

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE.**



Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie.

Projet de Fin d'Etudes
En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur
d'état en Métallurgie.

Thème :

Caractérisations et étude du silicium photovoltaïque issu de lingots coulés à l'aide du silicium métallurgique « Si U1146 » et « Si T401103 » par la méthode de Bridgman avec brassage électromagnétique à 250 A.

Proposé et dirigé par :
Pr. Essaid SALHI

Étudié par :
Oussama DJEMA

Juin 2013

Ecole Nationale Polytechnique 10, Avenue Hassan Badi. El-Harrach. Alger

Remerciements

Je remercie tout d'abord **Allah** le tout puissant, de m'avoir donné le courage et la patience afin de mener à bien mon projet de fin d'étude.

J'exprime ma profonde gratitude au professeur **SALHI ESSAID** pour ses conseils judicieux, et orientations tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier également **Mr. M. BOUABDALLAH** pour m'avoir honoré en acceptant de présider le jury, **Mr. K. ABADLI** et **Mr. M. DJEGHLAL** d'avoir accepté de juger mon humble travail.

Je n'oublie pas de remercier **Mr. M.KECHOUANE**, **Mr. S. AMMARA** et **Mr. S. MANSOUR**, les enseignants de l'USTHB.

Mes remerciements aussi pour **Mr. S. DJERRAF** de « CDTA » et **Mr. N.KHAROUBA** de « CSC » et en particulier **M^{elle}. N.BOUHELLEL**, ainsi que **Mme. K.GUELLIL** et **Mr. NAOUI** du laboratoire Sédimentologie « CRD Sonatrach ».

Mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à ma formation depuis mon jeune âge, et aux enseignants du département de métallurgie, qu'ils trouvent dans ce mémoire le bien de ce qu'ils m'ont appris.

DEDICACES

A mes très chers parents que j'aime beaucoup, ma mère qui a été près de moi durant tout le long chemin d'étude, et mon père qui m'a encouragé pour finir mes études, que ce travail soit pour eux le témoignage de ma plus profonde reconnaissance pour leur souffrance et leur sacrifice.

Je dédie ce modeste travail avec tout mon profond respect :

*A mes chers frères **Mohamed Amine (Adel) et Abdenour***

A mes chères sœurs

*A mon promoteur **Monsieur ESSAID SALHI***

*A tous mes amis : **Hafid, Oussama, Yousef, Samir, Iram, Salah, Yazid, Yacoub, Koussaila, Moussa el mahdi, Ameer, El bouti, Moukadam, Fatah, Redaoune, Sofiane, Houari, Housseem, Imad, Hmid, Ahmed, Islem, Lahcen, Amine, Abdennour.***

Oussama.

الملخص

السيليسيوم متعدد البلورات هو المادة الأكثر شيوعا التي تستخدم في الصناعة الضوئية لتصنيع الخلايا الشمسية، ولهذا نهدف من هذا المشروع إلى دراسة مدى تأثير التبريد أحادي الإتجاه، التخليط الكهرومغناطيسي والتركييب الكيميائي للمواد الخام على الحالة الهيكلية والخصائص الكهربائية للسيليسيوم المنقى من خلال طريقة البلازما مع تخليط كهرومغناطيسي على 250 أمبير ومصنع بتقنية بريجمان.

الكلمات الرئيسية

السيليسيوم المتعدد البلورات، صناعة الضوئية، الخلايا الشمسية، التبريد أحادي الإتجاه، التخليط الكهرومغناطيسي، التركييب الكيميائي، الحالة الهيكلية، الخصائص الكهربائية، طريقة البلازما، بريجمان.

Résumé

Le silicium polycristallin reste le matériau le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque pour la fabrication des cellules solaires. L'objectif de notre étude se base sur l'influence du refroidissement dirigé, le brassage électromagnétique et la composition chimique de la matière première sur l'état structural et les propriétés électriques du silicium purifié par la méthode de plasma avec brassage électromagnétique à 250 A et élaboré par la méthode de Bridgman.

Mots clés

Le silicium polycristallin, l'industrie photovoltaïque, les cellules solaires, refroidissement dirigé, brassage électromagnétique, l'état structural, les propriétés électriques, la méthode de plasma, la méthode de Bridgman.

Abstract

Polycrystalline silicon is the most common material used in the photovoltaic industry for the manufacture of solar cells, the aim of our study is based on the effect of directed cooling, electromagnetic mixing and the chemical composition of the raw material on the structural state and the electrical properties of silicon purified by the method of plasma with electromagnetic mixing with 250A and developed by method of Bridgman.

Keywords

Polycrystalline silicon, the photovoltaic industry, solar cells, directed cooling, electromagnetic mixing, the chemical composition, the structural state, electrical properties, method of plasma, method of Bridgman.

TABLE DES MATIERES

Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Etude bibliographique | 4 |
| I.1. Le photovoltaïque dans le monde | 5 |
| I.1.1. Les énergies renouvelables..... | 5 |
| I.1.2. Le solaire photovoltaïque | 5 |
| I.1.3. Les technologies photovoltaïques | 6 |
| I.1.4. L'industrie photovoltaïque | 8 |
| I.1.5. Définition du silicium de qualité solaire | 9 |
| I.2. Quelques propriétés du silicium..... | 10 |
| I.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du Si..... | 10 |
| I.2.2. Structure | 11 |
| I.2.3. Les impuretés dans le silicium | 12 |
| I.2.3.1. Solubilités des impuretés dans le silicium solide | 13 |
| I.2.3.2. Diffusion des impuretés dans le silicium solide..... | 13 |
| I.2.3.3. Les impuretés dopantes | 14 |
| I.2.3.4. Les impuretés métalliques | 16 |
| I.2.3.4.1. Diffuseurs lents : exemple de l'aluminium et du titane | 16 |
| I.2.3.4.2. Diffuseurs rapides : exemple du fer | 17 |
| I.2.3.5. Oxygène, carbone..... | 17 |
| I.2.4. Les défauts cristallins dans le silicium..... | 18 |
| I.2.4.1. Défauts linéaire : dislocations | 18 |
| I.2.4.2. Défauts bidimensionnels..... | 19 |
| I.3. Purification du silicium..... | 23 |
| I.3.1. Réduction carbothermique de la silice | 23 |
| I.3.2. Purification par laitier..... | 24 |
| I.3.3. Purification par voie gazeuse | 25 |
| I.3.3.1. Procédé SIEMENS | 25 |
| I.3.3.2. Le procédé Union Carbide | 27 |
| I.3.3.3. Le procédé Ethyl Corporation | 28 |
| I.3.4. Purification par plasma - Procédé PHOTOSIL | 29 |
| I.4. Croissance et découpe de lingots | 30 |
| I.4.1. Lingots monocristallins (c-Si) | 30 |
| I.4.2. Lingots multicristallins (mc-Si) | 33 |

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| I.4.2.1.Procédés Bridgman | 33 |
| I.4.2.2.Procédé de tirage continu | 35 |
| I.4.3.Découpe des lingots en plaquettes | 36 |
| I.4.4.Rubans | 37 |
| I.4.4.1.Rubans de silicium sur support graphite | 37 |
| I.4.4.2.Rubans de silicium autosupportés | 38 |
| I.5.La cellule photovoltaïque en silicium | 37 |
| I.5.1.Géométrie terre-soleil..... | 37 |
| I.5.2.Le Spectre Solaire | 38 |
| I.5.3.Rayonnement solaire porteur d'énergie | 40 |
| I.5.4.Dopage du silicium..... | 41 |
| I.5.5.Création de la jonction P-N..... | 42 |
| I.5.5. La cellule photovoltaïque | 43 |
| Chapitre II : Techniques expérimentales | 45 |
| II.1. Matériau et composition chimique | 46 |
| II.1.1.le Matériau étudié | 46 |
| II.1.2. La composition chimique..... | 46 |
| II.2.Préparation métallographique..... | 47 |
| II.2.1.Tronçonnage | 47 |
| II.2.2.Enrobage | 49 |
| II.2.3.Polissage | 50 |
| II.2.3.1.Pré - polissage | 50 |
| II.2.3.2.Polissage de finition..... | 51 |
| II.2.4.Attaque chimique | 52 |
| II.2.4.1. Mise en évidence des joints de grains..... | 54 |
| II.2.4.2. Mise en évidence des macles et des dislocations..... | 55 |
| II.2.5.Examen au microscope optique | 55 |
| II.2.5.1.Microscope optique..... | 55 |
| II.2.5.2.Principe de fonctionnement | 56 |
| II.2.5.3.Diaphragmes et pupilles..... | 57 |
| II.2.5.4.L'objectif..... | 57 |
| II.2.5.5.L'oculaire | 58 |
| II.2.5.6.Longueur de tube et lentille de tube..... | 59 |

Table des matières

| | |
|---|----|
| II.3. Analyse quantitative de la structure pour la détermination de la 62 | 62 |
| taille moyenne des grains 62 | 62 |
| II.4. La technique de la pointe chaude par effet SEEBECK 63 | 63 |
| II.4.1. l'effet SEEBECK 64 | 64 |
| II.5. Mesure de la résistivité électrique par la méthode de quatre pointes 65 | 65 |
| II.6. Diffraction des rayons X 67 | 67 |
| II.6.1. Introduction 67 | 67 |
| II.6.2. Propriétés des rayons X 68 | 68 |
| II.6.3. Nature des rayons X 69 | 69 |
| II.6.4. Production des rayons X 70 | 70 |
| II.6.5. Description du montage 72 | 72 |
| II.6.6. Diffraction des RX par les cristaux 72 | 72 |
| II.6.7. Macro-contraintes et microdéformations 75 | 75 |
| II.6.8. Application au calcul des tailles moyennes des grains 76 | 76 |
| II.6.9. Conditions expérimentales 76 | 76 |
| Chapitre III : Résultats et discussions 78 | 78 |
| III.1. Caractérisation métallographique 79 | 79 |
| III.1.1. La mise en évidence des grains et joints de grains 79 | 79 |
| III.1.2. Taille moyenne des grains des différents échantillons 81 | 81 |
| III.1.3. Quelques micrographies révélant les dislocations et les macles 82 | 82 |
| III.2. La détection du type de dopage par la technique de la pointe chaude 85 | 85 |
| III.3. Résistivités électriques 85 | 85 |
| III.4. Diffraction des rayons X 88 | 88 |
| III.4.1. Dépouillement des diffractogrammes 90 | 90 |
| III.4.2. Calcul du taux de microdéformation 91 | 91 |
| Conclusion générale 93 | 93 |
| Perspectives 95 | 95 |
| Références bibliographiques 97 | 97 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Répartition en pourcentage de puissance électrique, des différentes filières de cellules photovoltaïques produites en 2005 | 6 |
| Figure I.2 : Domaines de prix, rendement et puissance de chaque technologie..... | 7 |
| Figure I.3 : Evolution de la puissance photovoltaïque mondiale installée par an | 8 |
| Figure I.4 : Evolution du prix du silicium charge au cours du temps..... | 9 |
| Figure I.5 : Effet de la concentration en impureté métallique dans un monocristal.... | 10 |
| Figure I.6 : Structure cristallographique du silicium (type diamant) | 11 |
| Figure I.7 : Structure de bandes du silicium..... | 12 |
| Figure I.8 : Solubilité des différentes impuretés dans le silicium solide..... | 13 |
| Figure I.9 : Coefficient de diffusion des principales impuretés dans le silicium solide | 14 |
| Figure I.10 : Evolution des mobilités des trous et des électrons en fonction du dopage | 15 |
| Figure I.11 : Variation de la durée de vie en fonction du dopage | 15 |
| Figure I.12 : Effet d'une contamination en aluminium et en titane sur le rendement des cellules photovoltaïques | 17 |
| Figure I.13 : a) Ligne de dislocation coin, L est perpendiculaire à \vec{b} . b) Ligne de dislocation vis, L est parallèle à \vec{b} | 19 |
| Figure I.14 : Polycristal, et schématisation à deux dimensions d'un joint de grains et d'un joint de phases | 20 |
| Figure I.15 : Représentation schématique de la macle dans le réseau CFC le plan de la figure est Le plan (110), les plans A1 et A2 sont les plans de maclages | 21 |
| Figure I.16 : Schématisation à deux dimensions d'un joint de macle | 21 |
| Figure I.17 : Joints de macles à l'échelle du grain ; (c) joint cohérent et (i) incohérent | 22 |
| Figure I.18 : Représentation schématique d'un four de production de silicium métallurgique | 24 |
| Figure I.19 : Cycle de distillation du composé de silicium chloré | 25 |
| Figure I.20 : Représentation schématique d'un réacteur Siemens | 27 |
| Figure I.21 : Les différentes étapes du procédé PHOTOSIL | 29 |
| Figure I.22 : Schéma de principe de la purification par plasma inductif couplé au brassage électromagnétique du silicium | 30 |
| Figure I.23 : Schéma de principe de la méthode Czochralski | 31 |
| Figure I.24 : Schéma de principe de la méthode de la Zone Flottante (FZ)..... | 32 |
| Figure I.25 : Lingots de silicium monocristallin | 33 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.26 : Évolution de la production mondiale de cellule solaire..... | 33 |
| Figure I.27 : Schéma de principe de la méthode Bridgman verticale (VB) | 34 |
| Figure I.28 : Schéma de principe de la méthode Bridgman horizontale (HB) | 34 |
| Figure I.29 : Lingot obtenu par coulée continue de silicium | 35 |
| Figure I.30 : Schéma de principe de la découpe grâce à une scie à fil d'acier..... | 36 |
| Figure I.31 : Plan de l'écliptique : l'orbite terrestre et les saisons | 38 |
| Figure I.32 : Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre | 39 |
| Figure I.33 : (a) Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM 0, au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM 1, avec le soleil à 37° par rapport à l'équateur AM 1.5, (b) Tableau représentant l'intégration du nombre de photons pour une cellule absorbant de 250 nm aux différentes longueurs d'onde mentionnées | 40 |
| Figure I.34 : Principales impuretés dopantes à caractère accepteur (en bleu) et donneur (en rouge) dans le silicium (en noir)..... | 41 |
| Figure I.35 : Comportement dopant du bore (B) et du phosphore (P) dans le silicium | 42 |
| Figure I.36 : Polarisation inverse..... | 42 |
| Figure I.37 : Polarisation directe | 43 |
| Figure I.38 : Schéma de structure d'une cellule photovoltaïque | 43 |
| Figure I.39 : la composition d'une cellule au silicium cristallin | 44 |
| Figure II.1 : forme, dimension (en mm), d'un demi-lingot de silicium poly-cristallin | 46 |
| Figure II.2 : Processus physique dans l'analyse par plasma | 47 |
| Figure II.3 : Dimensions des échantillons utilisés..... | 48 |
| Figure II.4 : les positions des trois types d'échantillons suivant le refroidissement dirigé | 48 |
| Figure II.5 : micro-tronçonneuse..... | 49 |
| Figure II.6 : Echantillon enrobé | 50 |
| Figure II.7 : photographie réelle de la polisseuse utilisée | 51 |
| Figure II.8 : photographie réelle de la polisseuse de finition | 52 |
| Figure II.9 : schéma d'un microrelief par effet d'attaque chimique | 52 |
| Figure II.10 : différentes découpes d'un échantillon contenant des dislocations..... | 53 |
| Figure II.11 : différentes formes de dislocations observées pour chaque découpe.... | 53 |
| Figure II.12 : Préparation des réactifs | 54 |
| Figure II.13 : Schéma d'un microscope optique..... | 56 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure II.14 : Schéma de principe de la structure du microscope | 57 |
| Figure II.15 : Schéma de principe de l'oculaire d'Huygens | 58 |
| Figure II.16 : Schéma de principe de l'oculaire de Ramsden | 59 |
| Figure II.17 : Les principales distances normalisées ISO du microscope (en mm) | 60 |
| Figure II.18 : Photographie réelle de microscope binoculaire. | 61 |
| Figure II.19 : Photographie réelle de microscope optique. | 61 |
| Figure II.20 : logiciel de traitement d'image IMAGE J | 62 |
| Figure II.21 : image type de la norme NFA04-102, schématisant un alliage monophasé polycristallin pour lequel une taille moyenne des grains est recherchée.. | 63 |
| Figure II.22 : Figure représentant la diffusion des électrons et le potentiel ainsi créé dans un conducteur soumis à un gradient thermique | 64 |
| Figure II.23 : photographie Réelle du dispositif de la méthode de la pointe chaude par l'effet SEEBECK..... | 65 |
| Figure II.24 : Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des 4 pointes | 66 |
| Figure II.25 : Photographie du dispositif de la méthode de quatre pointes..... | 67 |
| Figure II.26 : Méthodes d'analyse utilisant un rayonnement incident électromagnétique | 68 |
| Figure II.27 : Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques | 69 |
| Figure II.28 : Domaines de longueur d'onde des RX durs et mous ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$)..... | 70 |
| Figure II.29 : Détails d'un tube classique à RX | 71 |
| Figure II.30 : Schéma d'un tube à rayons X..... | 71 |
| Figure II.31 : schéma d'un diffractomètre..... | 72 |
| Figure II.32 : Organisation tri - périodique d'un cristal..... | 73 |
| Figure II.33 : Principe de la loi de Wulff-Bragg | 74 |
| Figure II.34 : Influence des macro-contraintes « a » et des micro-contraintes « b » sur les pics de diffraction des rayons X | 75 |
| Figure II.35 : le diffractogramme de la fiche ASTM | 77 |
| Figure III.1 : la macrostructure de 22 C 1 | 79 |
| Figure III.2 : la macrostructure de 22 C | 79 |
| Figure III.3 : la macrostructure de 22 G1 | 80 |
| Figure III.4 : la macrostructure de 22 J..... | 80 |
| Figure III.5 : la macrostructure de 23C | 80 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure III.6 : la macrostructure de 23 G..... | 80 |
| Figure III.7 : mise en évidence des dislocations et des macles (22F1)..... | 82 |
| Figure III.8 : mise en évidence des dislocations et des macles (22F)..... | 82 |
| Figure III.9 : mise en évidence des dislocations et des macles (22G1)..... | 83 |
| Figure III.10 : mise en évidence des dislocations et des macles (22G)..... | 83 |
| Figure III.11 : mise en évidence des dislocations et des macles (23F1)..... | 83 |
| Figure III.12 : mise en évidence des dislocations et des macles (23F)..... | 83 |
| Figure III.13 : mise en évidence des dislocations et des macles (23G 1)..... | 84 |
| Figure III.14 : mise en évidence des dislocations et des macles (23G)..... | 84 |
| Figure III.15 : mise en évidence des dislocations et des macles (23J1)..... | 84 |
| Figure III.16 : mise en évidence des dislocations et des macles (23J)..... | 84 |
| Figure III.17 : superposition des courbes $ddp = f(i)$ des échantillons 22 C 1 et 22 C. | 85 |
| Figure III.18 : superposition des courbes $ddp = f(i)$ des échantillons 22 F 1 et 22 F. | 86 |
| Figure III.19 : superposition des courbes $ddp = f(i)$ des échantillons 22 G 1 et 22 G. | 86 |
| Figure III.20 : superposition des courbes $ddp = f(i)$ des échantillons 22 J 1 et 22 J. | 87 |
| Figure III.21 : superposition des courbes $ddp = f(i)$ des échantillons du lingot 23.. | 88 |
| Figure III.22 : Diffraction X de l'échantillon 22 J 2..... | 89 |
| Figure III.23 : Diffraction X de l'échantillon 23 G 2. | 89 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 : Spécifications du silicium de qualité solaire en $\mu\text{g/g}$ | 9 |
| Tableau I.2 : Quelques propriétés du silicium [12]..... | 11 |
| Tableau I.3 : Origine des différents défauts de réseaux cristallins..... | 22 |
| Tableau I.4 : Concentration en impuretés dans un lingot de qualité UMG1..... | 29 |
| Tableau II.1 : Caractéristiques des tubes à rayons X..... | 71 |
| Tableau II.2 : Tableau représentant les données de la fiche ASTM..... | 77 |
| Tableau III.1 : Taille moyenne des grains correspondante à chaque macrostructure des échantillons attaqués..... | 81 |
| Tableau III.2 : Taille moyenne des grains correspondante à chaque macrostructure des échantillons attaqués..... | 81 |
| Tableau III.3 : résistivités électriques des différents échantillons du lingot 22..... | 87 |
| Tableau III.4 : résistivité électrique des différents échantillons du lingot 23..... | 88 |
| Tableau III.5 : plans diffractés, distances inter-réticulaires, paramètres de mailles et fraction des plans diffractés déduites du diffractogramme de l'échantillon 22 J. | 90 |
| Tableau III.6 : plans diffractés, distances inter-réticulaires, paramètres de mailles et fraction de plan diffracté déduites du diffractogramme de l'échantillon 23 G | 90 |
| Tableau III.7 : microdéformation équivalente à chaque plan diffracté de l'échantillon 22J..... | 91 |
| Tableau III.8 : microdéformation équivalente à chaque plan diffracté de l'échantillon 23G..... | 91 |

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Depuis de nombreuses années l'Humanité fait face à une demande en énergie croissante. Cette croissance, qui n'est que la conséquence directe de la croissance démographique mondiale et la mutation progressive des nombreuses économies primaires (basées sur l'agriculture) vers des économies secondaires (basées sur la production) dans les pays en voie de développement, entraîne une raréfaction des ressources naturelles utilisées pour répondre à ce besoin en énergie. Une très grande partie de ces ressources sont aujourd'hui fossiles : pétrole, charbon, gaz naturel. Bien que diversifiées et très abondantes, ces ressources ne sont pas inépuisables et l'exploitation qui en est aujourd'hui faite ne pourra durer plus d'un siècle. Mais la sûreté énergétique à long terme des pays du monde n'est pas le seul péril que fait encourir le recours aux énergies fossiles. Leur utilisation génère considérablement de dioxyde de carbone, gaz en parti responsable de l'effet de serre. Cet effet de serre met en péril de nombreuses populations de part le monde et la stabilité géopolitique même de certaines régions du globe pourrait être mise à mal par des phénomènes climatiques majeurs.

Pour répondre à ces préoccupations, de plus en plus d'états mettent en place des politiques incitant à l'économie de l'énergie, mais aussi à la production d'énergie grâce à d'autres moyens souvent qualifiés de « propres » en référence au fait qu'il ne génère pas de dioxyde de carbone. Ces moyens de production sont principalement issus des énergies renouvelables, c'est-à-dire dont les ressources sont inépuisables par nature. Parmi celles-ci on peut citer l'énergie éolienne (issue du vent), marémotrice (issue du ressac, des vagues et des mouvements des marées) ou encore l'énergie « solaire ». Ce dernier terme recouvre en réalité de nombreuses technologies, parmi lesquelles l'énergie photovoltaïque. Il s'agit ici de transformer directement la lumière du soleil en électricité, sans intermédiaire, directement grâce à un matériau semi-conducteur.

L'énergie photovoltaïque a connu un développement formidable en l'espace de 50 ans. La recherche spatiale a permis de financer les recherches initiales. La compréhension des phénomènes physiques qui a découlée de ces recherches a permis à de nombreux matériaux d'être développés avec succès par la suite, et petit à petit, avec la baisse du coût des matières utilisées et une meilleure maîtrise de la technologie, les panneaux photovoltaïques ont quitté l'espace pour être utilisés sur la terre. Les politiques d'incitation gouvernementales ont permis l'essor de cette filière arrivée à maturité qui connaît depuis 20 ans.

Les matériaux utilisés dans un premier temps par ces cellules photovoltaïques étaient essentiellement inorganiques : aujourd'hui encore le matériau le plus couramment utilisé reste le silicium, malgré la concurrence toujours plus rude des tellurures de cadmium, des chalogénures et autres arséniure de gallium [1].

La réalisation de cellules à base de silicium cristallin reste la filière la plus avancée sur le plan technologique et industriel. En effet, le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur terre sous forme de silice, parfaitement stable et non toxique idéal pour l'utilisation en industrie photovoltaïque. Les orientations actuelles des recherches et développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées d'une part sur le développement de nouveaux procédés de croissance de silicium, et d'autre part sur l'abaissement du coût final du composant photovoltaïque. Ainsi La production de cellules à base de silicium massif multicristallin (qui représente maintenant plus de 60 % des ventes

Introduction générale

avec encore 40 % en silicium monocristallin et 10 % en silicium amorphe ou en couches minces) évolue pour des questions de coût et de budget thermique vers des techniques de croissance de plus en plus rapides (coulée continue) et du silicium chargé de moins en moins purifié (silicium de qualité solaire, les rebuts de la micro-électronique commençant à être limités). Cette baisse de la qualité caractérisée par la présence d'une forte concentration d'impuretés et une densité importante de défauts de structure tel que les joints de grains, les dislocations et les précipités, se traduira par une altération des propriétés de transport des charges photo-générées en volume où ces défauts sont responsables en général de la dégradation du rendement de conversion par réduction de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires .

Cette dégradation est en rapport direct avec la concentration des impuretés non métalliques telles que l'oxygène et le carbone qui se classent parmi les impuretés les plus fréquemment observées dans le silicium où ils ont tendance à interagir avec les différents défauts présents dans la matrice pour former des défauts électriquement actifs [2].

Cette étude se base sur l'étude de l'influence du refroidissement dirigé et le brassage électromagnétique sur les propriétés structurales et électriques du silicium polycristallin purifié par la méthode de plasma avec brassage électromagnétique à 250 A élaboré par la méthode de BRIDGMAN.

Nous parlerons dans le premier chapitre sur les énergies renouvelables et particulièrement l'énergie solaire, l'industrie photovoltaïque et la place qu'occupe le silicium. Quelques propriétés du silicium seront données ainsi qu'une mise en évidence des défauts cristallins, des impuretés et leurs effets sur les propriétés électriques. Nous traitons aussi les différents procédés de purification et d'élaboration du silicium mono et polycristallin, ainsi que les cellules photovoltaïques.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le matériau étudié, et les différentes techniques de caractérisation, ainsi que les équipements utilisés.

Le troisième chapitre présente les différents résultats obtenus lors des différentes manipulations effectuées, suivies par des commentaires et des interprétations.

A la fin de ce travail, nous ferons ressortir les conclusions les plus importantes que nous avons tiré lors de cette étude et en suggérant quelques perspectives en continuité des travaux que nous avons mené.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Le photovoltaïque dans le monde

I.1.1. Les énergies renouvelables

L'utilisation massive des énergies fossiles et fissiles, même si elle a rempli tout le champ de l'activité des hommes d'aujourd'hui, reste un phénomène secondaire à l'échelle de l'histoire humaine ; elle apparaît à travers deux pics, l'un au cours du XIXe siècle avec le charbon et la découverte des machines à vapeur, l'autre au XXe siècle avec le pétrole, le gaz et le nucléaire. Le monde a besoin d'inventer une nouvelle stratégie énergétique, qui pour respecter l'environnement global, devra d'abord reposer sur la modération et l'efficacité énergétique et inévitablement utiliser les sources renouvelables.

L'irradiation solaire annuelle sur l'ensemble de la planète au niveau de la mer représente plus de 5000 fois l'énergie que nous consommons. Sur le long terme - environ 50 ans - le potentiel extractible des différentes sources d'énergie renouvelable pourrait en pratique couvrir la consommation mondiale actuelle.

Mais il est clair que la consommation d'énergie que connaît le monde actuellement, tend à s'accroître grâce à la poursuite de la croissance des pays industrialisés et à l'expansion démographique et économique des pays en voie de développement. Si aucun pays ne modifie sa politique énergétique (ou en l'absence d'une politique énergétique mondiale), les besoins énergétiques de la planète pourraient tripler d'ici à 2050.

L'enjeu énergétique de ces prochaines années est donc triple, faire face d'une part à la disparition des ressources énergétiques actuelles, et d'autre part, à une demande toujours croissante, tout en préservant notre environnement. Cependant, seule une implication politique forte permettra de voir le développement de ces énergies renouvelables à grande échelle avant l'assèchement des énergies de stock [3].

I.1.2. Le solaire photovoltaïque

La montée en puissance de l'énergie photovoltaïque devient aujourd'hui une réalité industrielle et économique qui doit relever les défis technologiques. Indépendamment des points communs avec les autres énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque présente plusieurs autres avantages. Tout d'abord, elle est relativement bien répartie à la surface du globe et facilement disponible, ce qui la rend particulièrement appropriée aux régions isolées. Ensuite, le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. De plus, les panneaux photovoltaïques exigent peu d'entretien, sont fiables et ont relativement une longue durée de vie (25 ans), ce qui rend leurs coûts de fonctionnement très faibles. Enfin, la technologie photovoltaïque, dominée par le silicium, présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne pas de perturbations du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions. Cependant, avec une intégration correcte dans les bâtiments, l'intrusion visuelle du photovoltaïque peut être minimale.

Jusqu'en 1997, la technologie modulaire photovoltaïque se limitait aux applications professionnelles (bornes téléphoniques, télédétection, alarme, relais télécom, ...etc.), ce qui assurait un développement de la technologie. Mais, avec des taux de croissance de 15%

I. Etude bibliographique

par an, il faut encore attendre jusqu'à 2020 pour que la production mondiale annuelle atteigne un seuil satisfaisant. Autrement dit, la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire reste un procédé nouveau, ou au mieux l'énergie pour les sites isolés [3].

I.1.3. Les technologies photovoltaïques

Les cellules solaires sont des dispositifs à base de semi-conducteurs qui convertissent la lumière solaire en énergie électrique en utilisant « l'effet photovoltaïque ».

Actuellement les principaux matériaux utilisés sont :

- les concepts innovants (cellules organiques).
- Les couches minces de type AsGa, CdTe, CIS.
- Silicium amorphe.
- Silicium monocristallin.
- Silicium polycristallin*.
- silicium multicristallin*.

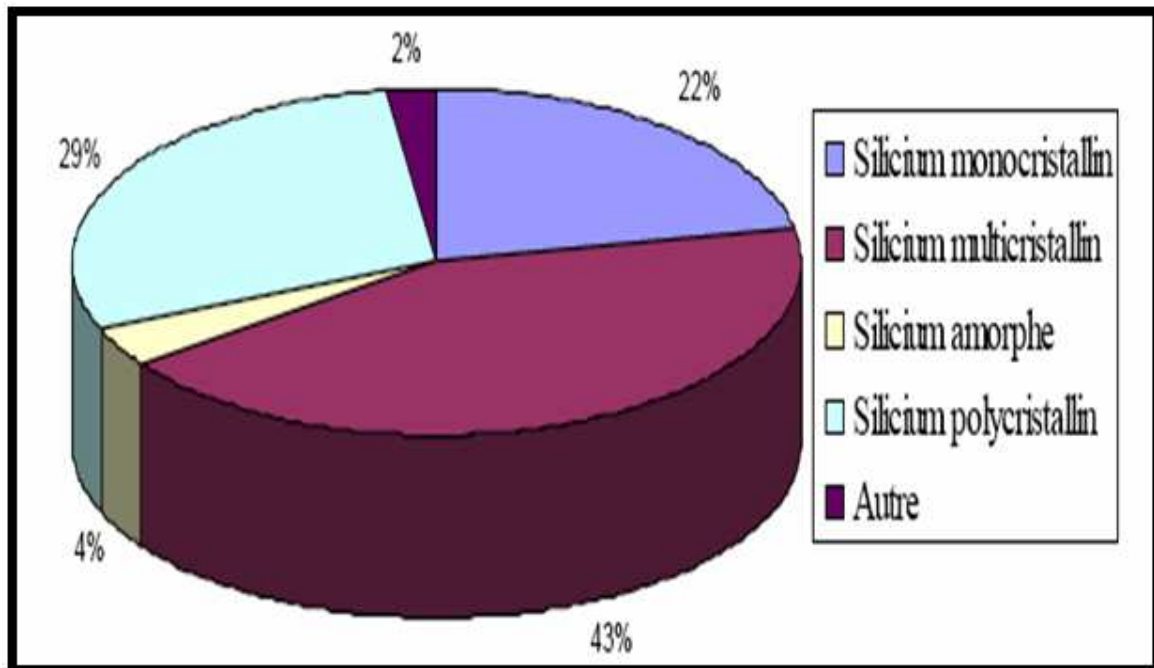


Figure I.1 : Répartition en pourcentage de puissance électrique, des différentes filières de cellules photovoltaïques produites en 2005[4].

Toutes ces filières coexistent bien qu'ayant des rendements, des coûts (exprimés généralement en €/W installé) et des durées de vie différentes (figure I.2).

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

I. Etude bibliographique

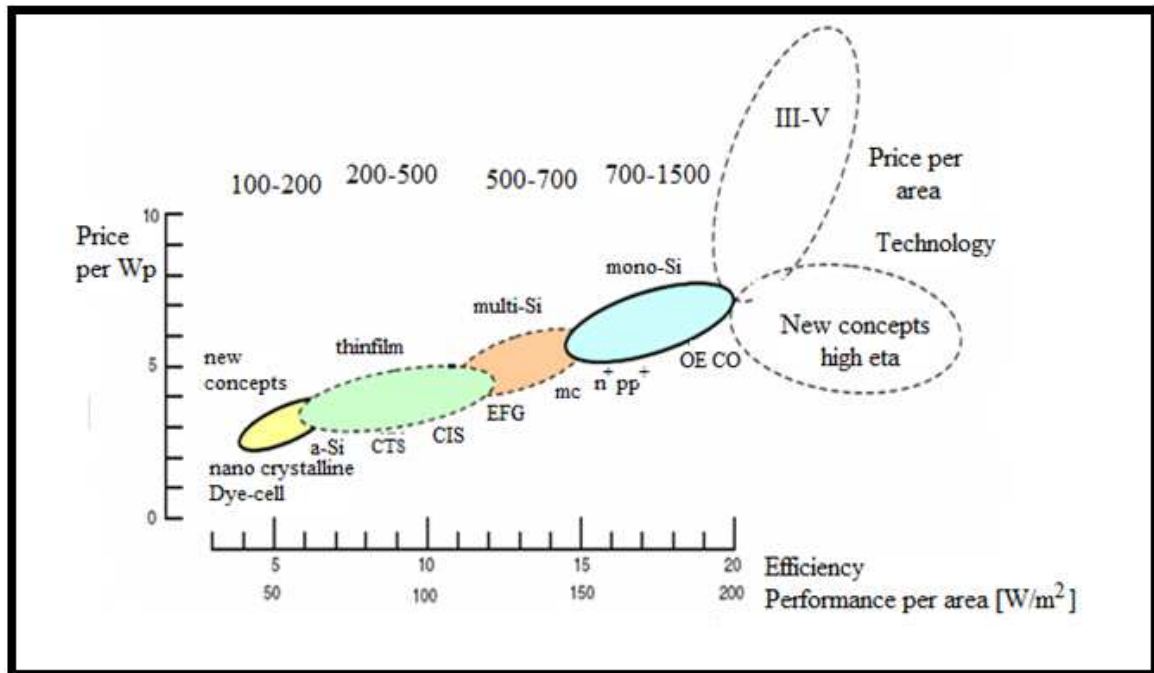


Figure I.2 : Domaines de prix, rendement et puissance de chaque technologie [5].

Les cellules organiques présentent des coûts plus faibles, mais leurs rendements sont les plus faibles et surtout leur stabilité dans le temps est à l'heure actuelle insuffisante (durée de vie de 1000 à 5000 h).

Les couches minces présentent le net avantage d'utiliser très peu de matériau (couche micrométrique). Mais pour obtenir des rendements intéressants les matériaux utilisés sont du CIS (Cuivre Indium Sélénium), CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium) CdTe (Cadmium-Tellure) or la disponibilité des matières premières et les contraintes environnementales liées à la toxicité de certains des matériaux risquent de limiter leur expansion.

Les couches minces à base de silicium amorphe semblent une technologie prometteuse car elles bénéficient, encore plus que les autres technologies cellules, des avancées de la microélectronique. Certaines centrales photovoltaïques sont réalisées avec cette technologie car le coût du watt installé est un des plus faibles. Mais les rendements de conversion de ces cellules restent actuellement nettement inférieurs au silicium cristallin [6].

Le silicium cristallin reste le matériau principal du photovoltaïque et malgré les innovations attendues dans les technologies couches minces, on considère qu'en 2030, le silicium cristallin représentera encore 80% des cellules photovoltaïques produites. En effet l'absorption optique du silicium permet une exploitation satisfaisante du spectre du soleil. Le silicium est aussi un élément abondant sur terre et sans doute le mieux connu des scientifiques suite aux recherches sur les technologies de fabrication pour l'industrie du semi-conducteur.

I.1.4.L'industrie photovoltaïque

Après la réalisation des premières cellules photovoltaïques pour l'industrie spatiale en 1954 [7], les premiers panneaux photovoltaïques, jusqu'à la fin des années 1990, furent dédiés à l'électrification de sites isolés (off-grids). Grâce à la politique nationale de certains pays comme l'Allemagne ou le Japon, cette source d'énergie est désormais majoritairement employée pour l'équipement de sites raccordés au réseau (grid connected).

Actuellement le marché du photovoltaïque prend de l'ampleur : la production de cellules photovoltaïques s'établit à 3,8 GWc pour l'année 2007 (Figure I.3). La croissance de la production est d'environ 40% par rapport à 2006, la production mondiale cumulée est de 12,4 GWc.

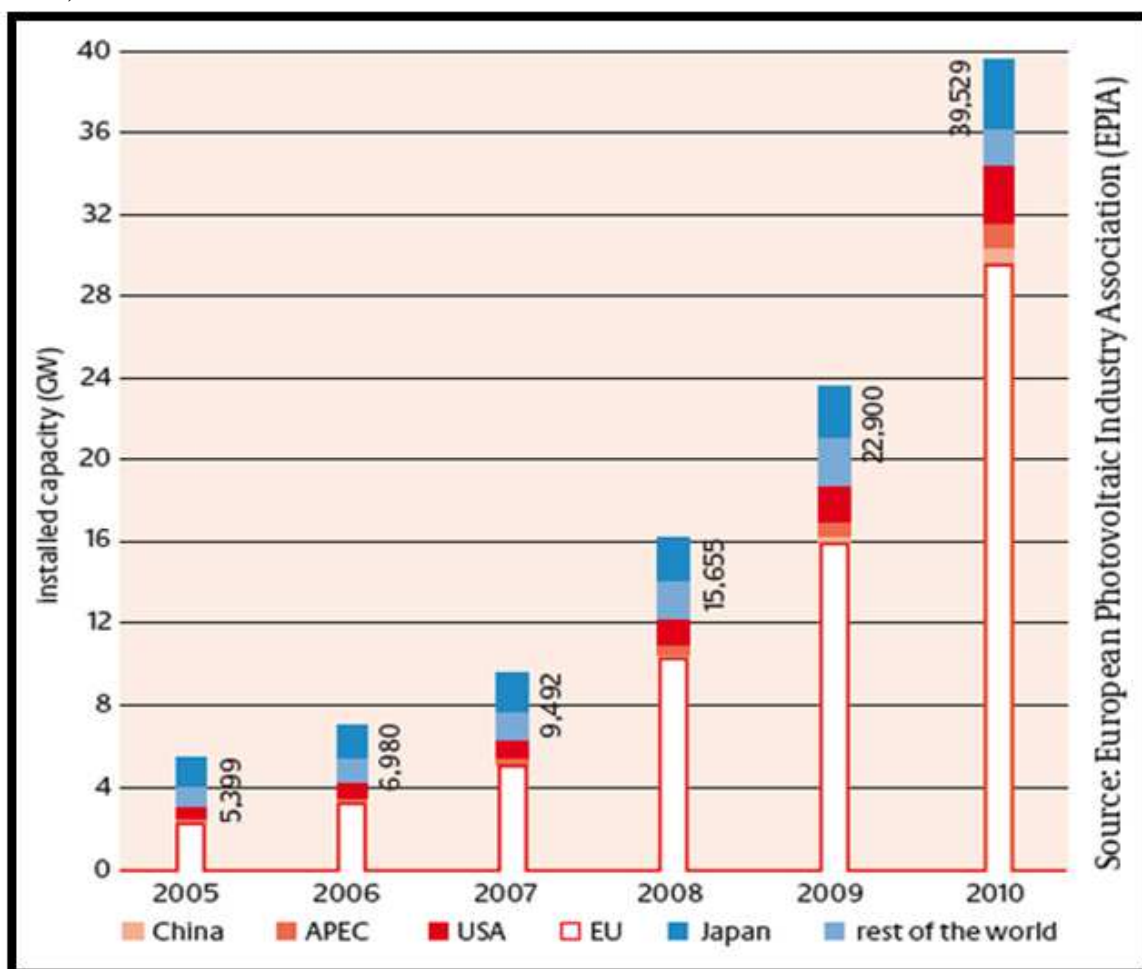


Figure I.3 : Evolution de la puissance photovoltaïque mondiale installée par an [8].

