette étape est d'améliorer le confinement optique pour réduire au minimum la réflexion de la lumière incidente, par déposition d'un enduit transparent, diélectrique et non absorbant, d'indice de réflexion $n = (n_{Si} n_s)^{1/2}$, où n_s est l'indice de réfraction du milieu environnant et d'épaisseur $e = \frac{(2m+1)\lambda}{4n}$, où m est le minimum de la réflexion il est en générale préférable de prendre $m=1$ ($n=2$, $e=75$ nm si le milieu extérieur est l'air. $n=2.3$, $e=65$ nm si la cellule est encapsulée) [36]. Les couches anti réfléchrices les plus répandues pour les cellules PV sont constituées de SiN_xH déposées par PECVD à des températures proches de 450 °C [37]. Il existe aussi d'autres techniques : évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, sérigraphie, organométalliques par spray.

1.13.6. Métallisation

Dans la technologie de réalisation des cellules solaires, la métallisation est l'étape principale après celle de la formation de la jonction. Elle permet d'établir la liaison entre la structure et le circuit extérieur lors de l'assemblage des photopiles dans un cadre rigide ou encapsulation. La technique la plus employées pour déposer la pate métallique est l'évaporation sous vide à travers un masque ou par photolithographie ; mais dans le cadre des cellules photovoltaïques industrielles en silicium multi-cristallin, les contacts sont généralement réalisés par sérigraphie.

1.14. Conclusion

Les performances d'une cellule solaire sont liées à de nombreux paramètres dépendants les uns des autres et une cellule photovoltaïque est « l'art du compromis ». Le rendement énergétique est représentatif de plusieurs de ces paramètres comme la tension en circuit ouvert, le courant de court circuit, le facteur de forme. Ces paramètres sont quant à eux directement reliés à la technologie de fabrication du matériau de base utilisé pour la réalisation de la cellule ainsi qu'à la technologie du composant lui-même. Certains procédés décrits précédemment comme le silicium monocristallin permettent d'avoir des rendements élevés, mais ils sont souvent très coûteux, il apparaît clairement que la tendance vers le silicium poly-cristallin est bien justifiée. Cependant contient beaucoup de défauts structuraux et de contamination, qui affectent les performances des cellules solaires. Ainsi, lorsque l'on veut optimiser les paramètres influençant les performances des cellules solaires au silicium poly-cristallin, il est nécessaire d'identifier les paramètres qui contrôlent les propriétés

Technologie photovoltaïque

électriques du matériau, ceci sera l'objectif du deuxième chapitre, ou les différents défauts et impuretés présents dans le matériau seront revus, et les mécanismes de recombinaisons qui leurs sont associées seront décrits.

CHAPTRE 2

SILICIUM POLYCRISTALLIN ET METHODES D'AMELIORATION DE SES PROPRIETES

2.1. Introduction

Le choix du matériau silicium poly-cristallin comme substrat pour la fabrication des photopiles est dicté par le souci d'une réduction du prix de revient de ces dispositifs par rapport à ceux élaborés à partir d'un silicium monocristallin. Les techniques de production du silicium poly-cristallin sont beaucoup plus simples mais les matériaux obtenus sont caractérisés par une qualité moins bonne que celle de monocristallin à cause de la présence des joints de grains qui recombinent les porteurs minoritaires et cause la limitation du rendement photovoltaïque.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés physiques du silicium poly-cristallin, ensuite nous détaillons les différentes méthodes d'amélioration des propriétés optoélectroniques des substrats à base de ce matériau.

2.2. Propriétés du silicium poly-cristallin

2.2.1. Propriétés cristallographiques du silicium poly-cristallin

2.2.1.1. Structure cristalline

Le silicium poly-cristallin est composé par des grains cristallins séparés par des régions désordonnées, appelé joints de grains. Les propriétés de transport sont fortement endommagées par la présence des joints de grains et des défauts intra-granulaires. Une vue schématique de la structure de silicium poly-cristallin est représentée par la figure 2.1.

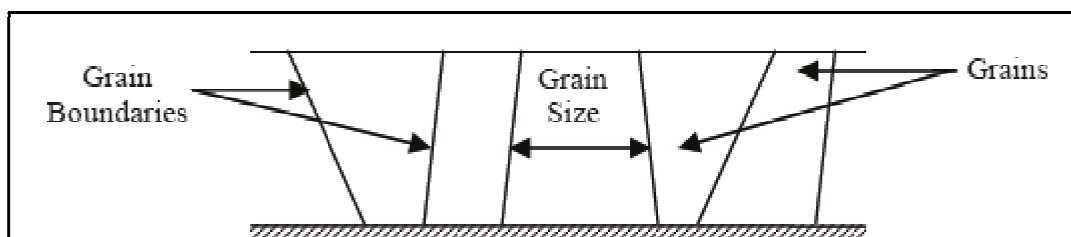


Figure 2.1 : Représentation schématique du matériau de silicium poly-cristallin.

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

Le silicium cristallin est de loin le matériau le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque. On en dénombre deux types:

- Le silicium monocristallin est un matériau de très haute pureté. Ce type de matériau, qui présente d'excellentes qualités électroniques, permet la fabrication de cellules conventionnelles à haut rendement (~18%) [1], mais il est très coûteux. La part de marché du silicium monocristallin est donc de moins en moins importante (33.6%).
- Le silicium poly-cristallin est quant à lui fabriqué principalement à partir de sources de matériau moins raffinées ou des rebuts de l'industrie micro-électronique, mais convient à l'industrie photovoltaïque. La majeure partie de ce matériau se présente également sous forme de lingots qu'il faut découper. Les rendements des cellules obtenues sont légèrement inférieurs (15%) [2]. Cependant c'est le matériau qui conduit au coût le plus faible, en comparaison avec d'autres procédés. Il occupe aujourd'hui 55.9% de part du marché et tend à progresser.

2.2.1.1.1. Les défauts

La densité de défauts cristallins conditionne la qualité du silicium, et par suite ses propriétés photovoltaïques. Sur la figure 2.2 sont regroupés les différents défauts cristallins.

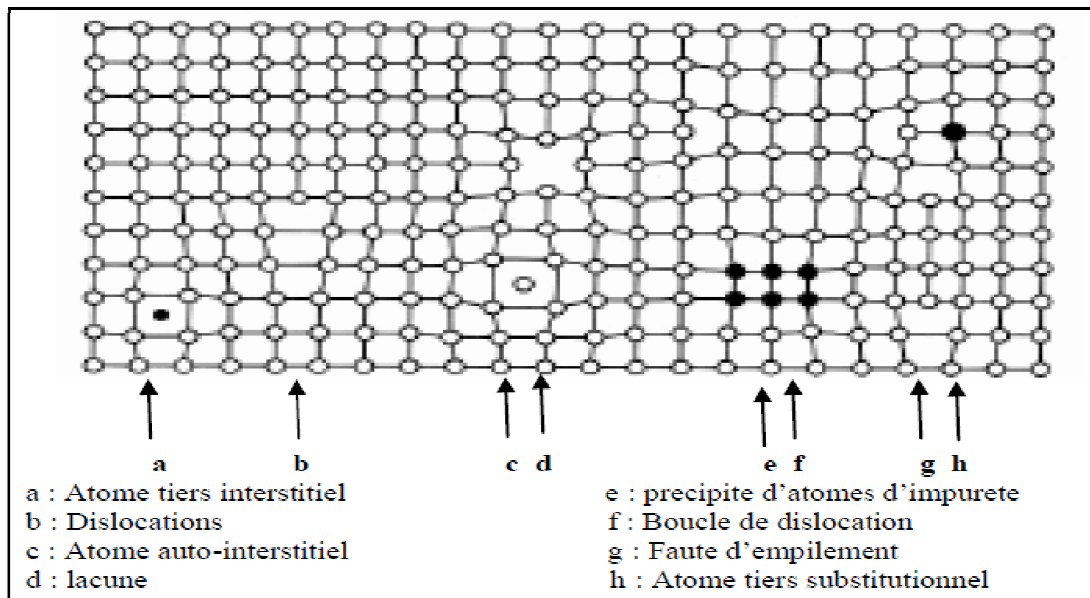


Figure 2.2 : Les différents défauts cristallins présents dans une matrice cristalline [3].

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

Les défauts cristallins peuvent être regroupés dans quatre grands ensembles :

2.2.1.1.1. Défauts ponctuels (impuretés)

La précipitation des impuretés ou des atomes des dopants constitue une autre classe des défauts cristallographique. Les impuretés peuvent s'introduire pendant la croissance du cristal, le dopage et/ou la formation des contacts pour les applications des cellules solaires. Chaque impureté dans le cristal a un certain niveau d'énergie, dont sa profondeur dépend de la nature des impuretés, de la température et des autres conditions de dopage. Les niveaux d'énergie peuvent fonctionner comme un centre de recombinaison ou un centre de génération. Ces états réduisent la longueur de diffusion des porteurs dans la zone de charge d'espace de la cellule solaire, et sont responsable de l'augmentation du courant de recombinaison et la diminution de l'efficacité de conversion [4]. La concentration superficielle des dopants dans le silicium poly-cristallin n'est pas mesurée facilement, mais elle doit être inférieure à celle du silicium monocristallin, grâce à la grande diffusivité des dopants dans le silicium poly-cristallin. La diffusion des dopants et la topographie de la surface du film plus spécifiquement où la texture (111) est dominante [5]. Les impuretés sont classées en deux classes :

a) Impuretés non métalliques (oxygène et carbone)

Le carbone et l'oxygène agissent indirectement sur les propriétés photoélectriques du matériau en se précipitant dans les zones très disloquées ou en s'associant à d'autres impuretés [6]. L'oxygène est introduit dans le silicium du creuset en quartz. Une grande fraction de l'oxygène interstitiel incorporé au cristal précipite durant le refroidissement du lingot ou durant les traitements thermiques ultérieurs des échantillons. Les études récentes ont montré que l'oxygène et le carbone sont en fait les principales impuretés dans le silicium poly-cristallin. Les concentrations de l'oxygène sont à peu près comparables à ceux dans le silicium monocristallin, alors que les concentrations du carbone sont assez fortes dans le silicium poly-cristallin. Ces impuretés peuvent aussi avoir un impact sur les recombinaisons en volume et sur les propriétés de la jonction PN, s'il y'a une large concentration qui peut atteindre la zone de charge d'espace.

Le silicium poly-cristallin est caractérisé par une significative concentration d'impuretés métalliques due à la mauvaise qualité du silicium utilisé comme matériau de base pour l'élaboration de l'échantillon. Une contamination par les impuretés métalliques

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

rencontrées durant les traitements à hautes températures est aussi possible. Elles existent sous différents d'états de charge, occupant à la fois des sites substitutionnels et interstitiels dans le réseau cristallin, et sous formes des complexes détectables [7]. Due à leur forte activité de génération et de recombinaison et à leurs habilité de formés des précipités ; ces défauts sont extrêmement nuisibles. Ces défauts sont caractérisés par un grand coefficient de diffusion et peuvent facilement diffusés à travers l'échantillon et atteindre la zone de charge d'espace dans des concentrations assez fortes, qui peuvent atteindre 10^{14} cm^{-3} et ainsi produire des niveaux profonds. Il est alors absolument nécessaire d'éliminer ou de déplacer ces impuretés métalliques des régions actives du composant et les rendre électriquement inactifs. La création intentionnelle de sites de piégeages pour piéger ces impuretés est communément appeler effet getter ou le getter. Le développement des techniques de getter efficaces repose sur la compréhension des propriétés physiques fondamentales des métaux de transitions. Certaines techniques employant une diffusion à l'aluminium (Al) ou au phosphore (P) et sont classifiées comme mécanisme de getter extrinsèque et qui sont largement utilisées durant le processus de fabrication des cellules solaires [8].

2.2.1.1.1.2. Défauts linéaires ou dislocations

Les dislocations sont les imperfections primaires les plus complexes et probablement les moins connues. La présence de ces défauts linéaires aurait pour origine le glissement de certains plans atomiques du cristal par rapport à d'autres. Ces mouvements peuvent également provenir de situations accidentelles telles que les chocs thermiques survenus durant la formation de l'édifice cristallin. Les dislocations affectent la structure électronique et induisent l'existence des liaisons pendantes. Il existe deux types de dislocations : la dislocation vis et coin (Figure 2.3), toutes deux créent une distorsion de la maille cristalline. La contrainte critique de cisaillement σ_{CRSS} , introduite par Weertman [9] est la contrainte à partir de laquelle le mouvement des dislocations devient significatif et la déformation devient irréversible. La contrainte critique σ_{CRSS} est faible pour les semi-conducteurs III-V : respectivement 0.3 et 0.5 MPa pour le GaAs et le GaSb, alors qu'elle est de 5 MPa pour le silicium. L'origine des dislocations est donc en partie thermique et on sait que le creuset, par sa conductivité thermique différente, perturbe le champ de température dans le cristal. De plus, les coefficients de dilatation du matériau et du creuset sont différents dans la majorité des cas, générant ainsi des contraintes de dilatation différentielle au cours du refroidissement du cristal, susceptibles de favoriser la multiplication des dislocations. Cet effet est exacerbé en cas d'adhésion du cristal sur le creuset.

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

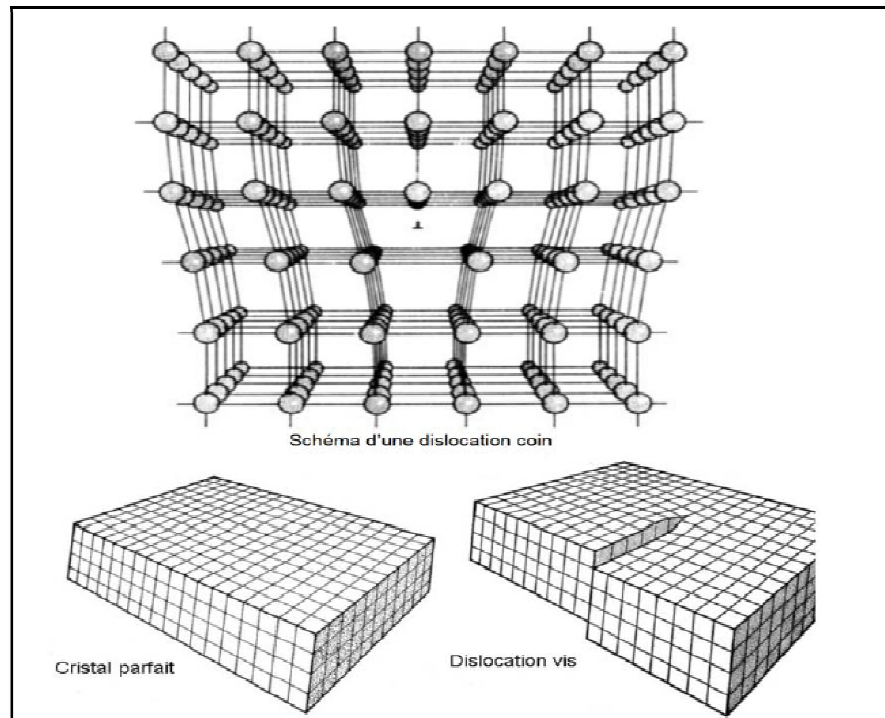


Figure 2.3 : Schéma de la dislocation [10].

La présence des dislocations dépend des chocs éventuels au cours de la solidification du matériau, la fusion de quelques impuretés réparties au hasard même en quantités infimes et aux défauts d'empilement dû aux précipités d'impuretés. Par ailleurs, la précipitation ou la ségrégation des impuretés métallique et non-métalliques au voisinage des dislocations augmente considérablement leur activité recombinante par le biais des centres profonds générés par les impuretés. Ceci a un impact direct sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires L_d et donc la réduction de la tension de circuit ouvert V_{oc} et du courant de court circuit I_{sc} de la cellule solaire. Il a été montré par J.L. Mariani [11], et d'autres recherches que la longueur de diffusion est faible dans les régions à forte densité de dislocations. Ces régions rendent compte de la dégradation des performances des cellules solaires au silicium polycristallin. La présence des dislocations dans la ZCE introduit une composante du champ électrique dirigé vers l'axe de dislocation. Le courant total au niveau de la jonction est proportionnel à la densité de dislocations, et dépend de la vitesse de recombinaison dans la zone de charge entourant la dislocation. En conséquence, le courant d'obscurité augmente brusquement pour des fortes concentrations de dislocations.

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

2.2.1.1.3. Défauts plans (Joints de grains)

Les joints de grains (Figure 2.4) représentent la transition entre un cristal n'ayant pas de relation d'orientation particulière à l'autre. Il est considéré comme un défaut bidimensionnel, mais en réalité ce défaut avait une épaisseur spécifique. Un joint de grain est caractérisé par l'axe de rotation défini par deux cosinus directeurs et l'angle de rotation d'un des cristaux par rapport à l'autre. La formation de grains secondaires, et donc de joints de grains, résulte de germinations parasites. D'après Brice [12] une interface liquide-solide concave, favorise une croissance poly-cristalline à partir de la périphérie du lingot, où la nucléation tendra à former un grain se propageant vers l'intérieur. A l'inverse, si l'interface est convexe, le grain est dirigée vers la surface du cristal en train de croître, et disparaît.

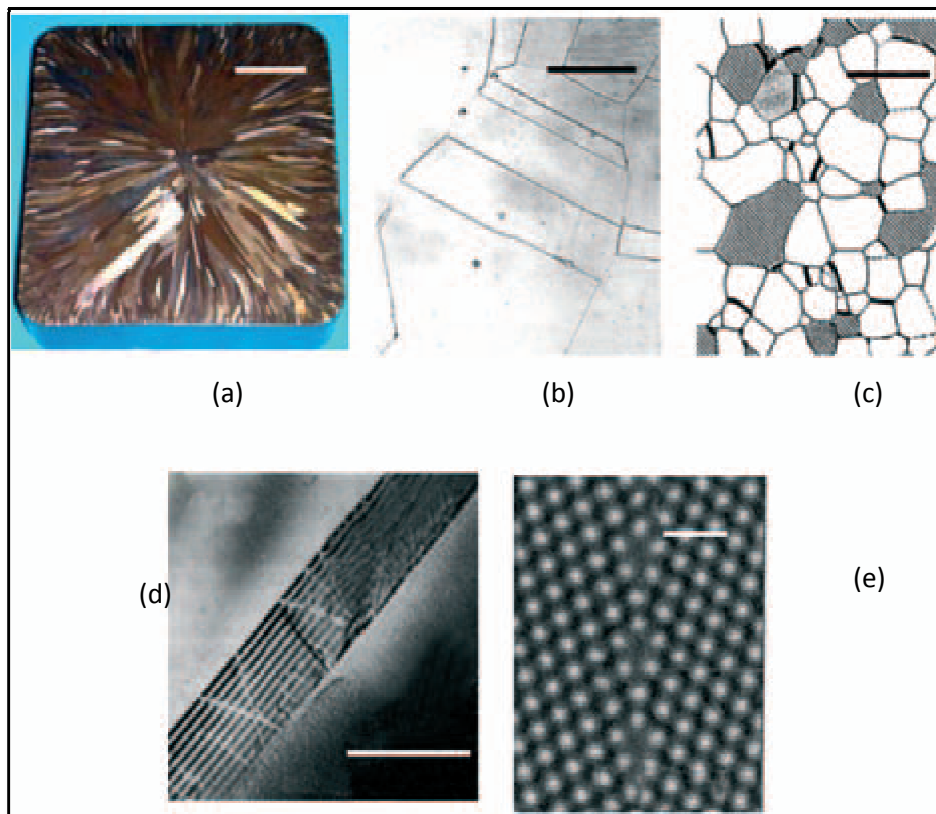


Figure 2.4: Observations des joints de grains à différentes échelles. a) lingot (macrostructure), b) microstructure à l'échelle microscopique, c) méso-structure, d) microstructure électronique, e) bi-cristal (structure atomique) [13]

En général, le joint de grains contient une grande densité des états pièges, qui peuvent piégés les porteurs libres.

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

L'activité électrique des joints de grains est liée à l'apparition de liaisons pendantes (Figure 2.5) qui introduisent un état d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur. Certains auteurs [14-16] ont noté que les défauts cristallographiques tels que les joints de grains, les dislocations et les défauts d'empilements n'ont pas d'activité électrique intrinsèque élevée. C'est plutôt leur interaction avec les impuretés, en l'occurrence l'oxygène, qui leur confère une activité recombinante élevée. Etant donné que l'arrangement de ces atomes d'impuretés au sein de la dislocation est différent de celui des atomes du cristal, il s'en suit que leur activité électrique devra être différente de celle du réseau cristallin. La vitesse de recombinaison aux dislocations peut varier très sensiblement d'un échantillon du semi-conducteur à un autre, car elle est fonction de la nature et de la concentration en atomes d'impuretés mais également des différents traitements thermiques subis par le matériau durant son élaboration.

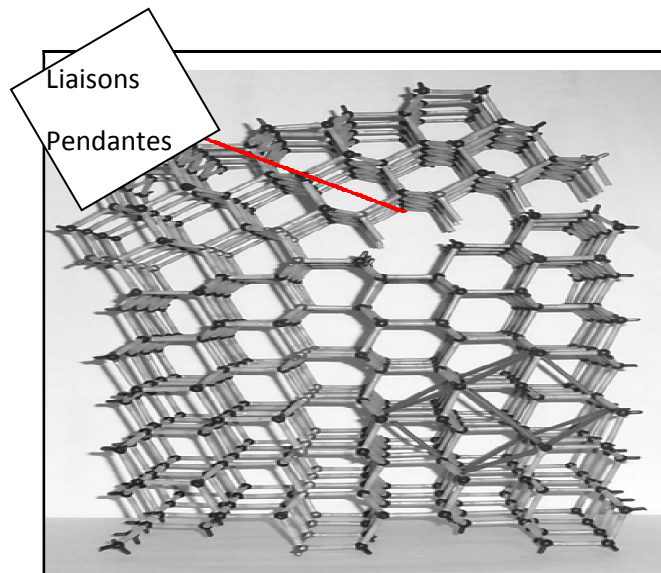


Figure 2.5 : Représentation des liaisons pendantes dans un joint de grains [17].

2.2.1.1.3.1. Modèle du joint de grain dans la structure PN de silicium poly-cristallin

La structure atomique des joints des grains dans le cristal est caractérisée par les défauts comme les bandes covalentes lesquelles forment des niveaux d'énergie additionnelles à la zone interdite [18]. Avec la présence des précipités à la surface, au volume des joints de grains [19] ces précipités (oxygène) peuvent entrer en interaction avec les impuretés et forment plusieurs centres de recombinaison des porteurs minoritaires [20].