Néanmoins sa contribution globale dans la production d'électricité reste faible, 0,12% de la production mondiale d'électricité, mais dans l'hypothèse d'une croissance annuelle de 25%. L'industrie photovoltaïque contribuerait à 10% des besoins mondiaux en électricité vers les années 2040.

Le photovoltaïque apparaît comme une source d'énergie prometteuse disponible pour tous en de grande quantité. Contrairement aux énergies fossiles, le coût de l'énergie solaire diminue, et elle serait déjà compétitive. D'autres experts pensent que l'énergie

I. Etude bibliographique

photovoltaïque deviendra compétitive aux alentours de 2020-2030 suivant l'ensoleillement des régions.

Mais pour atteindre un tel objectif, l'industrie photovoltaïque doit pouvoir garantir une baisse des coûts pour se situer en dessous de 1€/W installé. Dans cette optique, la garantie de l'approvisionnement en matières premières (silicium, indium, sélénium, tellure, cadmium...) est indispensable [8].

La figure I.4 montre l'évolution du prix de silicium au cours du temps.

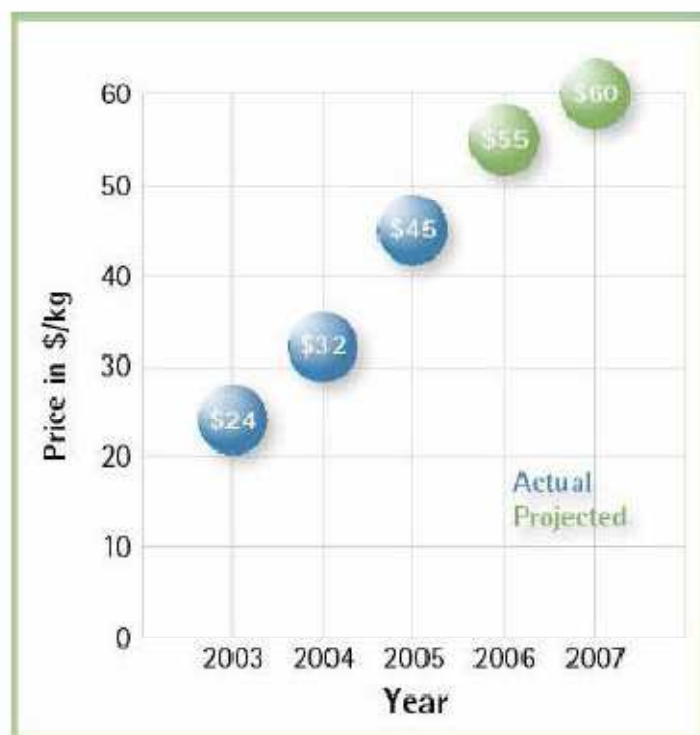


Figure I.4 : Evolution du prix du silicium charge au cours du temps [9].

I.1.5. Définition du silicium de qualité solaire

On différencie le silicium de qualité solaire du silicium de qualité électronique car celui-ci tolère une quantité plus élevée d'impuretés. Il n'existe cependant pas de réelle norme décrivant les spécifications du silicium de qualité solaire. Certaines études (Tableau I.1) ne font qu'esquisser une définition [8].

Tableau I.1 : Spécifications du silicium de qualité solaire en µg/g [8].

| | Luque | Sarti |
|----|-------|-------|
| Fe | 0,1 | 10 |
| Al | 0,1 | 2 |
| Ca | 0,1 | 2 |
| Ti | 0,1 | 1 |
| C | 4 | 10 |
| O | 5 | 10 |
| P | 0,3 | 1 |
| B | 0,1 | 5 |

I. Etude bibliographique

Ces différences entre spécifications proviennent vraisemblablement du fait que dans le cas de Luque, il envisage d'obtenir un rendement cellule comparable à celui du silicium de qualité électronique. Alors que Sarti et al. Semblent envisager un matériau acceptable au niveau industriel, même si les rendements de conversion des cellules photovoltaïques sont légèrement inférieurs que ceux des cellules solaires réalisées avec du silicium de qualité électronique.

L'impact réel des différentes impuretés métalliques sur la durée de vie des porteurs minoritaires et donc sur le rendement des cellules solaires en silicium monocristallin, a été examiné au Westinghouse Research and Development Centre. Ces travaux font encore référence, même s'ils ne tenaient pas compte des étapes de fabrications actuelles de cellules photovoltaïques (getter Al-Si, hydrogénation) qui améliorent sensiblement l'efficacité du matériau lorsqu'il contient des impuretés métalliques avec un coefficient de diffusion élevé. Par ailleurs, toutes ces expériences ont été réalisées sur du silicium monocristallin, il n'y avait pas de formation de précipités aux joints de grains comme dans le silicium multicristallin [8].

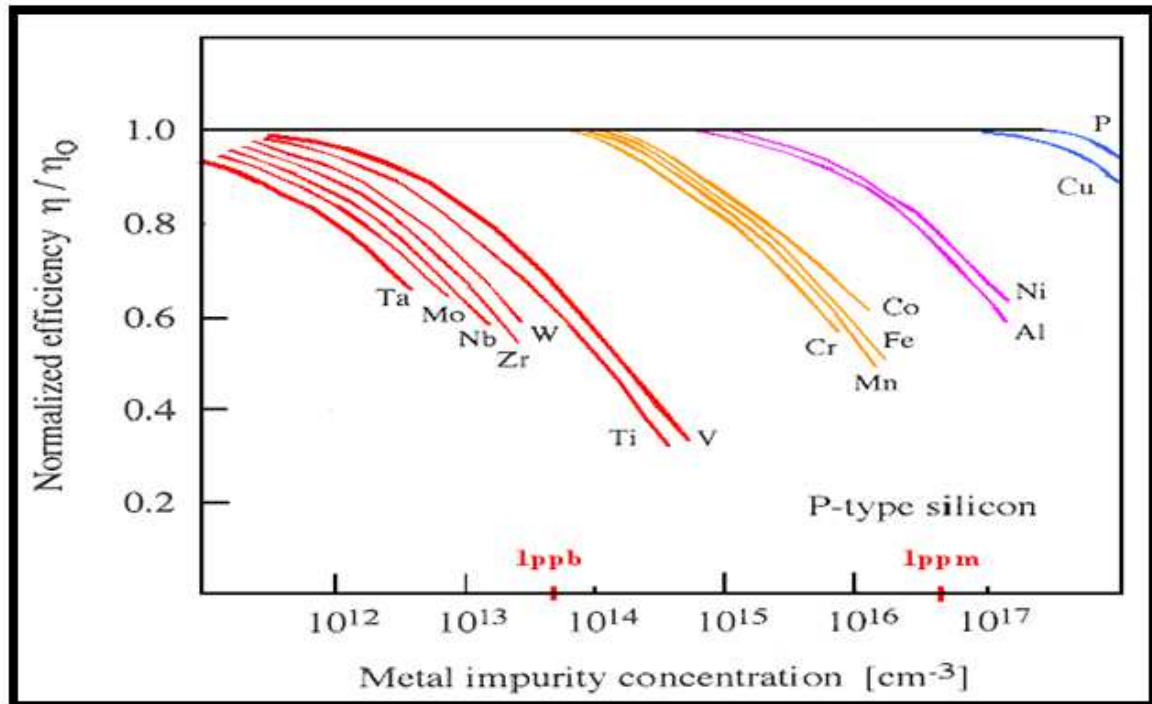


Figure I.5: Effet de la concentration en impureté métallique dans un monocristal [10].

I.2. Quelques propriétés du silicium

I.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du Si

Le silicium, de symbole Si, est un élément électropositif tétravalent Si^{+4} . Numéro atomique = 14 ; masse atomique = 28,08 ; rayon ionique = 0,39 Å.

Le silicium élémentaire n'existe pas dans la nature. On peut le préparer industriellement par réduction de ses oxydes. Il s'agit d'un semi-conducteur avec un gap d'énergie de 1,12 eV. C'est alors un corps de couleur gris-noir et d'aspect métallique.

I. Etude bibliographique

Dans la nature nous avons toujours affaire à des composés du silicium avec l'oxygène. Dans ces composés, le silicium grâce à son petit rayon ionique, se place au milieu d'un tétraèdre, dont les sommets sont occupés par 4 atomes d'oxygène, dont le rayon ionique est trois fois et demi plus élevé ($1,32 \text{ \AA}$) [11].

De par ses multiples applications, le silicium est un des matériaux aux propriétés les mieux connues. Tableau I.2.

Tableau I.2 : Quelques propriétés du silicium [12].

| Masse volumique à 300°K (solide) | Masse volumique à 1687°K (liquide) | Conductivité thermique K (300°K) | Température de fusion | Gap d'énergie (300°K) |
|--|--|--|-----------------------|---------------------------------------|
| 2.329 g/cm^3 | 2.51 g/cm^3 | $1.5 \text{ W. cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | 1687°K | $1,126 \text{ eV}$ |

I.2.2. Structure

La structure cristallographique du silicium (Figure. I.6) est une structure cubique diamant dans laquelle deux réseaux cubiques à faces centrées s'interpénètrent. Chaque atome d'un des réseaux est entouré par 4 proches voisins équidistants de l'autre réseau formant un tétraèdre. Les liaisons entre les atomes sont de type covalent avec une distance interatomique de $2,35 \text{ \AA}$ et un paramètre de maille $a=5,43 \text{ \AA}$ [13].

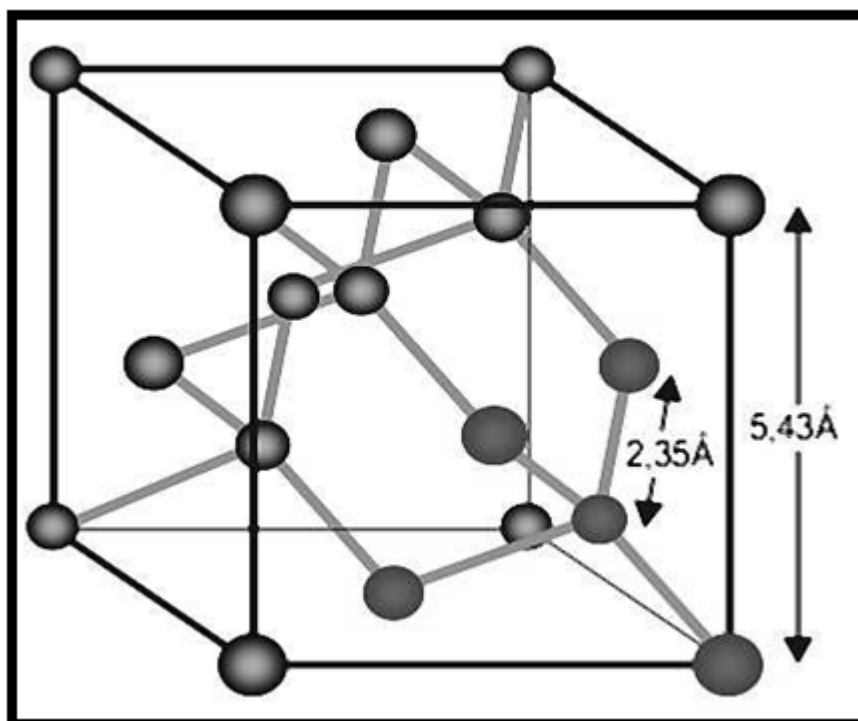


Figure I.6 : Structure cristallographique du silicium (type diamant) [13].

I. Etude bibliographique

La bande interdite (gap), séparant la bande de valence de la bande de conduction est égale à $E_g = E_c - E_v = 1,12$ eV à température ambiante. Il correspond à un gap indirect puisque le minimum de la bande de conduction est repère en un point autre que le maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin. La figure I.7 représente la répartition des niveaux d'énergie du silicium et illustre le gap indirect [14].

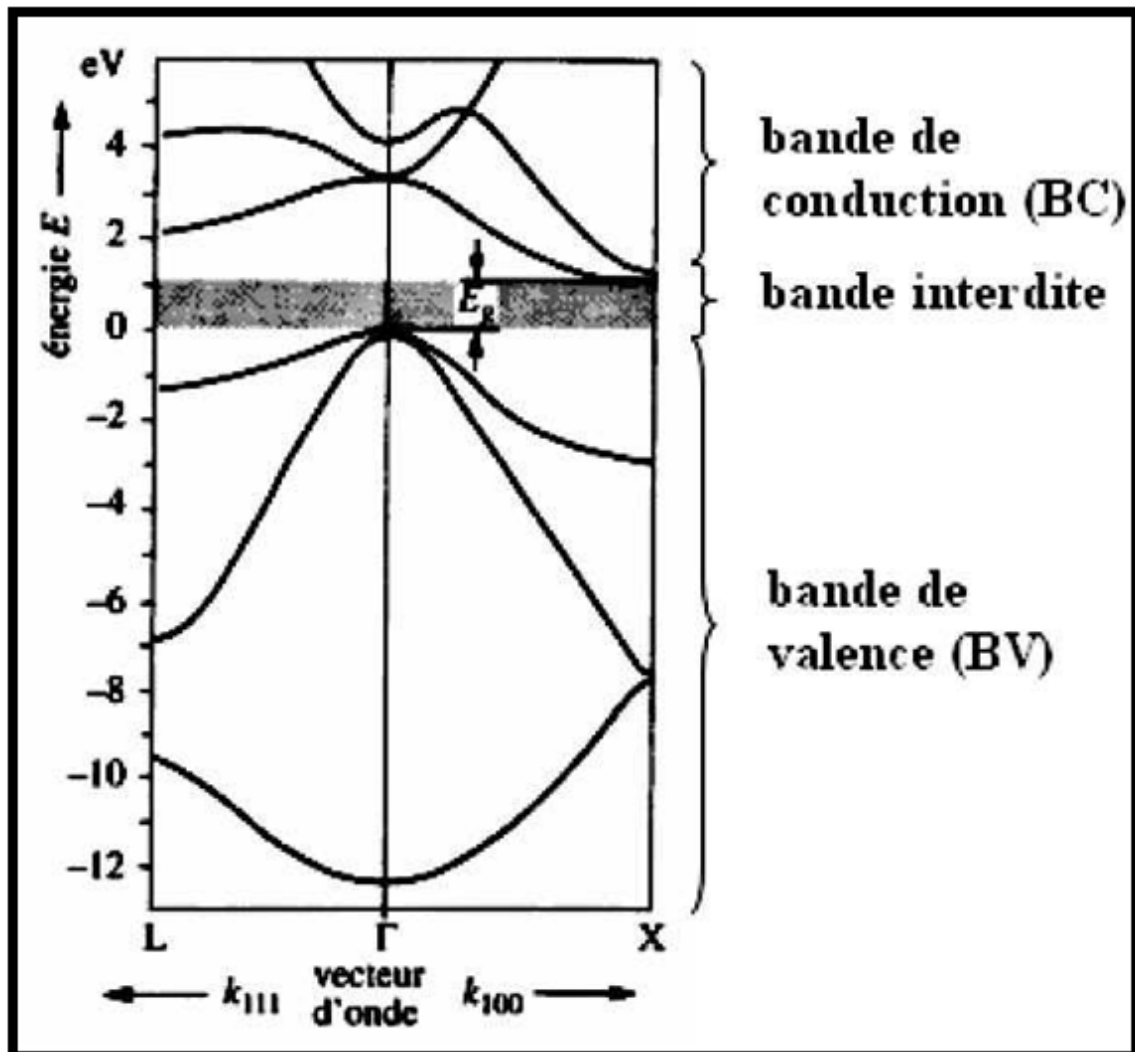


Figure I.7 : Structure de bandes du silicium [15].

I.2.3. Les impuretés dans le silicium

Les impuretés peuvent occuper différents sites dans le réseau du silicium, des sites interstitiels (généralement pour les impuretés métalliques), des sites substitutionnels (pour les dopants B, P, Al...). Les impuretés peuvent s'associer entre elles pour former soit des complexes soit des précipités si localement leur concentration est supérieure à la limite de solubilité.

Les études sur l'activité électrique des impuretés dans le silicium cristallin divise les impuretés en quatre classes :

- Les dopants (B, P, Al,...).
- Les diffuseurs rapides (Fe, Cr, Cu, ...).

I. Etude bibliographique

- Les diffuseurs lents (Al, Ti, Au, ...).
- Les éléments légers (O, C, N, ...) [16].

I.2.3.1. Solubilités des impuretés dans le silicium solide

La solubilité des impuretés dans le silicium solide (comme dans les semi-conducteurs) évolue de manière atypique en fonction de la température. Le maximum de la solubilité ne se situe pas à une température proche de l'eutectique, il se situe à une température nettement supérieure. On définit la solubilité comme rétrograde, cette particularité est spécifique des semi-conducteurs. Elle provient du fait que l'enthalpie de dissolution d'une impureté est supérieure à la chaleur latente de fusion du semi-conducteur considéré [16].

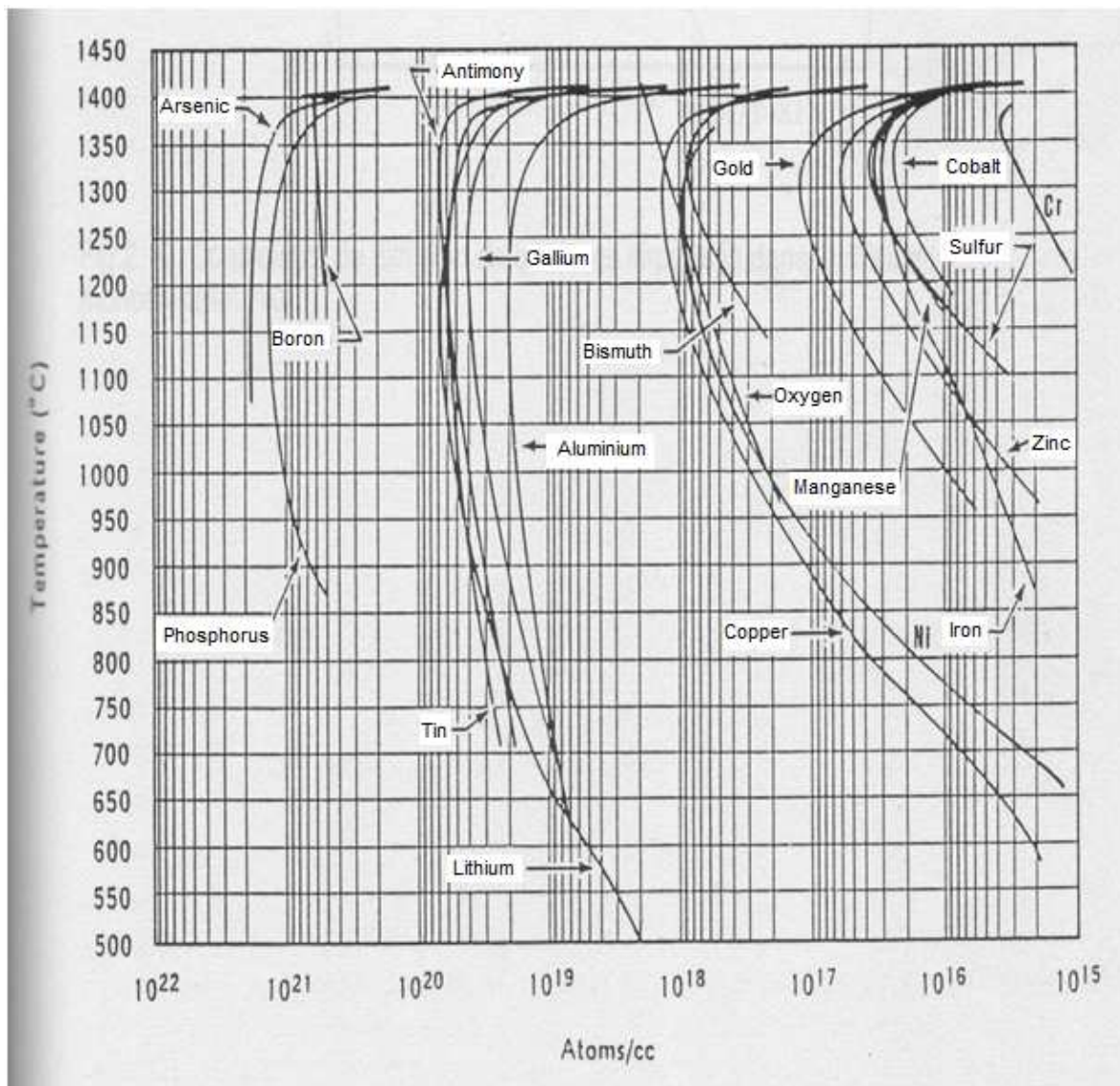


Figure I.8 : Solubilité des différentes impuretés dans le silicium solide [17].

I.2.3.2. Diffusion des impuretés dans le silicium solide

Le coefficient de diffusion varie en fonction de la température suivant la loi d'Arrhenius :

I. Etude bibliographique

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (I.1)$$

Où :

D : est le coefficient de diffusion (cm^2/s).

Q : l'énergie d'activation.

Généralement, les impuretés sont classées en deux catégories les diffuseurs lents (Al, Ti, Zn) et les diffuseurs rapides (Ni, Cu, Fe, Cr) qui sont beaucoup plus sensible aux traitements thermiques puisqu'ils diffusent sur une distance plus importante.

$$L = \sqrt{D \cdot t} \quad (I.2)$$

Avec :

- L : longueur de diffusion.
- D : coefficient de diffusion.
- t : le temps du maintien.

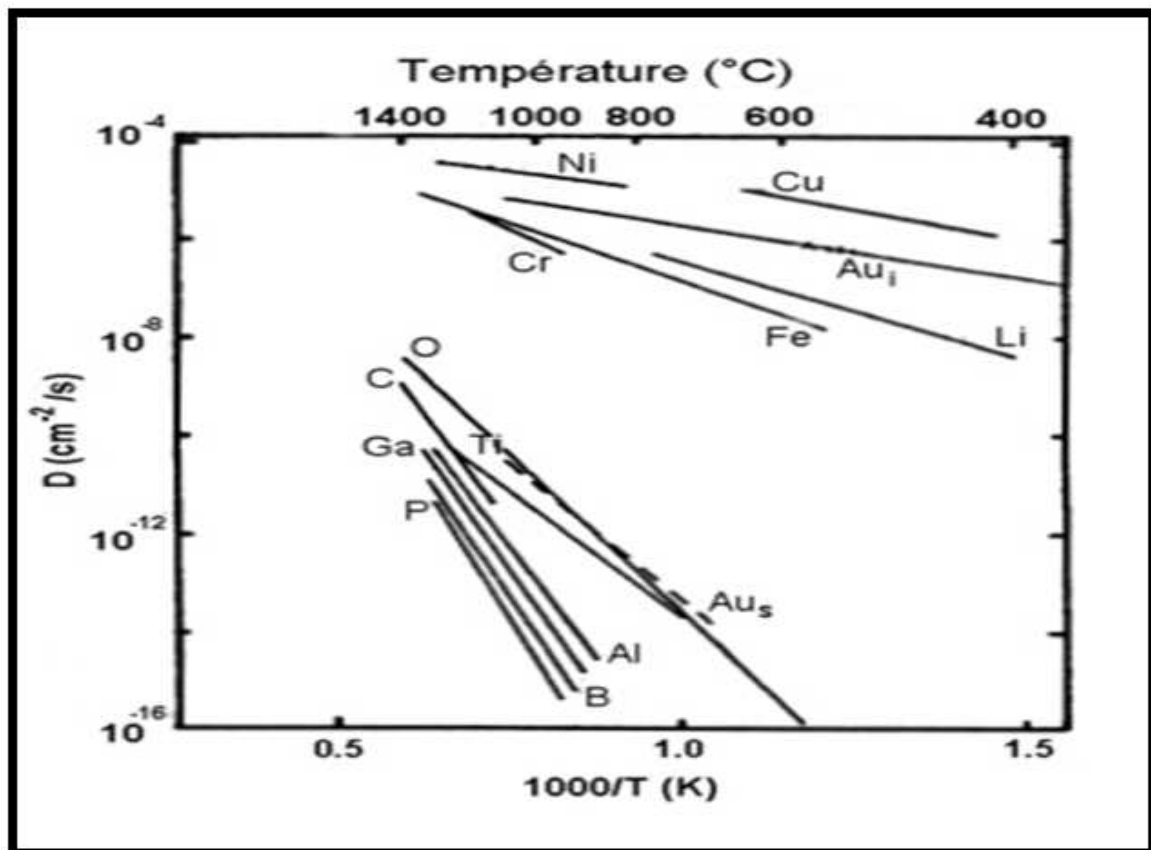


Figure I.9 : Coefficient de diffusion des principales impuretés dans le silicium solide [18].

I.2.3.3. Les impuretés dopantes

L'augmentation de la teneur en impuretés dopantes, réduit la mobilité des porteurs (Figure I.10).

I. Etude bibliographique

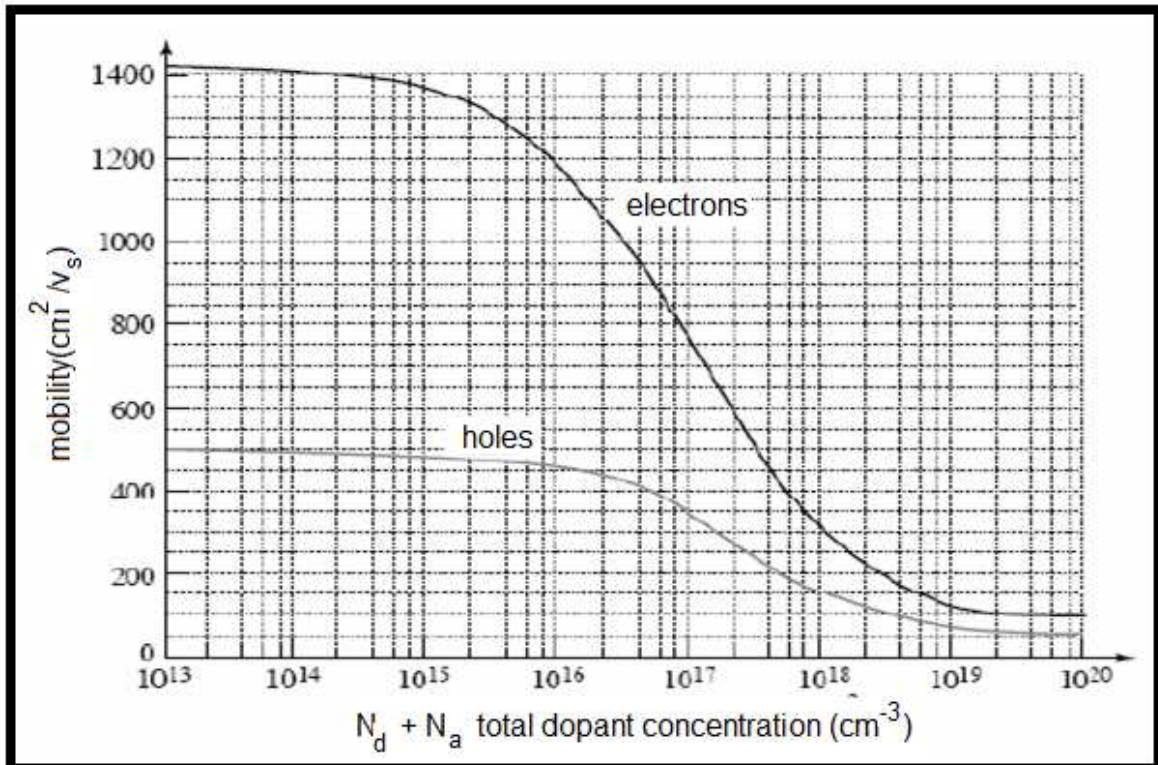


Figure I.10 : Evolution des mobilités des trous et des électrons en fonction du dopage [19].

Les impuretés dopantes affectent aussi la durée de vie des porteurs minoritaires (Figure I.11).

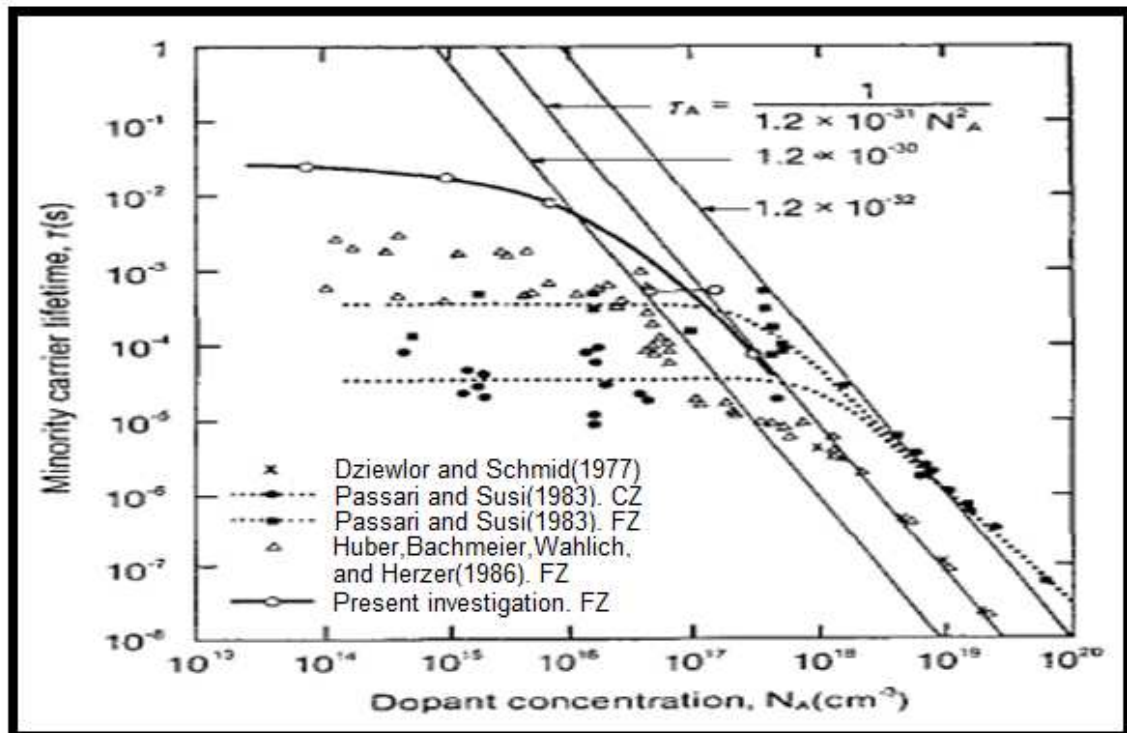


Figure I.11: Variation de la durée de vie en fonction du dopage [19].

I. Etude bibliographique

D'après la figure I.11, si le dopage dépasse de 10^{18} at.cm⁻³, les durées de vie des porteurs minoritaires s'effondrent par suite des recombinaisons Auger.

Le mécanisme de recombinaison Auger s'explique par la statistique SRH (Shockley-Read-Hall) qui décrit les recombinaisons des porteurs de charge assistées par la présence d'un niveau d'énergie dans la bande interdite du silicium, généralement introduit par des défauts cristallographiques ou des impuretés (dopantes ou métalliques).

La recombinaison Auger est un processus de recombinaison bande à bande impliquant trois particules. Dans ce processus, l'énergie libérée par la recombinaison d'un électron avec un trou n'est pas émise sous forme d'un photon, mais elle est transmise à un autre porteur (électron ou trou) qui est transféré à un niveau énergétique plus élevé. Alors que pour le silicium monocristallin de haute pureté, un dopage correspondant à une résistivité de 0.2 à 0.3 Ω.cm est recommandé (soit 2 ppm) [20], pour le silicium de qualité « solaire », une résistivité de 1 à 3 Ω.cm (soit un dopage de 0.15 ppm) est conseillée car les interactions dopants-défaut réduisent la durée de vie des porteurs dans un matériau à faible résistivité.

L'aluminium avec ses 3 électrons de valence constitue aussi un accepteur qui peut être présent en grande quantité dans le silicium métallurgique. La mobilité des trous et la concentration de porteurs diminuent pour une concentration en aluminium supérieure à 10^{17} at.cm⁻³, mais la longueur de diffusion décroît déjà pour une concentration de 10^{15} cm⁻³. Des observations par TEM suggèrent une ségrégation de l'aluminium aux joints de grains, d'où une certaine passivation. La DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) détecte deux niveaux profonds pour l'aluminium à 0,315 et 0,378 eV [21], le premier est un centre de recombinaison et le deuxième un piège à trou. Comme le bore, l'aluminium forme des complexes avec l'oxygène : Al-O [22].

I.2.3.4. Les impuretés métalliques

Les impuretés recombinantes (Ti, Fe, Al, Cu, Ni...) introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Ces niveaux agissent comme des pièges s'ils réémettent plus vite un porteur libre vers sa bande permise d'origine avant de piéger un porteur de signe contraire. Ces impuretés se comportent aussi comme des centres de recombinaison si les coefficients de capture des électrons et des trous sont du même ordre de grandeur.

I.2.3.4.1. Diffuseurs lents : exemple de l'aluminium et du titane

Geerligts et al rapportent que 5µg/g d'aluminium ou 10 µg/g de titane dans la charge de silicium réduise l'efficacité des cellules d'au moins 25% [23].

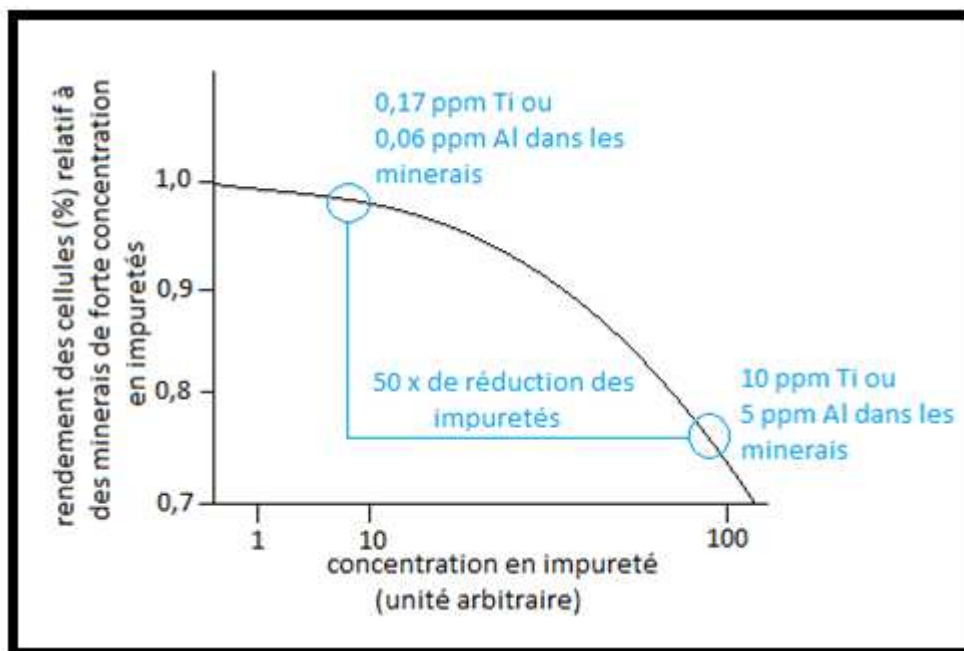


Figure I.12 : Effet d'une contamination en aluminium et en titane sur le rendement des cellules photovoltaïques [23].

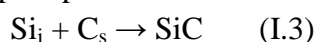
I.2.3.4.2. Diffuseurs rapides : exemple du fer

Même si, comme l'a démontré Davis, le fer est une impureté très recombinaison (Figure I.5). La teneur en fer dissous semble désormais moins critique pour le rendement des cellules solaires [10]. En effet S. Dubois a montré que le rendement des cellules solaires est peu influencé lorsqu'on multiplie par 100 la concentration en fer dissous. Ceci résulte des effets conjugués et extrêmement efficaces des effets getter et de l'hydrogénation [24].

I.2.3.5. Oxygène, carbone

L'oxygène dans le silicium solide occupe généralement des sites interstitiels. L'oxygène en forte concentration forme des précipités SiO_x qui affecte la génération, la recombinaison et la durée de vie des porteurs minoritaires [25]. La précipitation de l'oxygène dépend de sa concentration, de la température, de la concentration en carbone et de la nucléation des sites. La présence de SiO_x peut conduire à un piégeage des impuretés dans tout le volume. Mais la présence de précipités conduit surtout à une dégradation de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

Le carbone est présent dans des sites substitutionnels et les précipités de SiC . La précipitation du carbone est liée à la fois à sa concentration et à la précipitation de l'oxygène. La précipitation de l'oxygène entraîne une expansion de volume, d'où le passage d'atomes de silicium en position interstitielle qui réagit avec le carbone en position substitutionnelle pour former un précipité de SiC :



Des phénomènes de co-précipitation de l'oxygène et du carbone ont été observés [26].

I. Etude bibliographique

Contrairement au carbone dissous, les précipités de SiC ont une activité électrique recombinante. De plus la présence de SiC augmente le nombre de dislocations dans le silicium et entraîne des problèmes mécaniques lors du sciage des plaquettes.

D'après Lu Jintang, une faible concentration en oxygène est nécessaire pour prévenir sa précipitation et celle du carbone, au contraire une forte concentration en carbone (10^{18} cm^{-3}) peut être tolérée si la concentration en oxygène est faible [27].

I.2.4. Les défauts cristallins dans le silicium

Dans un lingot de silicium plusieurs défauts peuvent être présents, la localisation de ces défauts sur l'emplacement du circuit intégré peut entraîner son rejet et baisser ainsi le rendement de fabrication. Il existe plusieurs types de défauts, qui altèrent la qualité des cristaux :

- ponctuels : atome interstitiel, lacunes et impuretés,
- linéaires : dislocations,
- bidimensionnels : macles et joints de grains,
- volumiques localisés : bulles et précipités,
- volumiques diffus : contraintes résiduelles et hétérogénéité chimique [28].

I.2.4.1. Défauts linéaire : dislocations

Les défauts linéaires les plus importants sont les dislocations. Il existe deux types de dislocations : la dislocation vis et coin (Figure I.13), toutes deux créent une distorsion de la maille cristalline. Une dislocation est un déplacement de plans réticulaires par translation d'une région du cristal définie par le vecteur de Burgers. La contrainte critique σ_{critique} , introduite par Weertman, est la contrainte à partir de laquelle le mouvement des dislocations devient significatif et la déformation devient irréversible. Lorsqu'une contrainte de cisaillement devient supérieure à σ_{critique} dans un plan de glissement, la déformation plastique intervient par multiplication des dislocations. Les dislocations sont donc dues aux contraintes thermomécaniques qui sont elles liées à la courbure des isothermes [28].

Il a été montré par Jordan et al que le champ de contraintes thermoplastiques calculé et celui des densités de dislocations expérimentales étaient superposables. Les dislocations ont tendance à se multiplier sous l'effet des contraintes thermomécaniques dans les matériaux à faibles σ_{critique} . La contrainte critique de cisaillement σ_{critique} 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 [28].

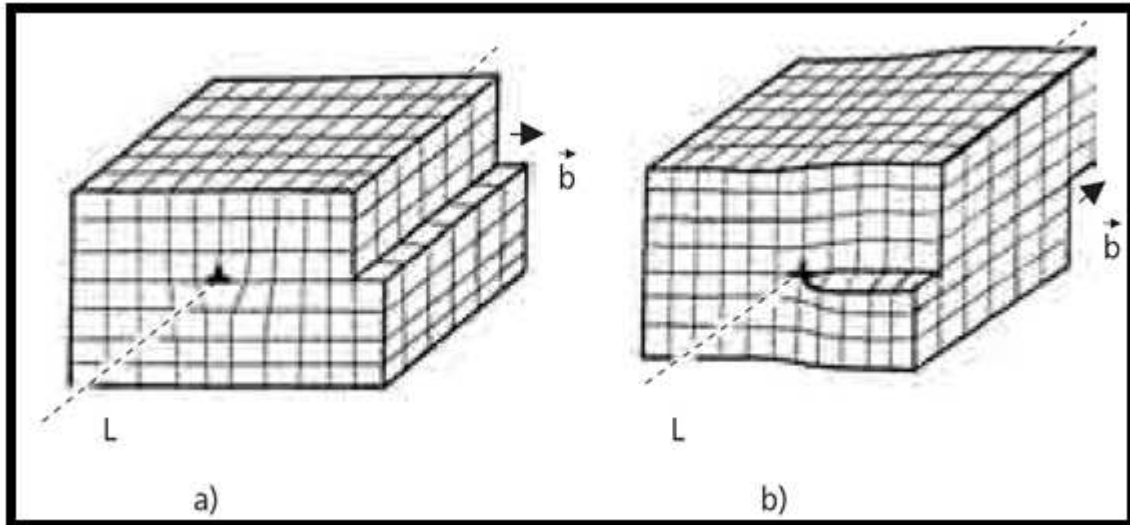


Figure I.13 : a) Ligne de dislocation coin, L est perpendiculaire à \vec{b} . b) Ligne de dislocation vis, L est parallèle à \vec{b} [29].

Ces différentes causes de génération de dislocations sont toutes liées à l'emploi d'un creuset. Afin de diminuer les dislocations, il faut diminuer les contraintes thermiques subies par le cristal pendant le refroidissement. Il est alors nécessaire de diminuer les contraintes de dilatation différentielle et les gradients de température radiaux près de l'interface liquide-solide [28].

I.2.4.2. Défauts bidimensionnels

Les défauts de surface à deux dimensions peuvent être divisés en joints de grains et en macles. La quasi-totalité des solides cristallins est constituée d'un agglomérat de cristaux, ou grains accolés avec des orientations différentes. La taille des grains varie de quelques microns à quelques millimètres suivant les conditions d'élaboration. Si ces cristaux sont de nature identique, leur surface d'accolement est appelée joint de grains. Si les cristaux sont de nature différente, leur surface d'accolement est appelée joint de phases. La figure I.14 représente un joint de grains entre des cristaux. Dans les joints, les atomes occupent des positions intermédiaires entre les nœuds des réseaux adjacents, sans que les liaisons atomiques soient rompues [28].

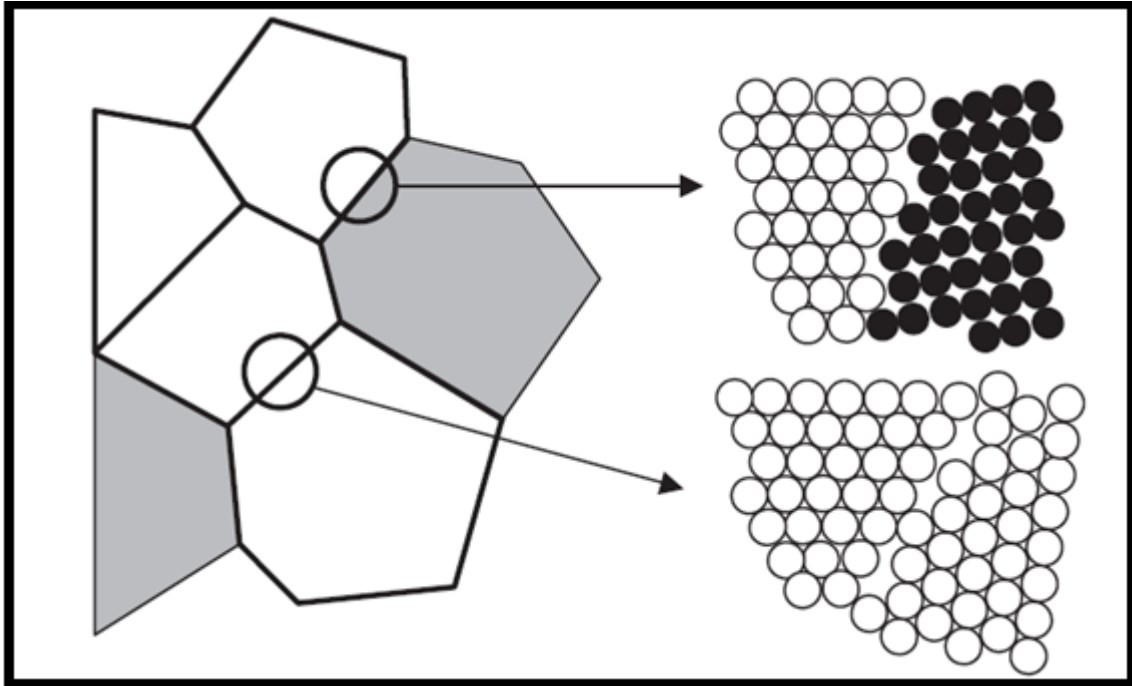


Figure I.14 : Polycristal, et schématisation à deux dimensions d'un joint de grains et d'un joint de phases. [29].

La formation de grains secondaires, et donc de joints de grains, résulte de germinations parasites. D'après Brice, une interface liquide-solide concave (vue du liquide), favorise une croissance polycristalline 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.

On distingue la nucléation homogène (à hautes valeurs de surfusion de nucléation) de la nucléation hétérogène où elle débute sur un substrat (faibles valeurs de surfusion de nucléation).

La formation de joints de grains peut également avoir pour origine la multiplication et la coalescence des dislocations produites par les contraintes thermo-élastiques.

Les macles sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses d'atomes. Au cours de la solidification d'un métal liquide ou de cristallisation d'un solide dans un réseau C.F.C, l'ordre d'empilement des plans compacts qui étaient théoriquement ABCABC, peuvent s'inverser, ce qui produit un défaut d'empilement. La figure I.15 représente deux plans de maillage (A1 et A2) délimitant une zone maclée (région 2) dans une structure C.F.C [28].

I. Etude bibliographique

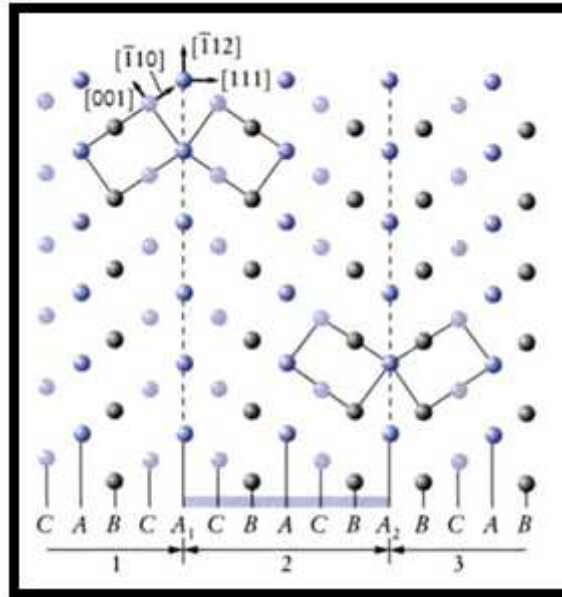


Figure I.15 : Représentation schématique de la macle dans le réseau CFC le plan de la figure est Le plan (110), les plans A1 et A2 sont les plans de maclages [30].

Le Joint de macle peut exister des plans cristallographiques particuliers autorisant le cristal à se disposer indifféremment dans le prolongement de son orientation initiale (« cristal-mère ») ou en position symétrique par rapport à ce plan particulier « cristal maclé »; ceci suppose que les niveaux d'énergie des atomes en position initiale et en position symétrique soient identiques. Les joints de macle sont aisément reconnaissables à leur tracé rectiligne (Figure I.16) [29].

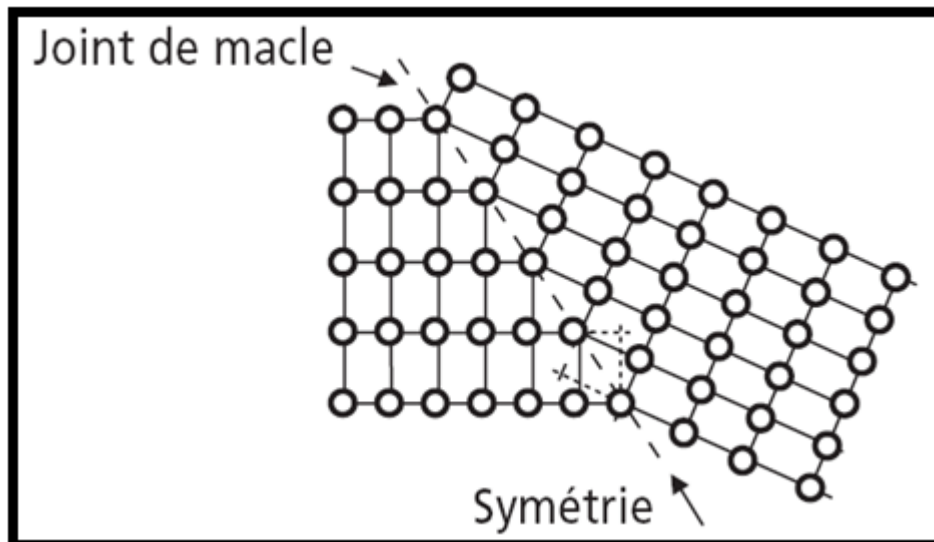


Figure I.16 : Schématisation à deux dimensions d'un joint de macle [29].

Un joint de macle et sa croissance sont influencés par des paramètres intrinsèques au matériau (Figure I.17).

- Taille de grains.
- La température et la durée du traitement thermique.

I. Etude bibliographique

- L'énergie de défauts d'empilement.
- La texture cristallographique.
- L'énergie et mobilité des joints de grains.
- Les déformations résiduelles sous forme de dislocations.
- La présence d'une seconde phase sous forme de particules dispersées.

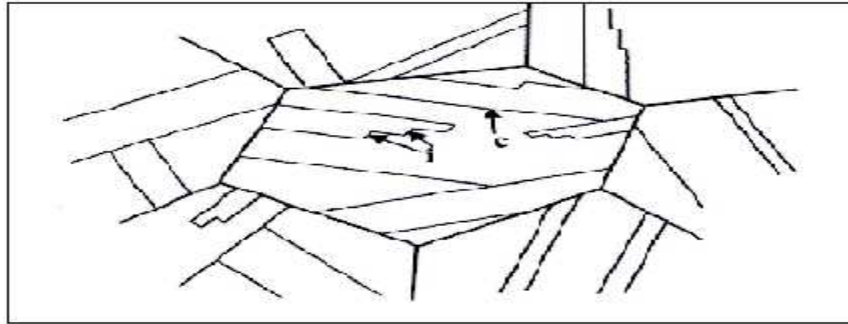


Figure I.17 : Joints de macles à l'échelle du grain ; (c) joint cohérent et (i) incohérent [31].

Le tableau I.3 donne la nature des différents défauts, leur origine et les paramètres qui influent sur la stabilité et l'énergie interne du cristal. La plupart des défauts cristallins ont pour origine la thermique et la vitesse de tirage.

Tableau I.3 : Origine des différents défauts de réseaux cristallins [32].

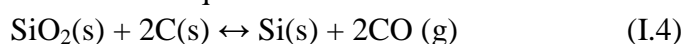
| Défauts | Origine | Paramètres |
|--|---|---|
| Ponctuels | Stoechiométrie, pollution, composition initiale, chemin de solidification. | Produit de départ, thermique, creuset. |
| Dislocations | Germes, lacunes, plasticité liée aux contraintes thermiques, chimiques ou d'adhésion. | Thermique, creuset, vitesse de tirage. |
| Joints de grains et macles | Nucléations parasites, alignement de dislocations, facettes à l'interface. | Creuset, thermique, fluctuations de température, vitesse de tirage. |
| Précipités et bulles | Pollution, impuretés, réactions chimiques, chemin de solidification. | Creuset, vitesse de tirage, thermique. |
| Contraintes résiduelles Et hétérogénéité Chimique | Plasticité, convection et Diffusion dans le liquide, rejet de soluté. | Thermique, vitesse de tirage, creuset. |

I.3.Purification du silicium

Le silicium est un matériau semi-conducteur qui n'existe pas à l'état natif dans la nature, il est toujours combiné à l'oxygène pour former des oxydes ou des silicates. Une grande partie de la croûte terrestre est formée de silice (SiO_2) qui représente environ 26% de la masse totale de la terre. Ceci en fait le second élément le plus abondant après l'oxygène [33].

I.3.1.Réduction carbothermique de la silice

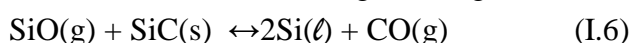
Le silicium métallurgique avec une pureté en Si de 98, 5% est produit dans des fours à arc électrique. Le four est composé d'un creuset rempli de SiO_2 et de carbone. Le silicium est obtenu par réduction carbothermique de la silice suivant la réaction :



Des morceaux de quartz (SiO_2) de 10 à 100 mm avec une pureté et une résistance thermique appropriées sont utilisés. Le carbone provient généralement de copeaux, de charbon ou bien de coke.

Les matières premières, que ce soit le quartz (SiO_2) ou le carbone sont sélectionnés de façon à obtenir la meilleure qualité de silicium de façon à optimiser les performances du four et minimiser les impacts environnementaux.

Les minerais sont chauffés par l'intermédiaire d'un intense arc électrique entre les pointes des électrodes en carbone et la masse du four. Le silicium liquide est évacué par la partie inférieure du four et le chargement de la matière première s'effectue en continue par la partie supérieure. Les coproduits de réaction sont le $\text{CO}(\text{g})$ qui est par la suite oxydé en dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$ dans des fours ouverts et relâché ensuite dans l'atmosphère. Le rendement de ce procédé de carboréduction est de 80 à 90% et plusieurs composés intermédiaires apparaissent. Le monoxyde de silicium gazeux $\text{SiO}(\text{g})$ et le carbure de silicium $\text{SiC}(\text{s})$. Dans la partie basse du four ont lieu les réactions suivantes :



Ces réactions ont lieu aux alentours de 1900 à 2000 °C entraînant la formation d'une grande proportion de $\text{SiO}(\text{g})$ dans cette zone, ce qui est absolument indispensable pour la réaction de réduction (I.6).

Dans la partie supérieure du four (Figure I.18) où la température est inférieure à 1900°C, $\text{SiO}(\text{g})$ et $\text{CO}(\text{g})$ se rencontrent et réagissent avec le carbone libre. Par conséquent il y a formation de carbure de silicium $\text{SiC}(\text{s})$ et condensation de $\text{Si}(\ell)$ dans une matrice de $\text{SiO}_2(\text{s},\ell)$ avec une diminution de la pression partielle de $\text{SiO}(\text{g})$:



I. Etude bibliographique

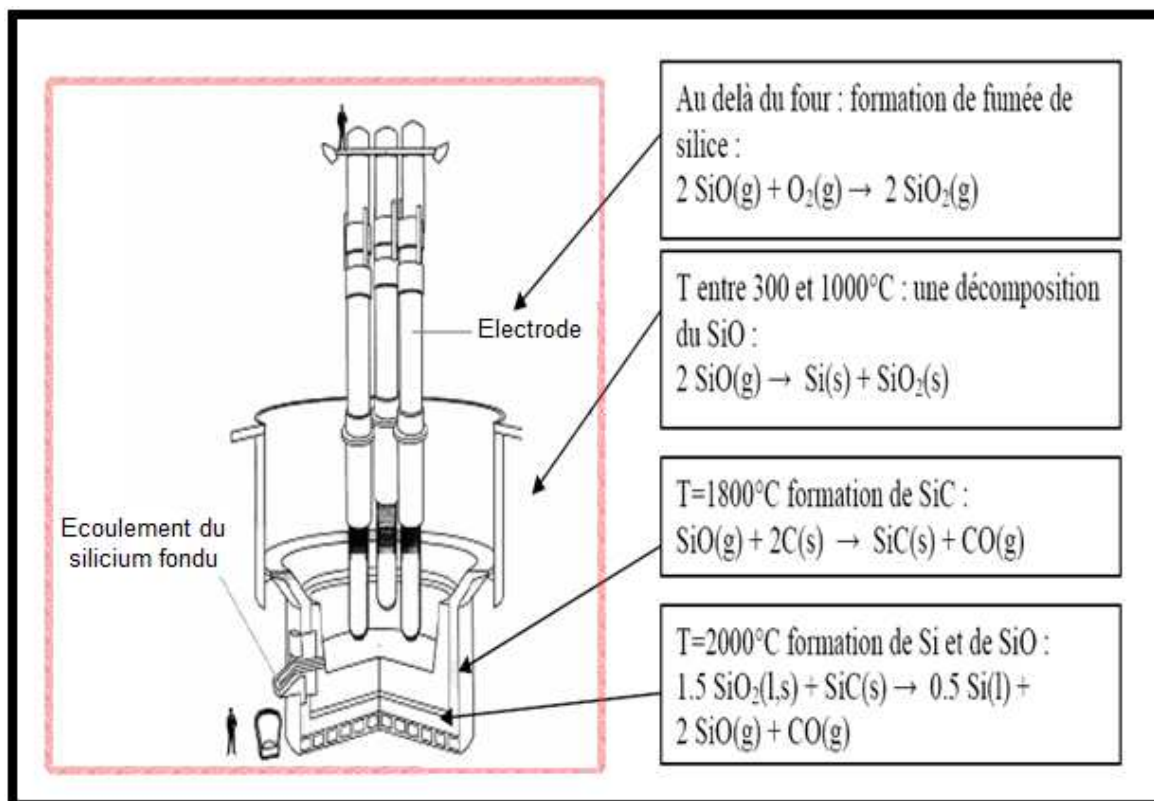


Figure I.18: Représentation schématique d'un four de production de silicium métallurgique [34].

En fin de procédé, le silicium contient de 1 à 3% d'impuretés, ceci dépendant de la qualité des matières premières utilisées. Les impuretés principales sont toutefois : Fe, Al, Ca, Ti et C [33].

Les impuretés contenues dans le silicium métallurgique proviennent essentiellement des matières premières et des électrodes en graphite. L'atmosphère de l'usine peut éventuellement contaminer le silicium [35].

I.3.2.Purification par laitier

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

Le carbone est présent dans le silicium liquide principalement sous forme dissoute de C et d'une suspension de SiC. La fraction de SiC augmente lorsque la température diminue, les particules peuvent alors être enlevées efficacement par le laitier ou par séparation

I. Etude bibliographique

mécanique et ainsi purifier le silicium liquide. La concentration en carbone dissous se situe entre 80 et 100 ppm en poids dans le meilleur des cas [33]

I.3.3.Purification par voie gazeuse

Afin d'obtenir du silicium de qualité suffisante pour concevoir des cellules photovoltaïques, il est nécessaire d'atteindre une concentration en impureté de l'ordre de la ppb*(a) à la ppt*(a). Pour cela, il existe de nombreuses techniques de purification mais seulement quelques unes sont opérationnelles depuis de nombreuses années. Les procédés de purification par voie gazeuse sont des procédés à risque et font partis des sites classés SEVESO II (la directive SEVESO). Il vise à prévenir les accidents majeurs impliquant des substances dangereuses et à limiter leurs conséquences pour l'homme et pour l'environnement, afin d'assurer dans toute la Communauté des niveaux de protection élevés) [33].

I.3.3.1.Procédé SIEMENS

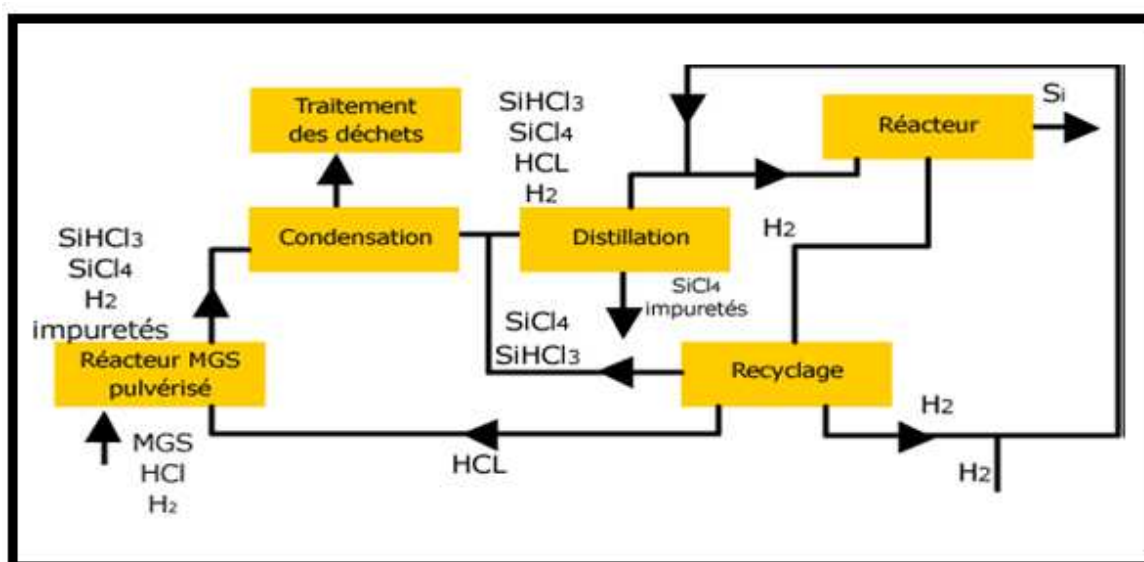


Figure I.19 : Cycle de distillation du composé de silicium chloré [8].

*ppb : partie par milliard ('billion').

*ppt : partie par tonne.

I. Etude bibliographique

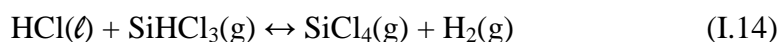
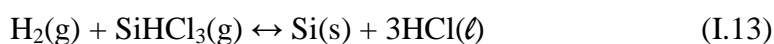
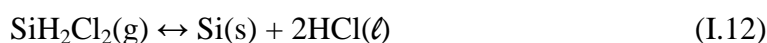
Le procédé SIEMENS est basé sur la décomposition du trichlorosilane à 1100°C sur un barreau de silicium placé à l'intérieur d'une chambre de dépôt. Une représentation schématique du réacteur est donnée en figure I.20. Le trichlorosilane SiHCl_3 est obtenu par hydrochlorination du silicium métallurgique dans un réacteur à lit fluidisé :



Cette réaction a lieu à 350°C normalement sans catalyseur. Une réaction secondaire a lieu en parallèle :

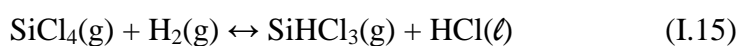


Après une phase de distillation, le SiHCl_3 très pur est introduit dans le réacteur de dépôt. Il se décompose à la surface des barreaux de silicium, chauffés électriquement à 1100°C qui font office de germe suivant les réactions :

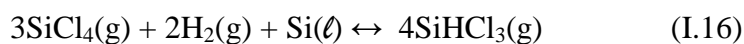


Suite aux réactions et équilibres des équations I.11 à I.14, le procédé de dépôt génère des produits intermédiaires. Il existe deux procédés chimiques de base qui permettent de convertir $\text{SiCl}_4(\text{g})$ en $\text{SiHCl}_3(\text{g})$:

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



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



Cette technique présente malheureusement quelques inconvénients comme une consommation en énergie élevée (90 % de l'énergie est évacuée dans les parois du réacteur). Les contacts électriques avec les germes sont en graphite qui est une source de contamination, de nombreux produits dérivés ont besoin d'être récupérés ou recyclés [33].

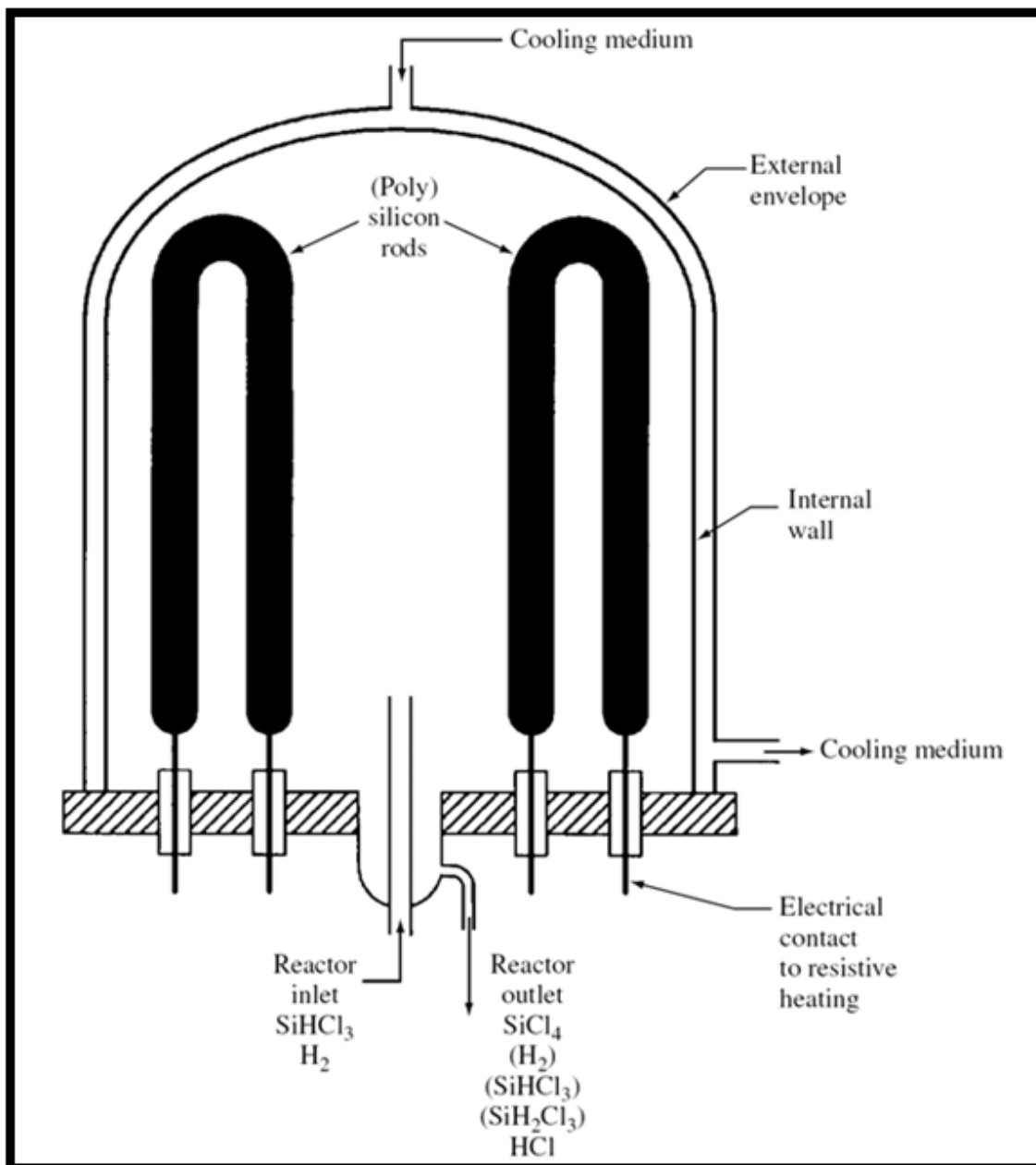
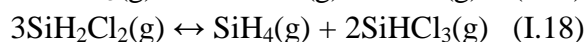
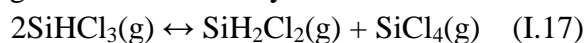


Figure I.20: Représentation schématique d'un réacteur Siemens [36].

I.3.3.2. Le procédé Union Carbide

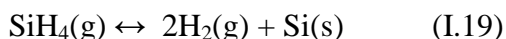
La recherche sur ce procédé a commencé en 1976 juste après le choc pétrolier. Les étapes de ce procédé sont les suivantes :

On effectue tout d'abord une hydrogénation du tétrachlorosilane comme définie précédemment par l'équation I.16. Le trichlorosilane est ensuite séparé par distillation alors que le tétrachlorosilane est recyclé dans le réacteur d'hydrogénation. Le trichlorosilane purifié est alors redistribué à travers des colonnes à lit fixe remplies de résine échangeuse d'ions quaternaire qui agissent comme catalyseur suivant les réactions :



I. Etude bibliographique

Le produit des réactions I.17 et I.18 est séparé par distillation. Tétrachlorosilane et trichlorosilane sont recyclés par hydrogénation (Equation I.16). Le silane est ensuite purifié par distillation et pyrolysé afin de produire du silicium polycristallin sur des barreaux de silicium chauffé :



Ce procédé permet d'obtenir du silane très pur et par conséquent du silicium polycristallin de très haute pureté. Les autres avantages de ce procédé c'est qu'ils permettent de travailler à basse température. La décomposition est complète et le rendement de conversion est important et il n'y a pas de composés corrosifs formés. Cependant, ce procédé reste onéreux étant donné le nombre d'étapes nécessaires à l'obtention du monosilane [33].

I.3.3.3. Le procédé Ethyl Corporation

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



Le sous produit AlMF_4 est un sous produit pouvant être utilisé dans l'industrie de l'aluminium. Après distillation, SiH_4 est décomposé thermiquement en silicium polycristallin (Equation I.19). La différence avec le procédé précédent est l'utilisation de sphère de silicium dans un lit fluidisé plutôt que des barreaux de silicium permettant de travailler à plus basse température. Le coût du procédé est ainsi diminué et la capacité de production peut être augmentée en utilisant plusieurs réacteurs en parallèle. L'inconvénient réside en l'obtention de poudre à cause de la décomposition non homogène de SiH_4 [33].

I.3.4. Purification par plasma - Procédé PHOTOSIL

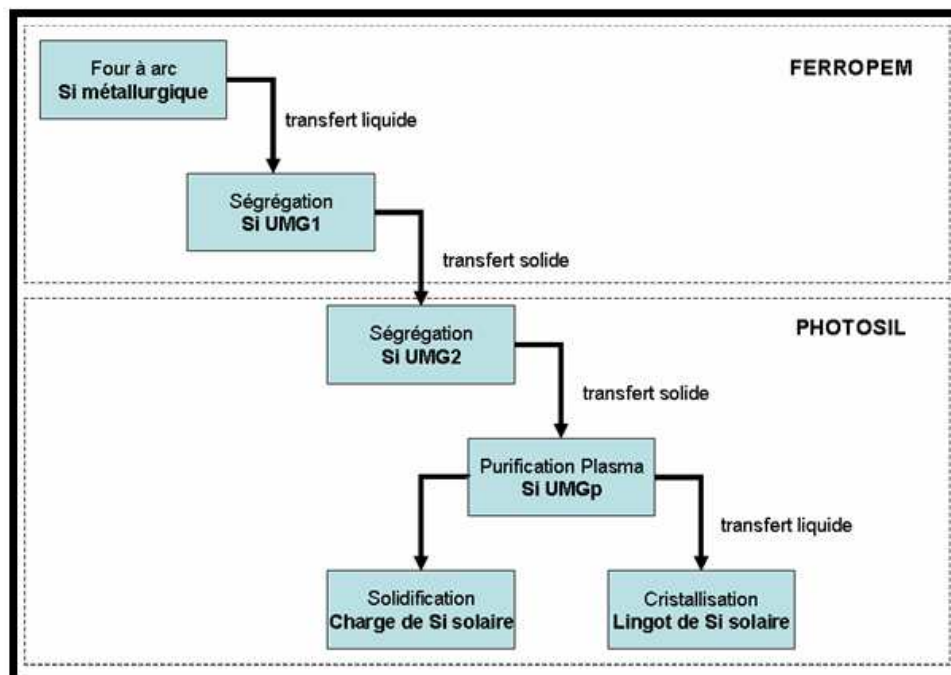


Figure I.21: Les différentes étapes du procédé PHOTOSIL [8].

Le procédé FERROPEM est utilisé en amont du procédé PHOTOSIL (Figure I.21). Il utilise comme matériau de base le silicium de qualité métallurgique MG (Metallurgic Grade) obtenu suivant le procédé de réduction carbothermique de la silice. Ce silicium UMG (Upgraded Metallurgic Grade) est fondu et solidifié dans un creuset en graphite. Lors de la première étape de solidification, le rejet de soluté au niveau de l'interface solide-liquide permet d'obtenir un silicium purifié de qualité métallurgique de grade 1, UMG1. Les concentrations typiques après ségrégation sont données dans le tableau I.4 [33].

Tableau I.4: Concentration en impuretés dans un lingot de qualité UMG1 [33].

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

Dans le cadre du procédé PHOTOSIL le silicium est purifié par l'intermédiaire d'une torche plasma. La surface d'un bain de silicium fondu est mise en contact avec une torche plasma contenant des espèces réactives telles que l'O₂ et H₂ (Figure I.22). Celles-ci sont excitées par le plasma et réagissent avec les impuretés présentes dans le silicium en créant des espèces volatiles. Le bain de silicium est brassé électromagnétiquement qui permet de régénérer les espèces à la surface du bain. Ce traitement est efficace sur des éléments comme le bore, le carbone, l'aluminium, le calcium... [33].

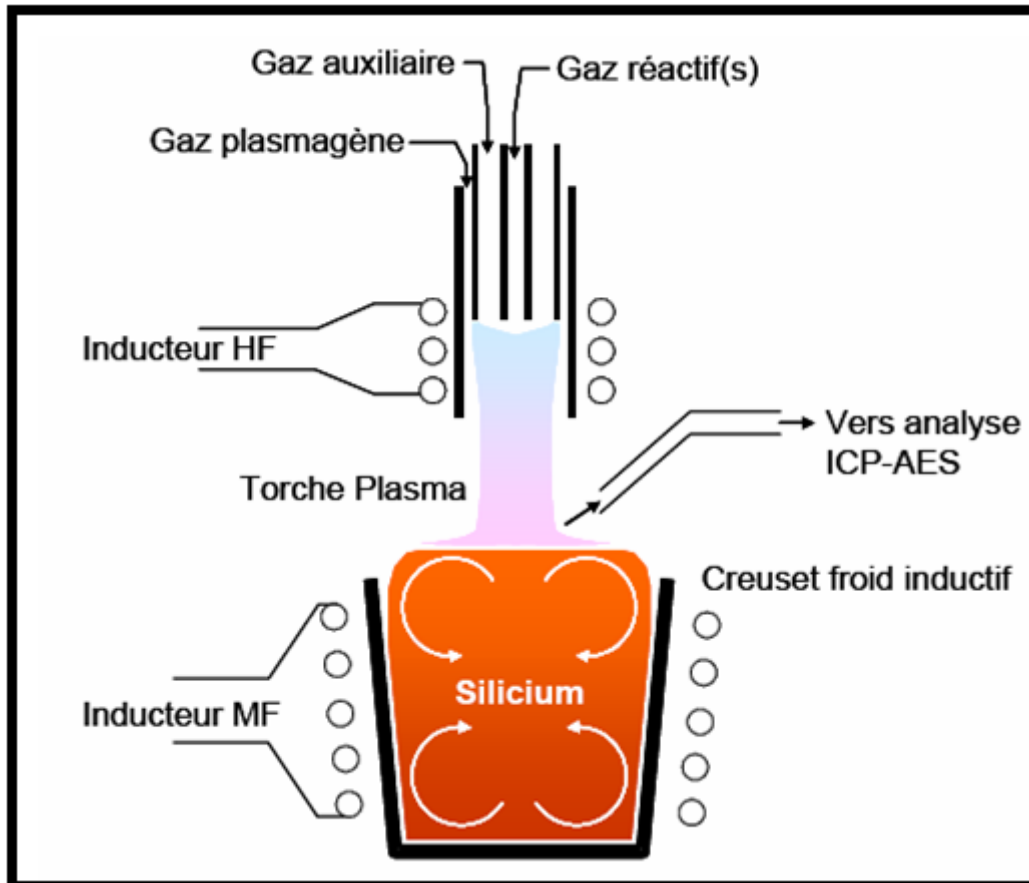


Figure I.22: Schéma de principe de la purification par plasma inductif couplé au brassage électromagnétique du silicium [8].

I.4. Croissance et découpe de lingots

Le silicium charge obtenu via les procédés que nous venons de décrire est ensuite cristallisé sous la forme de lingots, qui sont ensuite découpés en plaquettes. Celles-ci sont alors utilisées comme substrats pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Dans la mesure où la structure du cristal obtenu est intimement liée au procédé de cristallisation employé, il convient de détailler les principales techniques de cristallisation des lingots. Ces dernières sont divisées en deux groupes, selon qu'elles permettent l'obtention de lingots de silicium monocristallin (c-Si) ou multicristallin (mc-Si) [37].

I.4.1. Lingots monocristallins (c-Si)

Les lingots monocristallins sont généralement obtenus par des techniques de tirage, selon le procédé Czochralski (CZ) ou par fusion de zone (FZ). Ces procédés de cristallogenèse sont basés sur l'utilisation d'un germe monocristallin qui impose son orientation cristallographique au lingot au cours du tirage. Les lingots obtenus présentent très peu de défauts cristallins. Les plaquettes issues de ces lingots ont ainsi permis d'obtenir les rendements records de 24,7% en laboratoire en 1999 suivi de près par les récents résultats impressionnants de Sunpower avec 23,4% à l'échelle industrielle.