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

Dans la figure 2.6, le diagramme des bandes du joint de grain est donné pour le Si-poly-cristallin de type N et P respectivement. Pour expliquer le mécanisme du transfert des centres de recombinaison, le diagramme de type P est considéré et le modèle de l'émission thermique est utilisé [21]. A l'accord avec le modèle connu, le courant total des porteurs est donné par l'expression suivante :

$$J_{SS} = A^* T^2 \exp(-\beta(\xi + \Phi)(1 - \exp(-\beta U))) \dots \dots \dots 2.1$$

Ici $\beta = \frac{e}{kT}$ est la différence de potentiel thermique inversée, A^* est la constante effective de Richardson, T est la température, et U est le voltage appliqué.

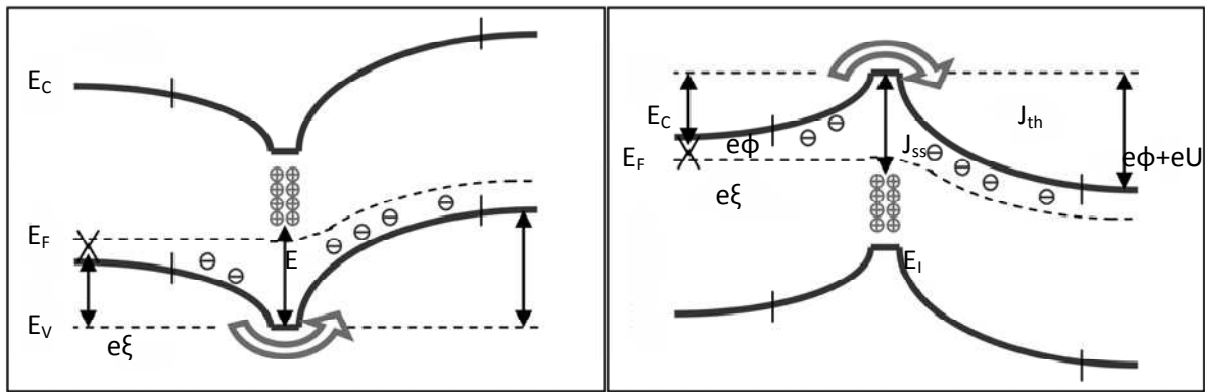


Figure 2.6: Diagramme des bandes du joint de grains dans Si-poly-cristallin de type N et P [22].

D'après la figure 2.6, les trous sont capturés par les états à la surface de l'interface, et les charges positives sont neutralisées par les charges acceptrices dans la région de charge d'espace. A l'addition du courant principal, un autre courant dû à l'équilibre dynamique entre les processus de recombinaison est généré.

2.2.1.1.3.2. Effet des joints de grains

Les joints de grains agissent comme des pièges pour les porteurs minoritaires, ce qui constitue la pire des combinaisons car ils diminuent le photo-courant, augmentent le courant d'obscurité ainsi que la résistance série. Si le joint de grain est horizontal est proche de la jonction, ceci peut réduire sévèrement le photo-courant vu que les porteurs se recombinent avant d'atteindre le champ électrique dans la jonction. Si le joint de grain est vertical, alors, les porteurs diffusent près du joint de grain qu'au niveau de la jonction et sont rendus inactifs. En plus, les joints de grains se comportent comme des pièges, du à la ségrégation des

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

impuretés métalliques et non métalliques comme l'oxygène et le carbone. Les porteurs piégés créent une barrière de potentiel à l'intérieur des grains adjacents, ce qui réduit la mobilité des porteurs libres. De ce fait, ce mécanisme de ségrégation augmente le courant d'obscurité de la jonction et limite le courant photo-généré [23, 24].

2.2.1.1.4. Défauts volumiques

La difficulté de compréhension des propriétés et des mécanismes de formation de chaque défaut vient du fait que le silicium poly-cristallin avec sa structure compliquée, dans laquelle les défauts natifs, les dopants, les impuretés et les défauts de structure réagissent entre eux et s'influencent mutuellement. Ces interactions complexes sont données sur la figure 2.7. L'identification des défauts dans le silicium poly-cristallin reste inévitable pour l'étude des cellules solaires. Ces défauts qui contrôlent les propriétés électriques du matériau peuvent être associés à d'autres défauts. Donc, il est important de trouver non seulement les défauts dominants mais aussi de comprendre leurs natures chimiques et identifier les facteurs de formation et leurs propriétés de recombinaisons [25, 26]. Voronkov et al ont établi que les paramètres de croissance du matériau tels que la vitesse de croissance et le gradient de température à l'interface solide-zone fondue déterminent le genre des défauts natifs dominants [27].

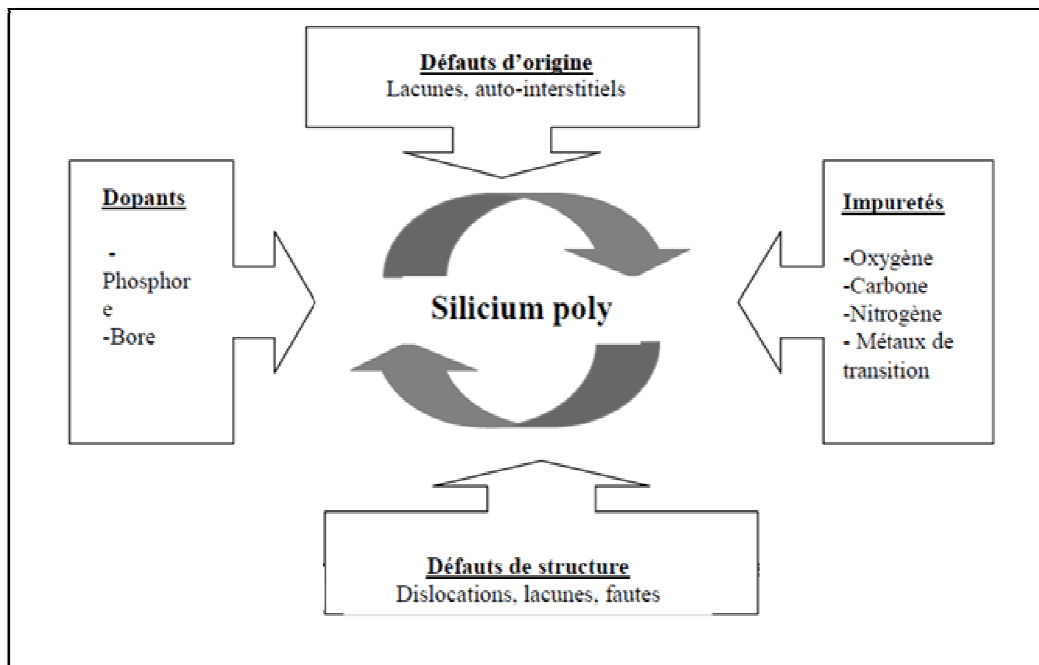


Figure 2.7: Représentation schématique des interactions complexes des différents types de défauts dans le silicium poly cristallin.

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

2.2.1.1.2. *Activité électrique des défauts étendus*

Comme mentionner auparavant, le silicium poly-cristallin est caractérisé par plusieurs défauts étendus. Ainsi, l'utilisation du silicium poly-cristallin pour la fabrication des cellules solaires nécessite une étude soignée de ces défauts avec une considération de leurs propriétés structurale et électrique. Les défauts étendus les plus connus dans le silicium poly-cristallin sont les dislocations et les joints de grains, dont les propriétés sont associés à leur interactions avec une variété d'autres formes de défauts, en particulier avec les impuretés qui ségrégent au niveau des joints de grains [28].

2.2.2. Propriétés électriques de poly-Silicium

Dans le modèle généralement accepté de silicium poly-cristallin, la matière est considérée comme composé de petites cristallites articulées entre elles par des joints de grains [29, 30], comme le montre la figure 2.8. A l'intérieur de chaque cristallite, les atomes sont disposés de manière périodique formant de petits monocristaux, tandis que les joints de grains sont des composites atomes désordonnés et contiennent un grand nombre de défauts dus à des liaisons incomplètes. La forte concentration des défauts et liaisons pendantes dans les joints de grains sont à l'origine des états pièges et des sites de ségrégation des dopants autour de laquelle les modèles de piégeage des transporteurs et de ségrégation des dopants ont été développés [31, 32]. En outre, les propriétés de transport électrique des échantillons de silicium poly-cristallin sont régies par le support de piégeage aux joints de grains. Lorsque le courant s'écoule à travers un joint de grain, les barrières de potentiel ralentissent le transport de porteurs majoritaires, ce qui limite la mobilité des porteurs majoritaires, alors que les puits de potentiel orientent les porteurs minoritaires vers les centres de recombinaison à la limite des grains, ce qui réduit la longueur de diffusion et le temps de vie de ces porteurs. L'efficacité de ces effets dépend du dopage, de la densité d'états d'interface et de la densité des porteurs photo-générés.

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

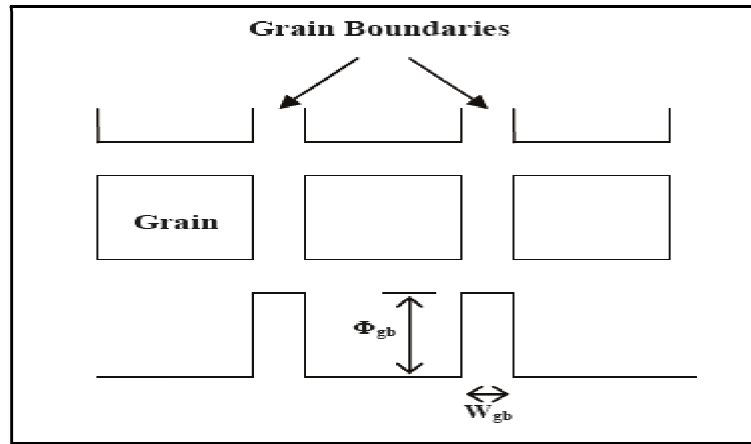


Figure 2.8: Représentation schématique de barrière de potentiel générée par le joint de grains.

Pour modéliser l'effet des joints de grains sur les propriétés électriques de silicium poly-cristallin, certaines hypothèses de base sur les propriétés des joints de grains doivent être faites [33]. En premier, la nature de la matière inter granulaire peut être jugée entre celle d'un monocristal complètement ordonné et un matériau amorphe très désordonné. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que la bande interdite du matériau joint de grain (1.5-1.6 eV) doit être un peu plus grande que celle du silicium monocristallin (1.12 eV). A la suite de cette hypothèse, une hétérojonction peut se former à l'interface, entre une cristallite et un joint de grains, où le joint de grains se comporte comme un semi-conducteur intrinsèque de large bande interdite.

La forte concentration des défauts et des liaisons pendantes au niveau des joints de grains représentent des états pièges aux atomes de dopant et aux porteurs de charges. En conséquence, les atomes dopants se trouvant aux joints de grains sont inactifs électriquement [34,35]. Les atomes dopants restants vont être répartis uniformément dans les grains et peuvent être ionisés. Une partie des porteurs obtenus sont piégés aux joints de grains, appauvrissant une partie de chaque grain et créant une barrière de potentiel supplémentaire dans les régions des grains appauvris à proximité des limites des grains comme le montre la figure 2.9 [36,37]. L'énergie de potentiel dans la région de déplétion a une valeur maximum $q \cdot V_b$ donnée par :

$$qV_b = q^2 \frac{Q_t^2}{8\epsilon N_G} \dots \dots \dots 3.2$$

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

$Q_t(\text{cm}^{-2})$ est La concentration des états pièges dans le joint de grains, N_G la concentration moyenne des dopants dans les grains après la ségrégation des dopants au joint de grains. Les porteurs minoritaires, dont les énergies cinétiques moins qV_b , n'ont assez d'énergie pour surmonter la barrière de potentiel, sont piégés sur leur côté de jonction et ne peut pas contribuer à l'intensité de diffusion, réduisant ainsi la performance de cellule solaire. Le courant de diffusion augmente si la barrière de potentiel diminue. Le Q_t et N_G avoir une influence significative sur la barrière de potentiel. Dans ce cas, tenu compte de l'équation 3.2, densité de pièges doit être diminuée et / ou la concentration moyenne de dopant doit être augmentée pour réduire la barrière de potentiel, c'est à dire pour améliorer la performance de la cellule.

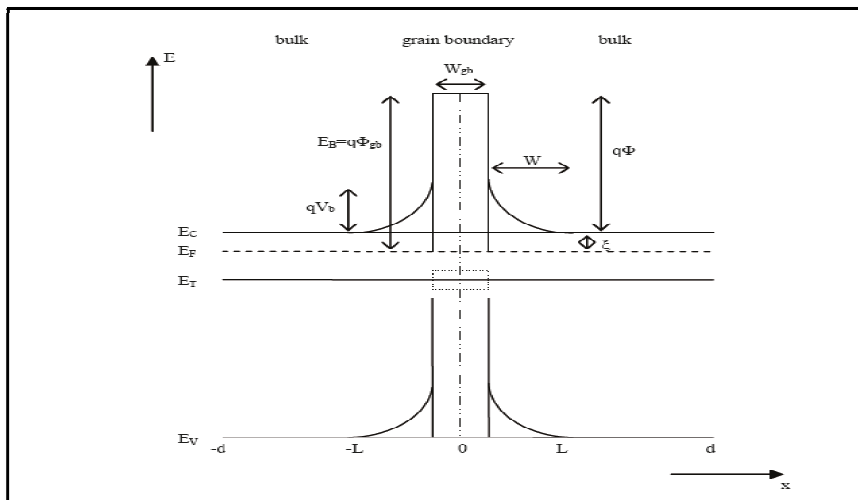


Figure 2.9 : Diagramme des bandes d'énergie du silicium poly-cristallin de type N à la limite des joints de grains.

2.3. Différentes méthodes d'amélioration des propriétés électriques

2.3.1. Dopage

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer les variations des paramètres de transport en se basant seulement sur le phénomène de ségrégation de dopant. Malheureusement, cela justifie en partie les variations de la résistivité et la concentration des porteurs et il ne donne pas d'explication satisfaisante à l'existence du minimum de la mobilité en fonction du dopage. Par conséquent, certaines variations des paramètres de transport du silicium poly-cristallin ont été étudiées en tenant compte du mécanisme de piégeage des

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

porteurs libres par les centres de recombinaison situés aux joints de grains. Considérons le rapport entre la densité des états pièges aux joints de grains Q_t et la taille moyenne des grains d . Ce rapport a révélé trois cas possibles selon le niveau de dopage N_A comme le montre la figure 2.10.

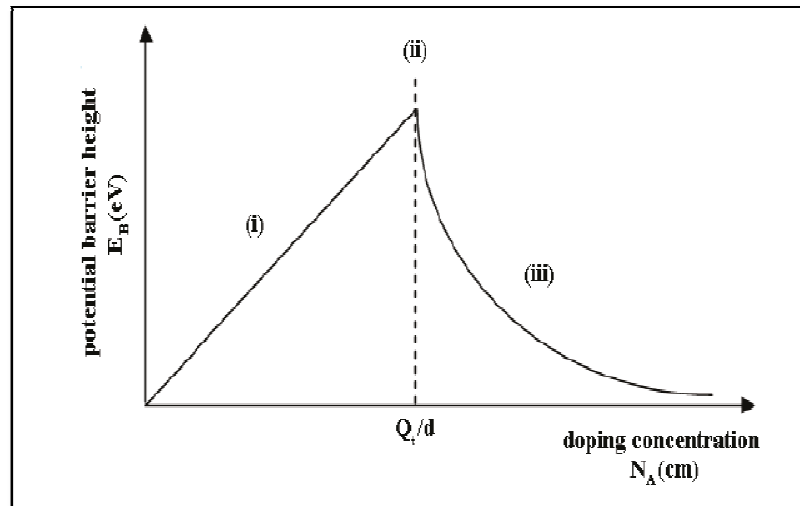


Figure 2.10: Barrière de potentiel en fonction de la concentration des dopants [29].

Les trois différentes zones de la barrière de potentiel E_B en fonction du niveau de dopage N_A sont interprétées comme suit :

- $N_A < \frac{Q_t}{d}$: Lorsque le niveau de dopage est faible, tous les porteurs majoritaires sont piégés par les états pièges aux joints de grains ; ce qui se traduit par une concentration de porteurs libres extrêmement faible et une forte résistivité.
- $N_A = \frac{Q_t}{d}$: Pour les niveaux intermédiaires de dopage, la hauteur des barrières de potentiel au niveau des joints de grains augmente rapidement et passe par un maximum ; ce qui se traduit par une forte baisse de la mobilité.
- $N_A > \frac{Q_t}{d}$: Pour les niveaux de dopage élevés, tous les pièges sont saturés et la région de charge d'espace devient de plus en plus réduite. Dans ce cas, la zone neutre dans le grain devient de plus en plus grande, et la concentration des porteurs libres tend à devenir comparable à celle des dopants.

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

Les figures 2.11, 2.12 et 2.13, montrent respectivement, l'influence du dopage sur la résistivité, la durée de vie des porteurs minoritaires et la mobilité des porteurs de charges. On constate que la résistivité diminue fortement avec l'augmentation de la concentration des dopants ; la durée de vie des porteurs minoritaires dans le Si-poly de type n est significativement plus grande par rapport au Si-poly de type p surtout pour des faibles concentrations. En outre, la mobilité des porteurs augmente rapidement avant de passer par un maximum.

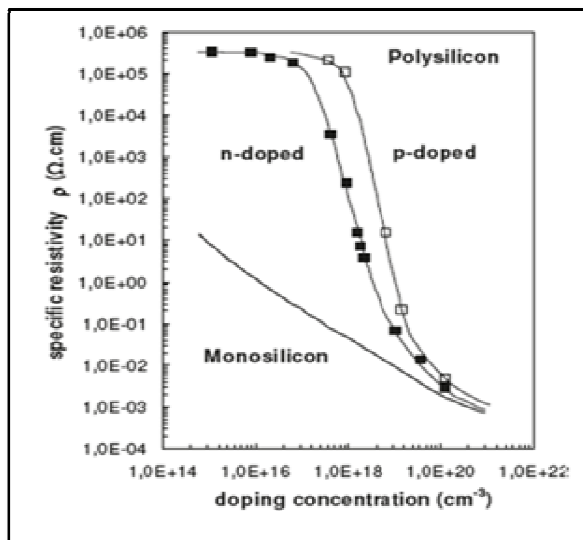


Figure 2.11: Influence du dopage sur la résistivité [38].

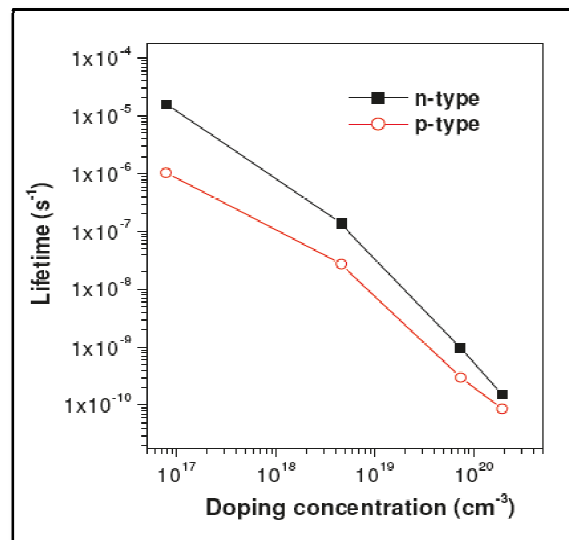


Figure 2.12: Influence du dopage sur la durée de vie des porteurs minoritaires [39].

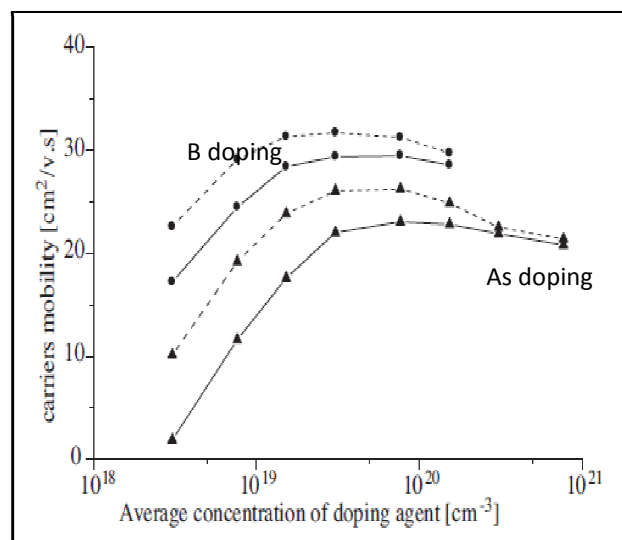


Figure 2.13: Influence du dopage sur la mobilité des porteurs [40].

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

2.3.2. Différentes méthodes de dopage

Pour doper le poly-silicium trois méthodes sont largement utilisés : dopage in situ, dopage par diffusion et dopage par implantation ionique.

2.3.2.1. Dopage in situ

Dans cette méthode, le silicium est déposé et dopé simultanément par l'introduction d'un gaz source d'atome de dopant. Cette dernière permet d'éviter de créer des défauts pendant le dopage, de réduire le nombre des étapes du processus de fabrication et de réduire le cout de dopage. Le silicium dopé in situ est beaucoup plus utilisé dans le marché électronique ; pour réaliser des MEMS [41], des résistances, le canal et le drain des transistors MOS [42].

2.3.2.2. Dopage par diffusion

La diffusion des impuretés dans un solide dépend de la température de chauffage qui varie entre 800 et 1200 °C. Sous effet d'un chauffage, les atomes dopants diffusent de la surface vers l'intérieur à des niveaux plus profonds. Les éléments de petites tailles diffusent facilement dans le cristal.

Le tableau 2.1 montre les énergies d'activation des éléments les plus utilisés dans le dopage du silicium.

Tableau 2.1 : Energie d'activation des éléments les plus utilisés dans le silicium.

élément	Bore	Arsenic	Phosphore
E_a (eV)	3.46	4.1	3.66

2.3.2.3. Dopage par implantation ionique

Le dopage par implantation ionique consiste à introduire des atomes ionisés avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon cible (en général une plaquette). Cette opération est essentiellement utilisée pour doper le semi-conducteur durant la fabrication des dispositifs, création de zones de source ou de drain d'un transistor MOS, et d'une base ou d'un émetteur dans un transistor bipolaire. Les atomes dopants sont en général : B, P, As, In, etc.... Les énergies des atomes ionisés peuvent être dans la gamme 3 keV à 500 keV. En fonction de la nature du matériau implanté, de la nature de l'ion accéléré et de l'énergie d'accélération la profondeur moyenne de pénétration peut aller de 100 Å à 1 mm. Le bombardement d'un monocristal par des atomes crée des dommages dans la structure cristalline implantée (Figure 2.14). Il y a donc nécessité de restituer la cristallinité du matériau

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

; ceci est réalisé par un recuit thermique. Ce recuit permet aussi une redistribution des atomes dopants et donc une modification du profil de dopage par phénomène de diffusion. Notons que ce recuit peut aussi permettre l'activation du dopant implanté (passage en site substitutionnel).

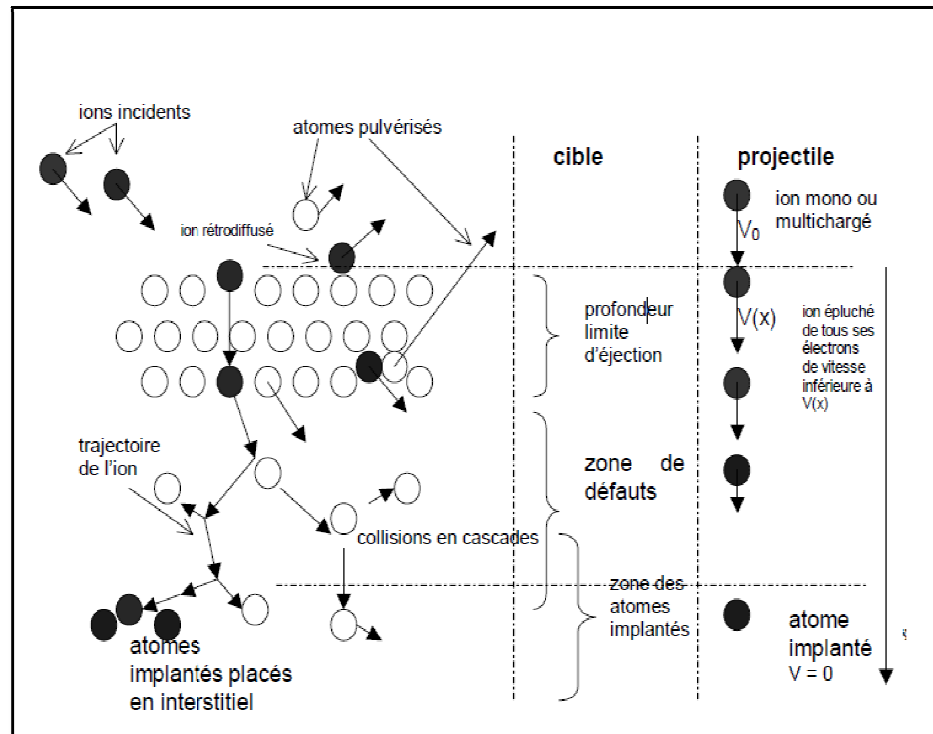


Figure 2.14: Événements produits lors d'un dopage par implantation.

2.3.3. Traitement thermique

Une étape de recuit thermique est indispensable après chaque étape de dopage par implantation. Ceci, afin de permettre, d'une part, la recristallisation des atomes du réseau, et d'autre part, de déplacer les atomes dopants vers des sites de substitution pour qu'ils deviennent électriquement actifs. L'élévation de la température dans tout mécanisme de diffusion, conduit à un grossissement des grains, et à une diminution des contraintes internes. Ces contraintes ont probablement pris naissance lors de l'élaboration du silicium poly-cristallin. Elles sont remplacées, après un traitement thermique par des contraintes liées au refroidissement. Celles-ci sont moindres, car le réarrangement des atomes à haute température, entraîne la disparition des zones amorphes responsables des contraintes mécaniques.

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

Les figures 2.15 et 2.16 montrent la réduction de la résistivité lorsque la température de traitement thermique augmente. La forte réduction de la résistivité est due à la forte diffusion des atomes dopants des joints vers les grains. La figure 2.17 montre l'augmentation de la mobilité lorsque la température des traitements thermiques devient de plus en plus importante. Cette augmentation peut être expliquée par le réarrangement des joints et la croissance des grains (70 nm après un traitement de 1050 °C pendant 1 h). Ceci se traduit par la réduction du nombre des états pièges et des sites de ségrégation.

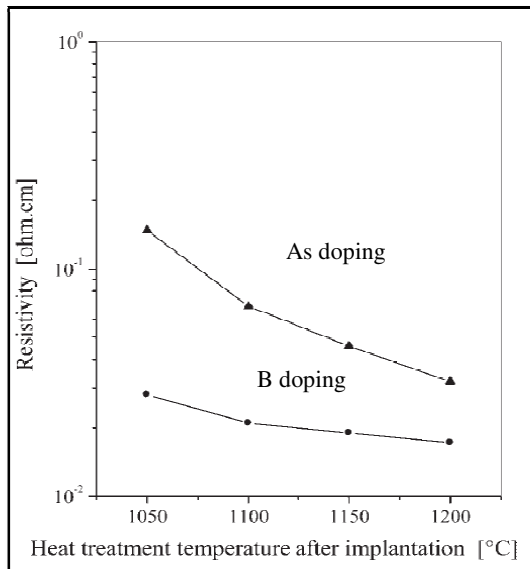


Figure 2.15: Influence de la température des traitements thermiques sur la résistivité des films de poly-silicium dopés [43].

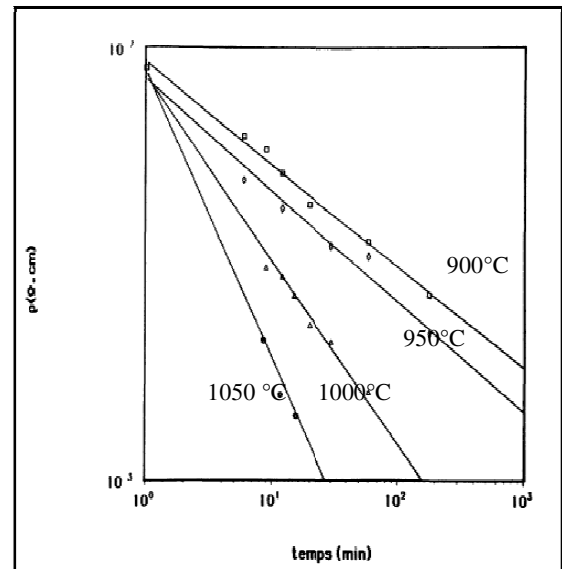


Figure 2.16: Influence de la durée des traitements thermiques sur la résistivité des films de poly-silicium dopés [44].

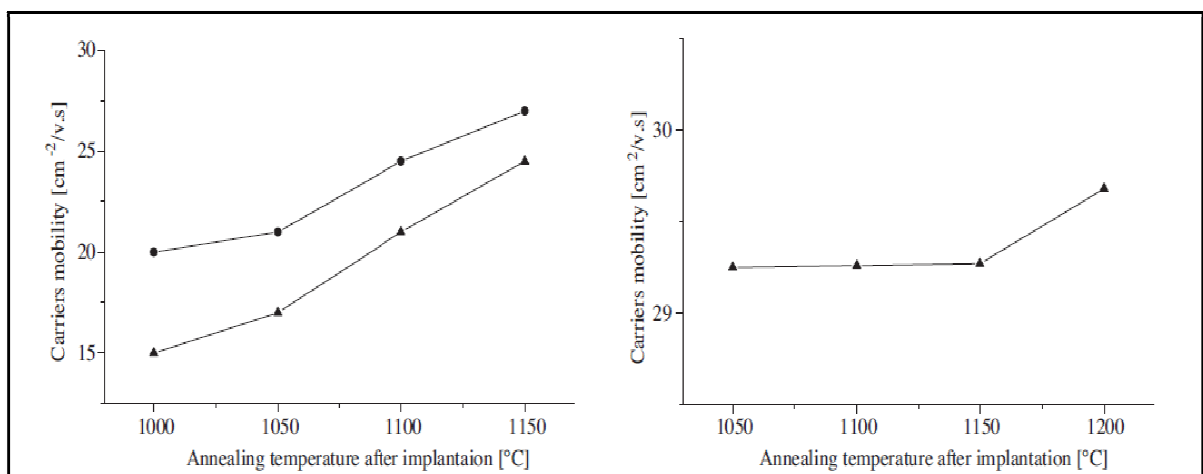


Figure 2.17 : Influence des traitements thermiques sur la mobilité des porteurs de charges [40].

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

2.3.4. Passivation par l'hydrogène

Le silicium poly-cristallin est utilisé dans l'industrie optoélectronique à cause de son faible coût. La forte recombinaison des porteurs générés dans les joints de grains est la raison principale de la diminution de leur rendement. L'incorporation de l'hydrogène dans le réseau cristallin établit des liaisons entre les atomes de l'hydrogène et les défauts physiques dans le silicium et réduit ainsi leur activité recombinante. Dans la figure 2.18, la disparition des lignes noires démontre la neutralisation des joints de grains actifs dans les films de silicium après l'introduction de l'hydrogène.

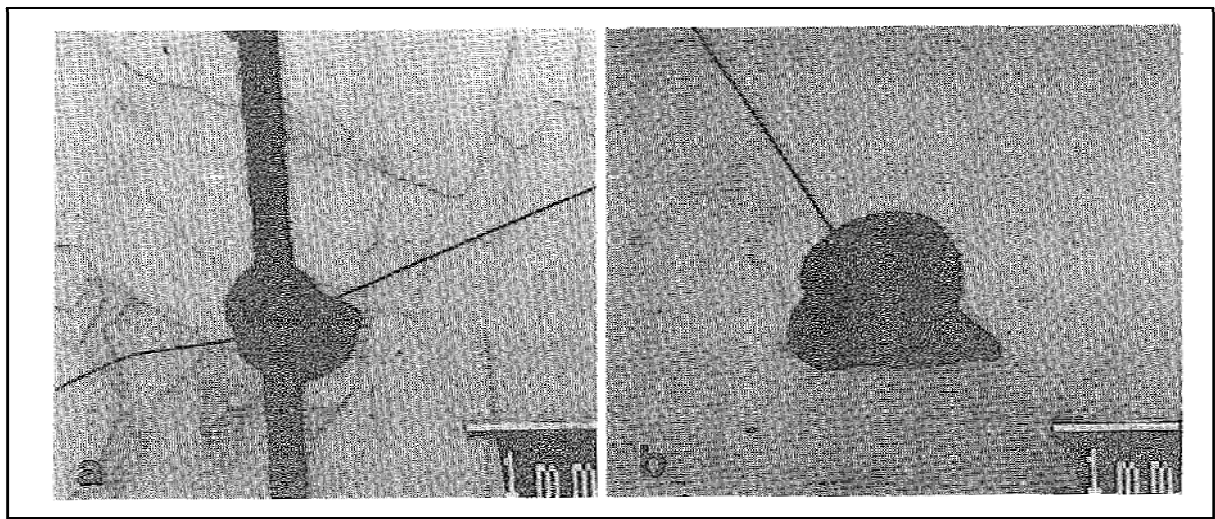


Figure 2.18: Image SEM EBIC des joints de grains (a) actifs (b) passifs par H_2 pendant 1 heure sous 292K utilisant 35Kv et 1Na4 [45].

L'activité passivante de l'hydrogène se traduit par une augmentation de la mobilité des porteurs de charges, surtout pour des films de type n, ce qui entraîne la réduction des hauteurs de la barrière de potentiel aux joints de grains donc de la résistivité. Ainsi que, l'augmentation des longueurs de diffusion effectives (comme montrés par les figures 2.19 et 2.20 respectivement) et ayant pour conséquence une amélioration du courant de court-circuit, de la tension de circuit ouvert et du facteur de forme de la photopile ainsi traitée. L'introduction de H_2 durant la fabrication du matériau est la meilleure technique pour résoudre ce problème.

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

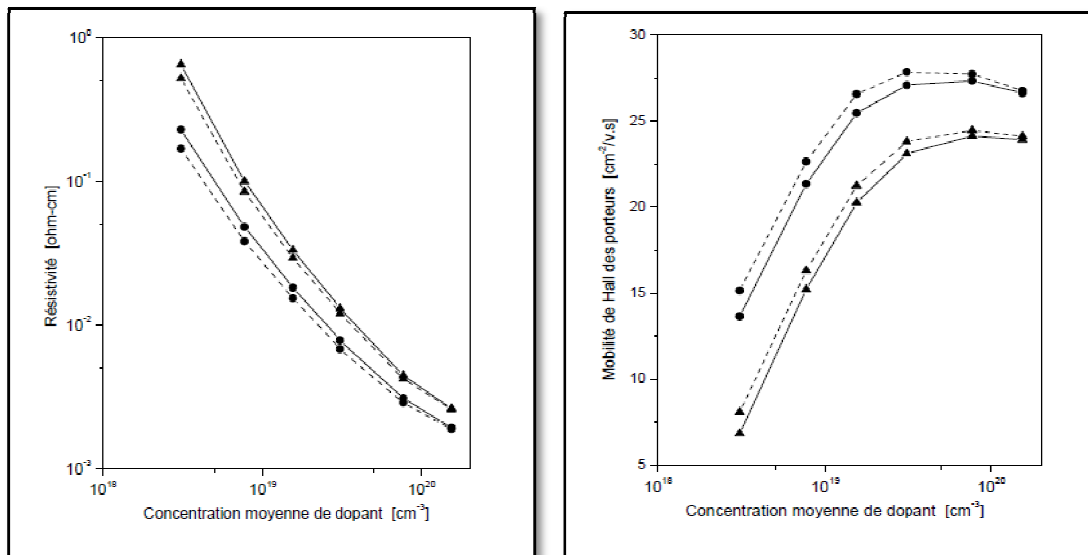


Figure 2.19: Effet de l'hydrogène sur (a) la résistivité, (b) la mobilité des films Si-poly-cristallin dopés bore (les points) dopés arsénic (les triangles) [40].

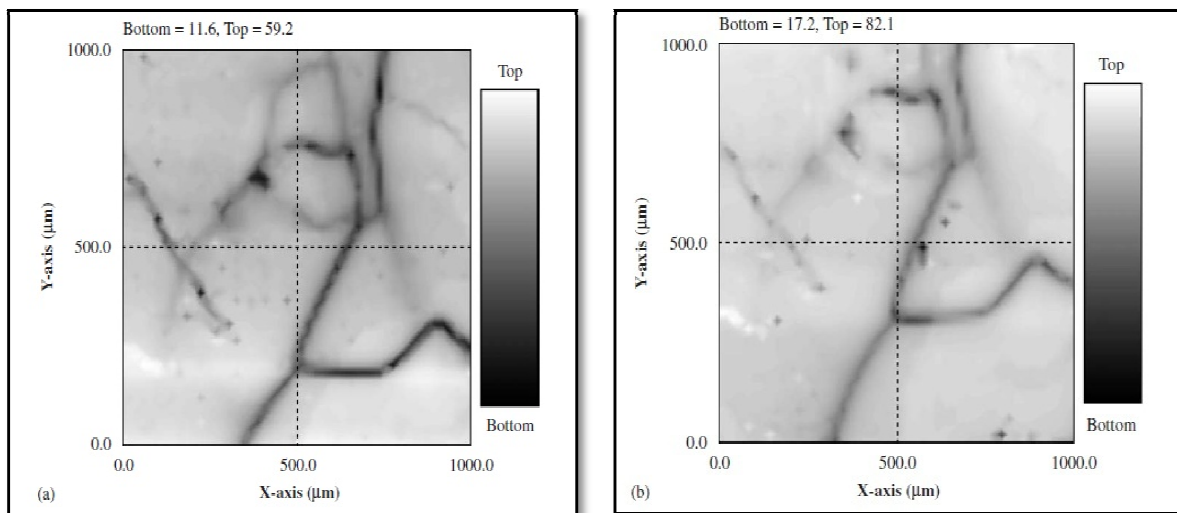


Figure 2.20: Distribution 2D de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (a) avant et (b) après traitement par l'hydrogène [46].

2.4. Conclusion

L'étude qui a été menée au cours de ce chapitre a permis de rendre compte du rôle déterminant des défauts dans la définition de la qualité du silicium poly-cristallin. Leur présence serait à l'origine d'un certain nombre d'imperfections physiques. Ces défauts physiques ont une activité recombinante, liée à la ségrégation d'atomes étrangers qui

Silicium poly-cristallin et méthodes d'amélioration de ses propriétés

constituent des centres de recombinaison des porteurs minoritaires ; ce qui entraîne la dégradation des performances photovoltaïques d'une photopile. Les techniques qui viennent d'être décrites montrent également qu'il est possible de réduire l'activité recombinaison de ces défauts structuraux dans le silicium poly-cristallin.

CHAPITRE 3

CROISSANCE ET CARACTERISATION DU SILICIUM POLYCRISTALLIN

3.1. Introduction

Afin de réduire les coûts de production, le silicium poly-cristallin, moins onéreux que le silicium monocristallin, a été introduit dans l'industrie photovoltaïque à partir des années 1970. Du fait de la méthode d'élaboration, la concentration en impuretés est supérieure à celle de silicium monocristallin et la structure granulaire induit des recombinaisons. En conséquence, le rendement de conversion photovoltaïque est limité. Le suivi de la qualité du matériau semi-conducteur au cours des différentes étapes de traitement nécessite la mise au point des méthodes de caractérisation permettant d'analyser les différentes propriétés du matériau.

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques utilisées dans le cadre de cette thèse pour atteindre le but de ce travail. Nous commencerons par une présentation des différentes méthodes d'élaboration du lingot de silicium poly-cristallin et plus précisément la méthode utilisée pour l'élaboration des lingots étudiés, suivie par une présentation détaillée des étapes de caractérisation des lingots élaborés.

3.2. Elaboration de Si-poly-cristallin

3.2.1. Méthode de Polix

Il existe plusieurs procédés de production du silicium multi-cristallin, le procédé le plus utilisé est le POLIX (Figure 3.1), développé par PHOTOWATT où le lingot est obtenu par cristallisation orientée dans un creuset fixe en graphite soumis à un écoulement de chaleur unidirectionnel. Il se présente également sous forme de lingots de grandes dimensions qu'il faut découper en tranches de 200 à 400 mm, grâce cette fois-ci à une scie à fil. Le lingot obtenu est composé de plusieurs gros cristaux, séparés par des joints de grain. Ce matériau, moins homogène que le silicium monocristallin, a des rendements des cellules obtenues légèrement inférieurs (15%) [1].

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

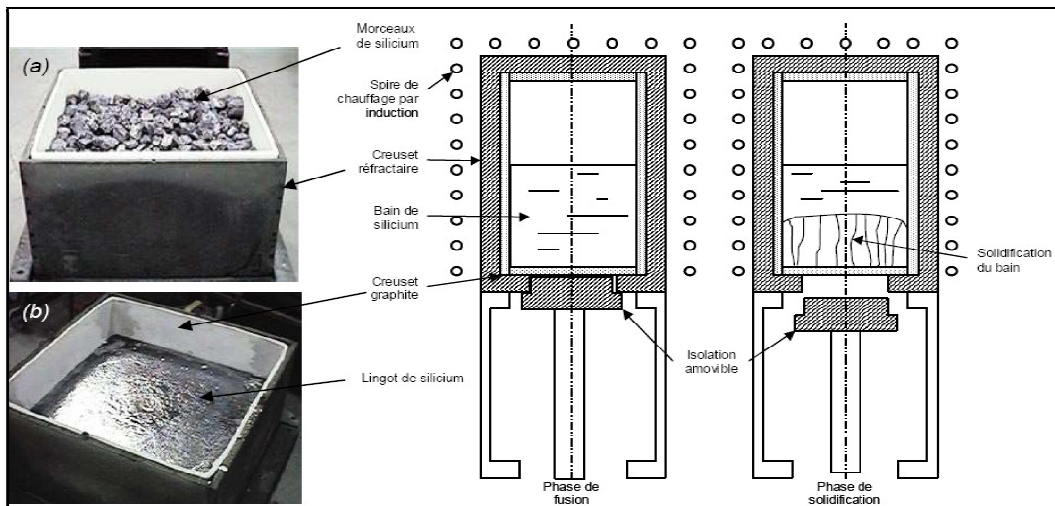


Figure 3.1 : Schéma d'un four de croissance de lingot POLIX avec (a) le matériau initial et (b) le lingot obtenu.

3.2.2. Silicium en ruban autosupporté

Les techniques de production de silicium en rubans autosupportés (Figure 3.2) 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. 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, toutes ces techniques "ruban" ont toujours été largement pénalisés par une vitesse de croissance linéaire (généralement de quelques cm/min à quelques dizaines de cm/min), imposée par les critères de solidification qui déterminent la taille des grains et la pureté du matériau par la ségrégation des impuretés. Les meilleurs rendements de conversion de cette filière tournent autour des 15% (2 % de la production mondiale).

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

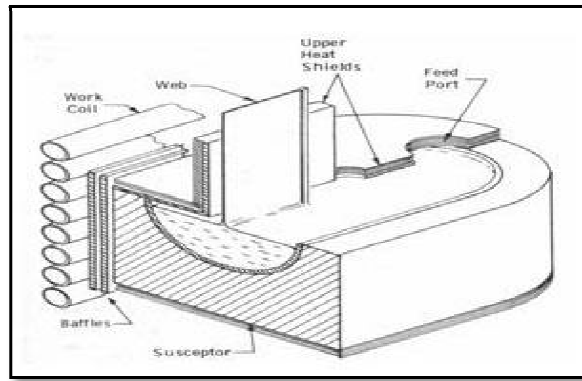


Figure 3.2 : Procédé de croissance de silicium en ruban.

3.2.3. Méthode de Bridgman

Toutes les méthodes de croissance de type Bridgman (Figure 3.3) ou encore de solidification dirigée font appel au refroidissement progressif de la phase liquide (bain fondu) en dessous de son point de fusion, contenu dans un creuset, à partir de l'une de ses extrémités, jusqu'à solidification totale. Le refroidissement peut s'accomplir de différentes façons donnant lieu à diverses méthodes :

- Déplacement du creuset dans un gradient de température.
- Déplacement du four ou de la spire haute fréquence, le creuset restant fixe.
- Déplacement d'un gradient de température par abaissement programmé de la température de consigne, le creuset étant positionné dans une zone de gradient thermique du four.
- Déplacement d'écrans, le four et le creuset restant fixes.
- Refroidissement créé par un flux gazeux ou un doigt froid en partie basse du creuset.