I. Etude bibliographique

La première étape du procédé CZ consiste à mélanger la charge de silicium avec la quantité d'impuretés dopantes souhaitées, puis de liquéfier le silicium dans un creuset de silice en rotation.

Un germe en silicium monocristallin ultra-pur, lui aussi mis en rotation, est ensuite rapproché de la surface du bain de silicium. Une fois le contact réalisé, le germe est tiré verticalement à faible vitesse (Figure I.23), entraînant la croissance du lingot. Le matériau résultant présente de très faibles densités de dislocations. Du fait du contact prolongé entre le silicium en fusion et le creuset en silice, le silicium CZ (CZ-Si) contient de fortes teneurs en oxygène, de l'ordre de la dizaine de partie par million atomique, ce qui confère aux plaquettes une résistance élevée aux sollicitations mécaniques. Néanmoins, l'oxygène à ces concentrations s'avère également gênant puisqu'il peut conduire à l'apparition de donneurs thermiques durant la cristallisation, qui biaisent le dopage du silicium. L'oxygène est également impliqué dans les mécanismes de dégradation sous éclairage (« Light-Induced Degradation » ou LID en anglais) [37].

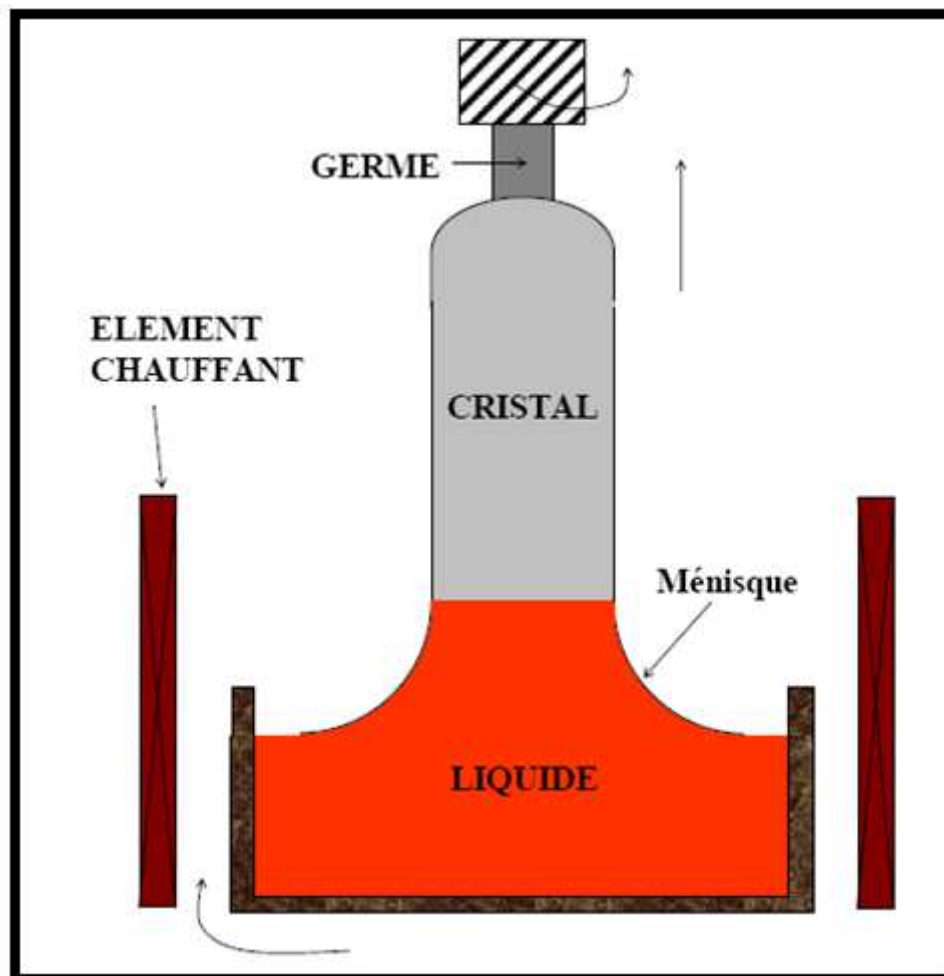


Figure I.23 : Schéma de principe de la méthode Czochralski [32].

Le procédé de fusion de zone (FZ) est utilisé pour produire des plaquettes encore plus pures. Un germe en silicium est positionné à une des extrémités d'un lingot polycristallin non dopé et tenu verticalement. Une spire d'induction mobile positionnée à

I. Etude bibliographique

l'interface germe/lingot permet localement l'obtention d'une zone liquide de quelques centimètres d'épaisseur. La spire, et la zone fondue, se déplacent ensuite de bas en haut le long du lingot et entraînent la cristallisation d'un lingot monocristallin de même orientation que le germe. En parallèle, des gaz dopants peuvent être injectés au niveau de la zone fondue, dans le but de générer un dopage contrôlé et homogène le long du lingot. Du fait de l'absence de creuset et du contrôle de l'atmosphère, la concentration en oxygène interstitiel est 10 à 100 fois plus faible que dans le CZ-Si [37].

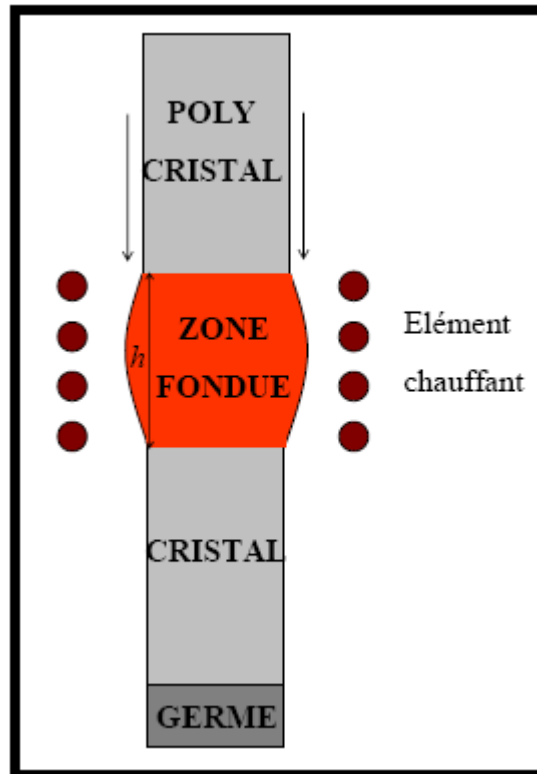


Figure I.24 : Schéma de principe de la méthode de la Zone Flottante (FZ) [32].

Les plaquettes issues de ce procédé ne sont pas utilisées à l'échelle industrielle pour cause de prix trop élevé. Elles sont réservées aux études de laboratoire nécessitant des conditions de pureté exceptionnelles, par exemple pour s'affranchir des effets de l'oxygène.

Le principal inconvénient de ces techniques de cristallisation reste leur coût élevé. Par ailleurs, leur forme circulaire les rend peu adaptés au remplissage des modules. Une alternative bon marché à ces monocristaux consiste à cristalliser des lingots multicristallins [37].



Figure I.25: Lingots de silicium monocristallin [28].

I.4.2.Lingots multicristallins (mc-Si)

Le silicium multicristallin est largement utilisé dans l'industrie du photovoltaïque et il représente une part considérable du marché mondial (Figure I.26) [33]. Différentes méthodes de production sont utilisées et seront développées dans les paragraphes suivants :

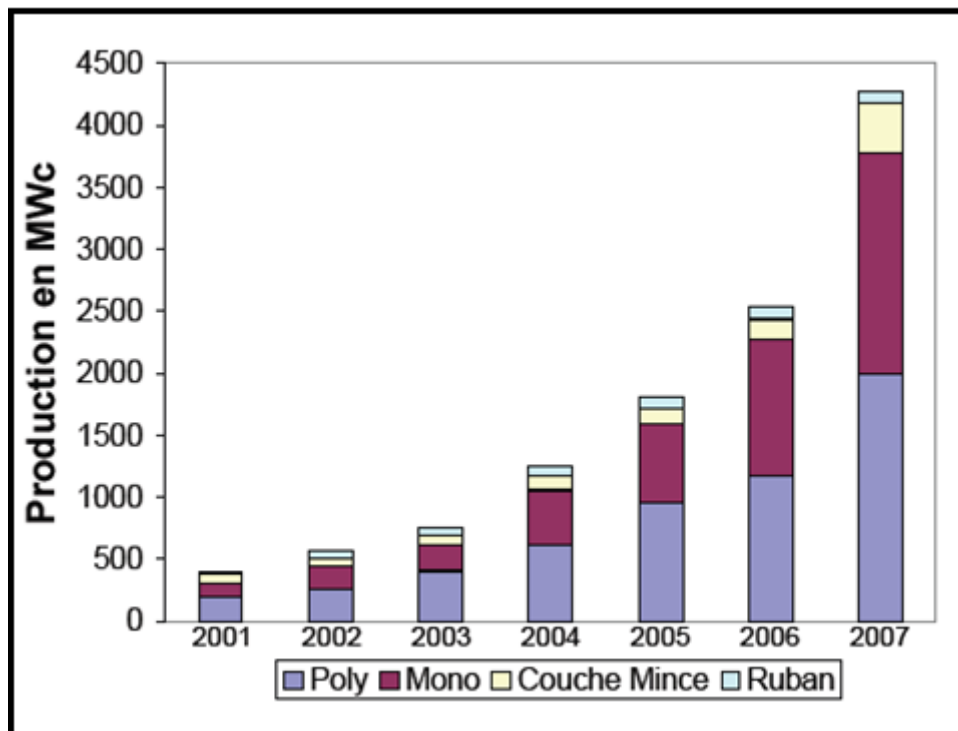


Figure I.26 : Évolution de la production mondiale de cellule solaire [33].

I.4.2.1.Procédés Bridgman

La spécificité de la méthode Bridgman est l'emploi d'un creuset qui contient la charge polycristalline et un germe monocristallin. Cette charge polycristalline est fondue ainsi qu'une partie du germe, puis le creuset est déplacé dans un gradient de température à

I. Etude bibliographique

une vitesse contrôlée. La solidification s'opère ainsi à partir du germe orienté. On distingue la méthode Bridgman verticale (VB) de la méthode Bridgman horizontale (HB) [32].

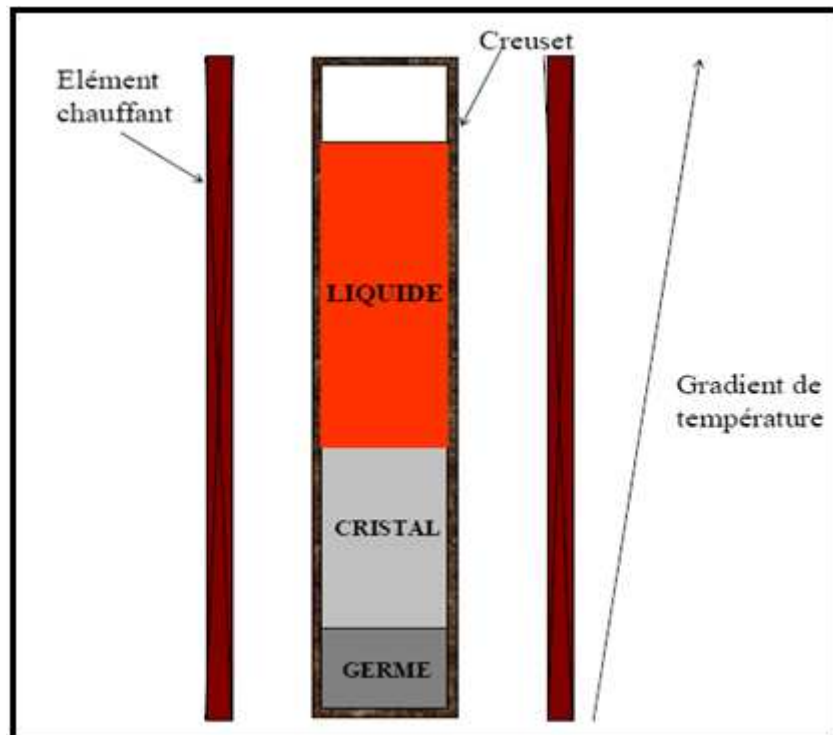


Figure I.27 : Schéma de principe de la méthode Bridgman verticale (VB) [32].

Il existe plusieurs variantes de la méthode Bridgman: quand le creuset est fixe, un simple refroidissement du four permet la solidification. On parle de méthode Vertical Gradient Freeze (VGF) ou Horizontal Gradient Freeze (HGF).

On distingue parmi les méthodes VB et VGF le procédé « Stockbarger » ou « 3 zones » (une zone chaude et une zone froide séparées par une zone à gradient de température constant), le procédé « multi-zones » (le gradient est ajustable, et le profil de température n'est pas forcément linéaire) et le procédé « résistor unique » (le gradient est fixé) [32].

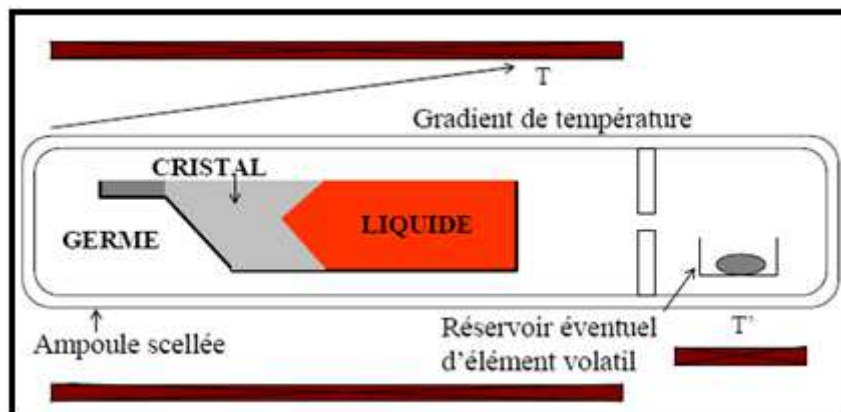


Figure I.28 : Schéma de principe de la méthode Bridgman horizontale (HB) [32].

I. Etude bibliographique

Enfin, les méthodes LE-VB (Liquid Encapsulated-Vertical Bridgman), LE-VGF, LE-HB sont des procédés employant un encapsulant.

Le contrôle de la composition du bain peut s'effectuer également en disposant dans l'enceinte un réservoir d'élément volatil dont la température est contrôlée.

La méthode Bridgman présente plusieurs avantages dont le principal est le contrôle du gradient de température indépendamment de la vitesse de solidification. Les valeurs du gradient de température imposées peuvent être faibles et sont plus souvent inférieures à $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Le creuset permet de contrôler facilement les dimensions et la forme du cristal.

L'inconvénient majeur du procédé Bridgman est l'emploi d'un creuset qui constitue une source de pollution et produit des nucléations parasites, des contraintes thermiques dans les cristaux et des contraintes de dilatation différentielle.

Malgré tout, grâce aux faibles gradients de température mis en œuvre, c'est la méthode utilisée pour la production des cristaux de la famille II-VI [32].

I.4.2.2. Procédé de tirage continu

Ce procédé développé au sein du laboratoire SIMAP-EPM à l'institut polytechnique de GRENOBLE est actuellement exploité par la société EMIX (Figure I.29) est composé d'un creuset froid inductif dans lequel le silicium est fondu. Un courant alternatif traversant les spires inductives produit des courants induits dans le silicium, qui par effet joule augmentent sa température jusqu'à sa température de fusion et au delà. Le champ électromagnétique ainsi créé repousse le silicium liquide des parois et permet d'effectuer une solidification sans contact. L'initiation de la fusion est réalisée par l'utilisation d'un bloc de graphite, qui sert aussi de support au lingot lors de la phase de tirage. Ce procédé permet d'obtenir des lingots de la taille de $(350 \times 350 \times 1000) \text{ mm}^3$ après découpe avec des vitesses de tirage de l'ordre de $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et donc un rendement de production de 20 à 25 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ [33].



Figure 1.29: Lingot obtenu par coulée continue de silicium [38].

I.4.3. Découpe des lingots en plaquettes

Les lingots monocristallins ou les briques multicristallines sont finalement découpés en plaquettes à l'épaisseur souhaitée (en général entre 150 et 300 μm). Dans le procédé standard où l'abrasion est réalisée par des particules de SiC, cette étape est couramment effectuée à l'aide d'une scie à fil d'acier lubrifié qui, par un jeu de rouleaux, permet la découpe de la totalité du lingot ou de la brique en une opération (Figure I.30). L'épaisseur du fil étant de 120 à 140 μm , cette étape conduit à une perte massive de matière. Seuls 60% de la masse du lingot sont transformés en plaquette, le reste étant sous la forme de fines particules de silicium mélangées au lubrifiant, et donc difficilement récupérables. En conséquence, cette étape d'apparence anodine présente près de 10% du coût total du panneau photovoltaïque [37].

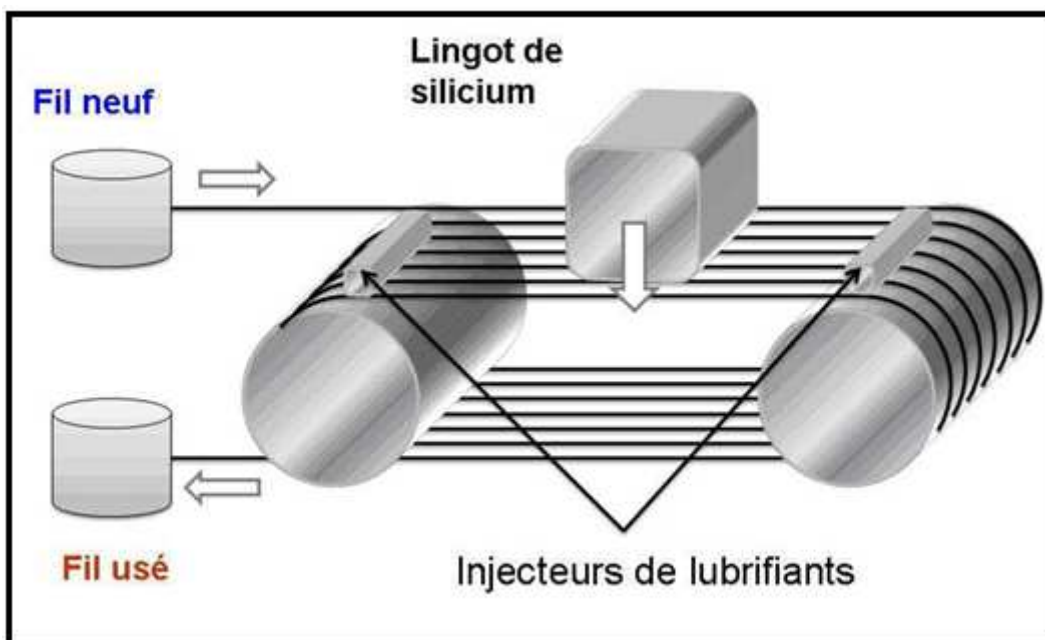


Figure I.30 : Schéma de principe de la découpe grâce à une scie à fil d'acier [37].

Afin de répondre à la demande pour des plaquettes de plus en plus fines de la part des fabricants de cellules, de nouvelles méthodes de découpe sont envisagées. Parmi celles-ci, la découpe à fil diamantée s'avère prometteuse. Bien que le diamètre du fil soit similaire, la découpe s'avère plus rapide et l'utilisation possible d'un fluide propre comme l'eau pourrait permettre un recyclage de la poudre de silicium issue de la découpe. Néanmoins, l'impact de cette technique sur l'état de surface des plaquettes nécessite d'être étudié pour s'assurer de sa compatibilité avec les exigences des fabricants de cellules.

Dans l'objectif de limiter le coût et la perte de matière associés à cette étape de découpe, des solutions alternatives ont vu le jour, telles que la cristallisation directe de silicium sous forme de ruban, qui regroupe les étapes de cristallisation et de mise en forme en une opération. Néanmoins, la qualité cristalline et la pureté de ces matériaux reste à améliorer [37].

I. Etude bibliographique

I.4.4. Rubans

Ce procédé de tirage permet d'obtenir directement des wafers d'épaisseurs contrôlées sans avoir recours à la phase de découpe qui entraîne une perte de matière première de 50% dans le cas des lingots. Il permet ainsi d'économiser de la matière première. Ce procédé est basé sur la mise en forme de ruban à partir d'un bain fondu de silicium [33].

I.4.4.1. Rubans de silicium sur support graphite

La société SOLARFORCE a développé un procédé qui utilise directement un support en graphite traversant verticalement un bain de silicium fondu. Cette technique permet d'obtenir un wafer de chaque côté du support dont l'épaisseur varie de 50 à 200 μm suivant la vitesse de tirage (200 à 400 $\mu\text{m.s}^{-1}$). Le creuset et le support en graphite entraîne une contamination indésirable du silicium en oxygène et en carbone [33].

I.4.4.2. Rubans de silicium autosupportés

Cette technique est basée sur le procédé EFG (Edge defined Film-fed Growth) et est exploitée par la société SCHOTT solar. Un tube octogonal est directement tiré d'un bain de silicium liquide et atteint une longueur de 6 m pour une épaisseur de 300 μm . Un laser est ensuite utilisé pour couper le tube en wafers de 125×125 mm. Ce procédé permet d'obtenir des vitesses de tirage élevées de l'ordre de 300 $\mu\text{m.s}^{-1}$. Comme précédemment le creuset peut entraîner une pollution de la charge en oxygène [33].

I.5. La cellule photovoltaïque en silicium

I.5.1. Géométrie terre-soleil

Le soleil est une étoile de forme pseudo-sphérique dont le diamètre atteint 1391000 Km. Il est situé à une distance moyenne de 149598000 Km de la terre. Composé de matières gazeuses, essentiellement de l'hydrogène et l'hélium, il est le siège de réactions de fusion nucléaire permanentes et sa température de cœur atteint 10^7 K [39].

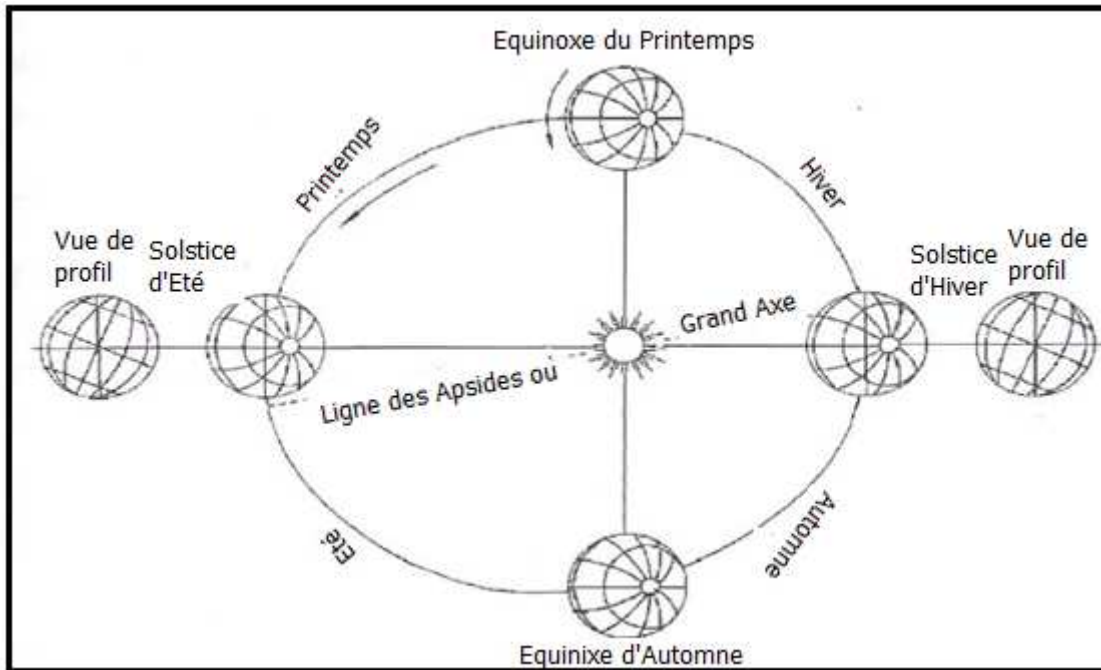


Figure I.31 : Plan de l'écliptique : l'orbite terrestre et les saisons [39].

I.5.2. Le Spectre Solaire

Le soleil libère continuellement une énorme quantité d'énergie rayonnante dans le système solaire en moyenne, 1367 watts atteignent chaque mètre carré de la couche atmosphérique externe. Il faut noter que la terre reçoit une fraction minuscule de cette énergie. En effet, en traversant les différentes couches de l'atmosphère, une partie de l'énergie solaire s'atténue : certaines longueurs d'onde du spectre solaire sont absorbées par des composants comme la couche d'ozone (absorption des rayons ultra-violet (UV) jusqu'au visible) ou comme la vapeur d'eau qui possède plusieurs raies dans le visible et dans l'infrarouge. Pourtant, la quantité d'énergie solaire qui atteint la surface de la terre en une heure est plus importante que la quantité totale d'énergie consommée par la population mondiale en une année.

Pour tenir compte de la longueur effective parcourue à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire direct, on introduit la notion de masse d'air (AM_x) (Figure I.32). Elle correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. La masse d'air est exprimée comme un multiple du parcours traversé en un point au niveau de la mer, le soleil étant directement à l'aplomb [40].

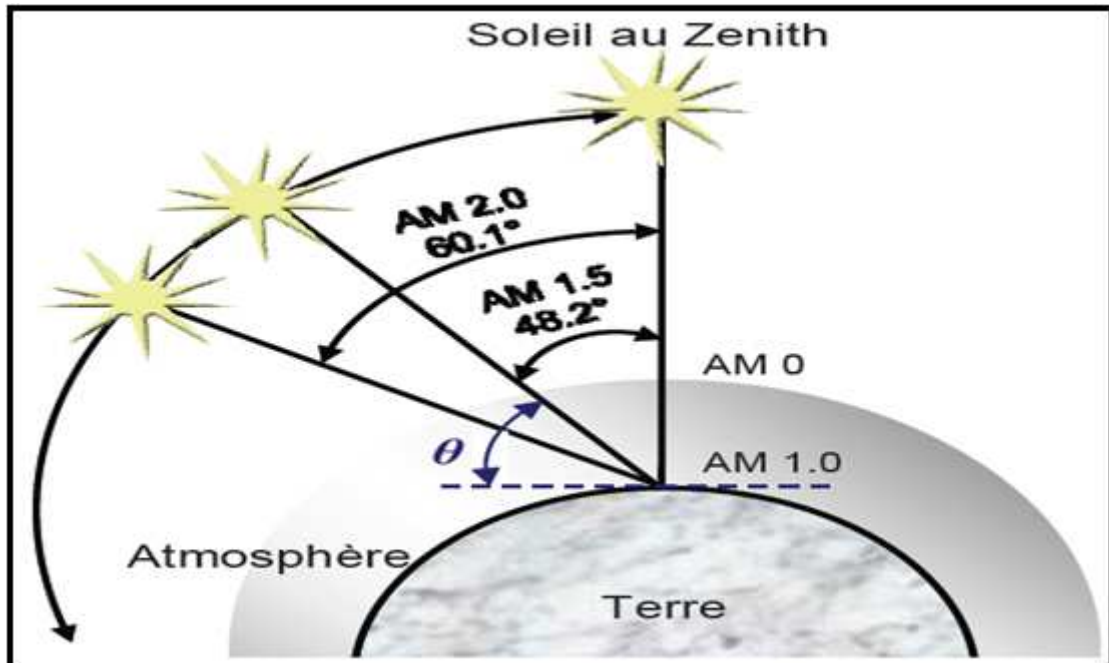


Figure I.32 : Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre [41].

En chaque point, la valeur de la masse d'air est donnée par l'Équation I.22 :

$$AM \approx 1 / \sin \theta \quad (I.22)$$

Où l'angle θ est l'élévation solaire, c'est-à-dire l'angle en radian entre le rayonnement solaire et le plan horizontal. Le spectre solaire AM 0, correspond à une masse d'air nulle pour un éclairement solaire au delà de l'atmosphère à incidence normale. Pour un ciel clair avec le soleil à l'aplomb, on a le rayonnement de la masse d'air "1" (ou AM 1). L'éclairement solaire arrivant sur la terre avec un angle de 48° est de 1000 W/m^2 (soit 100 mW/cm^2) avec une masse d'air AM 1,5 [41].

Le spectre solaire AM 1,5 est composé de 3~4 % de lumière ultraviolette ($< 390 \text{ nm}$), de 45 % de lumière visible ($390\div 750 \text{ nm}$) et de 52 % de lumière infrarouge (Proche IR) ($750\div 1400 \text{ nm}$) = 38 % et IR Lointain ($> 1400 \text{ nm}$) = 14% [42].

La Figure I.33 montre que l'éclairement est maximal entre 450 et 700 nm. Parmi les facteurs majeurs qui sont impliqués dans une conversion photovoltaïque efficace, il y a l'absorption de la lumière blanche reçue sur terre. En effet, pour optimiser les performances des dispositifs photovoltaïques, le choix s'impose d'un matériau possédant un spectre d'absorption qui correspond au mieux au spectre d'émission du soleil. Il faut également considérer sa capacité à absorber une grande quantité de lumière sur une faible épaisseur afin d'éviter la recombinaison des charges libres. Les caractéristiques photovoltaïques (PV) délivrées pour les cellules sont obtenues à partir de leur illumination sous AM 1,5 [43].

I. Etude bibliographique

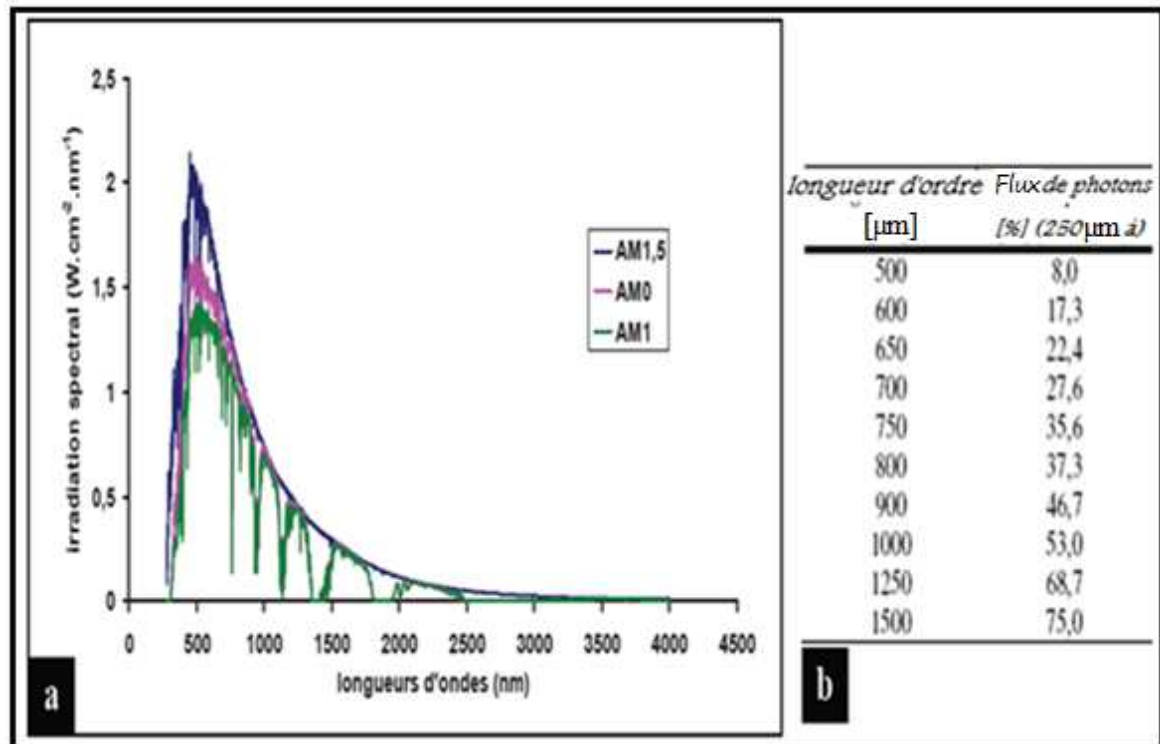


Figure I.33: (a) Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM 0, au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM 1, avec le soleil à 37° par rapport à l'équateur AM 1.5, (b) Tableau représentant l'intégration du nombre de photons pour une cellule absorbant de 250 nm aux différentes longueurs d'onde mentionnées [43].

I.5.3. Rayonnement solaire porteur d'énergie

Du point de vue énergétique, le rayonnement électromagnétique solaire est constitué de photons de longueur d'onde λ transportant une énergie donnée par la relation :

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (I.22)$$

Avec :

E (J) : énergie,

h (J.s) : constante de Planck (= $6,62 \cdot 10^{-34}$),

c (m.s⁻¹) : vitesse de la lumière (= $3 \cdot 10^8$),

λ (m) : longueur d'onde (souvent exprimée en micromètre),

ν (Hz) : fréquence.

On établit donc une relation directe entre l'énergie du photon exprimée en électronvolt (eV) et sa longueur d'onde exprimée en μm par :

$$E_{\text{eV}} = (h \cdot 1.2419) / \lambda_{\mu\text{m}} \quad (I.23)$$

Le flux de photons par seconde et par cm² $N(\lambda)$ de longueur d'onde λ est donné par la relation :

$$N(\lambda) = M_\lambda (\lambda / hc) d\lambda \quad (I.24)$$

Avec

$N(\lambda)$ (cm⁻².s⁻¹.μm⁻¹) : flux de photons,

M_λ (W.m⁻².μm⁻¹) : irradiance spectrale,

$d\lambda$ (μm) : tranche de longueur d'onde de largeur spectrale normalisée (en général de 1 μm) [44].

I.5.4. Dopage du silicium

Lorsque le silicium contient des impuretés dopantes, il est qualifié d'extrinsèque. Il existe deux types d'impuretés dopantes. Celles à caractère donneur et celles à caractère accepteur. Les principales impuretés dopantes à caractère donneur (appelées « donneurs ») sont situées dans la colonne V du tableau de Mendeleïev qui sont le phosphore et l'arsenic (Figure I.34). En position substitutionnelle, elles possèdent un électron de valence de plus que les atomes de silicium et peuvent donc fournir un électron libre qui participe à la conduction. Il en résulte que les donneurs ayant libéré leur électron sont chargés positivement (cations). Les électrons étant chargés négativement, ce dopage est appelé dopage de type n [37].

Le tableau de Mendeleïev ci-dessous illustre les principales impuretés dopantes dans le silicium. Les éléments sont classés par colonne (III, IV, V) et par numéro atomique. Les éléments de la colonne III (B, Al, Ga, In, Tl, Uut) sont colorés en bleu, indiquant qu'ils sont des accepteurs. Les éléments de la colonne V (N, P, As, Sb, Bi, Uup) sont colorés en rouge, indiquant qu'ils sont des donneurs. Le silicium (Si) est en noir, car c'est l'élément de référence. Les autres éléments de la colonne IV (C, Ge, Sn, Pb, Uuq) sont en gris.

| Colonne | | |
|------------|------------|------------|
| III | IV | V |
| 5 B | 6 C | 7 N |
| 13 Al | 14 Si | 15 P |
| 31 Ga | 32 Ge | 33 As |
| 49 In | 50 Sn | 51 Sb |
| 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi |
| 113 Uut | 114 Uuq | 115 Uup |

Figure I.34: Principales impuretés dopantes à caractère accepteur (en bleu) et donneur (en rouge) dans le silicium (en noir) [37].

A l'inverse, les impuretés dopantes à caractère accepteur (appelées « accepteurs ») sont situées dans la colonne III (bore, gallium ou encore indium). Les accepteurs possèdent un électron de valence de moins que les atomes de silicium. Lorsqu'on introduit en position substitutionnelle dans le silicium, ils « acceptent » un électron de la bande de valence, et y laissent donc un « trou », qui peut participer à la conduction électrique. Les accepteurs ayant cédé un trou sont ainsi chargés négativement (anions). Ce dopage est appelé dopage de type p, puisque les porteurs de charge générés (ici, les trous) sont chargés positivement.

Le silicium solaire est compensé puisqu'il présente la particularité de contenir à la fois des donneurs et des accepteurs, principalement du bore et du phosphore. Les configurations électroniques de ces deux impuretés en position substitutionnelle dans la maille de silicium sont présentées sur la figure I.35 [37].

I. Etude bibliographique

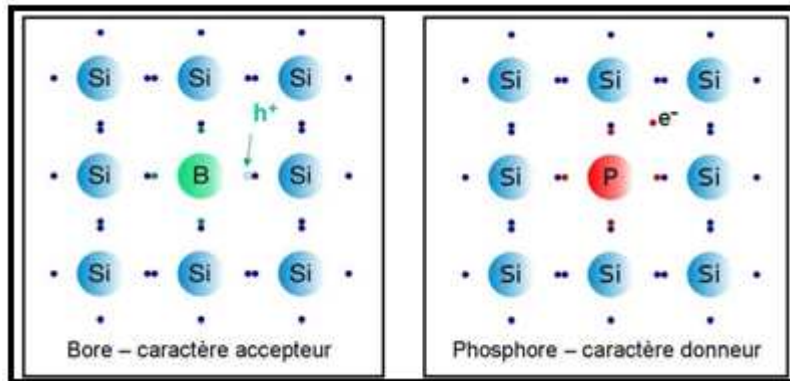


Figure I.35 : Comportement dopant du bore (B) et du phosphore (P) dans le silicium [37].

I.5.5. Création de la jonction P-N

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

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

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

En ajoutant des contacts électriques à la jonction p-n, une diode est réalisée. Si on polarise la diode en sens inverse (borne + du générateur raccordée à la zone n), le courant qui parcourt la jonction est très faible car il est dû aux porteurs minoritaires [8].

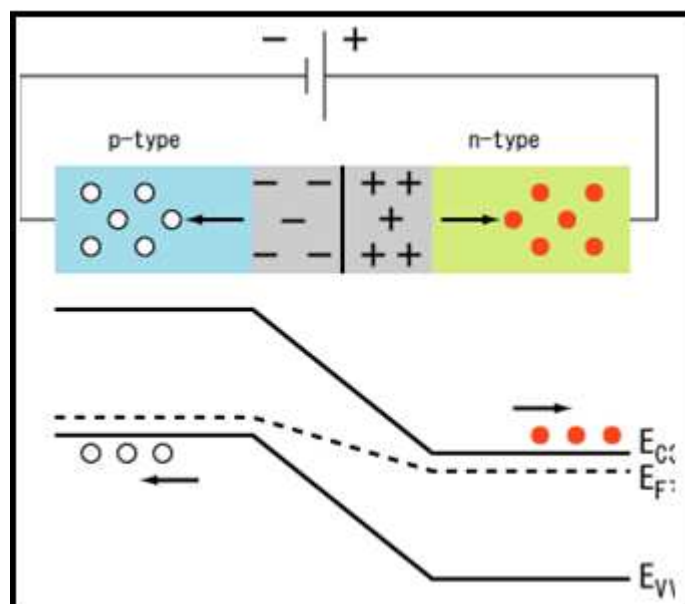


Figure I.36 : Polarisation inverse [45].