L'avantage de cette méthode est que la section de l'échantillon peut être carrée, rectangulaire, ou part de faciliter la germination des monocristaux et d'autre part d'obtenir des monocristaux d'orientation déterminée. On peut citer quelques précautions qui doivent être prises lors de l'utilisation de cette méthode :

- 1- Eviter la contamination du matériau, en utilisant un creuset de matériau compatible avec le cristal élaboré.
- 2- La densité du matériau liquide ne doit pas être très différente de celle du solide.
- 3- Les matériaux et les conditions de croissance nécessaires doivent présider au choix du mode du chauffage ; utilisation de chauffages résistifs ou de chauffages inductifs.

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

L'utilisation d'un chauffage par induction permet de bien délimiter les deux zones, la zone de chauffe et la zone de refroidissement. Ceci assure un bon gradient de température et une interface solide-liquide la plus homogène possible. Le matériau à cristalliser placé dans un creuset est chauffé à une température supérieure à la température de fusion (T_f) ; ce à l'aide d'un inducteur couplé à un générateur Haute Fréquence comme il est montré ci dessous :

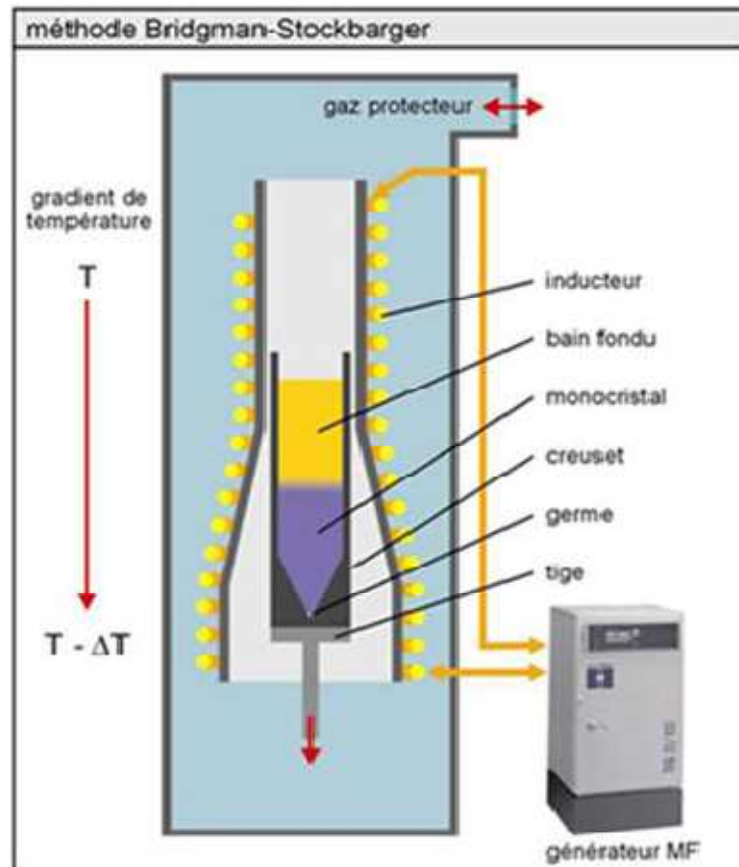


Figure 3.3 : Illustration schématique de la méthode Bridgman-Stockbarger

3.2.3.1. Dispositifs

Ces diverses méthodes font appel à des moyens de chauffages de type résistif ou de type haute ou moyenne fréquence (chauffage par induction) :

- Les dispositifs à fours résistifs présentent différentes conceptions: (1) four à une zone, gradient naturel du four imposé par la température de régulation, (2) four à deux zones réglées séparément avec une zone gradient modulable, (3) four multizones.

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

- Les dispositifs hauts fréquence peuvent être constitués d'un inducteur unique, de deux inducteurs ou d'un inducteur dont l'écartement des spires est variable permettant d'établir la zone gradient convenable pour le matériau envisagé.

3.2.3.2. Différents types de creuset

Différents types de creusets peuvent être utilisés selon le matériau envisagé (Figure 3.4): silice, platine ou alliage à base de platine, graphite, carbone vitreux, alumine, zircone. De plus, dans le cas de la silice ou du platine, il est possible de sceller le creuset ainsi de s'affranchir de l'atmosphère environnant.

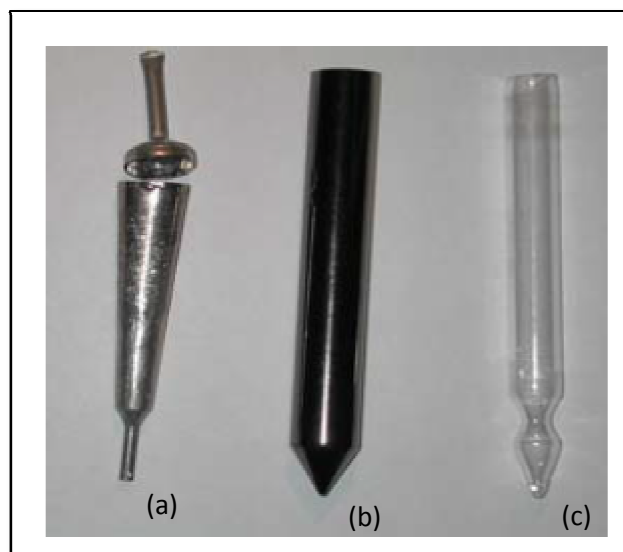


Figure 3.4 : Différents type de creuset utilisés : (a) Pt, (b) carbone vitreux, (c) silice

La forme du creuset peut être cylindrique, conique, tronconique, et comporter une partie cylindrique de plus faible section. La croissance peut s'effectuer en présence ou en absence de germe, La forme de la partie basse jouant dans le dernier cas un rôle dans la sélection des premiers germes monocristallins.

3.2.4. Méthode HEM (Heat Exchange Method)

De nombreuses modifications ont été apportées à la technique de Bridgman verticale en cherchant notamment à conserver le creuset fixé. Ainsi s'est développée la méthode de l'échangeur thermique (HEM) qui est associé à la présence d'un germe, placé au fond du creuset, avec une solidification. Le four HEM est montré par la figure 3.5. Cette technique est mise au point par l'UDTS (Unité de Développement de la Technologie du Silicium).

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

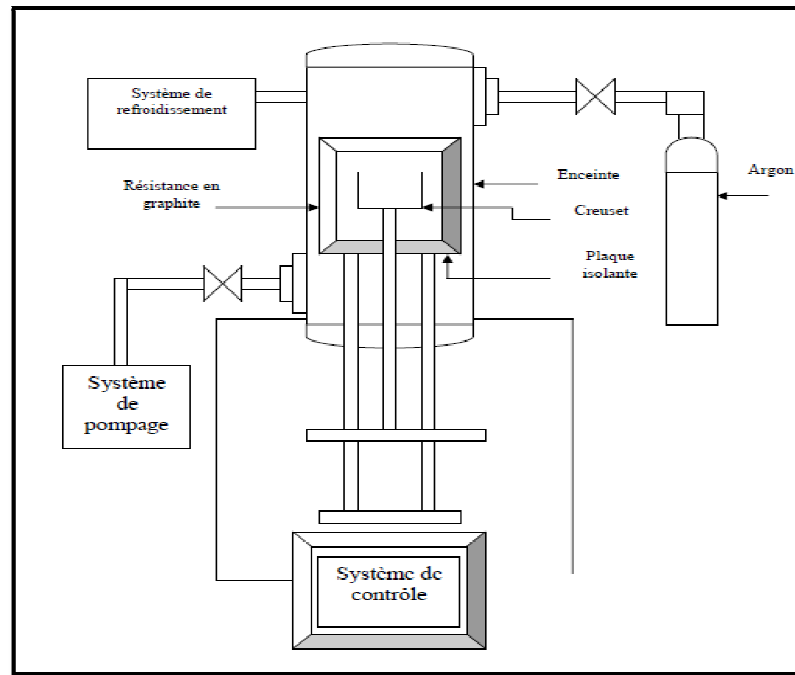


Figure 3.5: Description du four HEM [2]

Le four HEM est composé d'une grande enceinte à l'intérieur de laquelle se trouvent des résistances chauffantes en graphite, cette enceinte est couverte à l'intérieur d'une couche isolante en graphite. L'enceinte est composée d'un porte creuset qui peut effectuer un déplacement vers le bas. Un creuset en silice repose sur un bloc en graphite appelé HEX (Heat exchanger) qui se déplace verticalement pendant le cycle de croissance du lingot. Un système de pompage permet d'obtenir une certaine pression de l'ordre de 10^{-2} torr (vide primaire) à l'intérieur de l'enceinte pendant le chauffage et assure une pression contrôlée pendant la suite du processus. Le four est lié à un système de refroidissement et de contrôle de la température et de pression. Pour pouvoir contrôler les différentes étapes de la croissance ; tout le dispositif est lié à un système de contrôle automatique.

3.2.5. Elaboration des lingots étudiés

Les lingots étudiés sont élaborés par une technique inspirée de la méthode de Bridgman verticale [3]. On utilise un four posé verticalement avec des accessoires associés pour assurer les différents phénomènes physiques comme démontre la figure 3.6. La poudre de silicium est placée dans un tube de quartz sous vide secondaire 10^{-5} torr.

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

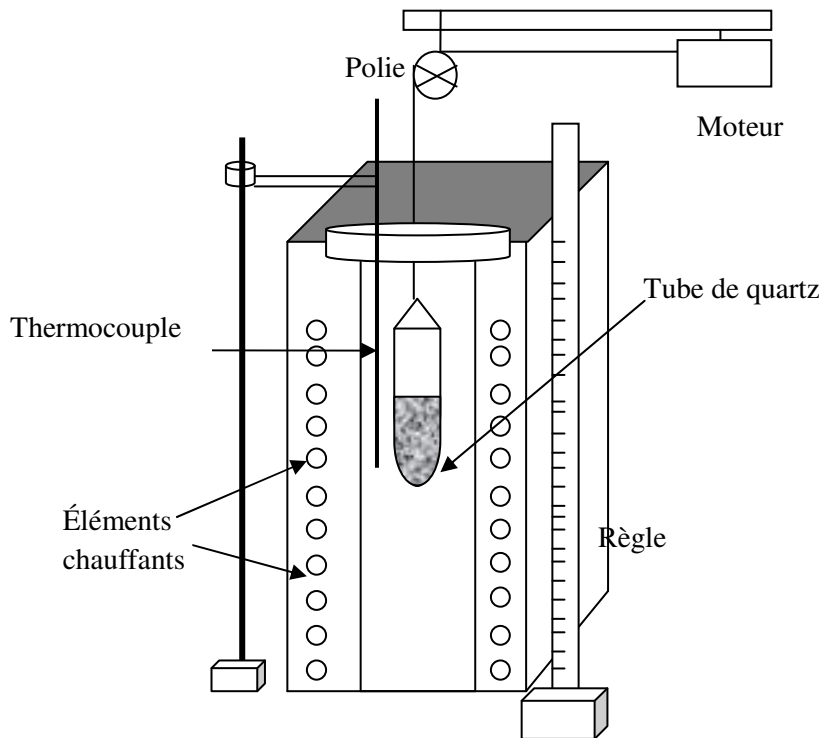


Figure 3.6 : Représentation schématique de la méthode d'élaboration

Le tube est introduit dans le four par intermédiaire d'un moteur qui permet de déplacer le tube dans le four selon la température voulue, pour assurer les différents phénomènes qui s'obtiennent avec la variation de température. Ces phénomènes se traduisent par un cycle thermique qui contient les étapes : échauffement, fusion, cristallisation et refroidissement. Tenir compte que la température et la durée de fusion sont deux paramètres qui influent sur la solidification de la poudre.

Les lingots sont élaborés après l'étalonnage du système de tirage. La poudre est chauffée rapidement jusqu'à 1420 °C puis chauffée lentement jusqu'à 1440 °C avec une vitesse de 2 °C/min pour assurer les propriétés mécaniques de l'échantillon obtenus. La température est fixée à 1440 °C pour une durée de 320 min jusqu'à la solidification complète de la poudre. Le refroidissement se fait premièrement avec une vitesse de 30 °C/min qui présente la bonne vitesse de cristallisation, puis réduit à 1 °C/min pour éviter les contraintes internes.

Les lingots élaborés sont découpés à des plaquettes d'épaisseur 1 mm. La surface de plaquettes est limée par une ponceuse pour illuminer le reste de polissage.

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

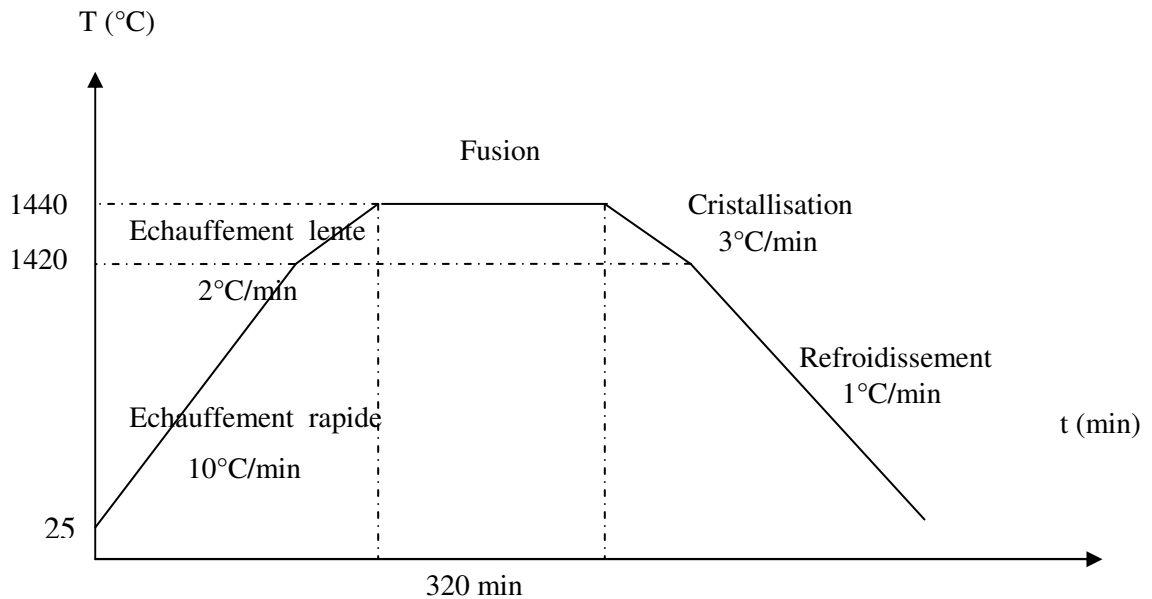


Figure 3.7 : Les étapes d'élaboration de silicium poly-cristallin avec les conditions optimisées.

3.3. Caractérisation de silicium poly-cristallin

3.3.1. Révélation des dislocations

Comme nous l'avons vu, les dislocations sont des défauts linéiques. Une méthode de caractérisation serait de mesurer la longueur de la ligne de chaque dislocation au sein d'un échantillon. Pour cela, la caractérisation de ces défauts est difficile à mettre en œuvre puisqu'il faudrait examiner l'échantillon en trois dimensions par des techniques d'observation. Afin de simplifier la caractérisation, on ne mesure pas la longueur totale des lignes des dislocations mais le nombre d'entre elles qui coupent la surface de l'échantillon. Ainsi, on obtient une densité qui s'exprime en nombre de dislocation par unité de surface, ce qui présente l'équivalence de la longueur par l'unité de volume.

La figure 3.8 présente les dislocations en rouge qui ne seront pas prises en compte (ne vont pas couper la surface de l'échantillon), les dislocations en verts seront comptabilisés une seule fois. De plus, ceux-ci en orange seront comptabilisés plusieurs fois (dislocations couples).

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

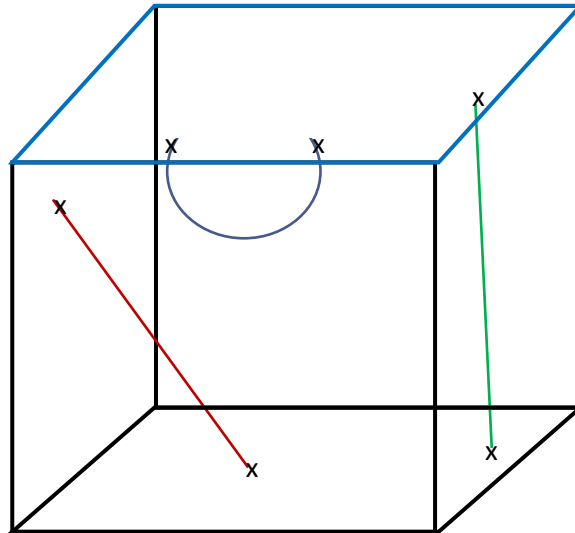


Figure 3.8 : Représentation des dislocations qui sont comptées une fois (en vert), plusieurs fois (en orange), ou de celles qui ne sont pas comptabilisées (en rouge) lors de la caractérisation de la surface de l'échantillon (en bleu).

3.3.2. Qualité cristalline

La méthode de caractérisation impliquera donc de regarder la face d'un échantillon. Pour cela, la face étudiée devra être bien polie avec l'utilisation d'une suspension diamantée, puis peut être plongé dans une solution chimique, qui permettra le nettoyage de la surface. Depuis de nombreuses années, l'industrie photovoltaïque utilise des solutions chimiques à base d'Hydroxyde de Potassium (KOH) ou Hydroxyde de Sodium (NaOH) pour deux buts : la révélation de l'orientation des plans, la texturisation de la surface de l'échantillon. Ces solutions à base de NaOH attaquent le silicium de façon anisotrope.

Les lingots obtenus sont traités avec la solution NaOH à une température de 80 °C. Ce traitement a permis de montrer la structure cristalline des lingots élaborés. La figure 3.9 montre que ces lingots ont une structure poly-cristalline, composée de grands grains séparés par des joints. La taille des grains est estimée à quelque millimètre.

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

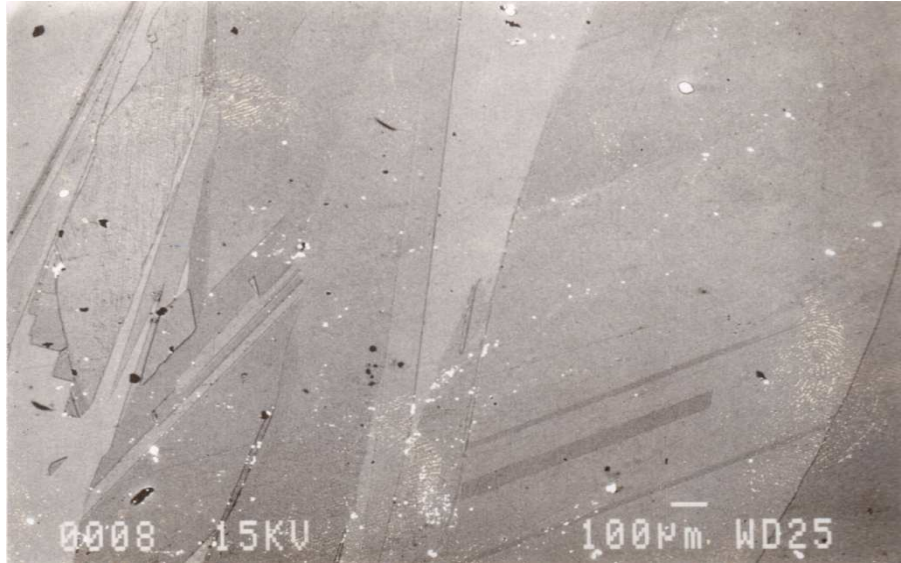


Figure 3.9 : Structure des lingots révélée par NaOH.

3.3.3. Révélation chimique

Les dislocations ne sont pas directement visibles à la surface, il faut donc les révéler. Pour cela, des solutions chimiques sont utilisées sur les échantillons afin d'attaquer les dislocations dont les lignes traversent la surface et qui sont des lieux où le cristal a une faible cohérence. On observe ainsi des trous laissés par l'attaque chimique là où se situent les dislocations. Le principe de chacun de ces différents réactifs chimiques étant le même. Ils contiennent tous un oxydant qui va oxyder le silicium pour former SiO_2 . En plus de l'oxydant, il y'a également un réducteur qui va attaquer l'oxyde précédemment formé. Nous allons décrire les solutions les plus utilisés.

Le premier réactif a été mis au point est celui de **Dash 1956** [4] qui utilise de l'acide nitrite à 68% (HNO_3), de l'acide acétique à 99% (CH_3COOH) et de l'acide fluorhydrique à 99% (HF) dans les proportions suivante en volume 3:10:1. Ce réactif permet l'observation des etch pits de forme circulaire quelque soit l'orientation cristalline de la surface, mais il a l'inconvénient de mettre beaucoup de temps pour agir (4 à 16 heures).

Un deuxième réactif utilisé est nommé **Sirtl 1961** [5] celui-ci va également utiliser HF mais en combinaison avec de l'oxyde de chrome (HF: CrO_3 (5M), 2:1) (Chromium trioxyde solution 5 mol/l of Hydro-fluric acide 49%, un volume ration $2\text{cm}^2/1\text{cm}^3$). Cette méthode de révélation agira plus vite (4 à 5 minutes), mais ne permet pas de révéler si la surface est un plan de type (100) ou s'en rapprochant. Une autre difficulté est l'utilisation de chrome sous sa

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

forme oxydée Cr^{+3} . En effet, celui-ci est un puissant réducteur qui est extrêmement toxique et mutagène par inhalation.

Secco 1972 [6] comme les autres utilise de l'acide HF avec $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à 0,15 mol/l avec les proportions volumiques suivantes 2:1. Ce réactif aussi agit rapidement (5 minutes) et il a été mis au point pour observer les dislocations dans les plans (100).

Wright 1977 [7] est lui composé de 30 ml d' HNO_3 , de 60 ml d'HF, de 60 ml d'acide acétique, de 1g de CrO_3 , de 60 ml d'eau et de 2g de nitrate de cuivre (II) hydraté ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Enfin **Sopori 1984** [8] a mis au point un mélange basé sur les mêmes réactifs que **Dash** mais dans les proportions volumiques suivantes 1–2:20:36. Ce réactif qui semble être le plus utilisé pour révéler les dislocations dans le silicium agit rapidement (30 secondes) et n'as pas d'orientation préférentielle pour les surfaces caractérisées.

La figure 3.10 nous montre le résultat de ces différents réactifs de révélation pour différents échantillons de silicium. Comme on peut le voir, les attaques de Wright et Sirtl montrent des etch pits de forme carré tandis que de Secco et de Sopori montrent des etch pits circulaires.

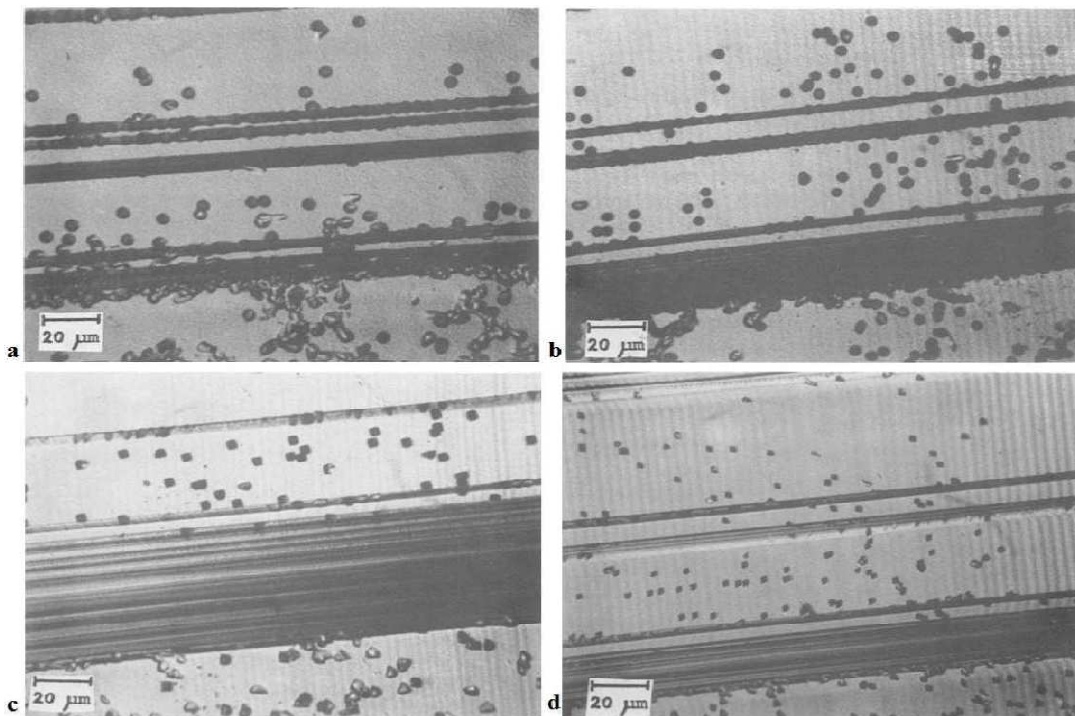


Figure 3.10 : Forme d'etch pits pour différents réactifs sur un même matériaux mais pas au même endroit :(a) Sopori, (b) Secco, (c) Wright, (d) Sirtl [8]

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

On a cité les réactifs employés pour révéler les dislocations dans le silicium, mais pour caractériser un échantillon, il faut les dénombrer afin de connaître leur densité sur la surface de l'échantillon. Dans cette ligne, il existe diverses méthodes :

- a) Comptage manuel : cette technique est laborieuse, elle nécessite de définir des zones pour avoir la densité de dislocation à certains endroits de celle-ci. Elle consiste à utiliser le microscope optique et repérer les dislocations pour les compter une par une sur une surface donnée.
- b) Comptage assisté par un ordinateur : dans cette méthode un logiciel a été configuré pour compter les dislocations. Une image de la surface révélée est prise, puis le logiciel va la traiter et compter la densité de dislocation. Elle consiste d'utiliser le MEB qui ne permet pas de couvrir une surface importante.
- c) Méthode de diffusion optique : afin de pouvoir mesurer les densités sur des surfaces plus importantes, des techniques optiques ont été mises au point, basées sur la diffusion de la lumière par une surface

Dans ce travail, on a étudié la révélation des dislocations dans les échantillons élaborés, en utilisant une méthode mise au point au niveau de notre laboratoire. Pour cela, il faut tout d'abord polir la surface examinée pour mieux visualiser les dislocations après attaque chimique. L'utilisation du réactif *Sitrl* pendant 5 minutes fait apparaître des trous (etch pits) (Figure 3.11).

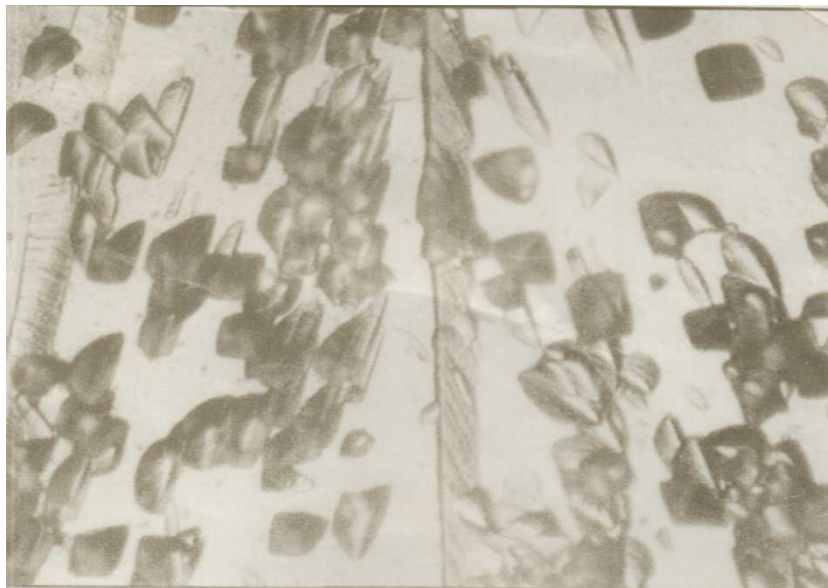


Figure 3.11 : Emergence des dislocations révélées par Sitrl.

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

Ces trous sont les dislocations, ils sont bien visibles sur la surface, qu'on même les compter. Les dislocations se trouvent en grand nombre dans les grains et dans les joints de grains pour les rendre très actifs.

3.4. Caractérisation par courant induit EBIC.

3.4.1. Introduction

Plusieurs techniques conventionnelles utilisent la lumière pour la création de paires électron-trou dans les semi-conducteurs. La méthode de courant induit par faisceau d'électrons est une technique d'analyse de semi-conducteur qui utilise un faisceau d'électrons pour induire un courant dans un échantillon qui peut être employé comme signal pour produire des images qui dépeignent les caractéristiques de l'échantillon et cette technique peut d'ailleurs être complémentaire de la photo-réponse spectrale.

3.4.2. Historique

Aujourd'hui, la technique est largement utilisée pour la caractérisation de matériaux semi-conducteurs : Mesure des paramètres caractérisant les défauts électriques comme les sites de recombinaisons, inhomogénéités des niveaux d'énergie [9] et irrégularité électrique dans les cellules solaires [10] et les propriétés de transport telles que longueur de diffusion et durée de vie, la vitesse de recombinaison à la surface [11], etc.... Parallèlement aux travaux sur le matériau massif, les études de défauts ont connu un fort développement. De plus, les travaux expérimentaux sur le pouvoir de recombinaison des défauts ont renforcés l'intérêt de la technique en permettant une approche quantitative des phénomènes [11].

3.4.3. Principe et montage expérimental

La technique EBIC est utilisée pour décrire le processus de collecte des porteurs minoritaires en excès créés par l'impact d'un faisceau électronique sur un semi-conducteur. C'est un effet électro-voltaïque comparable à l'effet photovoltaïque.

La figure 3.12 présente un schéma du microscope électronique à balayage.

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

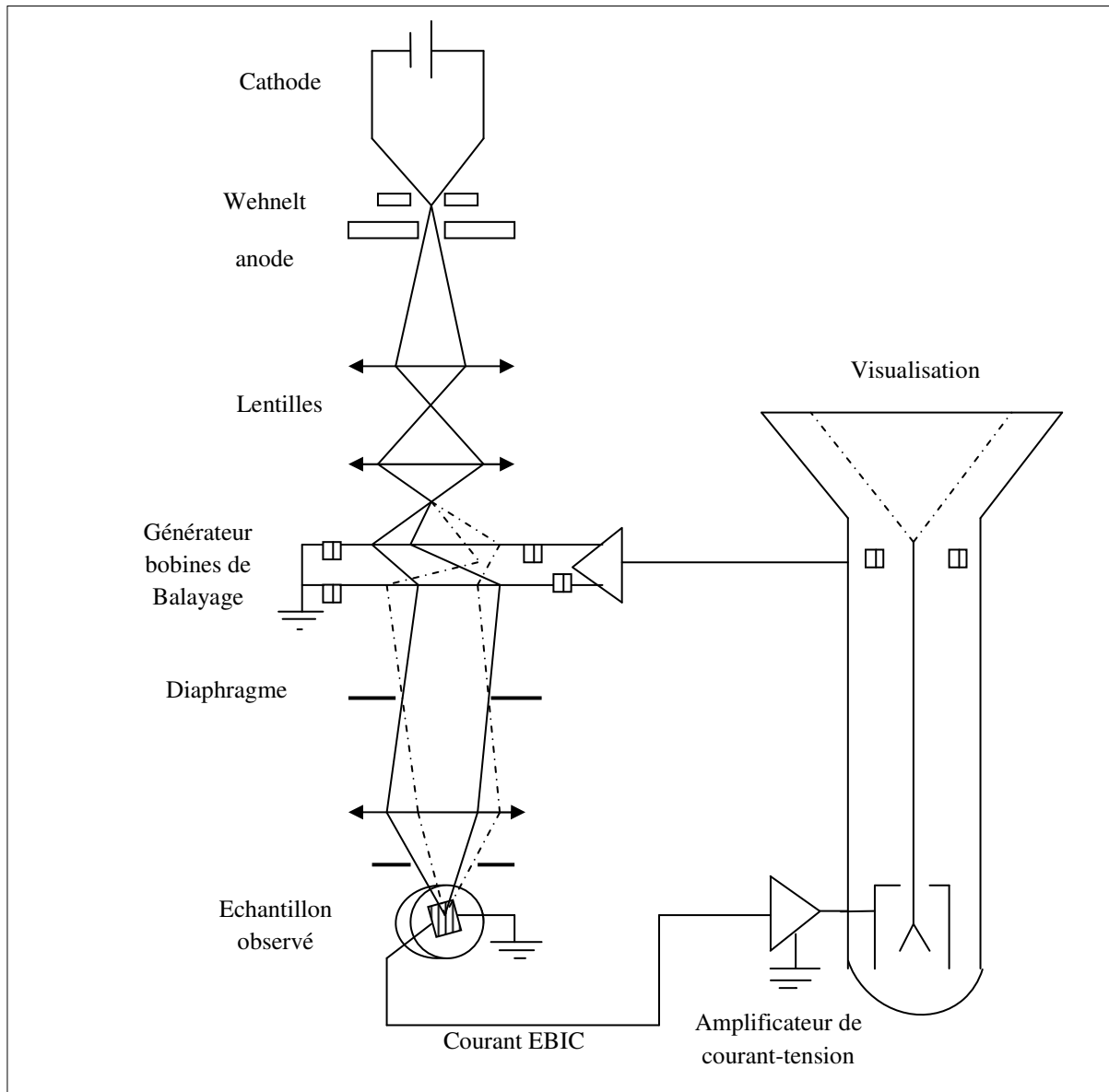


Figure 3.12 : Représentation schématique du microscope électronique à Balayage en mode EBIC.

Puisqu'un microscope électronique à balayage est une source commune de faisceau d'électrons, cette technique est en utilisant un MEB. Les actions successives des interactions des électrons du faisceau incident avec les atomes du semi-conducteur excitent les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction en créant des trous. Donc, lorsqu'un électron accéléré sous l'action de plusieurs kilo-électronvolts pénètre dans un semi-conducteur, il perd une partie de son énergie en créant des paires (e^-h^+).

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

En absence de champ électrique, les porteurs diffusent à la suite d'un gradient de leur concentration, pendant lequel ils parcourent une distance appelée, longueur de diffusion L , durant un temps appelé durée de vie τ , avant de se recombiner. Comme les porteurs minoritaires sont relativement peu et loin par rapport aux paires électron-trou créés, le faisceau d'électrons perturbe la concentration des porteurs minoritaires plutôt que la concentration des porteurs majoritaires. Par conséquent, un gradient de concentration est créé uniquement pour un seul type de porteurs, et ce sont les porteurs minoritaires qui sont soumis à la diffusion [12]. Par contre, en présence d'un champ électrique, les paires sont séparées; alors électron et trou dérivent en sens opposés. Un courant prend alors naissance dans le circuit extérieur (Figure 3.13). Le champ électrique peut être interne, c'est-à-dire lié à la structure elle-même, ou externe créé par une polarisation extérieure, ou encore par une combinaison des deux [13].

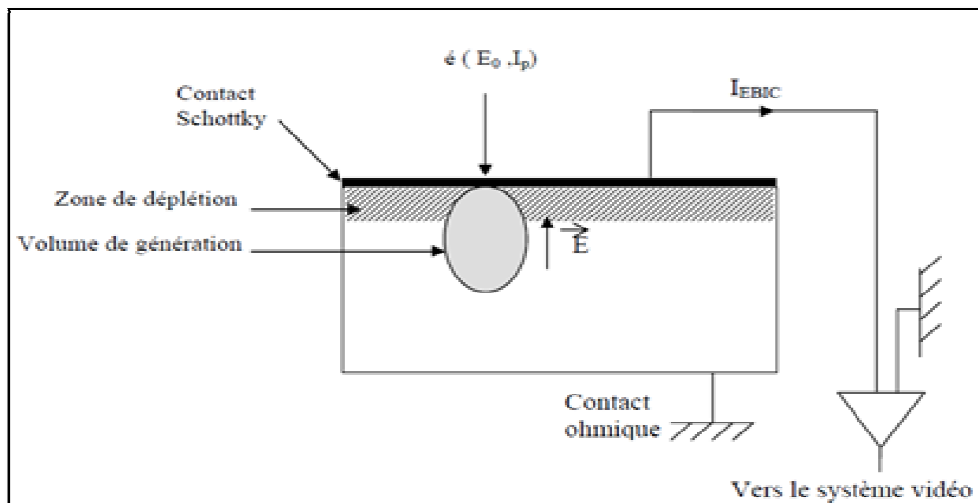


Figure 3.13 : Schéma illustrant la génération et la collecte du courant EBIC par une diode Schottky réalisée sur un semi-conducteur de type N. La direction du champ électrique vers le haut (courant EBIC est celui des trous et perpendiculaire au faisceau électronique de courant I_p et de tension d'accélération E_0).

La figure 3.14 montre le schéma du circuit équivalent de la mesure EBIC.

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

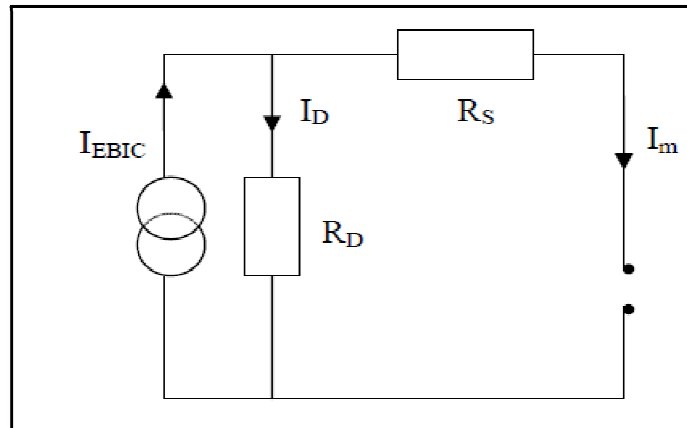


Figure 3.14 : Schéma du circuit équivalent de la mesure EBIC. R_s est la résistance série comprenant celle de l'échantillon, des contacts ohmiques et la résistance du circuit de mesure. R_D est la résistance de la jonction de collecte du courant EBIC. I_m et I_{EBIC} sont respectivement les signaux du courant EBIC mesuré et idéale.

Le courant **EBIC** (I_{EBIC}) collecté est beaucoup plus grand que le courant primaire de faisceau absorbé par l'échantillon (I_0), et est donné par l'équation :

$$I_{EBIC} = I_0 \frac{E_0}{\varepsilon_{e-h}} \eta$$

E_0 : Energie primaire du faisceau (plusieurs KeV) ;

E_{e-h} : Energie requise pour créer une paire d'électron-trou ;

η : Efficacité de collection.

3.4.4. Différentes types d'excitation

Pour la technique EBIC, on peut utiliser trois types d'excitations par faisceau électronique :

1. Une excitation parallèle où les électrons arrivent parallèlement à la jonction.
2. Une excitation perpendiculaire où les électrons traversent perpendiculairement la jonction.
3. Une excitation en biseau : elle consiste à pratiquer une coupe en biseau sur l'échantillon suivant un angle donnée de façon à varier la distance entre le point d'impact et la zone de désertion [13].

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

3.4.4.1. Excitation parallèle

Dans ce cas, le faisceau arrive parallèlement à la surface de la jonction et le balayage s'effectue sur la tranche (Figure 3.15). Le courant EBIC instantané dépend de l'environnement immédiat du point d'impact. Il contient une information sur la façon dont les porteurs générés en ce point sont transportés à travers le dispositif. En effet, une partie des porteurs générés dans les zones neutres peut par diffusion arriver jusqu'à la zone de désertion, où ils se séparent sous l'effet du champ électrique qui y règne. Ils participent ainsi au courant induit. Quant aux porteurs créés dans la zone de charge d'espace, ils sont automatiquement séparés et collectés sans pertes [14]. Dans cette configuration, il est donc possible de faire une mesure directe de la largeur de la zone de désertion [13] et de sa position. On peut même estimer les courbures de bandes dans les jonctions ou les hétérojonctions [15]. De même, elle a été également utilisée pour faire des mesures de la longueur de diffusion des porteurs. Malheureusement, dans le cas des dispositifs amorphes, les couches sont très minces et ce mode d'utilisation de l'EBIC s'avère difficile [14].

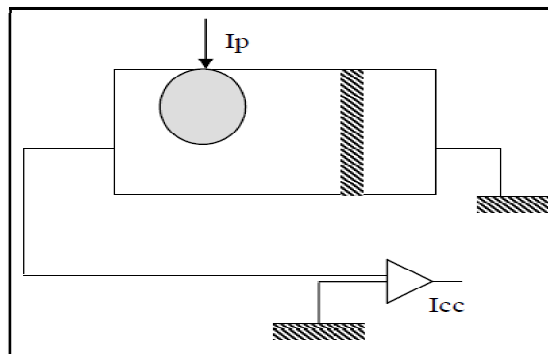


Figure 3.15 : Jonction p-n parallèle au faisceau incident.

3.4.4.2. Excitation perpendiculaire

Dans cette configuration, le faisceau arrive perpendiculairement à la surface du dispositif et aux plans des différentes jonctions (Figure 3.16). Pour des matériaux latéralement homogènes, le courant EBIC instantané ne révèle aucun contraste avec le balayage. Cependant, en faisant varier l'énergie du faisceau incident, le parcours des électrons augmente et le volume de génération dans le dispositif s'élargit. L'évolution du courant en fonction de l'énergie renseigne ainsi sur la génération et l'évacuation des charges à travers le dispositif [14].

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

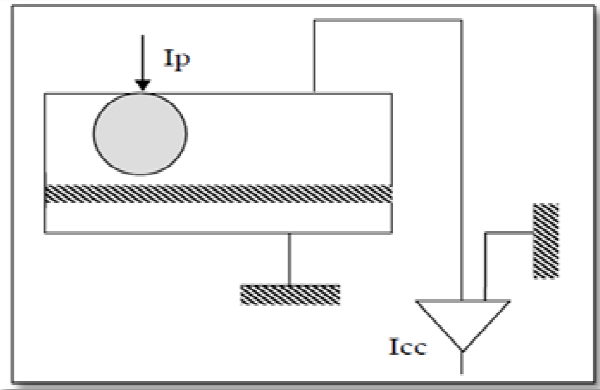


Figure 3.16 : Jonction p-n perpendiculaire au faisceau incident.

3.4.4.3. Excitation en biseau

Des informations supplémentaires peuvent être obtenues en pratiquant une coupe en biseau de l'échantillon (Figure 3.17). La largeur de la zone de charge d'espace et sa position en profondeur peuvent encore être mesurées après une correction tenant compte de l'angle d'inclinaison [16]. De même, cette technique a été proposée pour la détermination de la longueur de diffusion dans le cas de forte recombinaison en surface. Notons enfin que cette configuration peut également être utilisée pour la détermination du profil de génération.

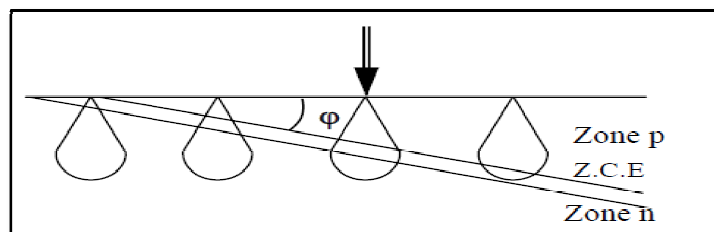


Figure 3.17 : Mode EBIC avec coupe en biseau sur une jonction p-n [14].

3.5. Application de la technique EBIC

3.5.1. Application qualitative (Images EBIC de contrastes de défauts actifs)

L'imagerie était la première application de la technique EBIC associée à la microscopie électronique à balayage. Elle renseigne sur l'activité électrique des défauts localisés (agrégats, dislocations et joints de grains) et les hétérogénéités dans les semi-

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

conducteurs [13]. L'intensité du courant EBIC augmente avec la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, et la présence d'un défaut localisé dans le volume de génération, entraîne une diminution locale du nombre des porteurs minoritaires collectés, donc du courant EBIC. Par suite, l'image de ces défauts électriquement actifs apparaît noire sur un fond clair (Figures 3.18, 3.19) [12, 13].