I. Etude bibliographique

Si on polarise la diode en direct (borne + du générateur raccordée à la zone p), la différence de potentiel aux bornes de la jonction doit être suffisamment élevée pour annuler la différence de potentiel présente dans la jonction à l'équilibre [8].

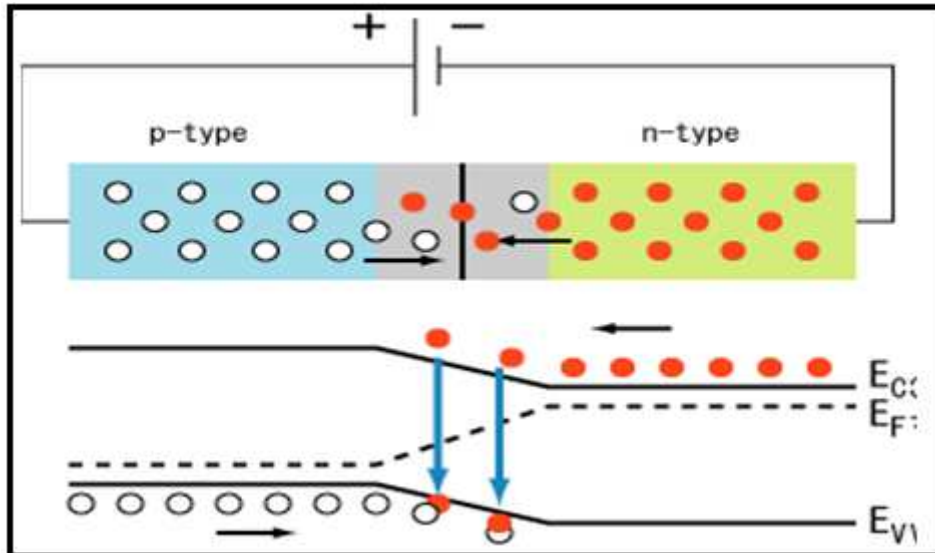


Figure I.37 : Polarisation directe [45].

I.5.5. La cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est une structure optimisée pour collecter le maximum de courant produit par une source lumineuse. Les porteurs créés par l'effet photovoltaïque sont collectés au moyen d'une jonction p-n. Dans une cellule, le transport des charges s'effectue uniquement par les porteurs minoritaires. L'objectif majeur de la cellule photovoltaïque étant que les porteurs minoritaires parcourent une distance suffisante dans le matériau pour atteindre les contacts électriques [8].

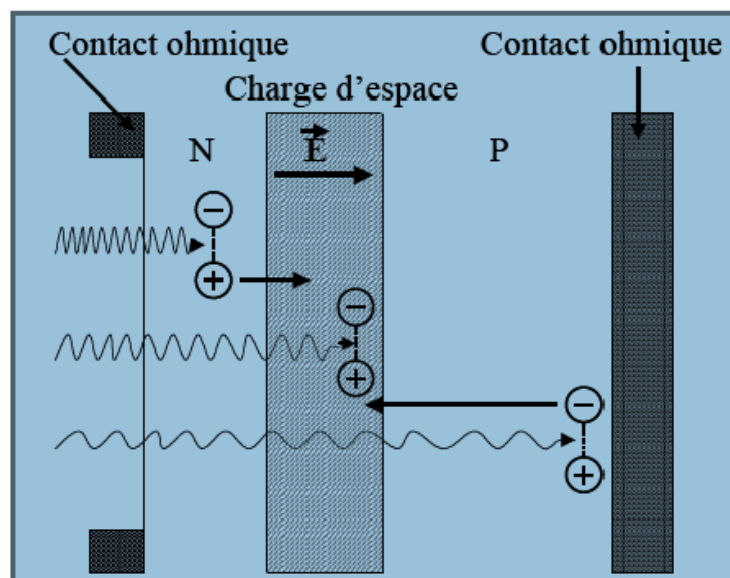


Figure I.38 : Schéma de structure d'une cellule photovoltaïque [8].

I. Etude bibliographique

Une cellule photovoltaïque est une diode avec quelques spécificités :

- La zone n de la jonction est fortement dopée pour assurer un bon contact électrique (faible résistance série).
- La zone p est dopée aux alentours de 10^{16} atomes.cm³ dans l'optique de réduire la résistance série.
- La zone de charge d'espace doit être faible (0.3µm) pour permettre aux photons de pénétrer dans la zone de type p.
- Sur la face avant, on dépose une couche antireflet pour absorber le maximum de la lumière incidente
- Les contacts électriques sur la face avant sont sous la forme de peigne pour réduire l'ombrage
- Les contacts électriques sur la face arrière sont en aluminium pleine plaque. Un recuit permet la diffusion de l'aluminium dans la zone de type p, il y a création d'un champ électrique répulsif qui améliore la collecte des porteurs [8].

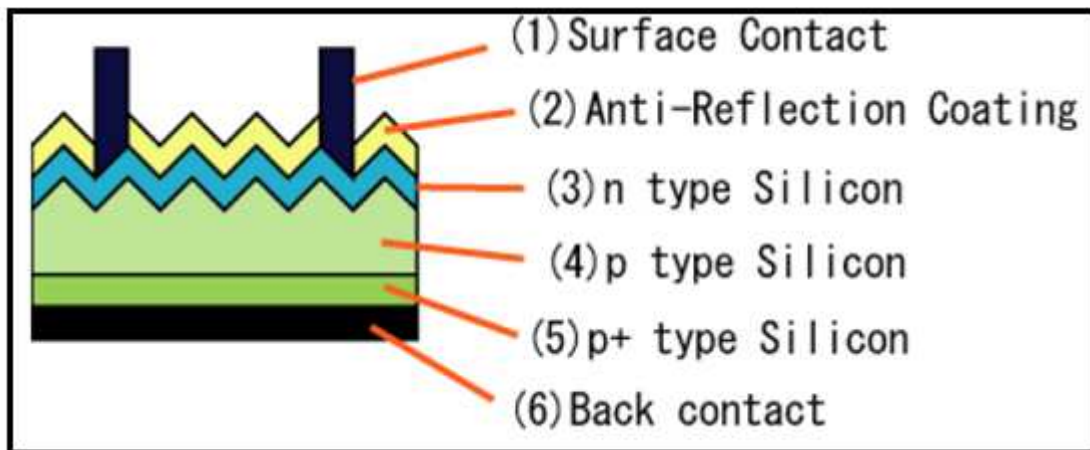


Figure I.39 : la composition d'une cellule au silicium cristallin [45].

CHAPITRE II

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

II. Techniques expérimentales

Dans cette partie nous présenterons le matériau étudié, ainsi nous regrouperons l'essentiel de notre étude expérimentale. Pour cela, nous passerons en revue les différentes techniques et équipements utilisés pour l'étude et la caractérisation de notre matériau.

II.1. Matériau et composition chimique

II.1.1. le Matériau étudié

Le matériau concerné par cette étude est un silicium polycristallin. Ce silicium est issu de deux lingots en forme cylindrique (Figure II.1). Les deux lingots sont nommés expérience 22 et expérience 23 respectivement coulés à l'aide du silicium métallurgique « Si U1146 » et « Si T401103 », purifiés par la méthode de plasma avec brassage électromagnétique à 250 A, et refroidirent par la méthode de Bridgman (refroidissement dirigé)

Le silicium étudié est sélectionné parmi les matériaux photovoltaïques les plus utilisés dans l'industrie pour la fabrication des cellules photovoltaïques.

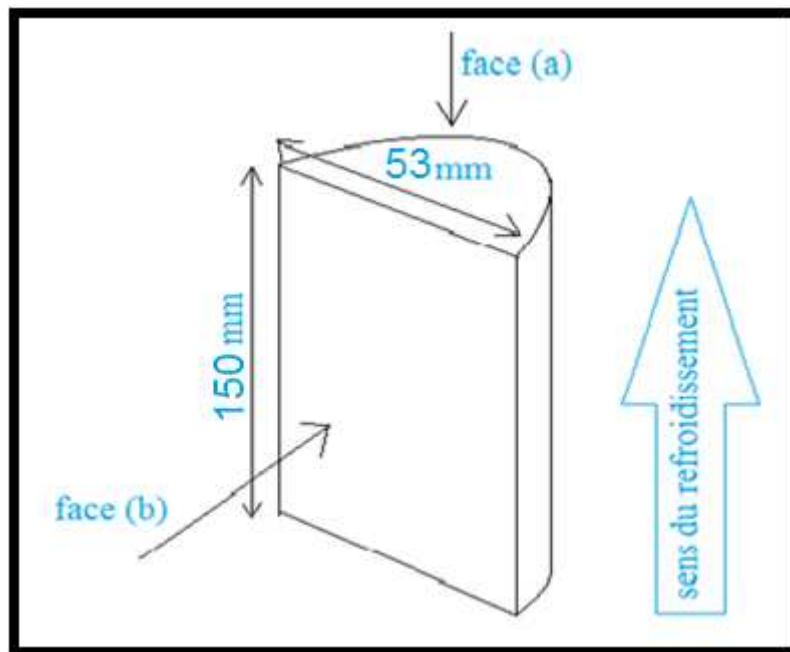


Figure II.1 : forme, dimension (en mm), d'un demi-lingot de silicium poly-cristallin.

II.1.2. La composition chimique

L'analyse chimique est réalisée par la technique ICP pour déterminer les teneurs des différentes impuretés.

L'ICP (Inductively-Coupled-Plasma) est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif.

Cette technique d'analyse est très utilisée par les chimistes, pour analyser les éléments à l'état de traces et d'ultra traces dans les liquides et les solutions. Dans cette technique d'analyse élémentaire qualitative et quantitative, le plasma inductif est la source

II. Techniques expérimentales

d'excitation. Les molécules introduites au cœur du plasma sont dissociées en vapeurs atomiques éventuellement ioniques, si leurs énergies de liaisons ne sont pas trop élevées.

Lorsque les atomes à l'état excité retournent à un état d'énergie plus stable, cette transition s'accompagne d'une émission d'une radiation caractéristique de la nature de l'atome. L'intensité du signal récolté est proportionnelle à la quantité d'élément introduit dans le plasma, si les conditions d'analyses (puissance du plasma, débits d'argon...) sont constantes.

L'analyse élémentaire des gaz est un développement récent de la technique d'analyse par plasma.

Puisque les échantillons sont à l'état liquides, l'utilisation d'un nébuliseur pneumatique ou ultrasonique permet l'obtention d'un aérosol sec qui pourra à l'aide d'un gaz porteur (typiquement de l'argon) être transporté jusqu'au plasma. La figure II.2 montre le processus physique de cette technique d'analyse [8].

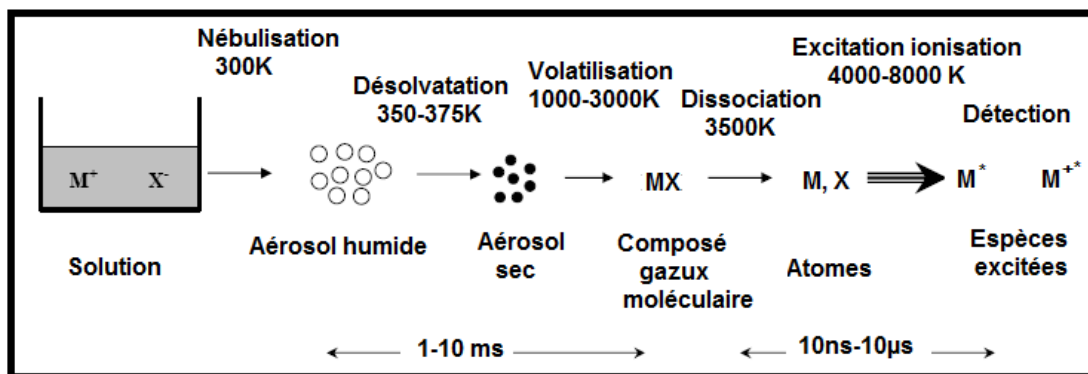


Figure II.2 : Processus physique dans l'analyse par plasma [8].

II.2.Préparation métallographique

La métallographie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures, telles que les fissures, la texture, la dimension des grains et les différentes phases présentes. Afin de rendre ces éléments visibles à partir d'une surface polie, il est nécessaire de leur donner un contraste, soit par un relief, soit par une couche d'interférence. Le relief est généralement obtenu par une dissolution sélective des phases à l'aide d'acides [46].

Dans tout travail métallurgique se basant sur une observation microscopique, il est très important de bien préparer l'échantillon afin d'aboutir aux meilleurs résultats possibles.

Pour cela nous devons adopter les étapes suivantes :

II.2.1.Tronçonnage

Une étude microstructurale n'a de valeur que dans la mesure où l'échantillon représente convenablement l'ensemble du lingot, de sa provenance, tant par sa composition chimique que par ses caractéristiques physiques.

La caractérisation et l'étude du notre silicium photovoltaïque a nécessité la réalisation de petits échantillons de forme rectangulaire d'environ 10 mm de longueur, 8

II. Techniques expérimentales

mm de largeur et de 5 mm d'épaisseur. Les dimensions des échantillons sont définies dans la figure II.3.

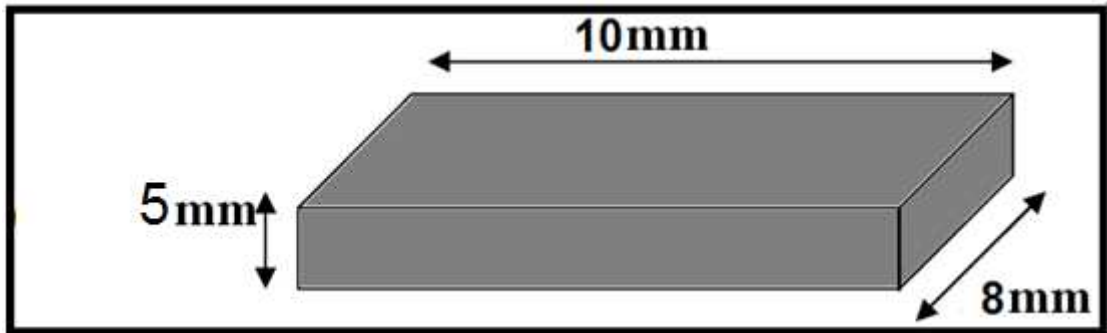


Figure II.3 : Dimensions des échantillons utilisés.

Chaque lingot est découpé en quatre suivant le refroidissement dirigé de bas vers le haut, et chaque position est découpée en trois échantillons (un échantillon du milieu et un autre de chaque côté du lingot) comme l'indique la figure II.4.

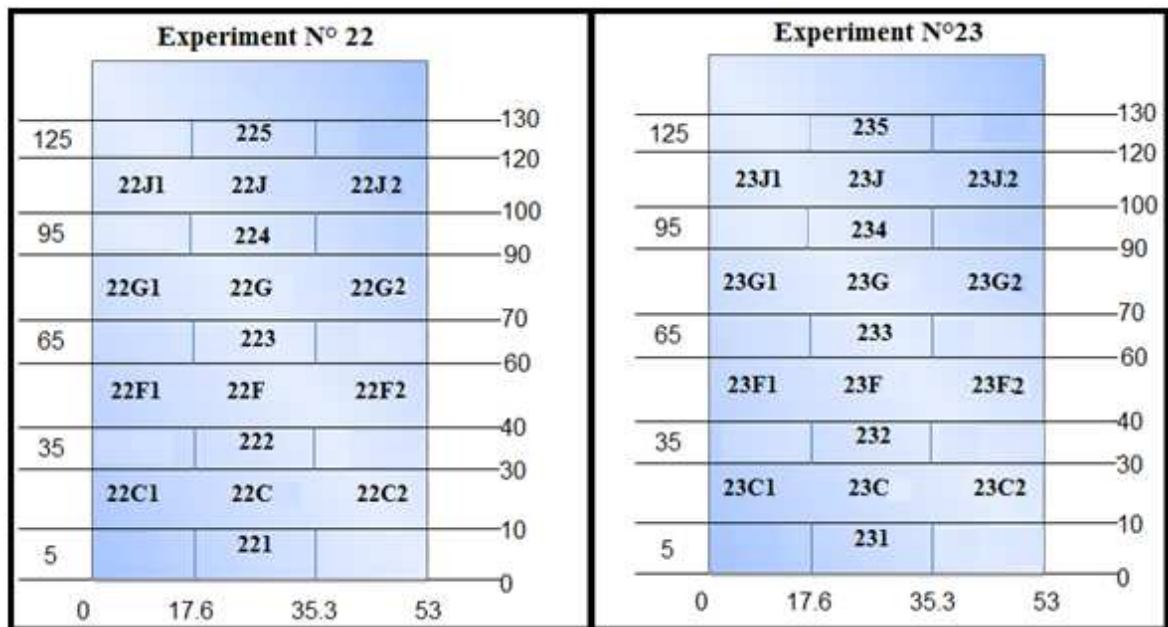


Figure II.4 : les positions des trois types d'échantillons suivant le refroidissement dirigé.

Vu que les échantillons des deux côtés sont identiques à cause de la symétrie lors de leur refroidissement, on travaillera sur un échantillon tiré du milieu et un autre tiré de chaque côté, nous aurons donc 16 échantillons à étudié, dont 8 échantillons de chaque lingot.

La découpe a été réalisée à l'aide d'une micro-tronçonneuse de marque METKEN contenant un disque de tronçonnage fabriqué en diamant qui tourne à une vitesse de 9 trs/seconde (Figure II.5).



Figure II.5 : micro-tronçonneuse.

Lors de cette étape, il est important de ne pas détériorer et de ne pas modifier la structure du matériau à examiner par échauffement local, c'est pourquoi l'utilisation d'un lubrifiant est primordiale.

II.2.2.Enrobage

Cette technique consiste à enrober les échantillons métallurgiques, céramiques et minéralogiques à l'aide d'une matière plastique (résine) afin de :

- Faciliter la manipulation de l'échantillon lors du polissage et de l'observation microscopique.
- Préserver l'échantillon des altérations chimiques extérieures.
- Différencier par des méthodes pratiques les échantillons comme par exemple mettre des étiquettes ou écrire au feutre permanent sur l'enrobage.

L'enrobage à froid consiste à mettre l'échantillon dans un moule et d'ajouter le mélange résine - durcisseur, et ensuite laisser la résine se solidifier pendant quelques minutes. La figure II.6 montre un échantillon enrobé à froid.



Figure II.6: Echantillon enrobé.

Puisque les échantillons sont plats et leur épaisseur est assez importante (5 mm), ce qui permet de les tenir correctement, donc l'enrobage n'est pas nécessaire.

II.2.3. Polissage

Le polissage est une opération nécessaire avant toute observation métallographique, c'est l'opération qui consiste à rendre une surface lisse et brillante.

Cette opération supprime aspérités, elle s'effectue par frottement du métal sur un abrasif dont la dureté et la finesse sont fonction de la dureté du métal à polir et de la qualité finale recherchée [47].

Le polissage se fait généralement en deux étapes :

- Pré – polissage.
- Polissage de finition.

II.2.3.1. Pré - polissage

Il consiste à rendre la surface plane et brillante de façon à faire disparaître toutes les rayures qui risqueront de gêner l'observation microscopique ultérieure.

Pour cela on frotte nos échantillons sur des abrasifs (P120 ou P240) pour enlever les bords et les arrêtes de façon à obtenir des extrémités arrondies au lieu des extrémités carrées et pointues qui causeraient le déchirement du papier abrasif. Ensuite, on frotte l'une de faces à observer sur des abrasifs successifs de (P800, P1000, P1200) et on prend soin de rayer cette face dans un certain sens avec un abrasif, puis dans le sens perpendiculaire avec le suivant.

On utilise durant cette opération une polisseuse de marque HITECH MP series ou le papier abrasif qui est fixé sur un disque de diamètre $D=20$ cm tournant dans un plan horizontal avec une vitesse d'environ 300 trs/min (Figure II.7).

II. Techniques expérimentales



Figure II.7 : photographie réelle de la polisseuse utilisée.

Durant cette opération, un filet d'eau coule sur le papier afin d'éviter l'échauffement de l'échantillon et d'éliminer les grains et particules arrachés. À chaque changement de papier, l'échantillon doit être lavé avec l'eau de robinet puis séché sous un courant d'air sec et chaud afin d'éviter que des particules n'affectent le stade de polissage à plus faible granulométrie.

II.2.3.2. Polissage de finition

Après avoir terminé l'opération de pré-polissage on a fait subir aux échantillons un polissage de finition.

Les échantillons sont finis à l'aide d'un drap mouillé avec des particules abrasives d'alumine ($0,3\mu\text{m}$) mélangées avec de l'eau déminéralisée sur lequel on pose la surface ainsi polie. On prolonge cette action jusqu'à la disparition des raies issues du pré-polissage. Les draps doivent être changés régulièrement, tous les 5 ou 6 échantillons, afin de maintenir une très bonne qualité de polissage.

Cette opération s'effectue à l'aide d'une polisseuse spéciale (polisseuse mono plateau type MECAPOL P300) tournant à une vitesse de 150 trs/min (Figure II.8). A la fin de cette opération, les échantillons sont lavés puis séchés à l'air.

II. Techniques expérimentales



Figure II.8 : photographie réelle de la polisseuse de finition.

Avant d'entamer l'attaque chimique, nous avons vérifié au microscope optique que les échantillons ne possèdent aucune rayure.

II.2.4. Attaque chimique

L'attaque chimique différencie les constituants micrographiques et fait apparaître les interfaces : joints de grains et interfaces entre phases. Le plus souvent, l'attaque chimique crée un microrelief significatif par dissolution différentielle suivant la nature de la phase et l'orientation cristalline (Figure II.9) [48].

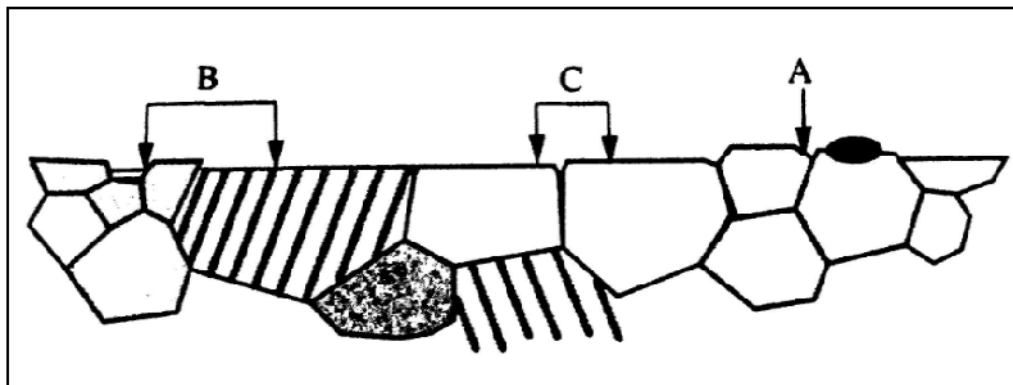


Figure II.9 : schéma d'un microrelief par effet d'attaque chimique [49].

- A : dissolution des joints de grains d'une même phase.
- B : dissolution de joint interphase.
- C : dissolution des surfaces de grains en fonction de l'orientation.

La figure II.10 montre un échantillon contenant des dislocations (a, b, c et d). Les traits en rouge sont les découpes effectuées traversant différents points des dislocations.

II. Techniques expérimentales

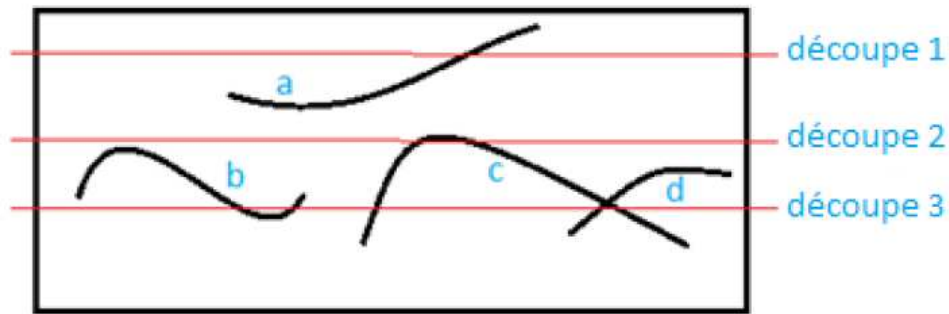


Figure II.10 : différentes coupes d'un échantillon contenant des dislocations.

La figure II.11 montre les formes des dislocations observées après attaque chimique sur un microscope optique.

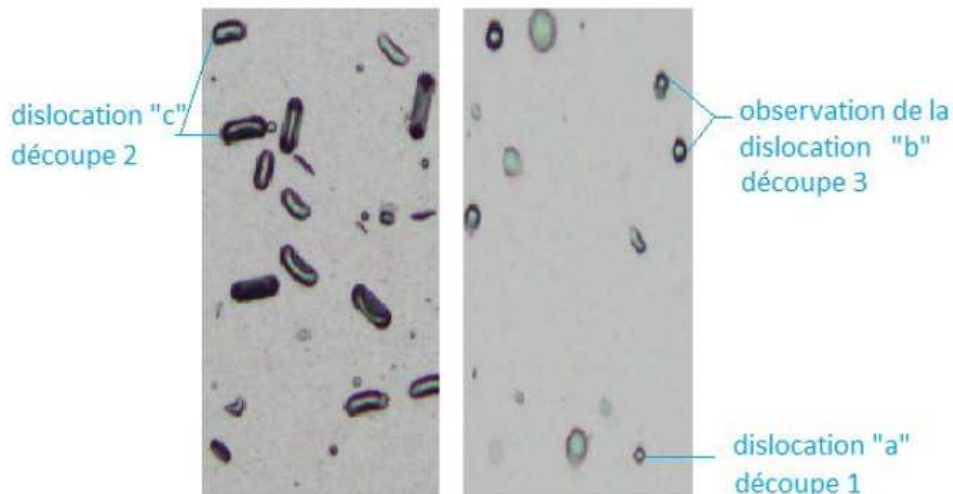


Figure II.11 : différentes formes de dislocations observées pour chaque découpe.

En général, le réactif dissout rapidement les interfaces entre phases différentes, dissout plus lentement les joints de grains d'une même phase, à une vitesse qui dépend de l'orientation cristalline mutuelle, et dissout chaque grain d'une phase avec une vitesse variable en fonction de l'orientation cristalline de la surface au contact.

En outre, des dissolutions préférentielles peuvent se produire au voisinage d'imperfections cristallines (piqûres ou figures de corrosion spécifiques). Certaines ségrégations où la présence de précipités microscopiques aux joints de grains modulent parfois les vitesses de dissolution et font apparaître une cartographie significative.

Quelquefois, l'attaque choisie crée au contraire un très fin dépôt de nature et d'épaisseur significative (oxydation ménagée, anodisation spécifique). Il en résulte une coloration préférentielle révélatrice des phases sous-jacentes liée à sa nature et son épaisseur, source de contraste interférentiel. Les conditions optimales d'attaques doivent être étudiées expérimentalement [48].

II. Techniques expérimentales

II.2.4.1. Mise en évidence des joints de grains

La micrographie de l'échantillon à l'état miroir ne permet pas d'avoir la structure, c'est pour cela on utilise des attaques chimiques, par des réactifs relatifs à la nature du matériau et le type de la phase qu'on souhaite observer.

Après avoir transformé la surface à observer en un miroir, une attaque chimique de cette surface à l'aide de la solution $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HF}$ avec des concentrations respectives de 5, 3 et 2 [50], et des puretés respectives de (68-70%, 99% et 40%) décrites par le fabriquant.

Lors de notre étude bibliographique, on a trouvé plusieurs solutions permettant de révéler les grains et les joints de grains ainsi que leur direction. Vu la nature de notre échantillon qui est du silicium polycristallin monophasé et la disponibilité des produits au niveau de notre laboratoire, on a eu recours à la solution précédente.

L'attaque s'effectue dans tous les cas à une température ambiante, les échantillons sont immergés dans le bain d'attaque à l'aide d'une pince de manipulation pendant quelques secondes (10 à 20 secondes). L'opérateur averti doit surveiller l'évolution de l'attaque chimique. Après l'attaque, un rinçage à l'eau déminéralisée et un séchage à l'air sous pression sont nécessaires dans tous les cas de figure.

Pour que l'attaque ne perde pas son effet, il est conseillé de la faire juste après la préparation du réactif car l'hydrogène que contient le HNO_3 risque de s'évaporer, par conséquent le HNO_3 perd son acidité.

NB : La préparation du bain d'attaque, et en particulier la manipulation de l'acide fluorhydrique, s'effectuent avec beaucoup de précautions. De même, l'attaque doit être conduite prudemment et toutes dispositions doivent être prises pour éviter l'emballement de la réaction et les projections par éclaboussures ou vapeurs. Pour cela, il est conseillé de préparer la solution d'attaque sous une hotte, comme le montre la figure II.12.



Figure II.12 : Préparation des réactifs.

II. Techniques expérimentales

II.2.4.2. Mise en évidence des macles et des dislocations

La mise en évidence des dislocations et macles dans le silicium polycristallin nécessite le réactif de SOPORI, ce dernier se compose de (HF : CH₃COOH : HNO₃), de concentration respectives de 36, 15 et 2 [51].

Démarches suivies pour la mise en évidence des dislocations et les macles:

- Rinçage pendant 30 secondes avec (HF, CH₃COOH, HNO₃) de concentration respectives 1, 0 et 9.
- Attaque chimique avec le réactif de SOPORI (HF : CH₃COOH : HNO₃) de concentration respectives de 36, 15 et 2.
- Rinçage pendant 2 secondes avec (HF : CH₃COOH : HNO₃) de concentration respectives 1, 0 et 9.
- Lavage à l'eau distillée.
- Solvant alcool méthylique.
- Séchage.

II.2.5.Examen au microscope optique

II.2.5.1.Microscope optique

Comme son nom l'indique, le microscope optique (Figure II.13) est un instrument permettant l'observation visuelle de petits objets ou détails d'objets proche de l'observateur, usuellement Indiscernables à l'œil nu.

Cependant, l'agrandissement ne suffit pas à lui seul à caractériser les performances du dispositif. Il faut en effet que cette propriété s'applique à tous les détails de l'objet, y compris les plus fins. La seconde propriété clé du microscope est donc sa résolution, dont découlent d'importantes conséquences pratiques, puisque cela implique de travailler avec des optiques de grande ouverture numérique NA, mais limitée par la diffraction. Les bons microscopes sont donc des systèmes optiques et mécaniques complexes et coûteux [52].

II. Techniques expérimentales

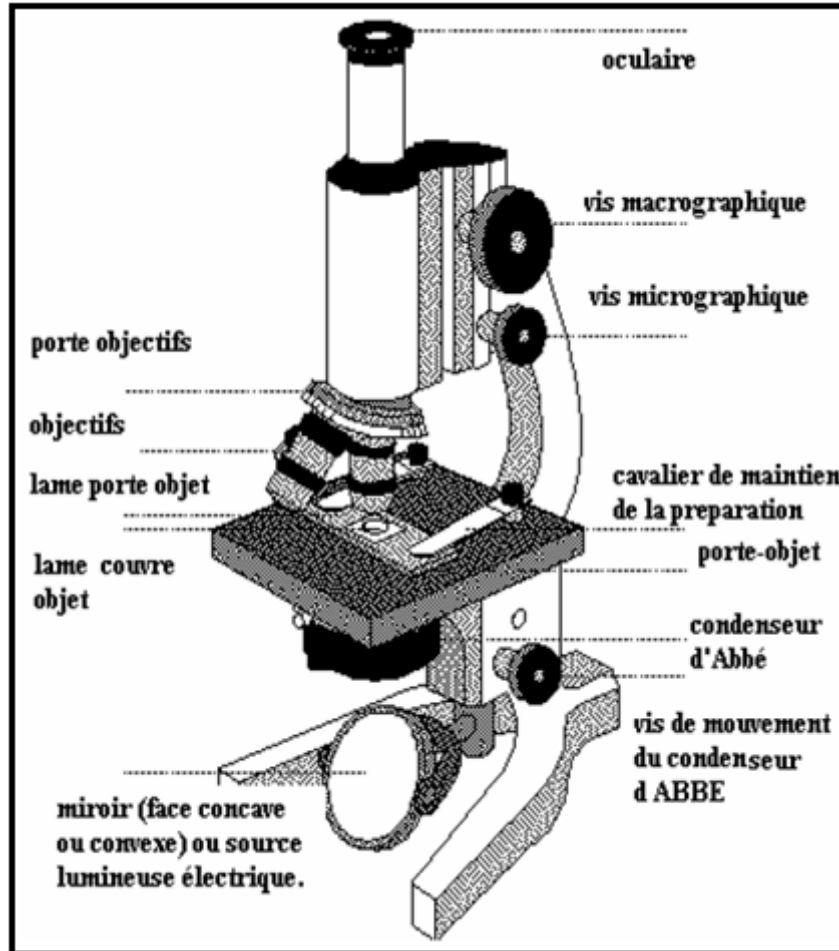


Figure II.13 : Schéma d'un microscope optique [53].

II.2.5.2.Principe de fonctionnement

Le microscope est constitué (Figure II.14):

- D'un objectif et d'un oculaire. Pour le moment, ils sont représentés par deux lentilles minces convergentes pour en simplifier la compréhension. L'objectif et l'oculaire sont en réalité des systèmes épais composés de plusieurs lentilles, afin de limiter les aberrations.
- De deux diaphragmes DO et DC, respectivement diaphragme d'ouverture (pupille de sortie de l'objectif) et diaphragme de champ de l'oculaire [52].

II. Techniques expérimentales

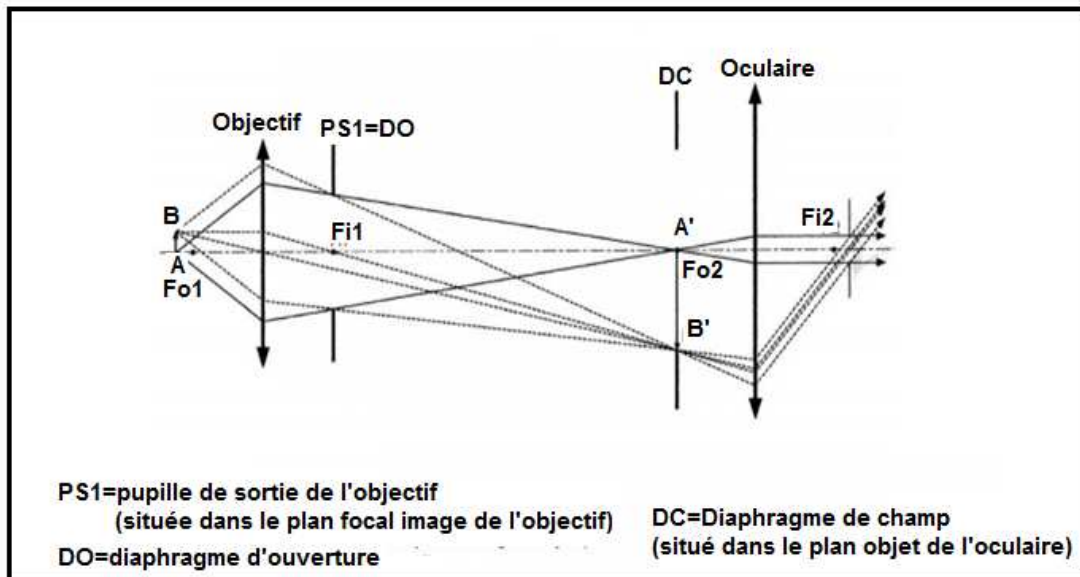


Figure II.14 : Schéma de principe de la structure du microscope [52].

L'objectif donne de l'objet AB une image (intermédiaire) réelle et agrandie A'B'. On place ensuite l'oculaire de telle sorte que l'image intermédiaire se trouve exactement à la position de son foyer objet F_{02} . Dans cette configuration, l'image reprise par l'oculaire donne une image virtuelle à l'infini, observable par l'œil. Le grossissement global du microscope est donc le produit du grossissement de l'oculaire par le grandissement de l'objectif.

Pour assurer un agrandissement suffisant tout en limitant l'encombrement du microscope, l'objectif doit être de distance focale aussi courte que possible et l'objet AB placé très près en avant du foyer objet F_{01} [52].

II.2.5.3. Diaphragmes et pupilles

La pupille d'entrée de l'objectif se trouve à l'infini (système télé-centrique objet). Elle représente également la pupille d'entrée du microscope complet.

La pupille de sortie de l'objectif est matérialisée par un diaphragme d'ouverture DO, se situant dans le plan focal image de l'objectif F_{i1xy} . Ce diaphragme contrôle le flux de lumière entrant et représente donc l'ouverture numérique du système.

La pupille de sortie du microscope est l'image par l'oculaire de la pupille de sortie de l'objectif (le diaphragme d'ouverture DO). Ainsi, le plan focal image F_{i2xy} du microscope est confondu avec le plan de sa pupille de sortie. Cette pupille est l'anneau oculaire du microscope où l'observateur place son œil.

Enfin, le diaphragme de champ DC se situe dans le plan focal objet de l'oculaire F_{i1xy} , et limite le champ observable [52].

II.2.5.4. L'objectif

L'objectif d'un microscope est en réalité un système optique complexe, d'une importance capitale pour le microscope. En effet, il doit corriger les aberrations, en

II. Techniques expérimentales

travaillant avec des rayons incidents très inclinés par rapport à l'axe. Ainsi, pour s'en affranchir au maximum, on réalise l'objectif à l'aide de plusieurs lentilles de faible puissance, mise les unes après les autres. Cela permet de réduire les angles d'incidence des rayons lumineux sur les dioptries. Cependant, en multipliant ces éléments pour constituer un système centré, le concepteur peut se heurter à d'autres aberrations (dites d'excentrement), provenant de défauts de construction ou de manipulation.

Idéalement, l'objectif devrait donner une image (limitée par la diffraction) sur l'intégralité du champ observé. Une telle qualité, qui est également accompagnée d'un coût très élevé, n'est cependant pas nécessaire dans toutes les applications de microscopie. Ainsi, les constructeurs proposent différentes classes d'objectifs, de performance et de prix différents.

Les objectifs, sont fort nombreux. Pour que l'utilisateur puisse s'y retrouver, un certain nombre de renseignements sont systématiquement gravés sur leur monture, dont on peut citer par exemple le grandissement, l'ouverture numérique NA, ou encore le milieu d'immersion s'il diffère de l'air [52].

II.2.5.5.L'oculaire

Il existe également une grande variété d'oculaires, mais c'est tout de même un système relativement moins complexe que l'objectif. Il faut savoir qu'un oculaire, aussi parfait soit-il, ne pourra jamais redresser une image déformée ou annuler des aberrations. Son rôle est d'agrandir l'image sans apporter de nouvelles aberrations. Deux configurations bien répandues d'oculaires se basent sur l'oculaire de Huygens ou l'oculaire de Ramsden (Figure II.15 et figure II.16).