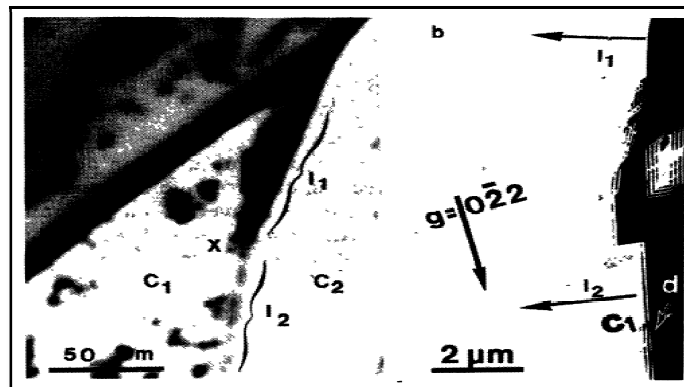


Figure 3.18: Image EBIC à 30 kV. Le joint de grains indexé I a deux activités électriques très différentes mises en évidence par des contrastes EBIC fort en I_1 et faible en I_2 [11].

La dépendance en température des images EBIC de contraste fournit d'importances informations sur le processus de recombinaison au niveau de ces défauts. Ceci a conduit au développement de plusieurs modèles phénoménologiques pour la description de la recombinaison des porteurs au niveau de ces défauts [12].

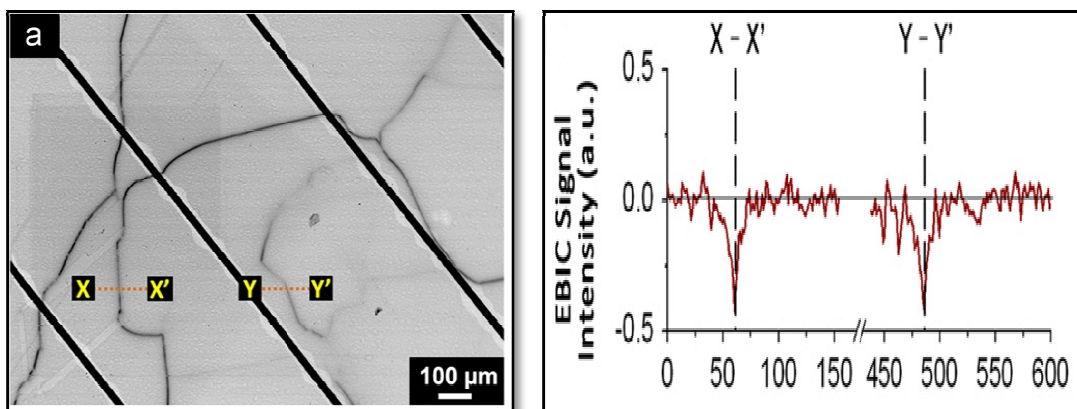


Figure 3.19: (a) Image EBIC à 20 KeV; (b) Image d'amplitude SEAM à 30KeV et fréquence de modulation de 391 KHz; (c) profils de lin à X_X0 and Y_Y0 de deux images EBIC et SEAM [17].

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

3.5.2. Application quantitative

L'intérêt majeur d'une étude quantitative par la technique EBIC réside dans la détermination directe des paramètres physiques tels que, le niveau de dopage, la vitesse de recombinaison en surface, la vitesse de recombinaison au niveau des joints de grains, la longueur de diffusion etc..... De telles mesures quantitatives requièrent des dispositifs expérimentaux avec des géométries spécifiques de l'échantillon [12]. Pour accéder à des informations quantitatives, la procédure est selon le cas plus au moins lourde que la mesure elle-même. La détection du signal EBIC nécessite la fabrication d'une jonction (Jonction p-n ou diode Schottky), ce qui est une tâche longue pour la préparation des échantillons et qui n'est pas toujours réussie.

3.5.2.1. Détermination de la longueur de diffusion

Les propriétés de transport des porteurs minoritaires (la durée de vie, la longueur de diffusion) jouent un rôle important à la détermination de la performance photovoltaïque de cellule solaire. Dans le cas de poly-Si, ces propriétés ne dépendent pas seulement de la qualité cristalline, la taille des grains, le dopage, mais aussi et spécialement avec l'activité des joints de grains. La technique EBIC est un outil de caractérisation locale, et permet d'étudier l'hétérogénéité de la recombinaison [12]. Jusqu'à ce jour, la technique EBIC reste un outil important pour étudier les propriétés des semi-conducteurs [18, 19].

3.6. Etude de l'activité électrique des joints de grains

En général, le joint de grains contient une grande densité des états pièges, qui peuvent rattraper les porteurs libres, causer la diffusion des porteurs et l'excès de la ségrégation des impuretés. Afin de savoir les propriétés électriques des joints de grains dans les échantillons élaborés, une caractérisation EBIC a été faite (Figure 3.20).

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin

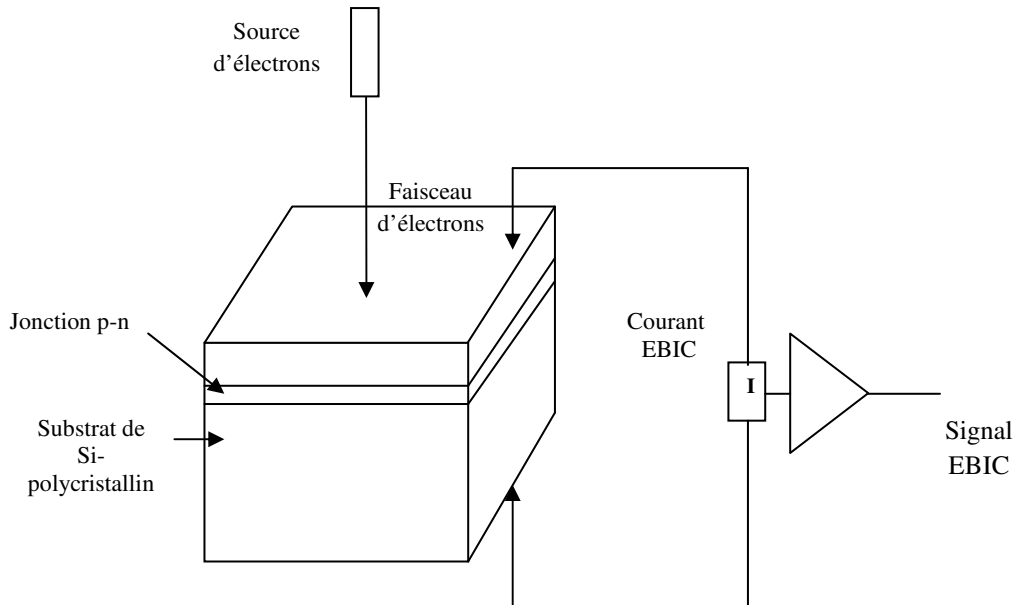


Figure 3.20 : Représentation schématique du principe de mesure par la méthode EBIC.

Ou nous nous sommes intéressés à l'activité électrique des joints de grains. La Figure 3.21 est une cartographie EBIC, elle présente des lignes noires et d'autres blanches. Les lignes noires indiquent l'activité électrique des défauts, avec une différence de contraste. Cette différence de contraste peut s'expliquer par la différence de l'intensité lumineuse de l'image formée sur l'écran à cause de la diminution du courant induit. Cette diminution se traduit par la recombinaison des porteurs au niveau des défauts actifs, qui sont principalement les joints de grains, les dislocations et les micro-macles. Par ailleurs, des taches isolées de recombinaison ont été observées, elles peuvent être dues à des irrégularités de réseau de macles dans les grains. Notons que certaines lignes apparaissent avec une hétérogénéité de recombinaison. Ce qui confirme une discontinuité de recombinaison au niveau du joint de grains. On peut conclure en disant que l'activité électrique varie d'une région à autre selon la présence des défauts actifs.

Croissance et caractérisation de silicium poly-cristallin



Figure 3.21: EBIC mapping.

Un traitement thermique a été faite pour dans le but d'agrandir la taille des grains qui aura pour conséquences de diminuer la densité des joints de grains. Mais la dispersion des résultats obtenus ne nous a permis de pas de tirer une conclusion sur la diminution de l'activité électrique dans les échantillons étudiés. La passivation des joints de grains par hydrogène doit être faite pour diminuer leur activité électrique.

3.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les différentes méthodes d'élaboration des lingots de silicium poly-cristallin. Des lingots de bonne qualité ont été obtenu en utilisant une méthode mise au point au laboratoire et inspirée par la méthode de Bridgman verticale. Par suite, nous avons présenté la technique EBIC pour étudier l'activité électrique des défauts créés pendant la croissance. L'étude montre que l'activité électrique varie d'une région à une autre au niveau des échantillons .Des traitements thermiques ont faite pour diminuer cette activité, mais avec la dispersion des défauts actifs ne nous a pas permis de tirer une conclusion. La passivation des joints de grains par l'hydrogène suivie par une caractérisation électrique est nécessaire. Cela pourra nous informer sur l'évolution de l'activité électrique de ces joints. Cette étude fera l'objet du chapitre suivant.

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

CHAPITRE 4

ETUDE DE L'EFFET DE L'HYDROGENE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DU SILICIUM POLYCRISTALLIN EN VU D'AUGMENTER LE RENDEMENT PHOTOVOLTAÏQUE

4.1. Introduction

Le silicium poly-cristallin en couches minces est une solution prometteuse permettant de fabriquer des appareils électroniques à grande surface. Il se distingue par son coût plus bas que celui du silicium monocristallin, et une mobilité plus élevée et une plus grande stabilité que le silicium amorphe. Il présente un intérêt scientifique certain en raison de son application dans les écrans plats [1] et les cellules solaires [2]. Cependant, les films minces de silicium poly-cristallin ont beaucoup plus de défauts granulaires [3] ou intra-grains [4], qui affectent gravement les performances et la stabilité des dispositifs constitués à base de ce matériau. Pour exploiter tout le potentiel du matériau Si-poly, l'application de processus de cicatrisation des défauts tels que le traitement thermique rapide et la passivation à l'hydrogène (HP) est indispensable après le dépôt et la cristallisation [5]. L'hydrogénation est une technique de passivation électronique des liaisons pendantes dans le silicium poly-cristallin [6,7]. En effet l'hydrogène peut s'associer avec des impuretés, ou combler les liaisons vacantes au niveau des joints de grains et autres défauts cristallographiques étendus, réduisant alors le taux de recombinaison des porteurs [8-11].

A ce titre, les échantillons préparés se traitent sous hydrogène afin d'améliorer les propriétés électriques de ces derniers. L'effet d'hydrogène sur les propriétés comme la résistivité, la concentration et la mobilité des porteurs libres a été démontré.

4.2. Elaboration des couches minces de silicium poly-cristallin

Dans le domaine de la conversion photovoltaïque, le silicium en couches très minces (2 à 5 μm d'épaisseur) sur substrats étrangers (verre, graphite, alumine.....), semble être une approche prometteuse, car elle allie les avantages de la bonne maîtrise de la technologie silicium et ceux de la couche mince, en plus de la stabilité chimique et de la possibilité du confinement optique. Cependant, le succès de cette filière repose d'une part sur la synthèse du

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

matériau de silicium absorbant, de grande qualité électronique (longueur de diffusion des porteurs minoritaires au moins 2 fois égale à l'épaisseur du film), et d'autre part par l'architecture d'une cellule performante.

Les couches minces de silicium poly-cristallin peuvent être obtenues par plusieurs méthodes de dépôt. Les plus utilisées industriellement sont les techniques de dépôt physique en phase vapeur PVD et les techniques de dépôt chimique en phase vapeur CVD.

4.2.1. Méthodes de dépôt physique en phase vapeur

Dans ces méthodes, le matériau à déposer est introduit dans l'enceinte sous forme solide. En chauffant, on a donc des atomes qui s'évaporent et qui se condensent sur le substrat sans réaction chimique, pour former une couche mince dont l'épaisseur augmente avec le temps. Parmi les méthodes de dépôt physique on distingue :

- L'évaporation : le matériau est placé dans l'enceinte sur un support qui est chauffé, et du fait de la faible pression, les atomes évaporés peuvent atteindre le substrat sans subir de collision, ce qui permet de créer une couche mince de très bonne qualité. Par évaporation, on peut ainsi déposer des couches minces dont l'épaisseur est finalement comprise entre 10 nm et 1 μm . Dans la plupart des couches minces l'arrangement des atomes est amorphe.
- L'épitaxie MEB : on fait croître un cristal sur un substrat lui aussi cristallin. du coup, le choix du substrat est très important, la taille de la maille cristalline doit être la plus proche possible de celle du matériau déposé pour éviter la formation des dislocations.
- La pulvérisation cathodique : dans ce cas, une différence de potentiel est appliquée dans le bâti, qui permet de créer à partir d'un gaz, un plasma d'espèces ionisés. Les espèces positives bombardent les atomes de la cible, qui sont alors pulvérisés et se condensent sur le substrat au niveau de l'anode formant ainsi la couche mince. Le principal avantage de cette technique est la bonne uniformité du dépôt sur des grandes surfaces. Par contre, la haute énergie des atomes pulvérisés peut générer de fortes contraintes.

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

4.2.2. Méthodes de dépôt chimique en phase vapeur

On introduit directement les atomes à déposer sous forme de précurseurs gazeux, c'est-à-dire de molécules qui s'adsorbent à la surface du substrat et réagissent chimiquement pour former le matériau voulu en couche mince. Il existe de nombreuses techniques de dépôt chimique, on distingue :

- Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD) : cette technique a été utilisée à l'origine pour le dépôt CVD des semi-conducteurs en substrat à des températures très élevées, autour de 1000 °C.
- Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) : cette technique consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud, à des températures de l'ordre de 600 °C. Le gaz réactif est ionisé pour la formation du plasma par un champ électrique alternatif d'une fréquence de 13.56 MHz.
- Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) : est un procédé utilisé dans la fabrication du dépôt de films minces sur des semi-conducteurs allant généralement de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. LPCVD est utilisé pour déposer une large gamme de compositions de films avec une bonne couverture par étapes. Ces films comprennent divers matériaux, notamment du poly-silicium pour les contacts de grille, des oxydes épais utilisés pour l'isolation, des oxydes dopés pour la planétisation globale, des nitrures et d'autres diélectriques.

4.3. Technique LPCVD

La technique LPCVD comporte les quatre étapes qui doivent être accomplies. Premièrement, les espèces gazeuses qui réagissent doivent être transportées à la surface. Deuxièmement, les espèces gazeuses doivent absorber à la surface de la plaquette. Troisièmement, la réaction de surface hétérogène produit des produits de réaction. Enfin, les réactifs gazeux doivent être éliminés de la surface [12].

Le procédé LPCVD comprend un tube en quartz placé dans un réchauffeur en spirale qui commence par une pression du tube à très basse pression autour de 0.1 Pa. Le tube est

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

ensuite chauffé à la température souhaitée et les espèces gazeuses («gaz de travail») sont insérées dans le tube à la pression prédéterminée entre 10 et 1000 Pa. Ce gaz de travail est constitué du gaz de dilution et du gaz réactif, qui réagira avec le substrat et créera un matériau en phase solide sur le substrat. Une fois que le gaz de travail a pénétré dans le tube, il se répand autour des substrats chauds qui se trouvent déjà dans le tube à la même température. La température du substrat est extrêmement importante et influe sur les réactions. Ce gaz de travail réagit avec les substrats et forme le matériau en phase solide et le matériau en excès est pompé hors du tube. La vitesse du transport de masse dépend principalement de la concentration en réactif, de la diffusion et de l'épaisseur de la couche limite. Lorsque la pression est abaissée pendant la technique LPCVD, la diffusion du gaz diminue proportionnellement à l'inverse de la pression. Si la pression dépasse la pression atmosphérique, la vitesse du transport de masse diminue. Les substrats peuvent approcher plus étroitement et les films déposés montrent une meilleure uniformité et homogénéité. [13]. Il y a donc moins de dépendance de la couche résultante et la vitesse de transport de masse.

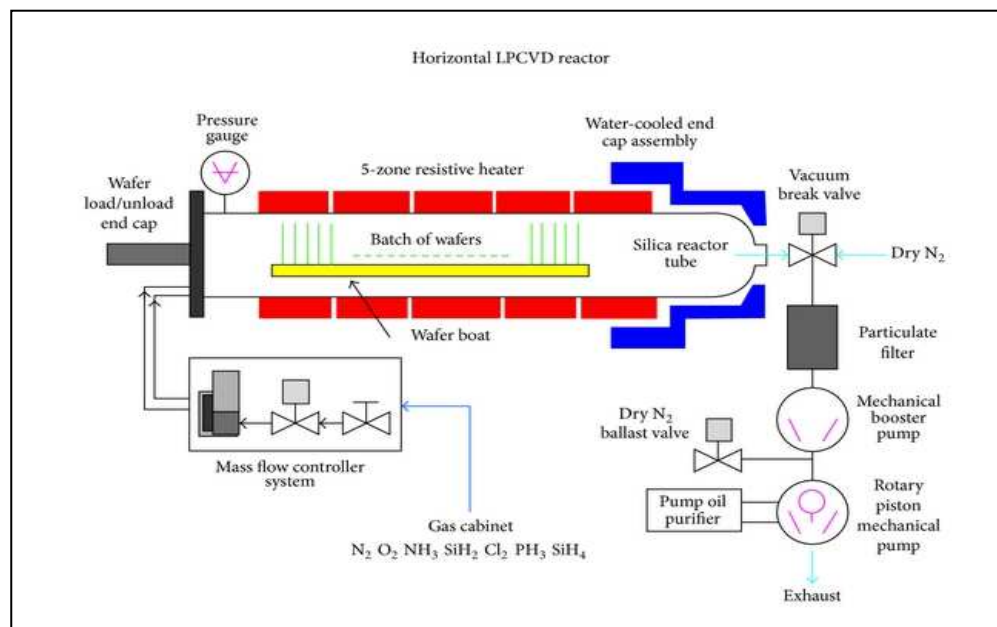


Figure 4.1 : Représentation schématique de la technique LPCVD [14]

La technique LPCVD est appliqué avec le plus grand succès lors des dépôts de films minces en silicium poly-cristallin. Ceci est fait en utilisant des composés tels que SiH₄ dans la

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

plage de température allant de 600 à 660 °C. D'autres films minces comprennent des oxydes non dopés et dopés qui utilisent des composés tels que le di-chloro-silane à 900 °C et le tétra-éthoxy-silane à 700 °C pour les oxydes non dopés qui laisseront du SiO₂ et d'autres sous-produits. Les oxydes dopés comprennent le PSG (verre phosphoro-silicate) à 950-1100 °C et le BPSG (verre boro-phosphoro-silicate) 850-950 °C qui sont utiles pour les interconnexions lisses.

4.3.1. Préparation des couches minces en silicium poly-cristallin

Des échantillons de silicium poly-cristallin d'épaisseur 0.7 μm, déposées par LPCVD ont été étudiés. Ces échantillons ont été déposés par décomposition de silane SiH₄ à 620°C à basse pression (0.2 torr). Les échantillons de poly-silicium ont été dopées phosphore par implantation ionique avec de dose de 2.10¹⁴ à 10¹⁶ cm⁻². Un traitement a été réalisé après implantation à la température 1100°C pendant 30 min. Ce traitement thermique a été suivi d'un recuit de fin de procédé à 450 °C pendant 30 min sous hydrogène ou sous azote.

Afin d'étudier les propriétés électriques de ces échantillons, des mesures d'effet Hall et de résistivité ont été faite.

4.4. L'effet d'hydrogène sur l'activité électrique des joints de grains

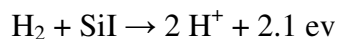
4.4.1. Généralité, cas des cellules photovoltaïque

Généralement, le silicium poly-cristallin est composé de petites cristallites séparées par des joints de grains. Les joints de grains et les dislocations constituent des centres de recombinaison des porteurs de charges. Ils sont électriquement actifs et tendent à limiter les performances du silicium poly-cristallin. La réduction de leur densité est une condition nécessaire au bon fonctionnement du composant. L'incorporation d'atomes d'hydrogène pendant ou après l'élaboration du matériau permet de passiver les liaisons pendantes générées par les dislocations. Elle permet donc de réduire la densité des défauts électriquement actifs, comme a été rapporté par plusieurs auteurs [15, 16].

Le procédé consiste à former des liaisons entre les atomes d'hydrogène et les défauts structuraux contenus dans le silicium (liaisons pendantes). Les barrières de potentiel créées dans les joints de grains se trouvent réduites, ainsi que la densité d'états électroniques dans la

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

bande interdite. La mobilité des porteurs de charges se trouve activée et leur longueur de diffusion augmentée. Il est également intéressant de noter, même si cela n'intervient pas lors du procédé d'élaboration des cellules, qu'une association intervient également entre la diffusion de phosphore et l'hydrogénation. Elle s'explique par le fait que l'injection d'atomes de silicium interstitiels (SiI) au cours de la diffusion de phosphore favorise elle aussi la conversion d'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique suivant la réaction [17]:



Un résultat très intéressant obtenu par Mandurah et al [17] sur les particularités de transport du silicium poly-cristallin est lié à la résistivité moyenne ρ donnée par:

$$\rho = \frac{L_c}{L} \rho_c + \frac{L_{gb}}{L} \rho_{gb} \dots \dots \dots 4.1$$

où ρ_c et ρ_{gb} sont respectivement les résistivités du grain (partie cristalline) et du joint de grain. Dans l'équation 4.1, L est la longueur moyenne totale d'une cellule joint de grain et grain ($L = L_c + L_{gb}$). L_c est la largeur de la région non ionisée du grain, tandis que L_{gb} est formée par la largeur du joint de grain et la partie appauvrie adjacente dans le grain.

4.4.2. Technique de Caractérisation

La technique de mesure par l'effet Hall est fréquemment utilisée dans l'industrie comme dans la recherche pour caractériser les propriétés électroniques d'un matériau semi-conducteur [18]. Cette technique nécessite deux mesures déférentes : la première, en présence d'un champ magnétique perpendiculaire au courant injecté dans un semi-conducteur, un champ électrique apparait permet de remonter à la concentration des porteurs de charges ainsi qu'à leur nature (trou ou électron). La seconde, en absence de champ magnétique, on mesure la résistivité.

L'effet Hall est un phénomène qui se manifeste dans un solide (métal ou semi-conducteur), quand il est parcouru par un courant continu I et soumis à un champ magnétique perpendiculaire B . Ce phénomène offre la possibilité de caractériser en détail et d'obtenir la densité des porteurs de charges et de leur mobilité. Le schéma de principe est présenté sur la figure 4.2.