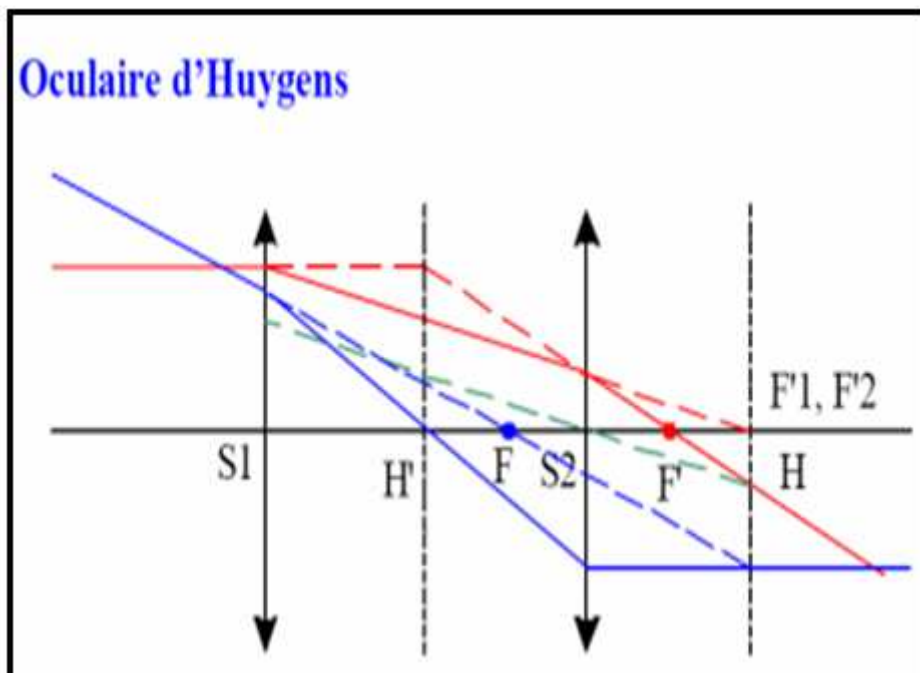


Figure II.15: Schéma de principe de l'oculaire d'Huygens [52].

II. Techniques expérimentales

L'oculaire d'Huygens est formé de deux lentilles convergentes distantes de $2a$ et de distances focales $f_{i1} = 3a$ et $f_{i2} = a$ (système 3-2-1). Les foyers images $F'1$ et $F'2$ ainsi que le plan principal objet H sont confondus. Le plan principal image H' est situé au milieu des deux lentilles. La distance focale F est de $3a/2$. L'œil de l'utilisateur est placé au plan principal H [52].

- Avantage : les aberrations chromatiques sont corrigées.
- Inconvénient : pour des grands agrandissements de l'oculaire, l'œil doit se trouver très proche de la dernière lentille afin de pouvoir percevoir l'image [52].

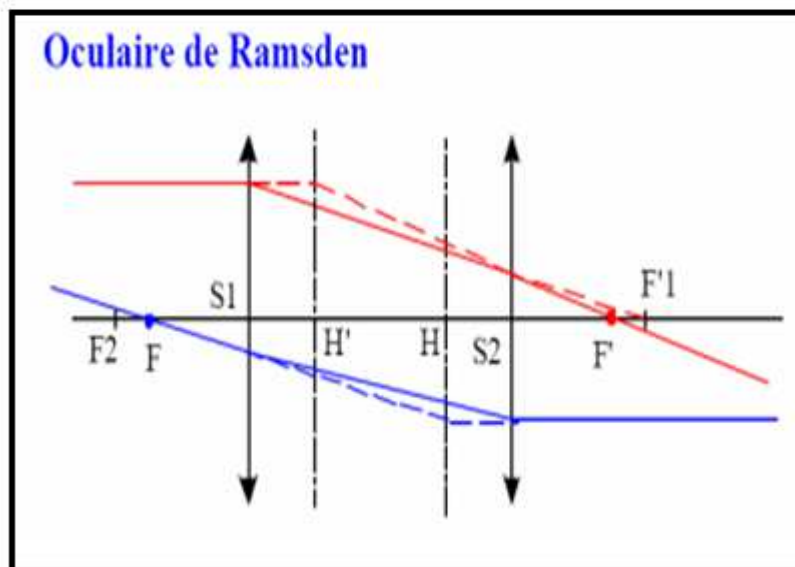


Figure II.16: Schéma de principe de l'oculaire de Ramsden [52].

L'oculaire de Ramsden est un système 3-2-3. Il est donc symétrique. Le foyer objet F du système est dans l'espace réel. La distance $FS1$ vaut $3a/4$ et la distance $S1H$ vaut $3a/2$. La distance focale du système complet est donc de $9a/4$.

En pratique, on place l'oculaire pour que l'image donnée par l'optique de l'objectif (l'image intermédiaire) se forme dans le plan focal F (Figure II.16).

- Avantage : bonne correction des aberrations sphériques et chromatiques, ainsi que de la distorsion. L'œil peut se placer à une distance plus importante de la dernière lentille (en comparaison avec Huygens) [52].

II.2.5.6. Longueur de tube et lentille de tube

Pour réaliser un microscope, l'image intermédiaire devait se trouver dans le foyer objet F_{o2} de l'oculaire. Dans ces conditions, la longueur de tube (distance séparant l'appui de l'objectif et l'appui de l'oculaire) doit rester constante. La mise au point doit donc être faite par modification de la distance objet-objectif.

Afin de permettre une certaine interchangeabilité des composants (objectifs, oculaires) entre différents constructeurs, des normes dimensionnelles ISO ont été adoptées. Les plus importantes sont reportées sur la Figure II.17. Cependant, on trouve d'autres valeurs dans certains cas qui n'y correspondent pas [52].

II. Techniques expérimentales

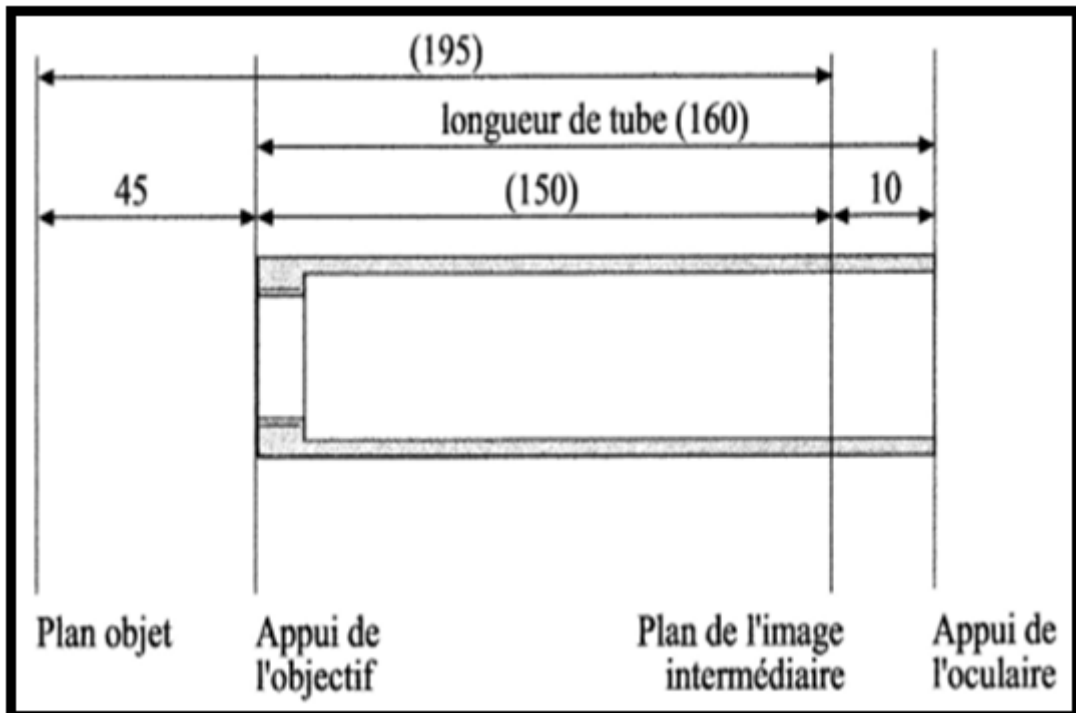


Figure II.17: Les principales distances normalisées ISO du microscope (en mm) [52].

Lorsqu'on réalise un objectif de microscope, on le dimensionne afin d'être en mesure de fournir une image corrigée pour une longueur de tube déterminée. Par contre, pour les applications haut de gamme, on trouve des objectifs dits « corrigés pour une longueur de tube infinie », et sont prévus pour donner à l'infini une image sans aberration d'un objet observé. Cette image est ramenée à distance finie par un système optique supplémentaire, appelé « lentille de tube ». L'image réelle ainsi formée, équivalente à l'image intermédiaire des microscopes « conventionnels », est observée avec l'oculaire [52].

Nous avons observé les grains et les joints de grains à l'aide d'un microscope optique binoculaire de marque ZEISS STEMI DV4 (Figure II.18), avec un agrandissement de 16x. Ce grossissement est utilisé du fait qu'après l'attaque chimique, les grains se voient d'une manière approximative à l'œil nu.

II. Techniques expérimentales



Figure II.18: Photographie réelle de microscope binoculaire.

Mais l'observation des dislocations et des macles a été réalisée par un microscope optique de type OPTIKA M-789 avec des grossissements différents (50x, 100x, 200x). La figure ci-dessous montre une photo réelle du microscope optique utilisé.



Figure II.19: Photographie réelle de microscope optique.

II. Techniques expérimentales

Les deux microscopes s'accompagnent d'une caméra, reliée à l'écran d'un ordinateur permettant de capter des photos de la structure observée après avoir choisi la surface à photographier. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée.

II.3. Analyse quantitative de la structure pour la détermination de la taille moyenne des grains

L'analyse d'images permet d'étudier des échantillons à l'échelle microscopique. Les deux grands types d'utilisation sont l'analyse quantitative et la reconnaissance. Dans le premier cas, c'est l'exploitation de données numériques, portant aussi bien sur la taille, la densité, la couleur, la forme des objets ou la morphologie des structures, qui est primordiale. Dans le second cas, c'est l'identification des formes qui peuvent être identifiées soit à partir de mesures, comme en analyse quantitative, soit à partir des transformations d'images suivies uniquement d'un dénombrement pour tester la présence ou non de la figure recherchée [54].

Après l'observation par le microscope optique, nous prenons les images obtenues sur l'ordinateur puis on les traite avec un logiciel du traitement d'images nommé « image J » (Figure II .20).

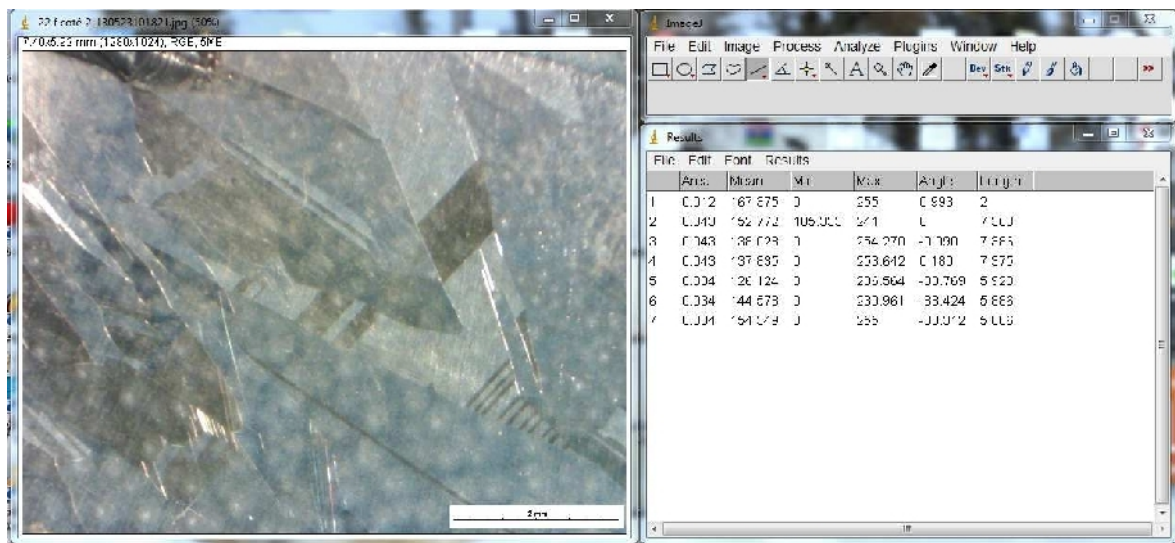


Figure II.20: logiciel de traitement d'image IMAGE J.

Image j : est un logiciel libre de traitement et d'analyse d'images. Le « J » indique que le programme a été écrit en Java, ce qui en fait un logiciel utilisable sur différents systèmes d'exploitation. Image j permet de dénombrer des particules, de mesurer diverses grandeurs (distances, surfaces), d'extraire des coordonnées de contours. Dans notre cas on utilise ce logiciel pour avoir la taille moyenne des grains.

A chaque application correspond un programme d'analyse d'images, qui comporte quatre étapes essentielles :

- L'acquisition de l'image,

II. Techniques expérimentales

- La sélection des zones d'intérêt,
- La mesure,
- L'interprétation des résultats [54].

La norme NFA04-102 permet aussi de définir la taille moyenne de grains pour un matériau polycristallin dense et monophasé à partir d'un champ circulaire ou carré (Figure II.21).

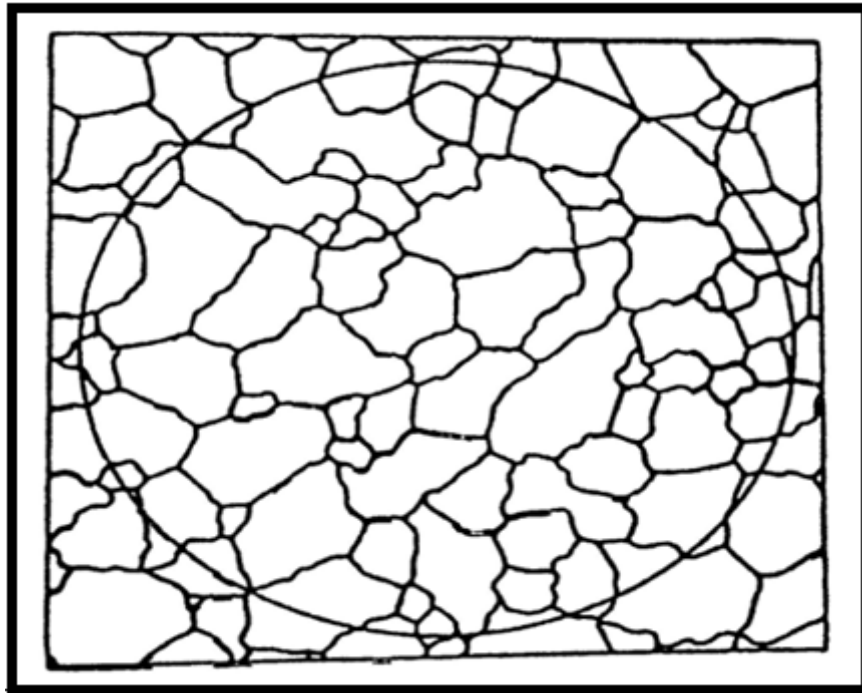


Figure II.21 : image type de la norme NFA04-102, schématisant un alliage monophasé polycristallin pour lequel une taille moyenne des grains est recherchée [49].

Le nombre de grains pris en compte est :

$$n = n_1 + \frac{1}{2} n_2 \quad (\text{II.1})$$

Où n_1 est le nombre de grains contenus entièrement dans le champ, et n_2 le nombre de grains coupés par le bord du champ. Le facteur $\frac{1}{2}$ est une façon de prendre en compte le problème de bord du champ.

Le nombre de grains par unité d'aire est :

$$m = \frac{n}{A} \quad (\text{II.2})$$

Où A est l'aire du champ, et un « diamètre équivalent » moyen est défini par :

$$d_m = \frac{1}{\sqrt{m}} \quad (\text{II.3})$$

II.4. La technique de la pointe chaude par effet SEEBECK

II. Techniques expérimentales

II.4.1. l'effet SEEBECK

Physiquement, l'effet SEEBECK peut s'expliquer par la polarisation de tout élément de conducteur placé dans une zone de température où le gradient est non nul. Le gradient de température engendre simultanément une diffusion d'électrons de l'extrémité la plus chaude vers l'extrémité la plus froide. Les électrons chauds étant plus énergétiques et donc plus rapides que les électrons froids, l'extrémité chaude se charge positivement et l'extrémité froide négativement (Figure II.22) [55].

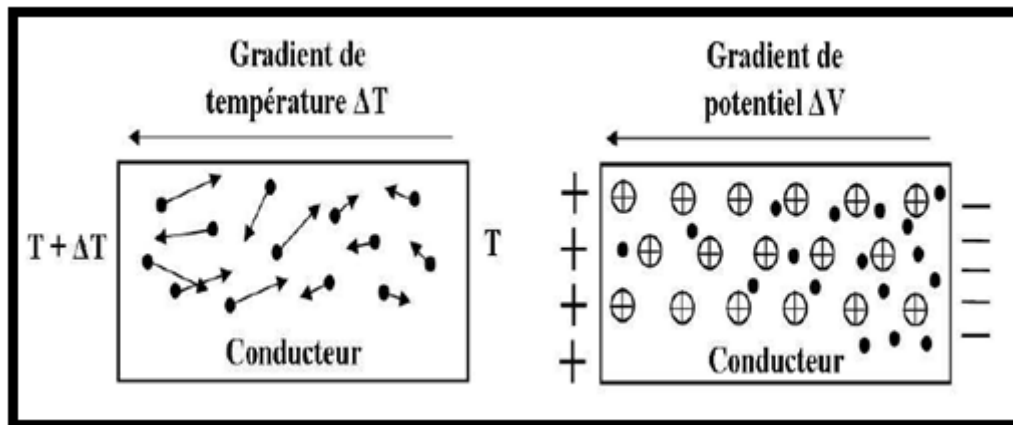


Figure II.22 : Figure représentant la diffusion des électrons et le potentiel ainsi créé dans un conducteur soumis à un gradient thermique [56].

Un équilibre dynamique s'établit : la diffusion des électrons chauds se trouve compensée par la diffusion des électrons froids et la section de conducteur peut alors être assimilée à un générateur de tension la FEM (force électromotrice) vaut :

$$\Delta V = \int_T^{T+\Delta T} S dT \quad (\text{II.4})$$

Où :

- T(K) : température de l'extrémité froide.
- T+ΔT (K) : température de l'extrémité chaude.
- S (V.K⁻¹) : coefficient SEEBECK de matériau.

Le coefficient SEEBECK est défini comme étant une propriété intrinsèque du matériau dépendant de la température S=S(T). En s'appuyant sur la théorie des phénomènes de diffusion des électrons dans les métaux, N.F.Mott et H.Jones, ont proposé un modèle pour calculer une valeur approchée du coefficient SEEBECK des principaux métaux par l'équation (II.5). Toutefois cette approximation ne s'applique pas aux métaux dont la diffusion électronique peut se faire d'une bande de transport à une autre, comme dans les métaux à transitions (le nickel par exemple) [55].

$$S \approx - \frac{\pi^2 T K_B^2}{3e E_{f0}} \chi \quad (\text{II.5})$$

- K_B = 1,3805. 10⁻²³ (J.K⁻¹) : constante de Boltzmann.

II. Techniques expérimentales

- $e=1,66. 10^{-19}$ (C) : la charge élémentaire de l'électron.
- E_{F0} (eV) : l'énergie de Fermi du matériau à 0 KELVIN.
- x : une constante numérique dépendant des mécanismes de transport des porteurs de charges.

La méthode de la pointe chaude est une technique qui permet la détection du type de dopage de nos échantillons de silicium en utilisant deux pointes en contact avec ces échantillons, l'une des pointes est chauffée à l'aide d'un fer à souder, l'autre est à la température ambiante. Ces pointes sont reliées directement à un voltmètre qui permet de mesurer la différence de potentiel (ddp) entre ces deux pointes, si notre échantillon n'est pas dopé, le voltmètre affichera des valeurs très proches de zéro, dans le cas contraire on enregistre une fluctuation (positive ou négative) au dépend du dopage de ce même échantillon.

Si notre silicium est de type P on remarque un changement de la valeur de la tension de positive vers la négative. Dans le cas où la valeur de la tension change de négative vers positive, notre silicium est de type N.

La manipulation réalisée est montrée dans la figure II.23.

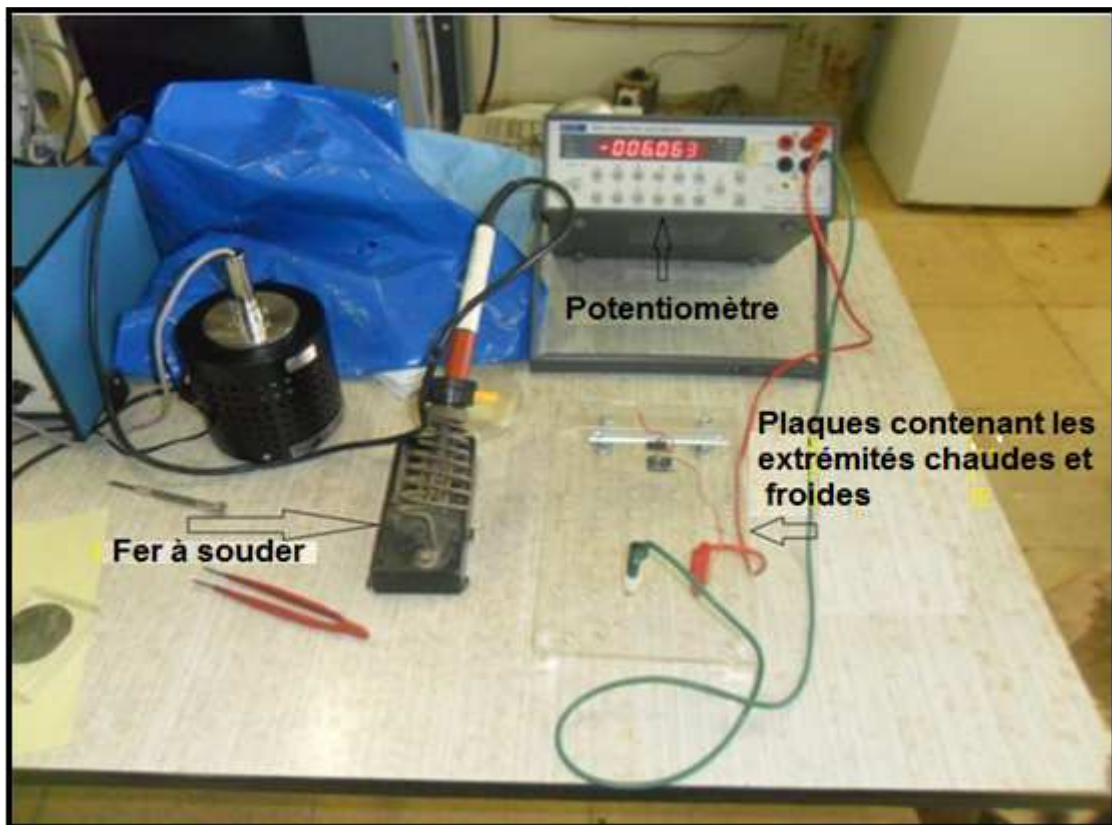


Figure II.23 : photographie Réelle du dispositif de la méthode de la pointe chaude par l'effet SEEBECK.

II.5. Mesure de la résistivité électrique par la méthode de quatre pointes

La résistivité électrique (ρ) est une caractéristique importante d'un matériau semi-conducteur. En effet, sa connaissance permet, pour un silicium non compensé, de connaître

II. Techniques expérimentales

la valeur de P_0 et donc, des concentrations en bore ou en phosphore. Dans le cas du silicium compensé, P_0 peut être déterminé à partir de ρ , condition que la mobilité des porteurs de charge majoritaires soit connue [57].

Pour rappel, la résistivité (ρ) est liée à la densité de porteurs de charge majoritaires (P_0) et à leur mobilité (μ_{maj}) via l'expression :

$$\rho = \frac{1}{P_0 \times q \times \mu_{maj}} \quad (II.6)$$

Avec :

- ρ : la résistivité électrique de semi-conducteur.
- P_0 : la densité des porteurs de charges majoritaires.
- μ_{maj} : la mobilité des porteurs de charge majoritaires [57].

Dans la méthode 4 points, la mesure de la résistivité électrique ρ s'effectue à l'aide de quatre points équidistantes (espacement $d = 2\text{mm}$) en tungstène. Un courant électrique I est injecté par un générateur entre les deux points externes et on mesure la différence de potentiel ΔV entre les deux points internes à l'aide d'un voltmètre (Figure II.24).

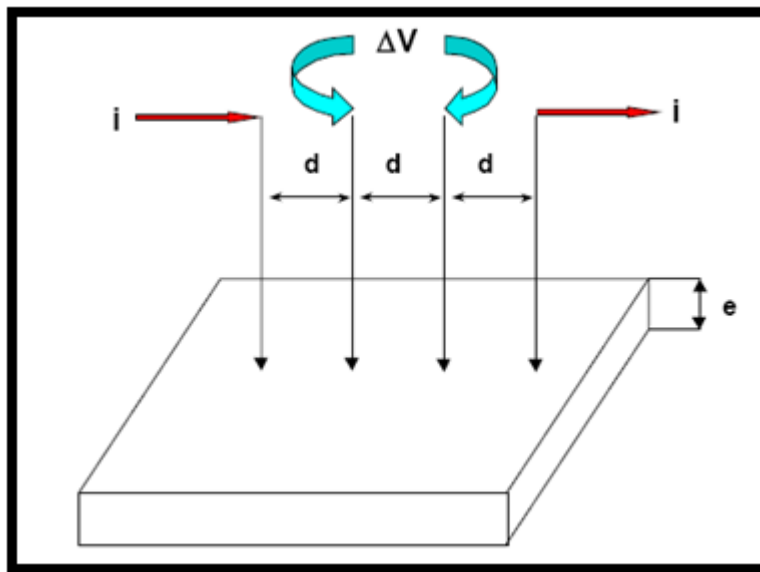


Figure II.24: Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des 4 pointes.

Les valeurs de courant imposées sont entre $1 \mu\text{A}$ à $100 \mu\text{A}$ avec le même pas et selon les échantillons.

Chaque valeur imposée correspond à une ddp qui est enregistrée dans le voltmètre. Pour chaque échantillon, on trace la courbe $V = f(I)$, on obtient alors une droite de pente R (résistance électrique).

La manipulation réalisée est montrée dans la figure II.25.

II. Techniques expérimentales

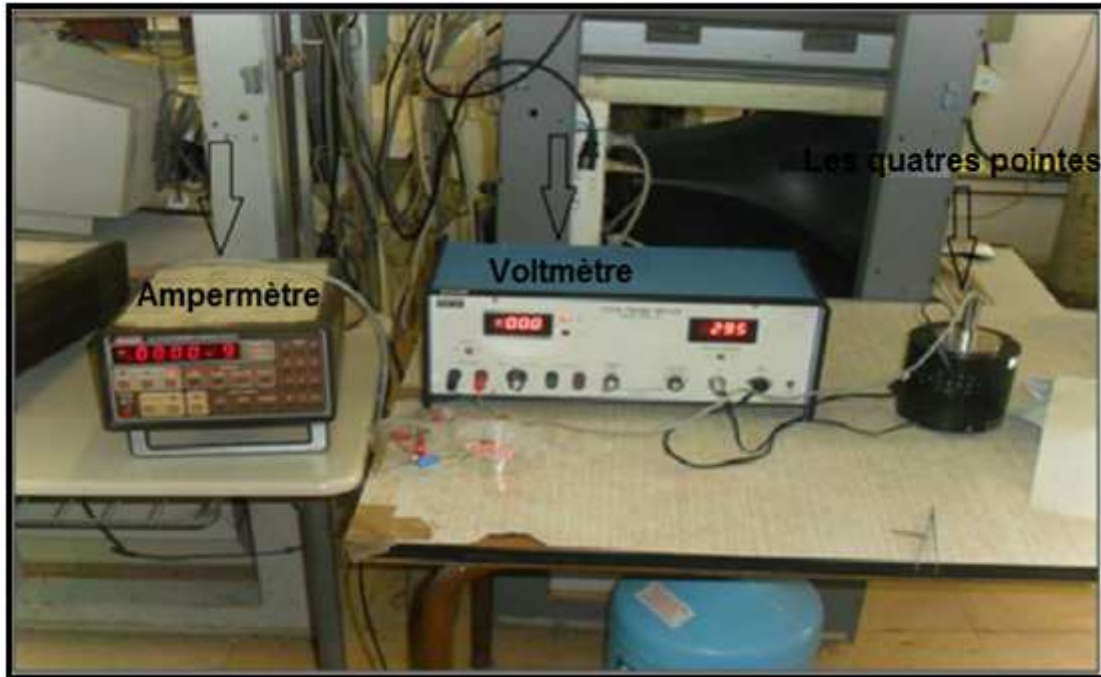


Figure II.25 : Photographie du dispositif de la méthode de quatre pointes.

On déduit la résistivité électrique à l'aide de la formule [58] :

$$\rho = R \frac{\pi \cdot t}{\ln \frac{\sinh \frac{t}{d}}{\sinh \frac{t}{2d}}} \quad (\text{II.7})$$

Où :

- R : la résistance calculée par la méthode des quartes pointes (Ω).
- t : l'épaisseur de l'échantillon (cm).
- d : distance entre pointes (cm).

II.6. Diffraction des rayons X

II.6.1. Introduction

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent

II. Techniques expérimentales

donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

Grâce à l'avancée technologique moderne, qui a introduit la diffractométrie, la diffraction permet la détermination des structures nouvellement élaborées, et d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison automatisée avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69 500 composés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions d'utilisation telles que la température, le balayage gazeux,... etc. D'autres applications de la diffraction des RX ont été aussi développées. On citera :

- La détermination des macro-contraintes et micro-contraintes résiduelles
- La détermination du degré de texture ou d'orientation préférentielle,
- L'analyse des dépôts en films minces, jusqu'à quelques centaines d'angströms (diffraction en incidence rasante).
- L'analyse des couches minces par réflectométrie, ...etc.

La DRX (la diffraction des rayons X) est aussi largement reconnue pour sa souplesse et sa capacité à résoudre un nombre pratiquement illimité de problèmes d'analyse de matériaux. Elle est souvent la seule technologie capable de donner un résultat. Ce qui est particulièrement vrai dans le domaine de l'expertise légale [59].

II.6.2. Propriétés des rayons X

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne. Il baptise les rayons qu'il a découverts "Rayons X" avec le "X" comme l'inconnue en mathématiques. Le pouvoir des rayons X, qui a semblé merveilleux, de traverser des parois opaques et de révéler l'intérieur du corps humain a immédiatement donné un grand retentissement populaire à cette découverte scientifique. Les premières applications (Figure II.26) ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro [59].

| Effet | Rayonnement incident | | |
|-----------------------|----------------------|----------------------------|---------------------------------|
| | Infra-rouge | Lumière, UV | Rayons X |
| absorption | FTIR | spectrométrie d'absorption | radiographie |
| fluorescence | | microscope laser | spectrométrie de fluorescence X |
| diffraction | | | diffraction X |
| effet photoélectrique | | | XPS, ESCA |

Figure II.26 : Méthodes d'analyse utilisant un rayonnement incident électromagnétique [59].

II. Techniques expérimentales

En 1912 le physicien Lauë détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés [59].

II.6.3. Nature des rayons X

Les Rayons X sont des électromagnétiques que l'on retrouve dans le large domaine des radiations (Figure II.27), qui va des longueurs d'onde très courtes de l'ordre de 10^{-4} nm jusqu'à celles de l'ordre de plusieurs kilomètres [59].

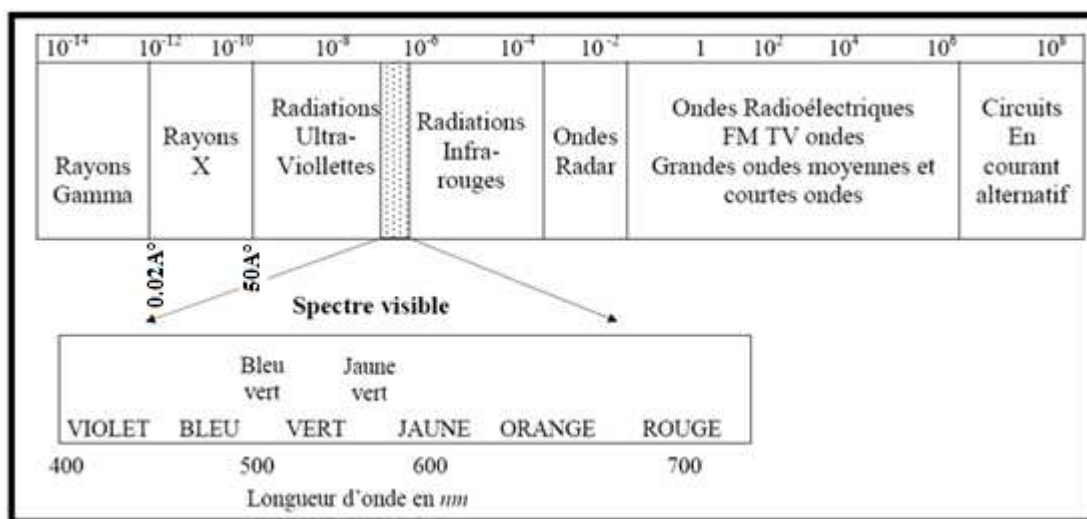


Figure II.27: Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques [59].

On appelle rayons X les radiations comprises entre 0,02 et 50Å environ. Ces limites ne sont pas précises et, en fait, c'est plutôt leur mode de production qui définit les rayons X qui sont émis par le bombardement de la surface d'un solide par des rayons cathodiques ou faisceaux d'électrons accélérés par des tensions variant entre 10^3 et 10^6 volts.

Du côté des grandes longueurs d'onde, le domaine des rayons X est limité pratiquement du fait de l'absorption de plus en plus considérable par toute matière, même de faible densité, si bien que ces rayons, dits rayons mous (5 à 100) Å, deviennent très difficiles à utiliser et à détecter quand la longueur d'onde croît. Les rayons X sont reliés au domaine de l'ultraviolet très lointain par des radiations qui ont été produites et étudiées mais qui sont très peu employées.

Du côté des petites longueurs d'onde (rayonnement "dur" $\in [0.01-0.5]$ Å, des sources à très haute tension deviennent nécessaires, et la limitation est due aux difficultés techniques de réalisation. Le domaine des rayons X (Figure II.28) recouvre celui des rayons γ émis par certains atomes radioactifs [59].

II. Techniques expérimentales

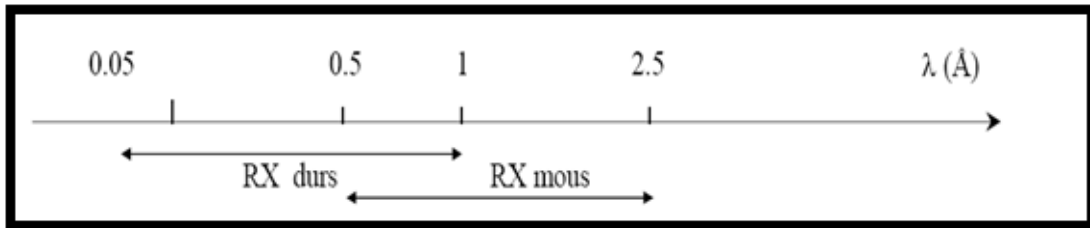


Figure II.28 : Domaines de longueur d'onde des RX durs et mous ($1 \text{ \AA} = 0,1\text{nm} = 10^{-10}\text{ m}$) [59].

Dans le cas de l'application du diffractomètre, l'intervalle utilisé est $[0,1 - 3] \text{ \AA}$, les limites du domaine étant approximatives.

L'ensemble des radiations électromagnétiques a fondamentalement une nature commune, qui se distingue dans leur interaction avec la matière. Les paramètres qui caractérisent le matériau sont la longueur d'onde λ , ou l'énergie E du photon. Un photon est une particule de masse nulle non chargée, se déplaçant à la vitesse de la lumière c et transportant une quantité d'énergie E .

Les rayons X possèdent, comme toute forme d'énergie radiante, un double caractère ondulatoire et corpusculaire. Ceux-ci peuvent être assimilés, dans le second cas, à un ensemble de particules se propageant à la vitesse de la lumière et dont l'énergie est donnée par :

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.8})$$

Avec :

- $h = 6,6254 \cdot 10^{-34}$ joules. Seconde : constante de Planck.
- λ en mètre : longueur d'onde.
- $c = 3 \cdot 10^8$ m/s : vitesse de la lumière dans le vide.

En introduisant les valeurs numériques, on obtient une relation simple permettant le passage de l'énergie à la longueur d'onde :

$$E \text{ (eV)} = \frac{12398}{\lambda(\text{\AA})} \quad (\text{II.9})$$

L'intensité d'une onde électromagnétique est proportionnelle au carré de l'amplitude du vecteur champ électrique. En pratique expérimentale de diffraction, l'intensité mesurée est généralement exprimée en impulsions ou en nombres de photons détectés par unité de temps [58].

II.6.4. Production des rayons X

La source usuelle des rayons X est appelée le tube de Coolidge (Figure II.29 et II.30), du nom de son inventeur (1917). C'est un tube à vide poussé comportant deux électrodes :

- Une anode émettrice d'électrons qui est un filament de tungstène chauffé par effet thermoïonique,
- Et une anticathode représentant la cible métallique qui est portée, dans les tubes ordinaires, à un potentiel positif de l'ordre de 10 à 50 kV [59]. Dans notre cas l'anticathode est le cuivre (Cu).

II. Techniques expérimentales

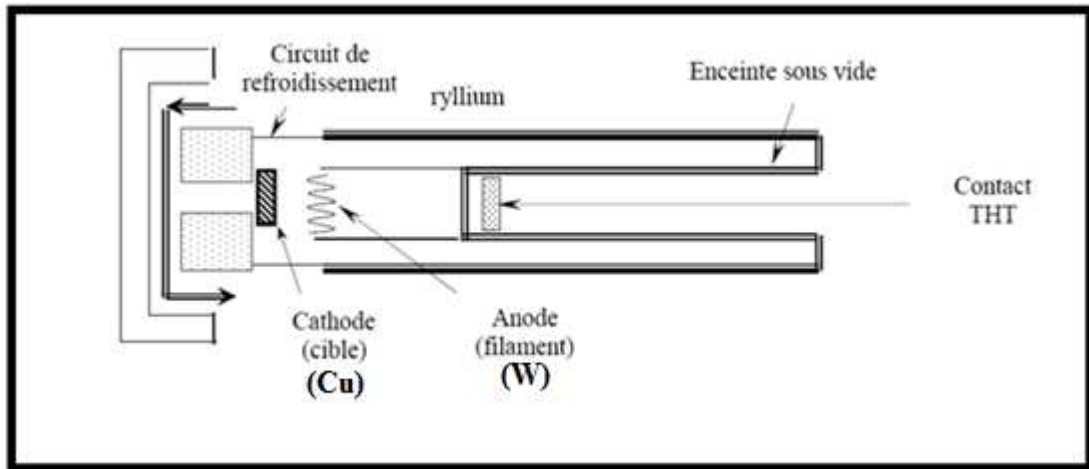


Figure II.29 : Détails d'un tube classique à RX [59].

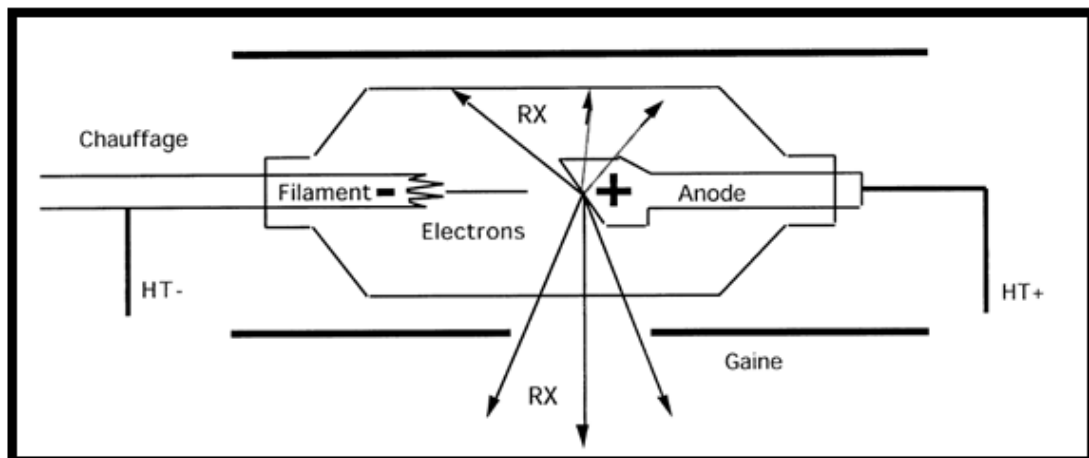


Figure II.30 : Schéma d'un tube à rayons X [59].

Les caractéristiques d'un tube à RX sont reportées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des tubes à rayons X [59].

| Foyer (mm ²) | Foyer optique | | Puissance (W) | | | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------|------|------|------|------|------|------|
| | Trait (mm ²) | Point (mm ²) | Cr | Fe | Co | Cu | Mo | Ag | W |
| 1x10 | 0.1x10 | 1x1 | 1800 | 1500 | 1800 | 2000 | 2400 | 2000 | 2400 |
| 0.4x8 | 0.04x8 | 0.4x0.8 | 1300 | 900 | 1200 | 1500 | 2000 | 1500 | 2000 |
| 0.15x8 | 0.015x8 | 0.15x0.8 | 800 | 300 | 600 | 800 | 800 | 800 | 800 |
| 2x12 | 0.2x12 | 2x1.2 | 2700 | 2200 | 2700 | 2700 | 2700 | 2700 | 2700 |
| 0.4x12 | 0.04x12 | 0.4x1.2 | 1800 | 1500 | 2200 | 2200 | 3000 | 2200 | 3000 |

II. Techniques expérimentales

C'est cette très haute tension (THT) qui accélère les électrons du filament pour aller bombarder la cible et produire les rayons X. Cette dernière doit être refroidie, car la plus grande partie de l'énergie cinétique des électrons est transformée en chaleur. Moins de 1% de cette énergie est transformée en rayons X. La distribution spectrale d'un tube à rayons X est composée d'un rayonnement continu (rayonnement de freinage) et de radiations caractéristiques du matériau composant la cible. Le tube est muni d'une fenêtre en béryllium pour absorber les rayonnements visibles [59].

II.6.5. Description du montage

Un diffractomètre conventionnel est composé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon (figure II.31).

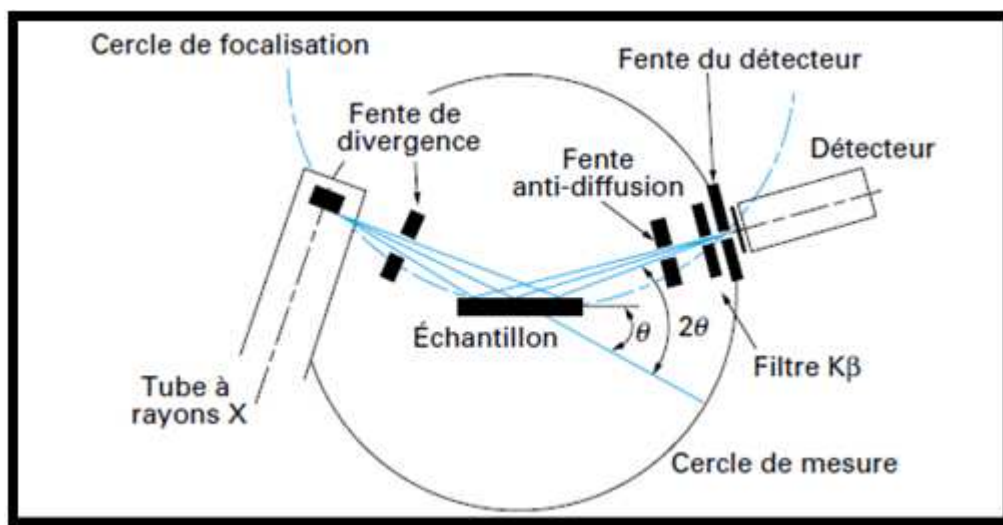


Figure II.31 : schéma d'un diffractomètre [60].

Le faisceau divergent, issu du tube à rayons X, est focalisé par l'échantillon s'il existe des plans inter-réticulaires d'espacement « d » correspondant à l'angle θ formé par le faisceau incident et l'échantillon.

Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé θ - 2θ où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse 2θ [60].

II.6.6. Diffraction des RX par les cristaux

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes (Figure II.32), dont certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques « d » selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral [60].

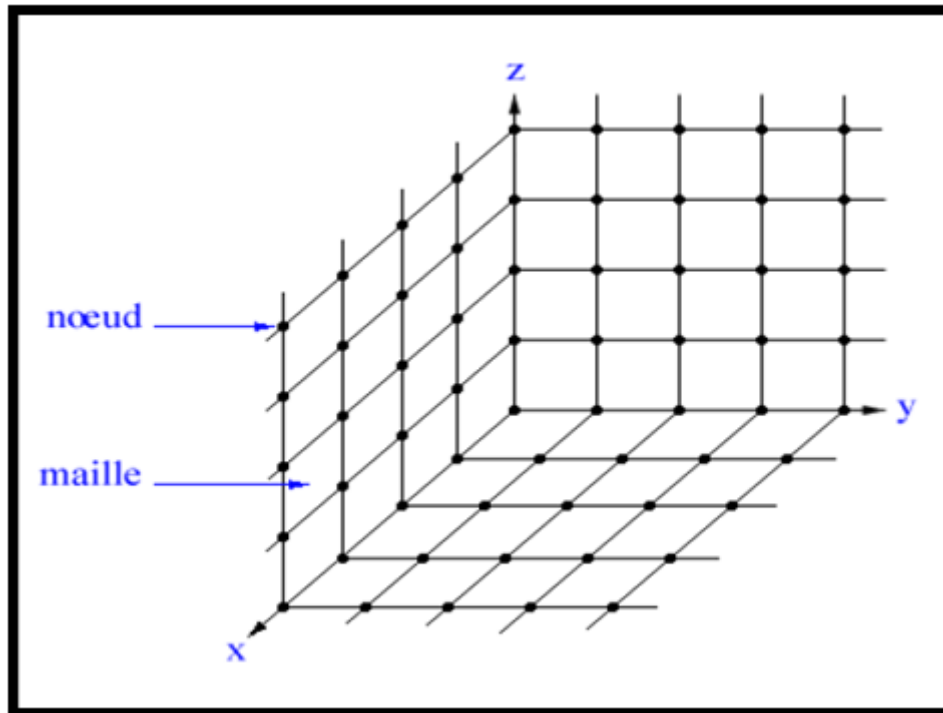


Figure II.32 : Organisation tri - périodique d'un cristal [60].

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

On assiste au phénomène de diffraction dans une direction donnée, si les ondes du rayonnement diffusées par les noeuds des différents plans réticulaires du réseau cristallin engendrent une interférence constructive dans cette même direction. Cette condition s'exprime de manière simple soit dans le réseau direct, en considérant les familles des plans (hkl) dans le réseau direct (condition de Bragg), soit par la condition de Laue, en considérant les rangées [hkl]* du réseau réciproque [60].

- **Condition de BRAGG**

Soient deux ondes arrivant sur deux plans réticulaires sous un angle d'incidence θ et diffusées sous le même angle (Figure II.33). La différence de marche entre les ondes, entre les plans (P) et (P') est donnée par :

$$\delta = HO + O'H' = 2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} \quad (\text{II.10})$$

La diffraction aura lieu quand la condition d'interférence constructive est vérifiée, à savoir :

$$\delta = n \lambda \quad (\text{II.11})$$

Avec

II. Techniques expérimentales

- d : distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (hkl),
- λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté,
- n : l'ordre de diffraction (nombre entier)

La condition de diffraction, dite de Bragg est alors :

$$2d(hkl) \sin \theta(hkl) = n(hkl) \lambda \quad (\text{II.12})$$

Cette équation représente la relation fondamentale qui régie la diffraction.

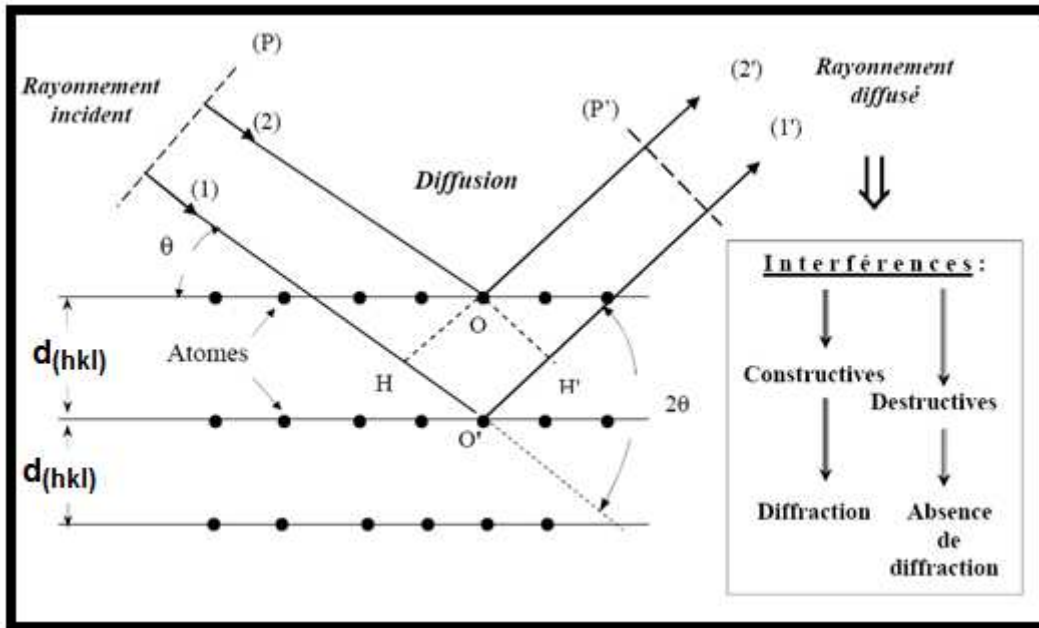


Figure II.33 : Principe de la loi de Wulff-Bragg [60].

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin. Par exemple, pour un système cubique de paramètre « a », la distance inter-réticulaire d est égale à :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II.13})$$

D'où :

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II.14})$$

Et par conséquent, l'équation de Bragg pour un système cubique s'écrit :

$$n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta \quad (\text{II.15})$$

II.6.7. Macro-contraintes et microdéformations

La diffraction des rayons X permet de déterminer les micro-contraintes (ou microdéformations) et les macro-contraintes. Rappelons que les microdéformations sont liées à des variations à petite échelle autour de la valeur moyenne « d », entraînant un élargissement des raies (figure II.34-a). Pour les macro-déformations, on considère une déformation uniforme « e » d'un ensemble de grains entraînant une déformation globale des distances inter-réticulaires [60] :

$$e = \frac{\Delta d}{d_0} \quad (\text{II.16})$$

D'une autre façon :

$$e = 1 - \frac{d}{d_0} \quad (\text{II.17})$$

Avec :

- e : déformation.
- d : distance inter-réticulaire du matériau contraint ou adouci.
- d_0 : distance inter-réticulaire du matériau donnée par la fiche ASTM.

Une raie de diffraction correspondant à une famille de plans cristallins subira un déplacement (figure II.34-b).

Le principe de la méthode de mesure est de prendre comme jauge de déformation la distance inter-réticulaire d'une famille de plans cristallins (hkl). La mesure de la déformation « e » est reliée au déplacement $\Delta(2\theta)$ d'une raie de diffraction correspondant à la famille de plans (hkl) [60].

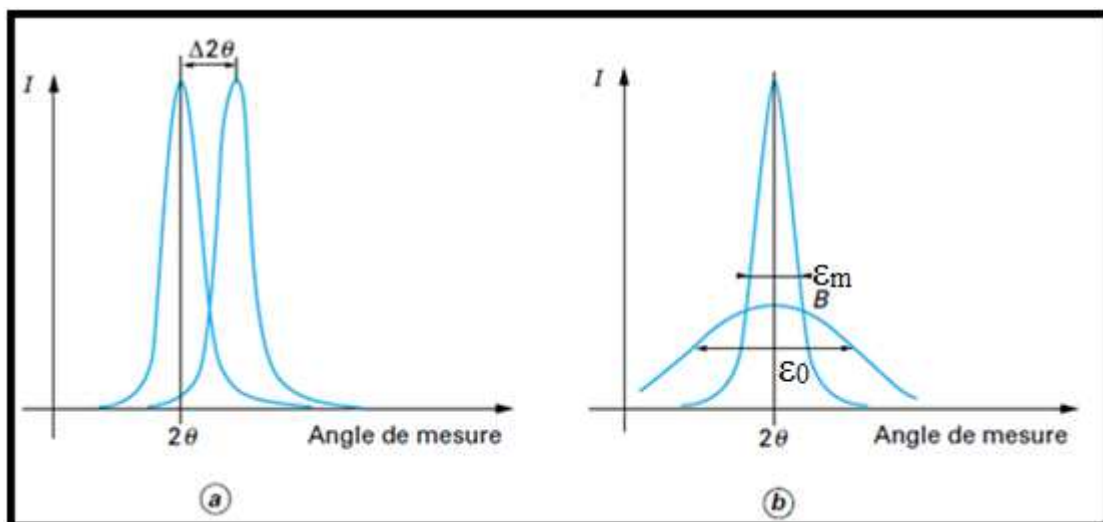


Figure II.34 : Influence des macro-contraintes « a » et des micro-contraintes « b » sur les pics de diffraction des rayons X [60].

II. Techniques expérimentales

II.6.8. Application au calcul des tailles moyennes des grains

Les techniques de diffraction X permettent de caractériser les imperfections structurales dans un solide. A partir de l'analyse des profils de raies de diffraction X, il est possible de mesurer des écarts à la structure cristalline parfaite. Les principales imperfections accessibles sont la taille des grains, et les distorsions de réseau ou micro-contraintes.

Une équation simple pour la détermination des tailles moyennes des grains « L » de même famille de plan a été proposée par Scherrer [60] :

$$L = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (\text{II.18})$$

Avec :

- λ : la longueur d'onde des rayons X émis.
- θ : angle de Bragg.

Expérimentalement on mesure ε_m à partir de la largeur à mi hauteur de la raie de diffraction du plan (hkl) [59].

$$\varepsilon_m = \varepsilon + \varepsilon_0 \quad (\text{II.19})$$

D'où :

$$\varepsilon = \varepsilon_m - \varepsilon_0 \quad (\text{II.20})$$

Où :

- ε_0 : ouverture angulaire du faisceau incident.

II.6.9. Conditions expérimentales

Diffractionmètre PANalytical: XPERT-PRO, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 KV.

- Logiciel pour l'acquisition des données: **DataCollector de PANalytical.**
- Logiciel pour traitement des données: **HighScore Plus de PANalytical.**
- Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å]: 1,5418.
- Angle de départ 2θ [°]: 20,0000.
- Angle final 2θ [°]: 120,0000.
- Taille du pas 2θ [°]: 0,0170.
- Temps du pas [s]: 85.725.
- Le paramètre de maille $a = 5.430 \text{ \AA}$.

La fiche ASTM étant donnée dans le tableau II.2

II. Techniques expérimentales

Tableau II.2 : Tableau représentant les données de la fiche ASTM.

| N° | (hkl) | d(A°) | 2θ (degré) | I(%) |
|----|-------|---------|------------|-------|
| 1 | (111) | 3,13550 | 28,443 | 100,0 |
| 2 | (222) | 1,92010 | 47,304 | 55,0 |
| 3 | (311) | 1,63750 | 56,122 | 30,0 |
| 4 | (400) | 1,35770 | 69,132 | 6,0 |
| 5 | (331) | 1,24590 | 76,380 | 11,0 |
| 6 | (422) | 1,10860 | 88,029 | 12,0 |
| 7 | (511) | 1,04520 | 94,951 | 6,0 |
| 8 | (440) | 0,96000 | 106,719 | 3,0 |
| 9 | (531) | 0,91800 | 114,092 | 7,0 |
| 10 | (620) | 0,85870 | 127,547 | 8,0 |
| 11 | (533) | 0,82820 | 136,898 | 3,0 |

Le diffractogramme de la fiche ASTM est donné par la figure II.35.

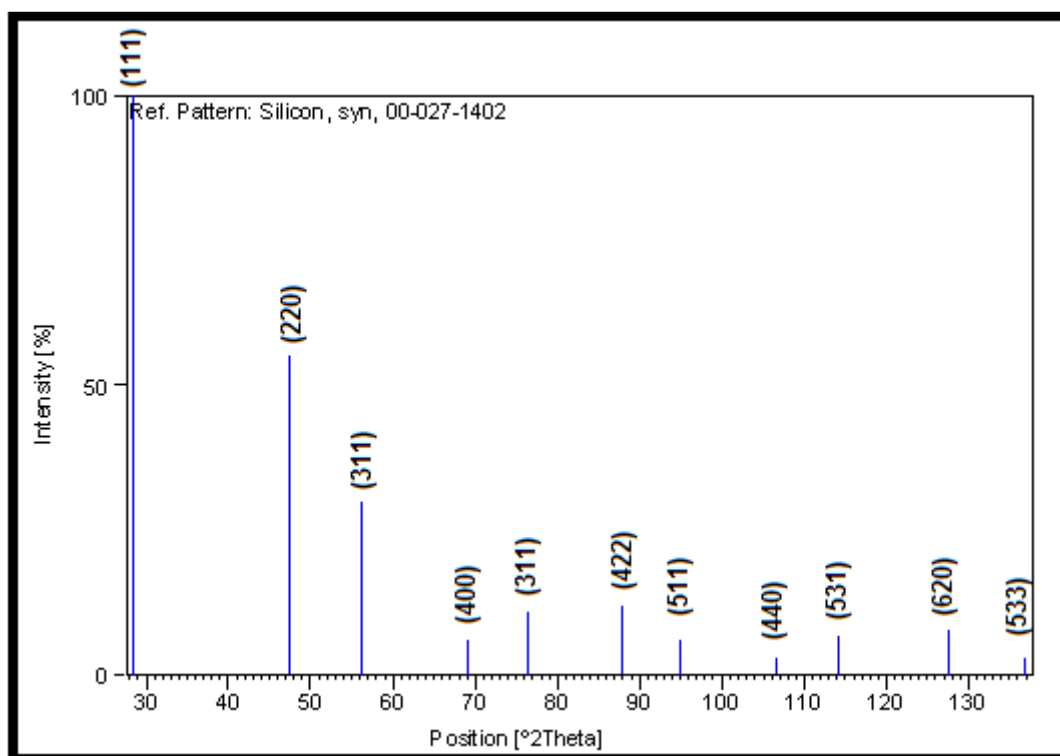


Figure II.35 : le diffractogramme de la fiche ASTM

CHAPITRE III

RESULTATS ET

DISCUSSION

III. Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous présenterons la caractérisation des échantillons à travers les résultats d'analyse tel que la microscopie optique, analyse par traitement d'image et la diffraction des rayons X, ainsi que la mesure des résistivités électriques suivie par des commentaires et interprétations.

III.1. Caractérisation métallographique

Le but de la caractérisation métallographique et structurale est de suivre l'évolution de la qualité cristalline du lingot au cours de la croissance des grains et de comparer la qualité des deux lingots afin de corrélérer les performances photovoltaïques.

III.1.1. La mise en évidence des joints de grains

Pour déterminer l'influence des différents paramètres liés à la solidification et le brassage électromagnétique sur l'évolution de la taille moyenne des grains le long de chaque lingot. Plusieurs échantillons issus du même lingot sont testés.

Nous allons donc présenter les macrostructures de tous les échantillons attaqués et suivre l'évolution des dimensions des grains en fonction de leur position et le sens de refroidissement.

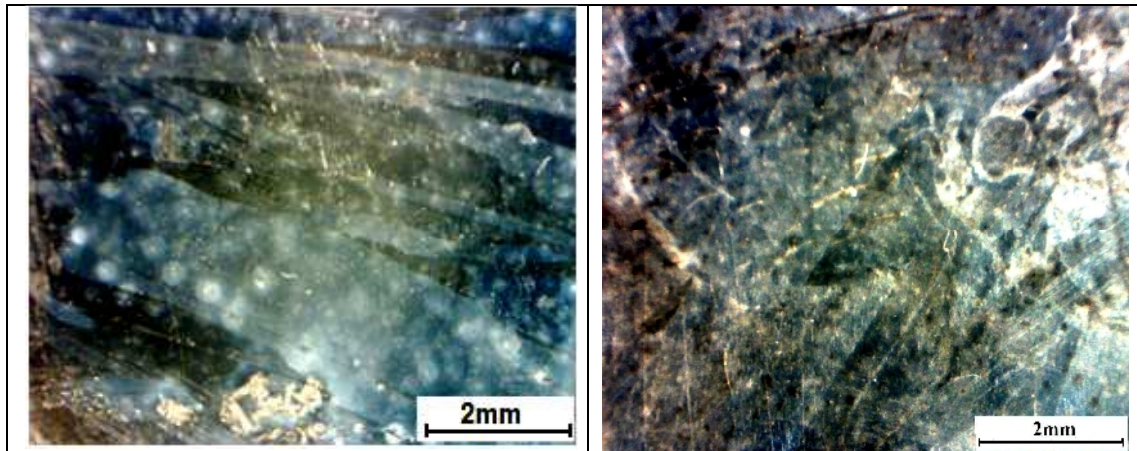


Figure III.1 : la macrostructure de 22 C 1.

Figure III.2 : la macrostructure de 22 C.

III. Résultats et discussion

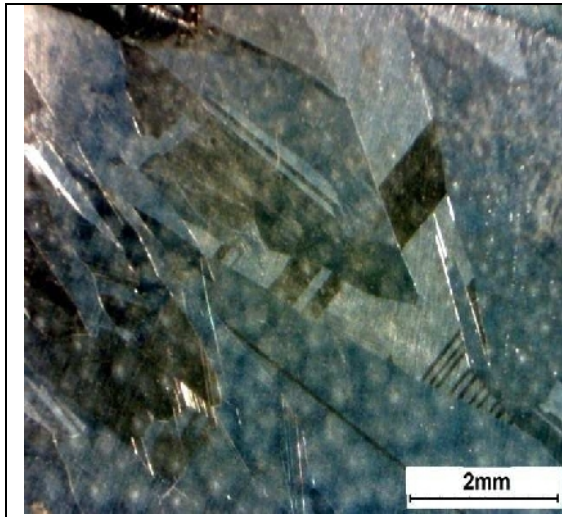


Figure III.3 : la macrostructure de 22 G1.

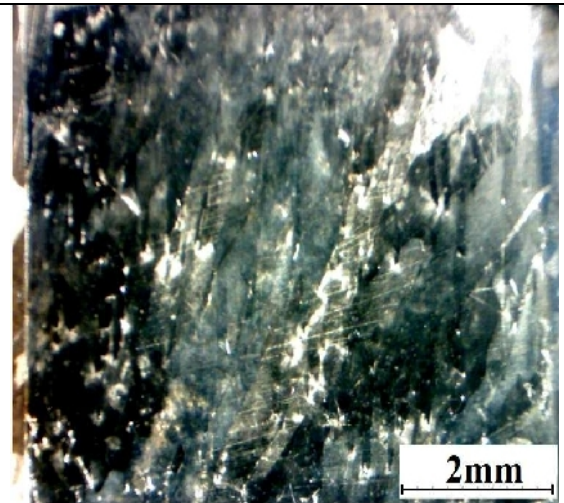


Figure III.4 : la macrostructure de 22 J.

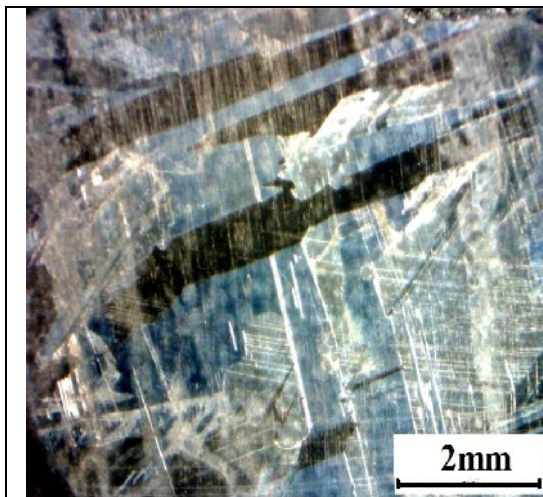


Figure III.5 : la macrostructure de 23C.

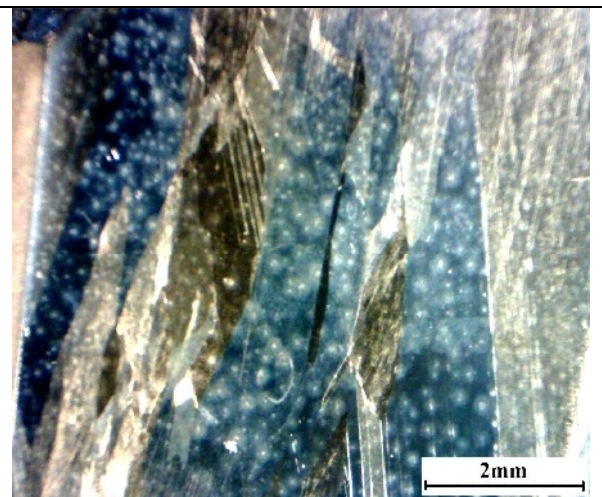


Figure III.6 : la macrostructure de 23 G.

D'après les macrostructures précédentes, on peut remarquer une évolution de la dimension des grains suivant la hauteur des lingots, tel que les grains situés dans la partie supérieure de chaque lingot, sont plus gros que ceux situés en bas. Cela est dû à la cinétique de refroidissement qui diminue avec la hauteur du lingot solidifié, donc la taille des grains augmente régulièrement. Le renouvellement du silicium sur son aspect structural est dû aussi bien à la composition chimique qu'à son degré de brassage.

Les macrostructures précédentes montrent aussi que les grains situés au milieu de chaque lingot sont plus gros que ceux des extrémités, cela est dû aussi à la cinétique de refroidissement, tel que les extrémités se solidifient beaucoup plus rapidement que le milieu des lingots, dû au refroidissement favorisé par les parois de la lingotière.

L'analyse métallographique nous permet aussi de remarquer la présence des particules très fines et brillantes sur quelques structures qui peuvent être des particules

III. Résultats et discussion

d'alumines collés pendant l'étape de polissage de finition. Pour cela qui est conseillé d'effectuer cette étape par la pate diamanté.

III.1.2. Taille moyenne des grains des différents échantillons

Dans le but de connaître la taille moyenne exacte des grains sur les macrostructures des échantillons attaqués, et de confirmer les commentaires précédents. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un logiciel de traitement d'image « **image j** » comme expliqué dans le paragraphe II.3 et la figure II.19.

Le tableau III.1 donne les valeurs de la taille moyenne des grains des macrostructures du lingot n°22.

Tableau III.1 : Taille moyenne des grains correspondante à chaque macrostructure des échantillons attaqués.

| échantillons | 22 C1 | 22 C | 22 G 1 | 22 F |
|----------------------------------|-------|-------|--------|-------|
| L (mm) | 2,184 | 1,873 | 1,849 | 2,041 |
| ℓ (mm) | 1,054 | 1,489 | 1,546 | 1,504 |
| \bar{L} (mm) | 1,619 | 1,681 | 1,697 | 1,772 |

Avec :

- L : la longueur du grain (mm).
- ℓ : la largeur du grain (mm).
- \bar{L} : la taille moyenne du grain (mm).

Les mesures de la taille moyenne des grains pour les échantillons attaqués du lingot n° 23 sont montrées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Taille moyenne des grains correspondante à chaque macrostructure des échantillons attaqués

| Echantillons | 23 C | 23 G |
|----------------------------------|-------|-------|
| L (mm) | 2,426 | 2,949 |
| ℓ (mm) | 1,781 | 2,487 |
| \bar{L} (mm) | 2,103 | 2,718 |

Les résultats indiqués dans les tableaux III.1 et III.2 confirment ce qui a été indiqué dans les interprétations précédentes sur les macrostructures.

Cela confirme que la vitesse de refroidissement dans les deux lingots diminue avec la hauteur du lingot (diminue de vers le haut du lingot).

On conclue donc que le refroidissement unidirectionnel des lingots influe directement sur la taille et les dimensions des grains, tel que plus le refroidissement est rapide plus les grains sont fins et vice versa.

III. Résultats et discussion

La morphologie des grains dépend aussi bien de la cinétique de refroidissement que de la composition chimique et de l'intensité de brassage.

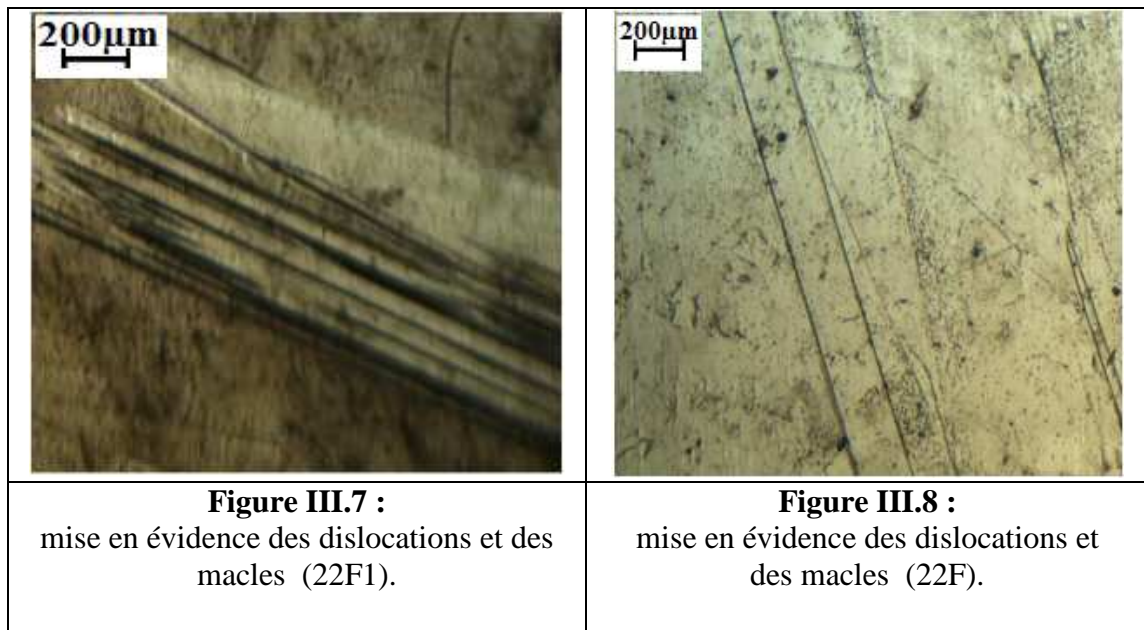
Mais si le brassage électromagnétique et la cinétique de refroidissement sont identiques pour les deux lingots, par contre les éléments chimiques sont différents (la matière première est différente). Donc on peut affirmer que la croissance des grains au milieu et en haut des lingots est due à la diffusion des impuretés chimiques des joints de grains vers les grains.

III.1.3. Quelques micrographies révélant les dislocations et les macles

Le silicium polycristallin est caractérisé par la présence de défauts cristallins tels que les dislocations et les macles, qui influent grandement sur les propriétés électriques et structurales du silicium.

Globalement les macles ne présentent pas d'orientation géométrique préférentielle sur l'ensemble des micrographies.

Les figures III.7, III.8, III.9, III.10, III.11, III.12, III.13, III.14, III.15, et III.16 montrent l'analyse de la microstructure maclée et disloquée qui a été faite à différentes échelles micrométriques.



III. Résultats et discussion

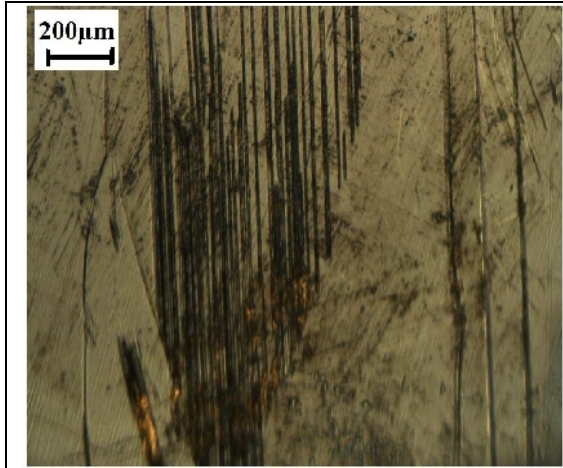


Figure III.9 :
mise en évidence des dislocations et des macles (22G1).

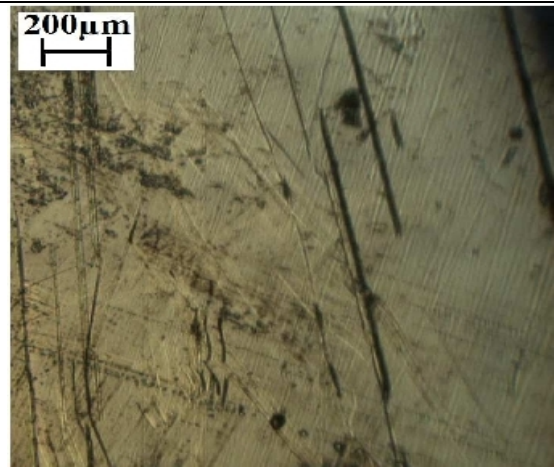


Figure III.10 :
mise en évidence des dislocations et des macles (22G).

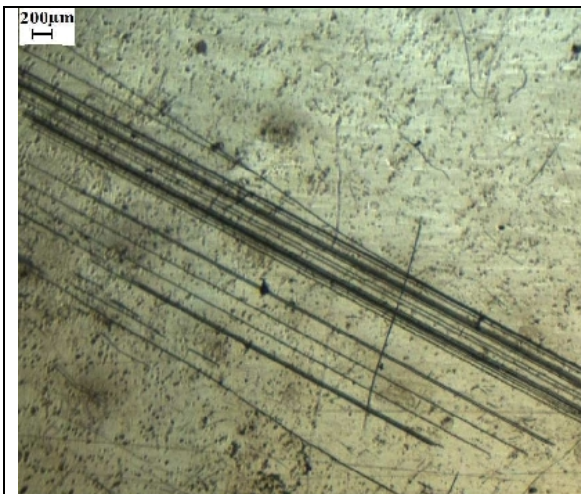


Figure III.11 :
mise en évidence des dislocations et des macles (23F1).

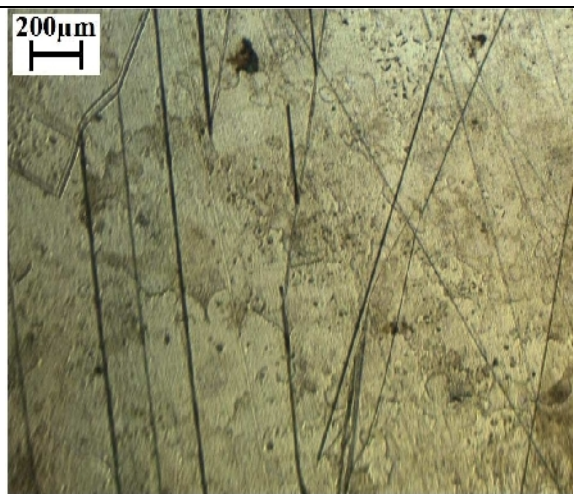


Figure III.12 :
mise en évidence des dislocations et des macles (23F).

III. Résultats et discussion

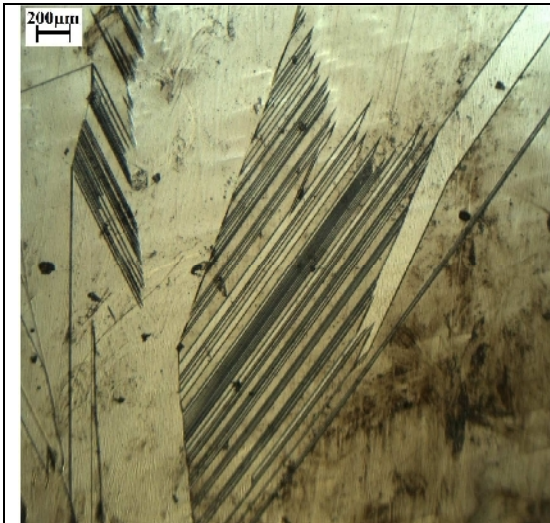


Figure III.13 :
mise en évidence des dislocations et
des macles (23G 1).

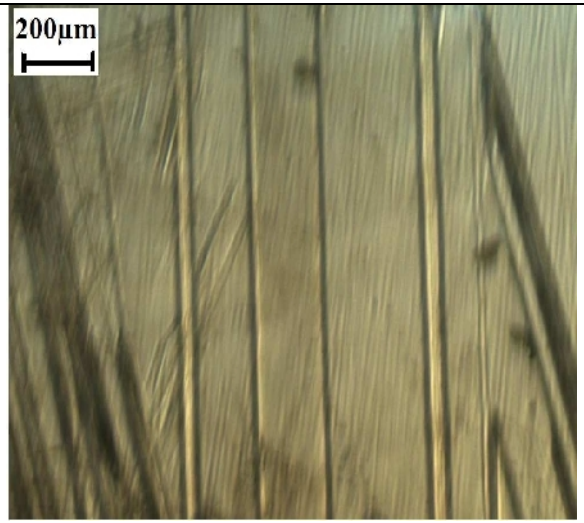


Figure III.14 :
mise en évidence des dislocations et des
macles (23G).