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

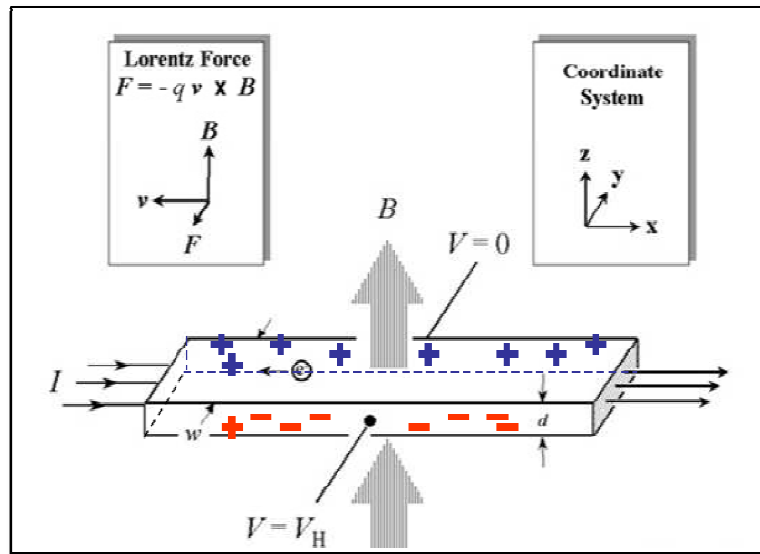


Figure 4.2 : Schéma de principe d'effet Hall.

Lorsqu'un porteur de charge est placé dans un champ magnétique, il subit une force proportionnelle à sa vitesse (v) et à la norme du champ magnétique appliqué. Cette force, orientée selon l'axe Oy , est appelée force de Lorentz (\vec{F}_L), soit :

$$\vec{F}_L = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} \dots \dots \dots 4.2$$

Sous l'action de la force de Lorentz, les électrons s'accumulent progressivement sur une face, tandis qu'en réaction, les trous se rassemblent sur la face opposée. Cette séparation spatiale des charges instaure un champ électrique \vec{E} , qui induit une force de sens opposé à la force de Lorentz, et de norme qE . L'accumulation des porteurs libres supplémentaires sur les faces cesse lorsqu'il y a égalité entre la force de Lorentz et la force électrique. Alors, la norme du champ électrique vaut E_H et on peut écrire :

$$q\vec{v} \wedge \vec{B} + q\vec{E}_H = \vec{0} \dots \dots \dots 4.3$$

Par projection sur l'axe Oy , on obtient la relation :

$$E_H = vB \dots \dots \dots 4.4$$

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

En régime permanent, il existe ainsi une différence de potentiel entre les deux faces perpendiculaires à l'axe Oy, appelée tension de Hall V_H . Le champ E_H étant constant dans l'échantillon, V_H s'exprime simplement en fonction de la largeur W de l'échantillon :

$$V_H = vB \times W \dots\dots\dots 4.5$$

La vitesse et la mobilité des électrons sont :

$$v = -\mu_n E_x = -\mu_n \frac{V}{L} = \mu_n \frac{\rho}{w.d} I \dots\dots\dots 4.6$$

$$\mu_n = \frac{\sigma}{qn} = \frac{1}{\rho qn} \dots\dots\dots 4.7$$

Donc

$$v = \frac{I}{qnwd} \dots\dots\dots 4.8$$

Donc la tension de Hall est :

$$V_H = - \frac{1}{qn} \cdot \frac{I}{d} B \dots\dots\dots 4.9$$

Où

$-\frac{1}{qn} = R_H$ Est la constante de Hall pour les électrons. Le signe de R_H permet de nous renseigner sur la nature des porteurs libres qui assurent le transport. Si R_H est négative les électrons sont les porteurs qui transportent le courant et si elle est positive, le courant est transporté par les trous.

Si le courant est transporté simultanément par des électrons et des trous l'expression de la constante de Hall s'écrit :

$$R_H = \frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{q(n\mu_n - p\mu_p)^2} \dots\dots\dots 4.10$$

Si on tient compte de la dispersion des porteurs suite aux collisions avec les impuretés et les atomes du réseau, les porteurs présenteraient une distribution de vitesse, et non pas une vitesse unique. Les coefficients de Hall devront être multipliés par un terme correctif (r) compris entre 1.18 et 1.93

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

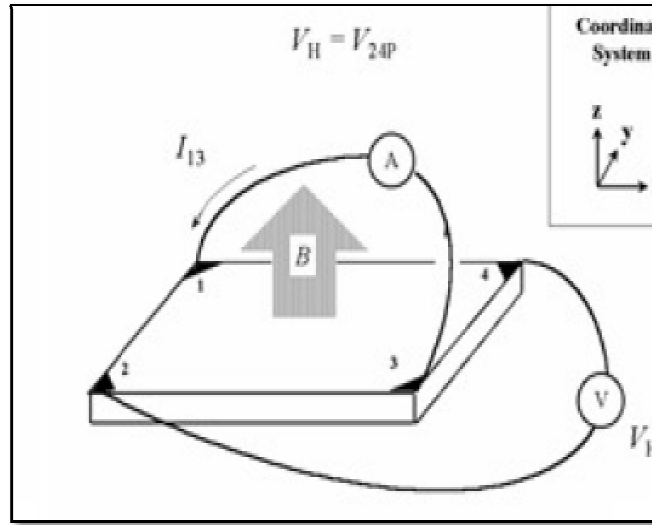


Figure 4.3 : Schéma de câblage d'un échantillon pour la mesure par effet Hall.

Une mesure de la tension de Hall, permet donc de déterminer la densité des porteurs majoritaires N et le type de porteurs identifié par le signe de la charge (trous ou électrons). De plus, en connaissant la résistivité ρ , il est possible d'obtenir la mobilité de Hall μ_H des porteurs de charge. La résistivité est mesurée selon la méthode de Van Der Pauw [19] sur des échantillons plats, homogènes et compacts de forme quelconque, dont l'épaisseur d est petite par rapport aux dimensions latérales. Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique au bord de l'échantillon.

En appliquant un courant entre deux points consécutifs (I_1^+, I_2^-) et en mesurant une tension entre les deux autres points (V_3^+, V_4^-) on obtient une résistance $R_1 = \frac{V_{34}}{I_{12}}$. Afin d'obtenir une valeur précise de la résistivité de l'échantillon on mesure aussi, par une simple rotation cyclique, les résistivités $R_2 = \frac{V_{41}}{I_{23}}$, $R_3 = \frac{V_{12}}{I_{34}}$, $R_4 = \frac{V_{23}}{I_{41}}$. La résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \bar{R} \cdot d \cdot F \left[\frac{R_1}{R_2} \right] \dots \dots \dots 4.11$$

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

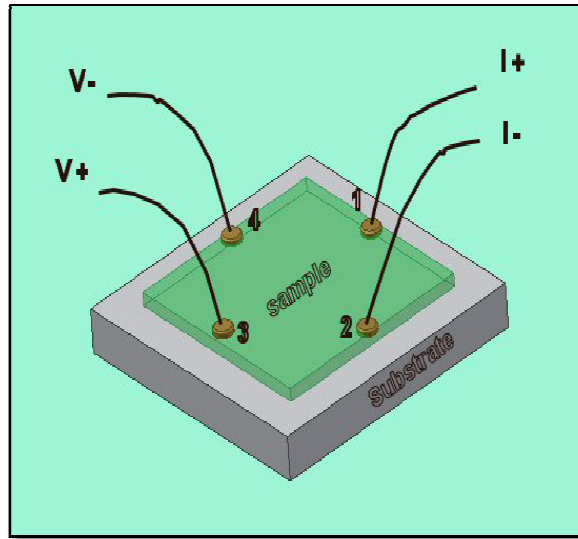


Figure 4.4 : Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw.

Avec, $R = \frac{1}{4} \sum_4^1 R_i$, d est l'épaisseur et $F \left[\frac{R_1}{R_2} \right]$ un facteur de correction compris entre 0 et 1, qui tient compte de l'aspect asymétrique de l'échantillon. En général pour un échantillon de forme symétrique (circulaire, carré ou en forme de croix) $\frac{R_i}{R_j}$ donc $\frac{R_1}{R_2} = 1$ et le facteur $F=1$.

La méthode des quatre pointes est aussi utilisée pour la mesure de la résistivité pour un matériau épais que pour une couche mince. Pour mesurer la résistivité, on applique quatre pointes métalliques ; la différence entre les pointes est en général fixé à 1 mm généralement en tungstène alignés sur la surface du spécimen. Les deux pointes (1 et 4) servent à l'injection d'un courant I . Quant aux pointes (2 et 3), elles sont utilisées pour la prise de la différence de potentiel.

Dans ce travail, la caractérisation s'effectue selon la méthode de Van der Paw. Cette dernière, permet de déterminer la résistivité et la constante de Hall sur un échantillon de n'importe quelle forme, sans tenir compte de la répartition des lignes de courant. Le système utilisé pour la caractérisation des échantillons préparés (Figure 4.5), se compose d'une source de courant constante, d'un aimant permanent de 0.55 Tesla et d'un logiciel d'exploitation (Figure 4.6).

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque



Figure 4.5 : Système de mesure d'effet Hall

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: 06-14-2009 USER NAME: User_1

SAMPLE NAME: Sample_1 COM PORT: COM1 TEMP: 300K

I = 10.00 mA DELAY = 0.100 [S]

D = 0.100 [um] B = 0.550 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-17.556	-7.888	-9.549	-9.793	-9.546
17.544	7.836	9.537	9.775	9.538

CD [mV]	DA [mV]	ED [mV]	MED [mV]	-MED [mV]
-17.549	-7.892	-9.785	-9.548	-9.788
17.530	7.830	9.781	9.533	9.778

RESULT

Bulk concentration = -2.836E+21 [/ cm ³]	Sheet Concentration = -2.836E+16 [/ cm ²]
Mobility = 4.034E+1 [cm ² / Vs]	Conductivity = 1.833E+4 [1/Ω cm]
Resistivity = 5.456E-5 [Ω cm]	Average Hall Coefficient = -2.201E-3 [cm ³ / C]
A-C Cross Hall Coefficient = -2.200E-3 [cm ³ / C]	B-D Cross Hall Coefficient = -2.202E-3 [cm ³ / C]
Magneto-Resistance = 1.220E-2 [Ω]	Ratio of Vertical / Horizontal = 4.481E-1

OPERATING DESCRIPTION

PROGRESS [%]

[GoTo I-V CURVE](#)

COM.TEST
MEASURE
STOP
CLEAR
CACUL
LOAD
SAVE
PRINT
CLOSE
HELP

Figure 4.6 : Logiciel d'exploitation.

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

4.5. L'effet de l'Hydrogène sur l'activité électronique des joints de grains

Les films de silicium poly-cristallin (poly-silicium) obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sont utilisés dans une grande variété d'applications, nécessitant des propriétés électriques très différentes.

A partir des caractéristiques expérimentales de la concentration des porteurs libres (Figure 4.7), de la résistivité (Figure 4.8) et de la mobilité des porteurs (Figure 4.9) en fonction de la concentration moyenne de dopage, on constate que l'hydrogène, augmente la concentration en porteurs libres, réduit la résistivité et améliore la mobilité.

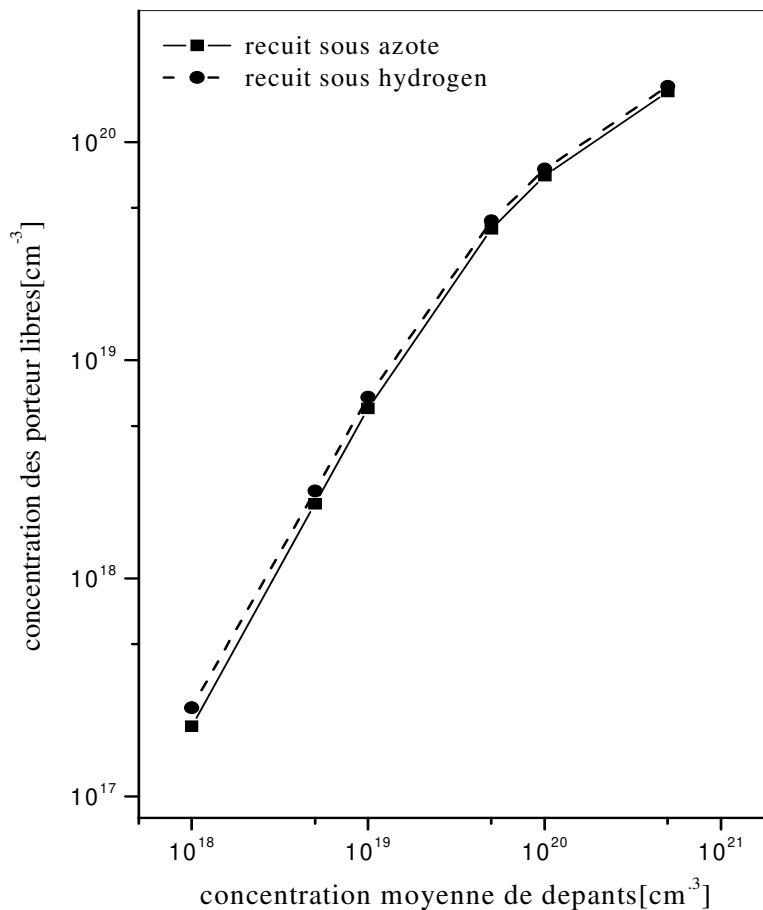


Figure 4.7: Concentration des porteurs libres en fonction de la concentration moyenne de dopant.

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

Selon les variations de ces caractéristiques, nous notons que l'effet de l'hydrogène est beaucoup plus prononcé à faible concentration de dopage. Cela peut être expliqué par l'efficacité de l'hydrogène à passiver les défauts actifs et supprimer les liaisons pendantes dans les joints de grains, qui constituent des barrières de potentielles pour les porteurs majoritaires et des sites de recombinaisons pour les porteurs minoritaires. Ce résultat est en bon accord avec ceux rapportés par d'autres auteurs [15, 20, 21].

L'incertitude relative moyenne des valeurs de ces caractéristiques expérimentales est estimée à 2%.

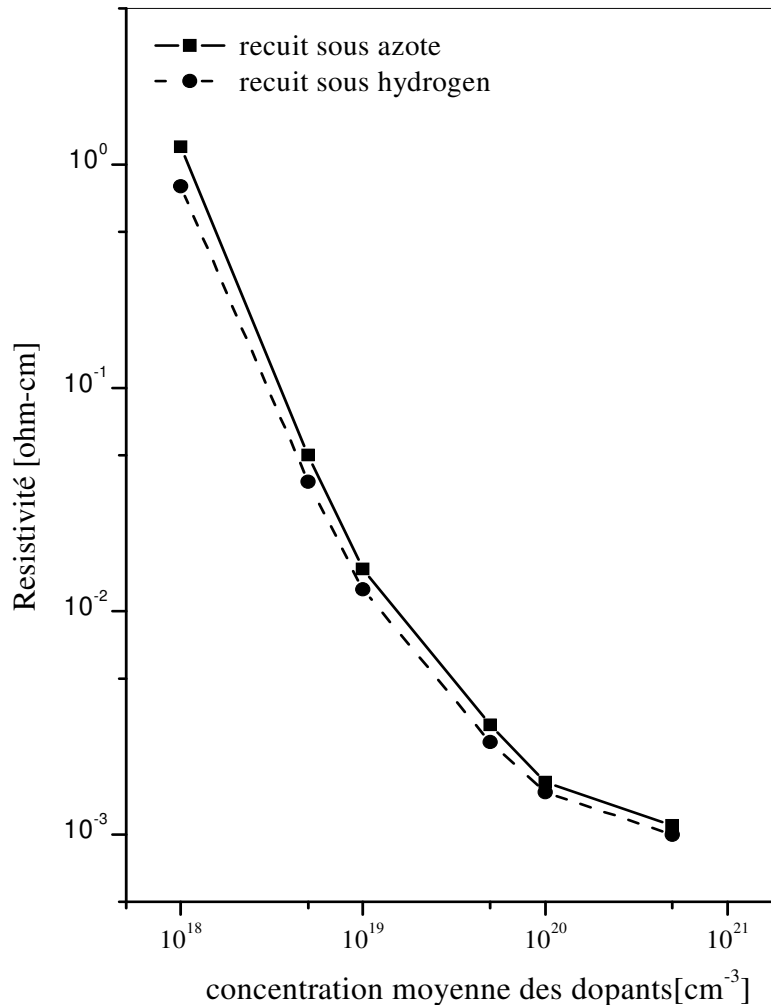


Figure 4.8: Résistivité en fonction de la concentration moyenne de dopant.

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

La figure 4.9 montre une augmentation rapide de la mobilité des porteurs pour les faibles niveaux de dopage sous l'effet de l'hydrogène. Cette augmentation est expliquée par la réduction rapide de la hauteur des barrières de potentiels des régions désertés et l'augmentation de la concentration des atomes dopants ionisées, lorsque le dopage augmente, la hauteur des barrières de potentiel des régions désertés diminue moins vite, alors que la concentration des atomes ionisés devient de plus en plus importante, ainsi que la mobilité tend vert une valeur maximale.

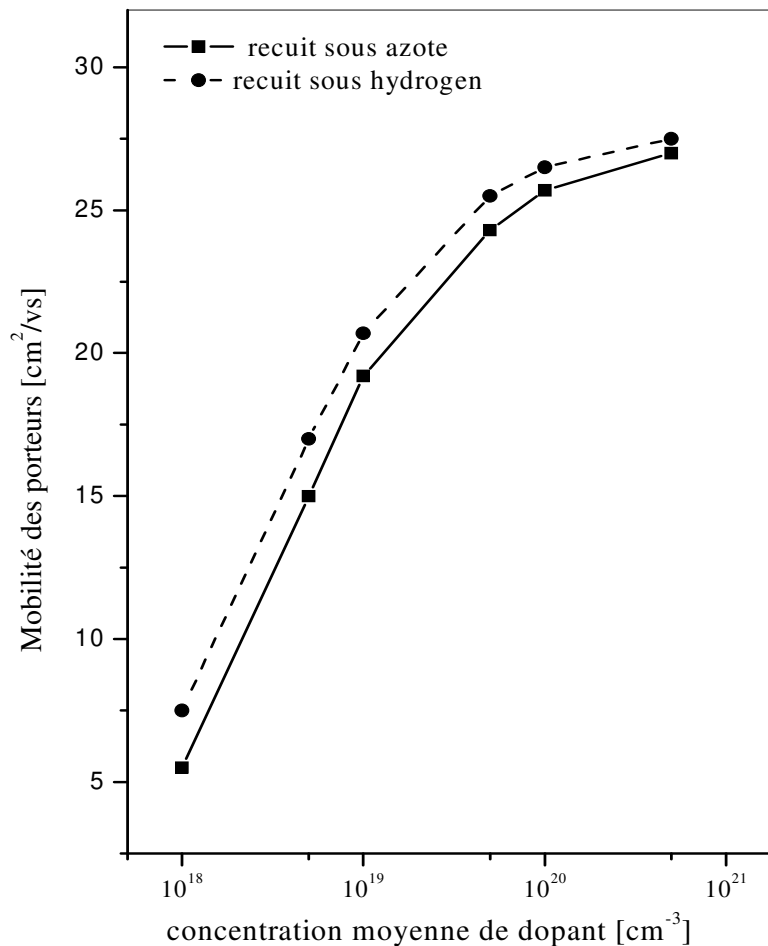


Figure 4.9: Mobilité des porteurs en fonction de la concentration moyenne de dopant.

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

La variation de la quantité des porteurs libérés sous l'effet hydrogène en fonction de la concentration moyenne de dopant est indiquée respectivement en concentration (Figure 4.10) et en pourcentage par rapport à la concentration des porteurs libres (Figure 4.11).

L'augmentation de la concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène devient faible lorsque le dopage augmente; c'est probablement dû à la ségrégation des atomes de phosphore au niveau des joints de grains, qui devient de plus en plus importante lorsque la concentration de dopage augmente. En effet, comme il a été rapporté par Seager et Ginley [22], la passivation à l'hydrogène se trouve ralentie lorsqu'une forte ségrégation de dopant se produit au niveau des joints de grains ou ils s'accumulent, ce qui empêche la pénétration de l'hydrogène.

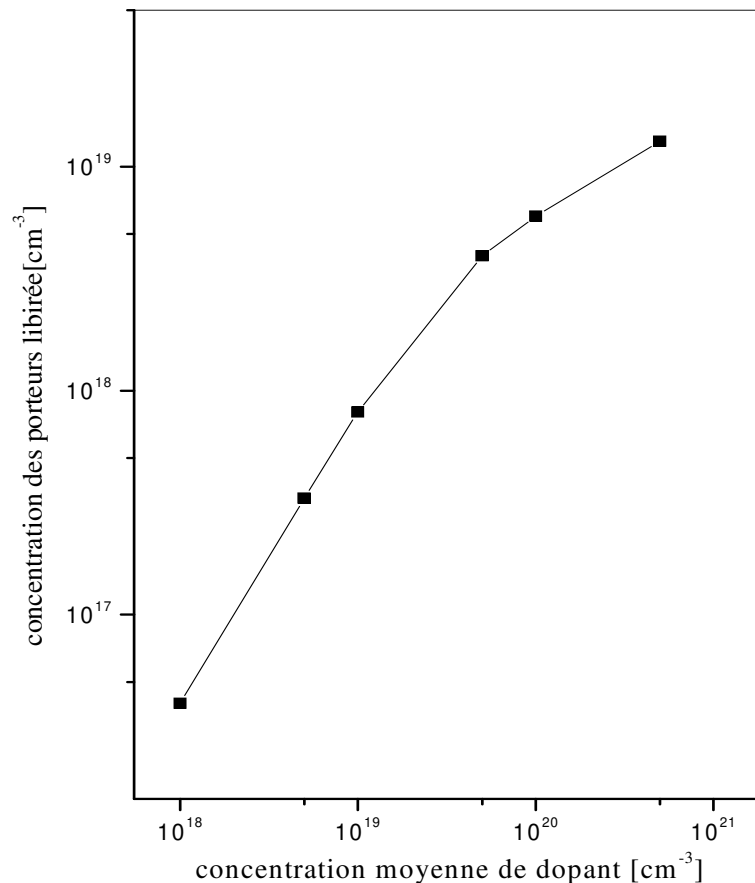


Figure 4.10: Concentration des porteurs libérés en fonction de la concentration moyenne de dopant.