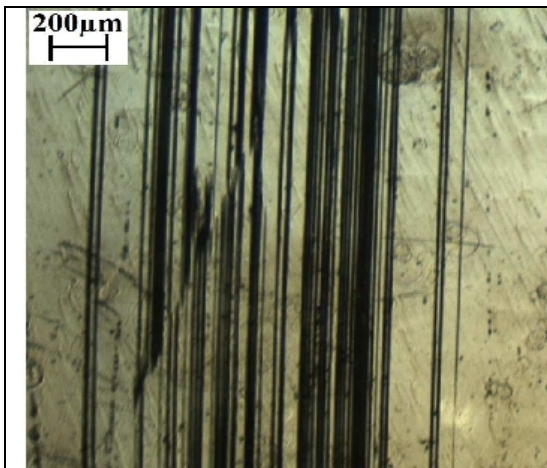


Figure III.15 :
mise en évidence des dislocations et
des macles (23J1).

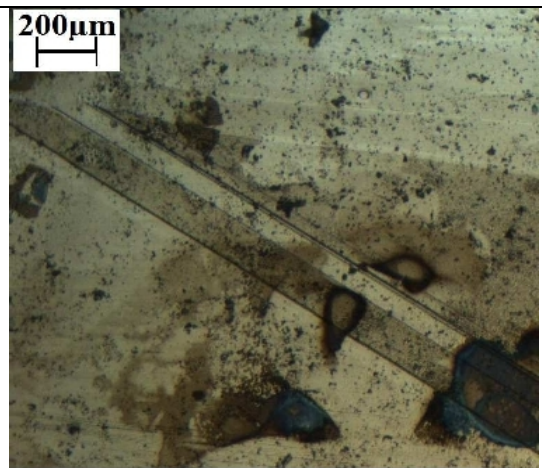


Figure III.16 :
mise en évidence des dislocations et
des macles (23J).

D'après les figures précédentes, on arrive à distinguer plusieurs macles qui apparaissent sous forme des lignes parallèles, et traversent l'intérieur des grains.

On peut distinguer aussi les dislocations qui sont concentrées sous forme des petits grains.

La densité de ces macles dépend de la position de l'échantillon au niveau du lingot. Leur densité est plus grande au niveau des extrémités de chaque lingot où la structure est fine présentant un nombre de joints de grain plus important que dans la structure à gros grain (au milieu de lingot) où la densité des macles est plus faible.

III. Résultats et discussion

Donc, on peut dire que les joints de grains sont une source de défauts, où de nombreuses macles naissent et traversent l'intérieur des grains, et que l'état structural des échantillons au milieu des lingots est plus parfait que celui des extrémités.

III.2. La détection du type de dopage par la technique de la pointe chaude

C'est une technique rapide et très utilisée pour déterminer le type de conductivité du silicium et tous les autres semi-conducteurs avant même de déterminer la concentration des impuretés existantes.

Cette manipulation a été effectuée à l'aide de l'équipement indiqué dans le paragraphe sur la figure II.22 du paragraphe II.4.

Lors de cette manipulation, on remarque une fluctuation des valeurs affichées par le voltmètre de positive vers négative, signifiant que nos échantillons de silicium sont de type P. Cela s'explique par l'existence des impuretés dopantes à caractère accepteur appartenant au groupe III du tableau de Mendeleïev tel que le bore, l'aluminium ... avec une teneur plus importante par rapport aux autres impuretés, ce qui influe considérablement sur la conductivité électriques des échantillons.

III.3. Résistivités électriques

Les mesures des courbes $V = f(I)$ ont été effectuées à la température ambiante à l'aide de la méthode des quatre pointes (paragraphe II.5). Le rapport V/I est lié à la résistivité électrique ($V=RI$). Les diagrammes obtenus sont représentés sur les figures III.17, III.18, III.19, III.20, III.21.

Dans le cas du le lingot n° 22, on ne constate pas de déférence de résistivités électriques entre le milieu et les extrémités du lingot, par contre la variation existe du bas vers le haut.

III. Résultats et discussion

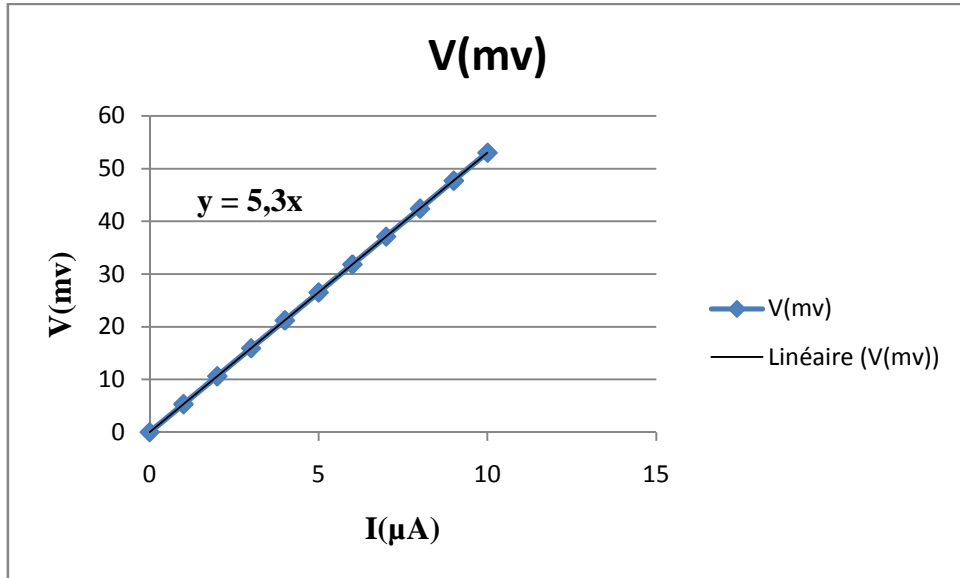


Figure III.17 : superposition des courbes ddp = f (i) des échantillons 22 C 1 et 22 C.

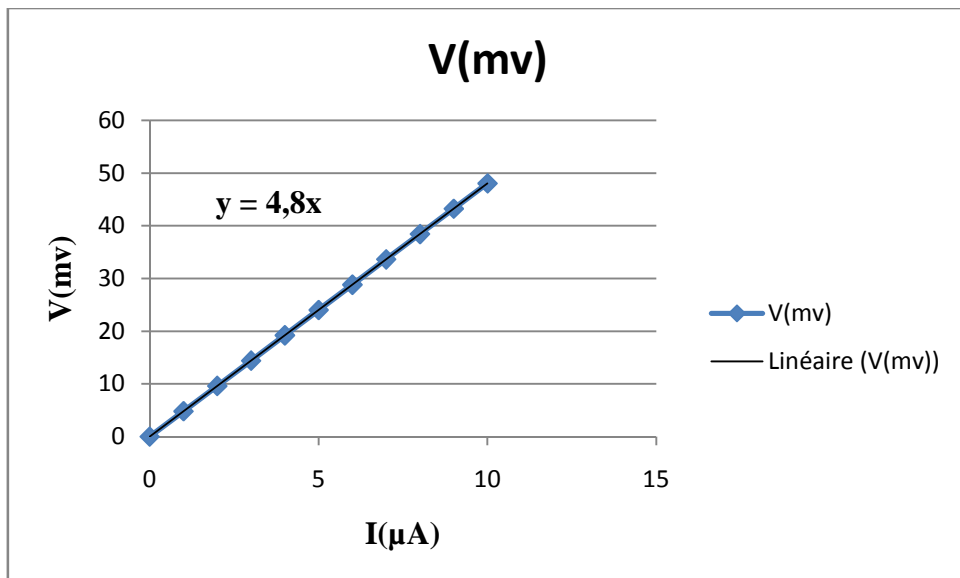


Figure III.18 : superposition des courbes ddp = f (i) des échantillons 22 F 1 et 22 F.

III. Résultats et discussion

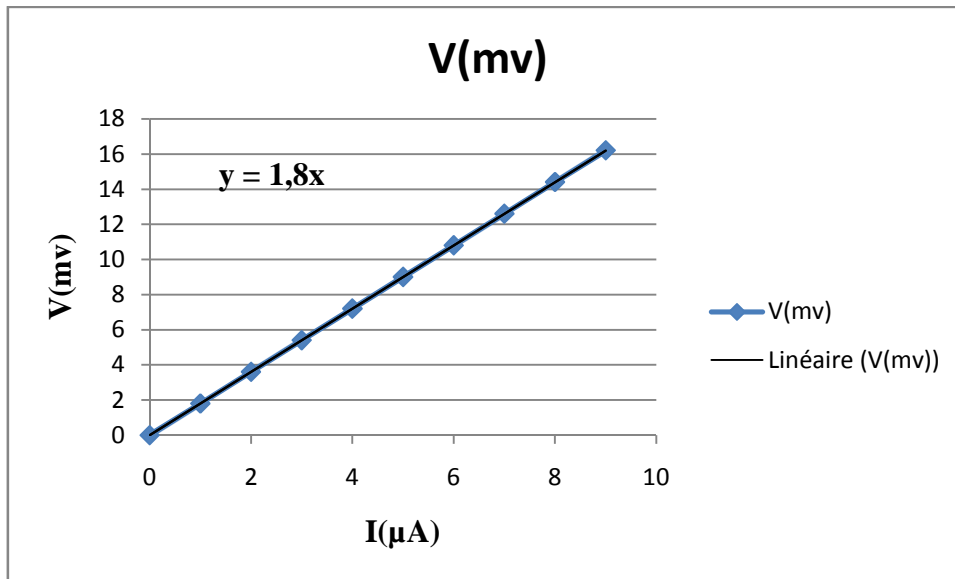


Figure III.19 : superposition des courbes $\text{ddp} = f(i)$ des échantillons 22 G 1 et 22 G.

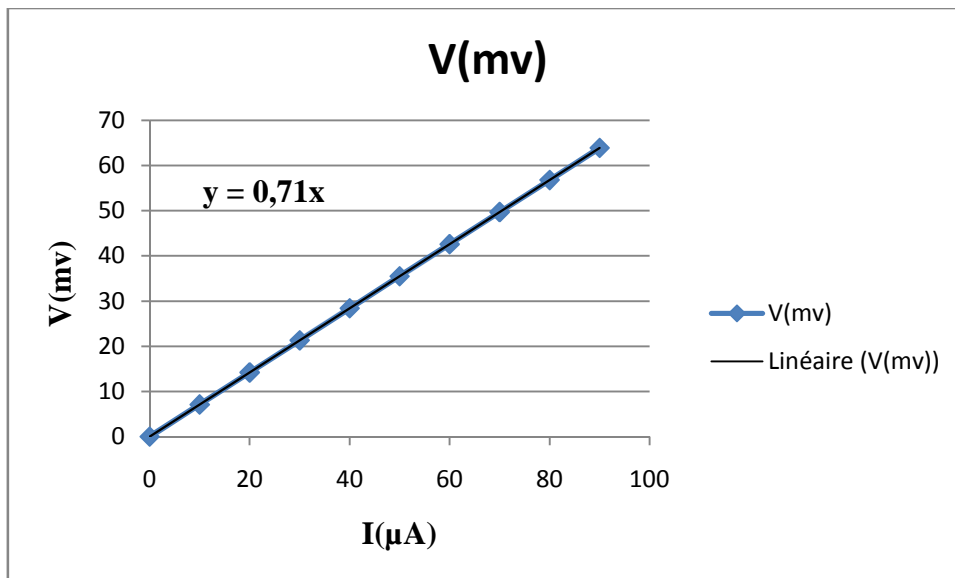


Figure III.20 : superposition des courbes $\text{ddp} = f(i)$ des échantillons 22 J 1 et 22 J.

Ces résultats nous ont permis de déterminer la résistance de chaque échantillon, et de déduire la résistivité des échantillons à l'aide de la formule II.7 citée dans le paragraphe II.5, les valeurs de cette dernière sont représentées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : résistivités électriques des différents échantillons du lingot 22.

| échantillon | 22 C | 22 F | 22 G | 22 J |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| R (ohm) | 5300 | 4800 | 1800 | 710 |
| ρ (ohm.cm) | 6265 | 5674 | 2128 | 839 |

En comparant les valeurs de la résistivité électrique entre les différents échantillons du silicium du lingot n°22 avec brassage électromagnétique à 250 A, on constate que la

III. Résultats et discussion

résistivité diminue suivant la direction du refroidissement (du bas vers le haut). Cela est dû principalement à la ségrégation chimique, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus lors de l'expérience III.2 où on a conclu que les impuretés présentes dans le silicium appartiennent au groupe IIIA du tableau de Mendeleïev tel que le bore, l'Aluminium....

La densité de ces impuretés dopantes est plus élevée en haut du lingot par rapport à la partie inférieure donnant lieu à une résistivité électrique plus faible dans la zone la plus haute du lingot, ceci explique que la diminution de la résistivité électrique avec la hauteur du lingot, donc le brassage ne peut pas résoudre l'ensemble des de la ségrégation.

La figure III.27 montre la courbe $ddp = f(i)$ des différents échantillons du lingot 23.

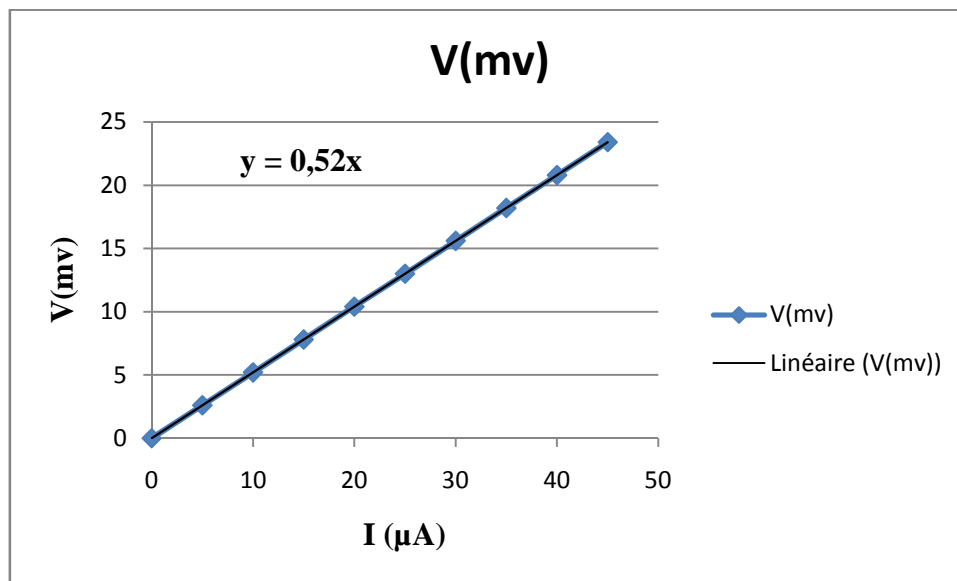


Figure III.21 : superposition des courbes $ddp = f(i)$ des échantillons du lingot 23.

La valeur de la résistivité électrique déduite est indiquée sur le tableau III.4.

Tableau III.4 : résistivité électrique des différents échantillons du lingot 23.

| Echantillon | lingot 23 |
|-----------------|-----------|
| R (ohm) | 520 |
| ρ (ohm.cm) | 615 |

On remarque que la valeur de la résistivité électrique reste inchangée pour tous les échantillons et les positions du lingot n° 23. Cela s'explique par la même répartition des impuretés dopantes sur toutes les zones du lingot, donc pas de ségrégation chimiques. Donc, il n'existe pas de ségrégation chimique, après le brassage électromagnétique.

Si on compare les valeurs des résistivités électriques entre les deux lingots, on trouve que les valeurs de la résistivité électrique dans le lingot 23 sont inférieures à celles du lingot 22, cela veut dire que le lingot 23 contient plus des impuretés dopantes que le lingot 22.

III. Résultats et discussion

On peut dire que les propriétés électriques du lingot 23 sont mieux que ceux du lingot 22.

On remarque également d'après les tableaux précédents que la résistivité électrique est en corrélation avec la taille moyenne des grains. Donc, les joints de grains sont le siège de phénomène de la recombinaison des porteurs minoritaires. Les combinaisons de charges sont liées à la présence de liaisons pendantes qui se trouvent au niveau des joints de grain et des dislocations.

III.4. Diffraction des rayons X

Les figures III.22 et III.23 représentent les diffractogrammes des échantillons 22J et 23G de lingot de l'expérience 22 et lingot de l'expérience 23 respectivement obtenus à l'aide d'un diffractomètre PANalytical dont les conditions expérimentales sont indiquées dans le paragraphe II.6.9.

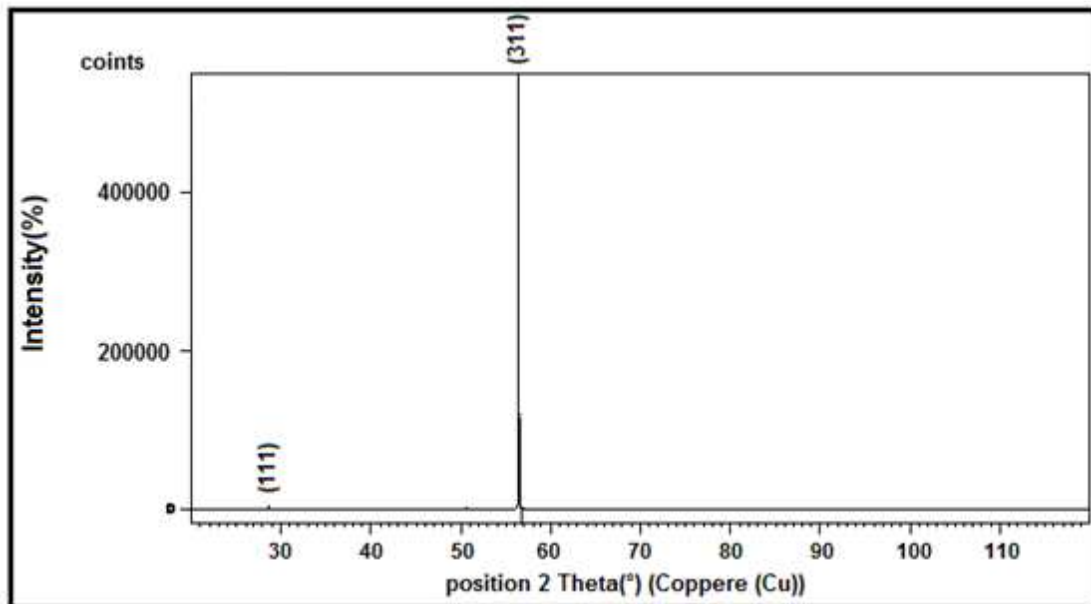


Figure III.22 : Diffraction X de l'échantillon 22 J .

III. Résultats et discussion

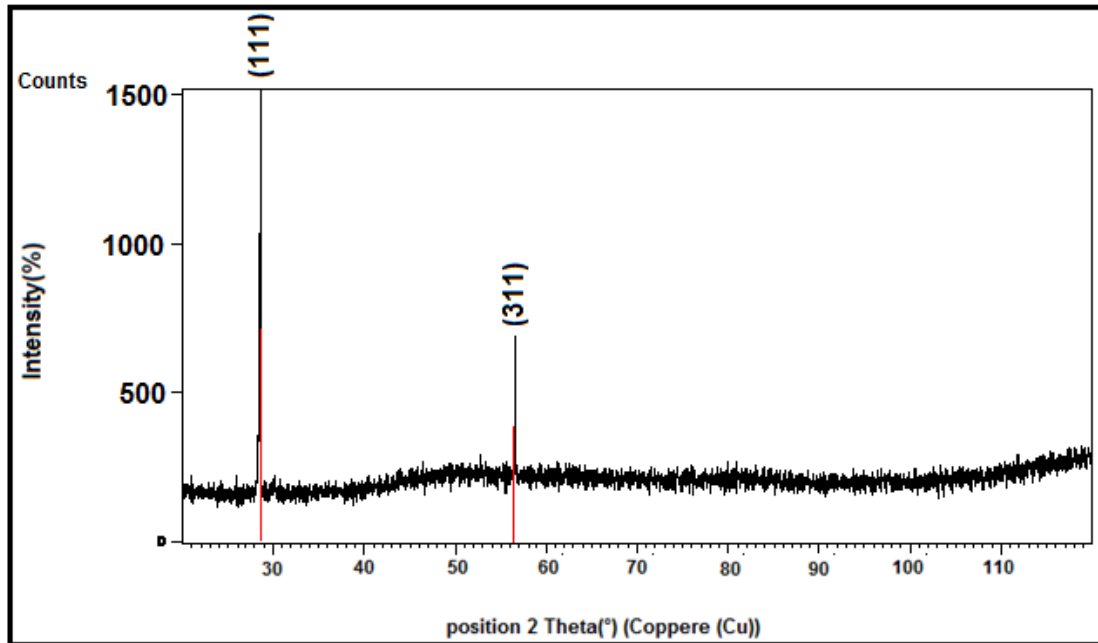


Figure III.23 : Diffraction X de l'échantillon 23 G .

On remarque sur la ligne de base du diffractogramme de l'échantillon 23 G un bruit de fond qui peut être généré par le dispositif lui-même ou de l'état de surface de l'échantillon.

Après la superposition de chacun des diffractogrammes précédents sur le diffractogramme de la fiche ASTM (indiqué sur la figure II.33 du paragraphe II.6.9), présente un décalage des pics des échantillons diffracté par rapport aux pics de la fiche ASTM.

III.4.1. Dépouillement des diffractogrammes

Suite aux différents calculs des paramètres de maille, la distance inter-réticulaire, l'intensité de diffraction des raies, en utilisant les équations montrées dans les paragraphes II.6.6.1. Les valeurs sont illustrées dans les tableaux III.5 et III.6.

• Echantillon 22 J

Tableau III.5 : plans diffractés, distances inter-réticulaires, paramètres de mailles et fraction des plans diffractés déduites du diffractogramme de l'échantillon 22 J.

| 2θ (°) | d (Å) | h | K | l | a (Å) | %I |
|---------------|---------|-----|-----|-----|---------|-------|
| 28.571 | 3.124 | 1 | 1 | 1 | 5,410 | 1,612 |
| 56.5 | 1.628 | 3 | 1 | 1 | 5,399 | 100 |

III. Résultats et discussion

• Echantillon 23 G

Tableau III.6 : plans diffractés, distances inter-réticulaires, paramètres de mailles et fraction de plan diffracté déduites du diffractogramme de l'échantillon 23 G.

| 2θ (°) | d (Å°) | H | k | l | a (Å°) | %I |
|---------------|--------|---|---|---|--------|--------|
| 28,571 | 3,124 | 1 | 1 | 1 | 5,410 | 100 |
| 56,428 | 1,630 | 3 | 1 | 1 | 5,406 | 46,376 |

Le diffractogramme de l'échantillon 22 J montre une évolution vers une prédominance d'un plan de diffraction (311) par rapport au plan (111). Ceci traduit la tendance d'une orientation cristallographique à croître au détriment des autres orientations. Le matériau tend à devenir monocristallin. Cela peut également expliquer par la plupart des plans diffractés qui sont de la famille (311).

Le diffractogramme de l'échantillon 23 G ne montre aucune prédominance d'un plan de diffraction par rapport à l'autre. Ceci traduit que le matériau est polycristallin du fait qu'il présente deux familles de plans diffractés (111) et (311).

A partir des données du tableau précédent, la valeur du paramètre de maille «a» est pour les deux plans de chaque échantillon n'atteint pas la valeur standard de la fiche ASTM qui est de 5,430 Å°.

En comparant les valeurs des distances inter-réticulaires des plans diffractés de nos échantillons à ceux de la fiche ASTM, on remarque que $d_{(hkl)} < d_{(hkl) \text{ ASTM}}$.

On peut conclure donc que le réseau pour chaque échantillon est sous compression. Cette dernière est due essentiellement à la présence des contraintes causées par les dislocations et les macles qui sont dans en corrélation directe avec le paramètre de la maille cristalline, la microdéformation, et due aussi à la présence des éléments dopants dont leur rayon atomiques est inférieur à celui du silicium.

III.4.2. Calcul du taux de microdéformation

Puisque les deux réseaux sont sous compression, donc on calcule La microdéformation correspondante à chaque plan diffracté à l'aide de l'équation mentionnée dans le paragraphe II.6.7. Après cela, on a ensuite on en a déduit la microdéformation moyenne de tout le réseau, les valeurs de cette dernière sont mentionnées dans le tableau III.7.

III. Résultats et discussion

• Echantillon 22 J

Tableau III.7 : microdéformation équivalente à chaque plan diffracté de l'échantillon 22J.

| Plan | Distance inter-réticulaire (Å°) | Distance inter-réticulaire ASTM (Å°) | ε (%) |
|-------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| (111) | 3,124 | 3,13550 | 0,366 |
| (311) | 1,628 | 1,63750 | 0,580 |

La microdéformation moyenne : $\varepsilon_{\text{moy}} = 0,585 \%$.

• Echantillon 23 G

Tableau III.8 : microdéformation équivalente à chaque plan diffracté de l'échantillon 23G.

| Plan | Distance inter-réticulaire (Å°) | Distance inter-réticulaire ASTM (Å°) | ε (%) |
|-------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| (111) | 3,124 | 3,13550 | 0,366 |
| (311) | 1,630 | 1,63750 | 0,458 |

La microdéformation moyenne : $\varepsilon_{\text{moy}} = 0,578 \%$.

Si on compare les valeurs de la microdéformation moyenne entre les deux lingots, on remarque, sa valeur est plus grande pour le lingot 22. Cela veut dire que le lingot 22 est plus sous compression, donc la densité des dislocations et des contraintes est plus grande dans ce lingot que dans le lingot 23.

Donc on peut dire d'après les résultats précédents que l'état structural du lingot 23 est mieux que celui du lingot 22.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

Le choix du développement de la filière du silicium polycristallin s'inscrit dans le programme de production d'énergie renouvelable à faible coût.

La caractérisation et l'étude du silicium polycristallin ont porté à la fois sur la morphologie des lingots élaborés, sur les défauts cristallographiques (dislocations, macles..), et sur les concentrations des différents éléments présents (carbone, oxygène, bore, aluminium, fer, phosphore...).

L'objectif principal de notre travail se base sur la confirmation de l'influence du refroidissement dirigé et le brassage électromagnétique sur les propriétés structurales et électriques du silicium polycristallin purifié par la méthode de plasma avec brassage électromagnétique à 250 A élaboré par a méthode de BRIDGMAN.

Le bilan de l'étude nous mène à tirer des conclusions suivantes :

- La qualité cristalline du silicium élaboré dépend des conditions de solidification.
- La taille moyenne des grains dépend de la vitesse de refroidissement qui diminue avec la hauteur du lingot donc la taille moyenne des grains augmentent régulièrement du bas vers le haut.
- La morphologie des grains dépend aussi bien de la cinétique de refroidissement que de la composition chimique et de l'intensité de brassage.
- La méthode de refroidissement dirigée cause plusieurs défauts cristallins (dislocation, macles), les zones les plus perturbées sont surtout les extrémités des lingots.
- les joints de grains sont une source de défauts, où de nombreuses macles naissent et traversent l'intérieur des grains,
- La résistivité électrique dépend de la nature des impuretés dopantes et la qualité du brassage électromagnétique.
- L'effet des dislocations et de maclage est en corrélation directe avec le paramètre de la maille cristalline, la microdéformation et la résistivité électrique.

Enfin, on peut confirmer que les propriétés photovoltaïques sont directement liées à l'état de pureté, la qualité cristalline et les conditions d'élaboration.

L'amélioration de la qualité de silicium se traduit par de très bonnes propriétés électrique et structurales et un coût de production compétitif est due aux études et caractérisations effectuées. Leurs corrélations avec les conditions de purification et d'élaboration ont permis l'adoption des remèdes face aux problèmes posés par l'élaboration des lingots.

PERSPECTIVES

Perspectives

Il est évident qu'un tel travail sur le silicium polycristallin ne fait que commencer, donc les perspectives que nous proposons concernant la poursuite de cette étude sont :

- Il sera nécessaire de montrer la ségrégation chimique sur les deux lingots à l'aide de l'observation par le microscope électronique à balayage.
- Il sera nécessaire de faire l'analyse chimique de la matière première (le silicium métallurgique « Si U1146 » et « Si T401103 »).
- Il sera nécessaire de déterminer la composition chimique par la technique ICP.
- Mesurer la durée de vie.
- Effet d'un champ magnétique alternatif sur la solidification Bridgman.
- Etude des contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïque.
- Influence de la structure et de la ségrégation aux joints de grains sur les propriétés électriques et le rendement photovoltaïque du silicium polycristallin.
- Etude du rendement électrique de la cellule photovoltaïque en fonction de la purification chimique et structurale.
- Analyse quantitative de la densité de dislocations et la densité de macles.
- Le recuit à haute température sous atmosphère contrôlée après vide primaire pour provoquer : la croissance des grains, diminutions de la densité des macles et dislocations, amélioration de la résistivité électrique.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]. **LOÏC BAILLY**. “*Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface*”. Thèse de doctorat. L’université BORDEAUX I (le 03 Septembre 2010).
- [2]. **ZOHRA BENMOHAMED**. “*Caractérisation et analyse des cellules solaires à base de silicium multicristallin*”. Université MENTOURI de COSTANTINE (le 03 Février 2009).
- [3]. **Report IEA (International Energy Agency)**. “*Trends in photovoltaic application*”. PVPS T1- 15 (page 6), (2006).
- [4]. **Rapport de l’agence internationale de l’énergie IEA (International Energy Agency), IEA PVPS Task 1**. “*Trends in photovoltaic applications*”. Report IEA-PVPS T1- 15,(2006).
- [5]. **W. HOFFMANN**. “*PV solar electricity industry: Market growth and perspective*”. Solar Energy Materials & Solar Cells, 90. (p 3285), (2006).
- [6]. **B. A. ANDERSSON**. “*Materials availability for large scale thin-films photovoltaics*”. Prog. Photovolt. Res. Appl, 8, (p 61), (2000).
- [7]. **D. M. CHAPIN, C. S. FULLER, G. L. PEARSON**. “*A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power*”. J. Appl. Phys, 25, (p 676), (1954).
- [8]. **JULIEN DÉGOULANGE**. “*Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d’origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque*”. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de GRENOBLE (le 12 décembre 2008).
- [9]. **H. FLYNN, T. BRADFORD**. “*Polysilicon Supply and Demand and Implications for the PV Industry*”. Prometheus Institute (2006).
- [10]. **J. R. DAVIS, A. ROHATGI, R. H. HOPKINS, P. D. BLAIS, P. RAICHOUDDHURY, J. R. MC_CORMICK AND H. C. MOLLENKOPF**. “*Impurities in Silicon Solar Cells*”. IEEE Transactions on Electron Devices 27, (p.677), (1980)
- [11]. **H. ERHART**. “*Itinéraire géochimiques et cycle géologique du silicium*”. DOIN Paris (1973).
- [12]. **C. KITTEL**. “*Physique de l’état solide*”. édition BORDAS paris (1983).
- [13]. **M. SZE**. “*Physics of semiconductors devices*”. 3rd edition, NewYork, Wiley, (2007).
-

Références bibliographiques

- [14]. M. VON ALLMEN, A. BLATTER. “*Laserbeam interactions with materials: physical principles and applications*”. 2nd Edition, Springer, NewYork, (1995).
- [15]. FRANCIS LEVY. “*Traite des Materiaux : Physique et technologie des semiconducteurs*”. Vol. 18, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1995).
- [16]. A. L. MCKELVEY. “*Retrograde solubility in semiconductors*”. Metallurgical and Materials Transactions A, 27A , (p 2704), (1996).
- [17]. F. TRUMBORE. “*Solid Solubilities of Impurity Elements in Germanium and Silicon*”. Bell Sys Tech, J. 39, (p 205), (1960).
- [18]. K. GRAFF. “*Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication*”. Edition Springer, Berlin, (1995).
- [19]. T. F. CISZEK, T. WANG, T. SCHUYLER, A. ROHATGI. “*Some Effects of Crystal Growth Parameters on Minority Carrier Lifetime in Float-Zoned Silicon*”. J. Electrochem. Soc., Vol. 136, no. 1, (p 230), (1989).
- [20]. J. BRODY, A. ROHATGI, V. YELENDUR. “*Bulk Resistivity Optimization for Low Bulk Lifetime Silicon Solar Cells*”. Progr. Photov. Res.Appl. 9, (p 273), (2001).
- [21]. M. RODOT, J. E. BOUREE, A. MESLI, G. REVEL, R. KISHORE, S. PIZZINI. “*Al-related recombination center in polycrystalline Si*”. J. Appl. Phys. 62, (p 2556), (1987).
- [22]. R. L. MARCHAND, C. T. SHAH. “*Study of thermally induced deep levels in Al doped Si*”. J. Appl. Phys. 48, (p 336), (1977).
- [23]. L. J. GEERLIGS, P. MANSHANDEN, G. P. WYERS, E. J. ØVRELID, O. S. RAANESS, A. N. WAERNES, AND B. WIERSMA. “*Specification of solar grade silicon : how common impurities affect the cell efficiency of MC-Si solar cells*”. Proceedings of the 20th European PVSEC, Barcelona (2005).
- [24]. S. DUBOIS. “*Influence des interactions impureté–défaut et impureté–impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin*”. Thèse de doctorat, Université Aix Marseille III (2007).
- [25]. N. DUTTA GUPTA, P. CHAUDHURI. “*Effect of oxygen contamination on the properties of the silicon hydrogen alloy material deposited under the conditions near the microcrystalline silicon formation region*”. Journal of non Crystalline Solids, 289, (p 168), (2001).
-

Références bibliographiques

- [26]. S. MARTINUZZI, S. PIZZINI. “*Large grain polysilicon substrates for solar cells*”. Advanced silicon and semiconducting silicon-alloy based materials and devices, edited by Johan F A Nijs, (p 323), (1994).
- [27]. L. JINGGANG. ”*Light element impurities and related defects in polycrystalline silicon for photovoltaic application*”. Thesis of PHD, North Carolina State University, (2003).
- [28]. BENMEDDOUR AMOR. “*Etude et simulations numériques des contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïque*”. Thèse de doctorat. Université MENTOURI de CONSTANTINE (20 MAI 2010).
- [29]. MICHEL DUPEUX. “*Aide-mémoire science des matériaux*”. (pp 34, 36,37). Dunod, Paris, (2004).
- [30]. JEAN-PAUL BAÏLON. “*Des matériaux*”. *Edition Relié*. 2000.
- [31]. R.ABBASCHIAN, L.ABBASCHIAN, R.E.REED-HILL. “*Physical metallurgy Principales*”.Cengage learning (2008).
- [32]. LAMINE SYLLA. “*Etude expérimentale et thermodynamique du procédé de démouillage appliqué aux semi-conducteurs*”. Thèse de doctorat. Institut polytechnique de GRENOBLE (20 JUIN 2008).
- [33]. MICKAËL BEAUDHUIN. “*Étude expérimentale et numérique de la précipitation d’impuretés et de la formation des grains dans le silicium photovoltaïque*”. Thèse de doctorat. Institut polytechnique de GRENOBLE (07 Décembre 2008).
- [34]. A. SCHEI, J. KR.TUSET, H. TVEIT. “*Production of high silicon alloys*”. Tapir, (1998).
- [35]. S. PIZZINI, M. ACCIARRI, S. BINETTI. “*From electronic grade to solar grade silicon: chances and challenges in photovoltaics*”. Phys. Stat. Sol. (A) 202, No. 15, (p 2928) (2005).
- [36]. A. LUQUE ET S. HEGEDUS. “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*”. John Wiley & Sons Ltd., (pp 13, 43, 46), (2003).
- [37]. JORDI VEIRMAN. “*Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique*”. Thèse de doctorat. L’institut national des sciences appliquées de LYON (2011).
-

Références bibliographiques

- [38]. T. DUFFAR. “*Comprehensive review on the grain and twin structure of bulk photovoltaic silicon*”. (pp 14, 50, 53, 58). (2009).
- [39]. ANNE LABOURET et MICHEL VILLOZ. “*Énergie solaire photovoltaïque 2 ème édition* ” (page 21). DUNOD éditeurs. Paris (2003-2005).
- [40]. J. METZDORF.S. WINTER, T. WITTCHEN. “ *Metrologia*”. (pp 37, 573). (2000).
- [41]. HASSINA DERBAL. “*Cellules solaires photovoltaïques plastiques nanostructures*”. Thèse de doctorat. Université d’ANGERS. (03 Juillet 2009).
- [42]. R.J. KOMP. “*Practical Photovoltaics*”. aatec publications, Ann Arbor, MI, 109 (1981).
- [43]. E. BUNDGAARD, S.E. SHAHEEN, F.C. KREBS, D.S. GINLEY. *SOL.* “ *En. Mat. Solar Cells* ”. (pp91, 1631) (2007).
- [44]. STEPHAN ASTIER. “*Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule*”. Techniques de l’Ingénieur l’expertise technique et scientifique de référence, d3935. (10 Mai 2008).
- [45]. RENAUD SURAN et ROBIN JODON. “*Caractérisation spectrale d'une cellule photovoltaïque*”. Thèse de master 1. Université Claude Bernard Lyon1 (20 Novembre 2008).
- [46]. ADDISON WESLEY. “*Quantitative Stereology*”, Reading, Mass. Underwood, E.E.(1970).
- [47]. RENE TOURNIER. “ *Polissage mécanique*”. Technique de l’ingénieur l’expertise technique et scientifique de référence, m 1495. (10 Juillet 1982).
- [48]. SUZZANE DEGALLAIX, BERNHARD ILSCHNER. “*Traité des matériaux*”. (Page 56). Presse polytechnique et universitaires Romandes (2007).
- [49]. S. DEGALLAIX et B. IIschner. “*Caractérisation expérimentale des matériaux I*”. Presse polytechniques et universitaire romandes, Lausanne (2007).
- [50]. M. FATHI. “*Delineation of Crystalline Extended Defects on Multicrystalline Silicon Wafers*”. International Journal of Photoenergy, (2007).
- [51]. B. L. SOPORI. “*A new defect etch for polycrystallin silicon*”. Article publié par solavolt international, Arizona (1983).
-

Références bibliographiques

- [52]. **RAPHAËL FREY** et **NICOLAS BLANC**. “*Le microscope optique*”. Ecole polytechnique fédérale de LAUSSANE.
- [53]. **J-P. PEREZ**. “*Optique, fondements et applications*”. 6ème édition, DUNOD, (2000).
- [54]. **M.BENDJEDIA**. “*Etude De La Corrosion D’un Acier Inoxydable Réalisé Par Projection Thermique*”. Mémoire de fin d’études, Ecole Nationale Polytechnique, (Juin 2008).
- [55]. **MICHAËL GENIX**. “*Mesures thermiques locales par thermocouple intrinsèque par mode contact et non contact*”. Thèse de doctorat. Université de FRANCHE-COMITE. (26 Mars 2009).
- [56]. **S.O.KASAP**. “*Thermoelectric effects in metals: therocouples*”. An e-booklet. (1997).
- [57]. **B. G. Yacobi**. “*Semiconductor materials: an introduction to basic principles*”. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (p 175). (2003).
- [57]. **M. LOGA**. “*An AC bridge for semiconductor resistivity measurement using a four-point probe*”. The Bell system technical journal (MAY 1961).
- [59]. **Pr. LOUNIS CHEKOUR**. “*Éléments de diffraction des rayons X*”. Publication.
- [60]. **N. BROLL**. “*Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*”. Techniques de l’ingénieur n°1080. (Avril 1996).
-