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

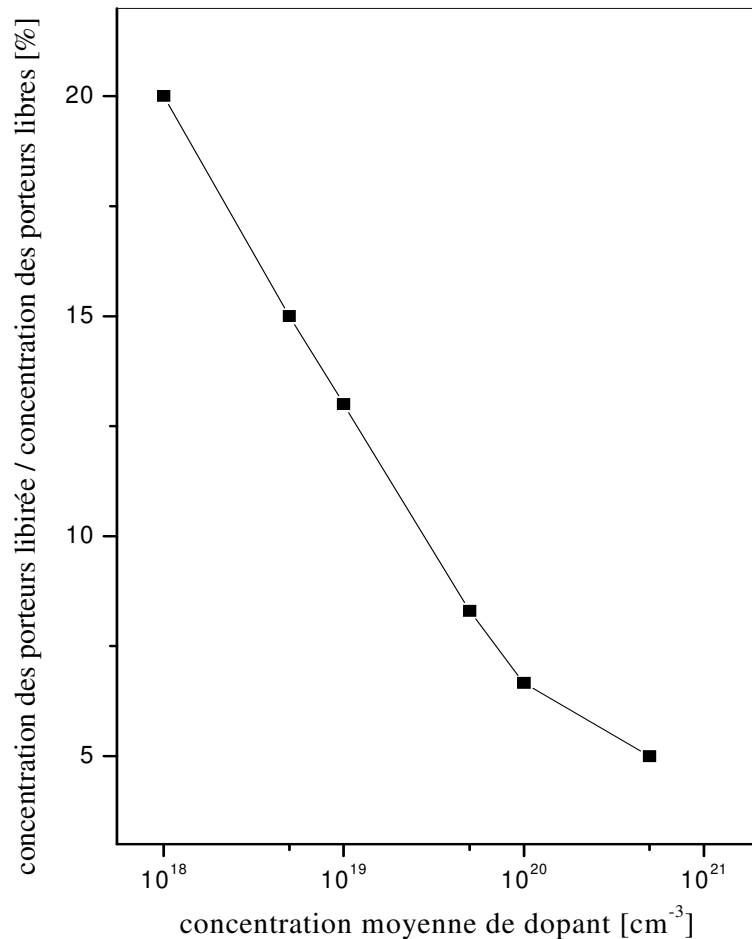


Figure 4.11: Rapport de la concentration des porteurs libérés sur concentration des porteurs libres en fonction de la concentration moyenne de dopant.

À partir des figures 4.10 et 4.11, nous remarquons plus clairement l'importance de l'effet hydrogène dans les films de silicium poly-cristallin. En effet, la quantité de porteurs libérés sous effet hydrogène varie rapidement pour des concentrations de dopage variant de 10^{18} à $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. On remarque que la quantité des porteurs libérés augmente alors que le rapport (en pourcentage) de la concentration des porteurs libérés sur la concentration en porteurs libres décroît avec une tendance à la saturation pour un dopage élevé. Il a été constaté que l'effet de l'hydrogène sur les caractéristiques électriques est plus prononcé pour les faibles concentrations de dopage où une amélioration de 20% de la concentration en porteurs libres a

Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques du silicium poly-cristallin en vu d'augmenter le rendement photovoltaïque

été obtenue (Figure 4.11). En effet, l'hydrogène introduit dans les films de silicium poly-cristallin occupera les liaisons pendantes. Cela conduit à la réduction de la densité d'états pièges, ce qui entraîne une augmentation de la concentration des porteurs minoritaires et une amélioration de leur mobilité (Figure 4.9). Par conséquent, les porteurs minoritaires traverseront de plus en plus facilement les joints de grains, ce qui se traduira par une amélioration du rendement photovoltaïque des cellules solaires à base de films de silicium poly-cristallin. De plus, les caractéristiques I-V des cellules solaires basées sur des films de silicium poly-cristallin passivé à l'hydrogène ont été grandement améliorées [23].

4.6. Conclusion

L'efficacité des cellules photovoltaïques à base de silicium poly-cristallin est fortement influencée par l'activité électronique des joints de grains. Afin d'améliorer la qualité cristalline et les propriétés électriques des couches minces de silicium poly-cristallin dopé au phosphore, des traitements thermiques sous hydrogène ont été effectués. Dans ce travail, il a été constaté que l'effet de l'hydrogène sur les caractéristiques électriques est plus prononcé pour les faibles concentrations de dopage où une amélioration de 20% de la concentration en porteurs libres a été obtenue. En outre, les résultats ont montré que l'introduction de l'hydrogène dans le poly-silicium réduit la résistivité, augmente la concentration des porteurs libres et améliore la mobilité.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse concernant l'étude de l'effet d'hydrogène sur les joints de grains électriquement actifs dans des échantillons de silicium polycristallin destiné à des applications photovoltaïques.

Avant d'exposer la partie expérimentale, une étude théorique a été présentée afin de bien comprendre l'objectif étendu. Une étude sur la technologie photovoltaïque, les propriétés du silicium polycristallin et les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de ce matériau a été faites. Ces études, nous ont permis de bien comprendre l'avantage de l'utilisation de ce matériau dans la fabrication des cellules photovoltaïque de même l'étude des différentes techniques d'amélioration de ses propriétés structurales et électriques ; le dopage, le traitement thermique, la passivation, nous ont permis d'approcher aux propriétés du silicium monocristallin.

Ce travail est consacré dans un premier temps au développement d'une méthode d'élaboration des lingots de silicium polycristallin destiné à la fabrication des cellules solaire. Cette méthode est mise au point auparavant au niveau du laboratoire. Les joints de grains des échantillons obtenus ont été révélés par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). Ces joints de grains sont des défauts qui contient des états pièges rattrapent les porteurs de charges. Par conséquent, ils influent sur ses propriétés. La qualité cristalline a été étudiée par révélation chimique qui montre que les dislocations se trouvent en grande densité dans les grains et dans les joints de grains avec des amas de dislocations dans les régions les plus perturbées. L'activité électrique varie d'un grain à l'autre avec une discontinuité dans quelques joints de grains.

La passivation des joints de grains par l'hydrogène et leur caractérisation par mesure d'effet Hall et de la résistivité, montrent que l'introduction de l'hydrogène augmente la concentration des porteurs libres, réduit la résistivité et amélioré la mobilité. L'effet d'hydrogène est beaucoup prononcé pour les faibles concentrations des dopants. Le pourcentage de l'amélioration des propriétés des couches étudiées peut atteindre 20%. Ceci, va nous permettre de dire que le recuit sous hydrogène permet une forte réduction de l'activité électrique des joints de grains ce qui entraine la réduction de la probabilité des porteurs minoritaires d'être piégé, en passant de plus en plus facilement à travers les joints de grains.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE1

- [1] D. M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson. Journal of Applied Physics, 25,676, (1954).
- [2] A. Claverie, Séminaire sur l'électricité photovoltaïque, Nice, 13, (1994).
- [3] H. Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, paris :Ed. Masson, 458, (1990).
- [4] M. Orgeret. Les piles solaires, le composant et ses applications, Paris : Ed. Masson, 247, (1985).
- [5] A. Ricauda. Photodiode à semi-conducteurs dans : photopile solaire – de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières matériaux et procédés, presses polytechniques et universitaires ramandes, Lausanne, 49 (1997).
- [6] H. Mourad, thèse de doctorat, Université de limoges, Ecole Doctorale Science – Technologie – Santé, Faculté des sciences et techniques, (2007).
- [7] T. Desrues, Thèse De Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, (2009).
- [8] S. M. Sze, Semiconductor devices, New York : John Wiley, 867,(1981).
- [9] A. Laugier, J.A. Roger, Les photopiles solaires : du matériau au dispositif, du dispositif aux applications. Paris : Technique et Documentation, 307,(1981) .
- [10] W.C. Benmoussa, S. Amara, A. Zerga, , Revue des Energies Renouvelables, 07, 301, (2007).
- [11] C. Honsberg, Photovoltaics : Devices, Systems and Applications, University of New South Wales, Sydney (1998).
- [12] E. Fourmond, Thèse de docterat, INSA de Lyon (2002).
- [13] C. Grasso, A. Goossens, M. Burgelman, ,Thin Solid Films, 480, 87, (2005).
- [14] H. J. Möller, Spectroscopy, Solar Cells, Sensors Semiconductors for solar cells. Artech House, Boston (1993), XI, 343 pp.,
- [15] A. V. Shah , J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll,C. Droz, U. Graf , Ener. Mat. Solar Cel. 78, 469, (2003).
- [16] R. Kniese, Marco Lammer, Michael Powalla, Thin Solid Films,430, 451, (2004).
- [17] M. F Boujmil, Eleventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference : proceedings of the international conference, held at Montreux, Switzerland, (1992).

Bibliographie

- 11th Eur. Solar Energie Conf., Montreux, (1992).
- [18] A. Hamel , B.Hadjoudja , A. Chibani, Phys. Part. Nucl. Lett. 7, 281, (2010).
- [19] H .Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques .édition. Masson, Paris (1990).
- [20] J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J.F. Nijs, IEEE, 85, 711, (1997) .
- [21] M.A. Green, Silicon Solar Cells : Advanced Principles and Practice. Sydney, Australia : Centre for photovoltaic devices and systems, UNSW, 366, (1995).
- [22] Photon International, EPIA Analysis (2010).
- [23] W. Schmidt, B. Woesten, J. Kalejs, progress in photovoltaics Prog. Photovolt.: Res. Appl. 10, 129, (2002).
- [24] J. Kalejs, B. Bathey, J. Cao, and al., in the Proc. of NCPV and Solar Program Review Meeting Mar 24-26, (2003).
- [25] G. Hahn, A. Schonecker, J. Phys.: Condens. Matter, 16, 1615, (2004) .
- [26] J. L. Bobin, H. Nifenecker, C. Stephan, J.L. Bobin, H. Nifenecker, C. Stephan. EDP Sciences, 1-102,(2001).
- [27] J. C. C. Fan, H. J. Zeiger, United States Patent, 11.22. (1977).
- [28] H. Herzer, Proc. 10th EC PVSEC, Lisbon,(1991).
- [29] C. P. Khltak, F. Schmid, Proc.6th Int. Photovoltaic. Science and Engineering Conference (PVSEC) New Delhi, India, 10, (1992).
- [30] J. Dietl, E. Sirtl, Crystals , Springer –Verlag (1981).
- [31] J. Fally, E. Fabie, B. Chabot, Rev. de l'energie, 819, (1986),761.
- [32] W. Koch, W.Krumbe, I.A.Swirtlich, Pro.11th , EC PVSEC, Montreux 12-16 Oct,(1992).
- [33] A. Mouhoub, Rev. Energie. Ren, 4 (2001).
- [34] R. Tala-Ighil1, M. Boumaour1, K. Melhani1, F. Ait Amar1 et A. Iratni, Revue des Energies Renouvelables ,11, 277, (2008).
- [35] L. A. Dobrzański, A. Dryga, P. Panek, M. Lipiński ,P. Ziêba, International Scientific Journal, 38, 5,(2009).
- [36] J.F. Lelièvre, Thèse de doctorat, Institut National des sciences Appliquées de Lyon, (2007).
- [37] A.G. Aberle, Solar Energy Materials & Solar Cells, 65, 239, (2001),

Bibliographie

CHAPITRE 2

- [1] T.Tomita, Disponible sur : <<http://sharp-world.com/corporate/news/index>.
- [2] M. Tanaka, S. Okamoto, S. Tsuge, Proc.of the 3rd World Conference and Exhibition on Photovoltaics Solar Energy Conversion, Japan, 1, (2003) .
- [3] H.Foll,disponible en linge sur l'adresse :<http://www.tf.uni-kiel.de/matwis>.
- [4] J.C.Muller, (2007) .disponible sur l'adresse.<http://reglisse.bretagne.ens-cachan.fr/> .
- [5] T.A.Gracheva, N. D. Malygin, D. V. Shengurov, V. G. Shengurov, Technical Physics,70, 124, (2000) .
- [6] G.Mathian, H.Amzil,Solide Sta.Elect , 26, 131, (1983) .
- [7] J.P.Deville, J. Quesada, Journal de physique,43, 193, (1982) .
- [8] S. Pone-Alca. Ntara, C. Del-Canizo, Solar Energy Material and Solar Cells, 87,411 (2005).
- [9] Weertman, “Physical Metalurgy” R.W.Cahn North Holland Amsterdam, 983, (1970).
- [10] J.P. Baïlon, « Des matériaux », Edition Relié, (2000).
- [11] J.L. Mariani, B. Pichand ;et al, Springer Proceeding in physics.54, 211, (1991).
- [12] J.C. Bric, J. Crystal Growth, 6, 205, (1970) .
- [13] L. Priester - les joints de grains de la théorie à l'ingénierie, (2006).
- [14] S. Martinuzzi, Rev. Phys. Appl, 22, 637, (1987).
- [15] F. BattisteIa, A. Rocher, A. George, Mater. Res. Soc. Proc. 59, (1986).
- [16] L. L. Kazmerski, Proceedings of the 6th European Energy Conference, 83, (1985).
- [17] T.Du_ar , A.Nadri ,Scripta Materialia, 62, 955, (2010) .
- [18] L.O.Olimov,Applied Solar Energy,46, 118, (2010).
- [19] L.O.Olimov, Fiz.Zh. Uzbekski. 231, (2005) .
- [20]L.O Olimov, Fiz.Zh .Uzbekski, 361, (2007) .
- [21] P. poluprovodniki, F. svoistva. Physical Properties and Application, Harbek, G., Ed., Mos_cow: Mir, (1989).
- [22] L. O. Olimov, Applied Solar Energy, 46, 118–121, (2010).
- [23] J. Oualid, H. Amzil, Journal de physique.43, 313, (1982).
- [24] A.Rocher ,Revue phys Appl.22, 591-595, (1987).

Bibliographie

- [25] V. G. Popov, Quantum Electronics and Optoelectronics.3, 479-488, (2000).
- [26] H.J. Moller. C. Funke, Thin Solid Films. 487, 179-187, (2005).
- [27] A. Isotratov, E.R. Weber, The electrical Society Interface. 34-36, (2005).
- [28] J.H. Moller, et al, Solar Energy and Solar Cells .72,403-416 ,(2002).
- [29] J.Y.W. Seto, J. Appl. Phys. 46, 5247 ,(1975).
- [30] G. Baccarani, B. Ricco, G. Spadini, J. Appl. Phys. 49 (1978)
- [31] M.F. Cowher, T. O. Sedgwick, J. Electrochem. Soc, 119, 1565 ,(1972).
- [32] T.L. Kamins, J. Appl, Phys, 42, 4357, (1971).
- [33] M.M. Mandurah, K.C. Saraswat, T. I. Kamins, IEEE Trans, Electron. Dev. 28, 1163, (1981).
- [34] M.M. Mandurah, K.C. Saraswat, T.I. Kamins, Appl. Phys. Lett. 36, 683, (1980).
- [35] M.M. Mandurah, K.C. Saraswat. C.R. Helms, T.I. Kamins, J. Appl. Phys. 51, 5755, (1980).
- [36] C.H. Seager. Ann. Rev. Mater. Sci. 15, 271, (1985).
- [37] H. Korsh, R. S. Muller, Solid-State Electron .21, 1045 ,(1978).
- [38] J.H. Moller, Semiconductor for Sollar Cells, Artech House, (1983).
- [39] R. Hull, Properties of crystalline silicon, INSPEC, (1999).
- [40] Z. Beddiaf, B. Hadjoudja, H. Felfli. A. Chibani, Turk. J. Phys. 35, 1-4, (2011).
- [41] I. R. C. Post, P. Ashburn, G. R. Wolstenholme, a review and re-evaluation of theory and experiment transaction electron devices, 39, 1717, (1992).
- [42] R. Nakahuta, Y. Sugihara, T. Ozeki, journal of cristal growth, 274, 79, (2004).
- [43] M. Lemiti, S. Audisio, G. Mai, B. Balland, Revue Phys. Appl .24, 133, (1989).
- [44] S. Yousfi, B. Hadjoudja, B. Chouial, N. Djedid, A. Chibani, Surface Engineering. 28, 715, (2012).
- [45] B. Raza, D. B. Holt, Springer Proceeding in Phys. 54, 72, (1991).
- [46] K. Nishioka, T. Yagi, Y. Uraoka, T. Fuyuki, Solar Energy Materials and Solar Cells .91, 1-5, (2007).

CHAPITRE 3

Bibliographie

- [1] M .Tanaka., S .Okamoto and S. Tsuge, Proc. of the 3rd World Conference and Exhibition on Photovoltaics Solar Energy Conversion, Osaka, Japan, (2003).
- [2] D. Ouadjout, Y. Gritli, M. Boumaour, unité de développement de la technologie du silicium, rev : energ.ren, 8, 49 ,(2005).
- [3] J.L. Maurice, J.Y. Laval, Journal De Physique, 43,207, (1982).
- [4] W.C. Dash J. App. Physics, 27, 1193, (1956).
- [5] E. Sirtl et A. Adler, Zeitschrift für Metallkunde, 52, 529, (1961).
- [6] F. Secco, J. Electrochemical Society, 119,948, (1972).
- [7] M. Wright-Jenkins, J. Electrochemical Society, 124,757,(1977).
- [8] B.L. Sopori, J. Electrochemical Society, 131,667, (1988).
- [9] E. S. Cielaszyk, K. H. R. Kirmse, R. A. Stewart and A. E. Wendt , Appl.Phys. Lett. 67, 3099 ,(1995).
- [10] O. Breitenstein, J. Bauer, M. Kittler, T. Aeguirov, W. Seifert, Scanning, 30, 331, (2008).
- [11] A. Rocher, revue phys.Appl, 22, 591, (1987).
- [12] F. Battistella, Thèse de doctorat, Toulouse (1985).
- [13] S. Najar, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique, France (1992).
- [14] Y. Beggah, Thèse de Magister, Université de Constantine (1992)
- [15] A. Djemel, R.J. Tarento, J. Castaing, Y. Marfaing, A. Nouiri, Physica status solidi, 168 (1998).
- [16] D.B. Wittry, D.F. Kyser, J. Appl. Phys. 49, 2827, (1978).
- [17] L. Meng, D. Nagalingam, C.S. Bhatia, A.G. Street, J.C.H. Phang, Solar Energy Materials & Solar Cells, 95, 2632, (2011).
- [18] C. Frigeri,: an overview., Spain 1,1, 163 ,(2003).
- [19] A. Boudjani, Semicond. Sci. Technol. 20,175, (2005).

CHAPITRE 4

- [1] L. Gang, J.F. Stephen, Appl. Phys. Lett. 62,2554, (1993).
- [2] N. Oliver, P. Tom, M.K. Linda, B.S. Alistair, Appl. Phys. Lett, 73,3214, (1998).

Bibliographie

- [3] Z.G. Meng, Y. Li, C.Y. Wu, S.Y. Zhao, J. Li, W. Man, H.S. Kwok and S.Z. Xiong, *Chin. Phys.* 22, 0,46-101, (2008).
- [4] C.Y. Wu, X.D. Li, S.Y. Zhao, J. Li, Z.G. Meng, *Chin. Phys.* B 18, 1237, (2009).
- [5] P. Doshi, A. Rohatgi, M. Ropp, Z. Chen, D. Ruby, D.L. Meier, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41–42, 31, (1996).
- [6] K. Nishioka, T. Yagi, Y. Uraoka, T. Fuyuki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 1 ,(2006).
- [7] L. Carnel, I. Gordon, K. Van Nieuwenhuysen, D. Van Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans, *Thin Solid Films*, 487, 147 ,(2005).
- [8] J.L. Benton, C.J. Doherty, S.D. Ferris, D.L. Flamm, L.C. Kimerling, H.J. Leamy, *Appl. Phys. Lett.* 36, 670, (1980).
- [9] S. Ostapenko, L. Jastrzebski, J. Lagowski, R.K. Smeltzer, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2873, (1996).
- [10] E.S. Cielaszyk, K. Kirmse, R.A. Stewart, A.E. Wend, *Appl. Phys. Lett.* 67, 3099,(1995).
- [11] S. K. Estreicher *Mater. Sci. Eng.* R14, 319 ,(1995) .
- [12] A. Stoffel, A. Kovács, W. Kronast, B. Müller, *J. Micromech. Microeng.* 6, 20-33, (1996) .
- [13] M. Ivanda, Implementation and Development of the LPCVD Process, Online Available.
- [14] http://www.irb.hr/en/str/zfm/labs/lmf/Previous_projects/LPCVD/Accessed, 24, (2011).
- [15] R.A. Ditzio, G. Liu, S.J. Fonash, B.C. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* 56, 1140 ,(1990).
- [16] D. Jousse, S.L. Delage and S.S. Iyer, *Philosophical Magazine Part B* 63, 443-455, (1991).
- [17] M.M. Mandurah, K.C. Saraswat, T.I. Kamins, *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-28, , (1981).
- [18] Y. Vy, R. Sylvie, C. Eric, Université Paris-Sud-11, Bâtiment 220, L'UFR des Sciences, 91 405, Orsay.
- [19] L.J. Van der Pauw, *Pioneering Papers*, 174 ,(1991).
- [20] T. Unagami, T. Takeshita, , *IEEE Trans. Electron Dev.*, 36, 529, (1989).
- [21] Y. Okamoto, H. Tamagawa, *Rev. Sci. Instrum.*, 43,1193, (1972).
- [22] C.H. Seager and D.S. Ginley, *Appl. Phys. Lett.* 34,337-340., (1979)
- [23] C.H. Seager, D.J.Sharp, J.K.G. Panitz, *J Vac Sci Technol.* 20, 430 ,(1982).

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2019

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT

Thème:

*Croissance et étude de L'effet de l'hydrogène sur les
propriétés du silicium polycristallin destiné à l'usage
photovoltaïque*

*Option: semi-conducteurs
Par*

Meryem MEKHALFA

Directeur de thèse: Alloua CHIBANI Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

Devant le jury:

Président: Abdelaziz DOGHMANE Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

Examineurs: Mokhtar GHERS Professeur Université Badji Mokhtar Annaba

Brahim BELFARHI M.C.A Université Guelma

Bouzid HADJOUJJA Professeur Université Badji Mokhtar Annaba