

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et la recherche scientifique.



Département du Génie de la Métallurgie.

Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur

d'Etat en Métallurgie

THEME :

Influence des recuits sur l'état structural du silicium polycristallin photovoltaïque.

Proposé et dirigé par :

Pr. Essaid SALHI

Etudié par :

Abderrahim DJELLIOUT

Omar HAMDANI

Juin 2012

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

Remerciements

Au terme de ce travail nous tenons à remercier vivement Pr. E.SALHI notre promoteur pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse

Nous remercions également Mr M. DJEGHLAL pour nous avoir honoré en acceptant de présider le jury, Mme N.KECHOUD et Mr M.BOUABDALLAH d'avoir accepté de juger notre travail, cela fera un honneur pour nous.

On n'oublie pas de remercier toute l'équipe de la division « caractérisation des matériaux » du Centre de Développement des Techniques Avancées (CDTA) de Baba Hacem en particulier M^{elle} N.BOUHELLEL, ainsi que Mme K.GUELLIL et Mr NAOUI du laboratoire Sédimentologie « CRD Sonatrach ».

Nos remerciements aussi à tous les enseignants de l'école nationale polytechnique, en particulier ceux du département de métallurgie, pour nous avoir offert un agréable cadre de formation.

Que toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, trouve ici l'expression de nos vifs remerciements et notre profonde gratitude.

Dédicace

Je dédie ce travail à mes très chères papa et mama, et les remercie pour l'amour, le soutien et les encouragements qu'ils m'ont apporté tout au long de ma vie.

A mes grands parents, qui m'ont inspiré par leur amour du travail, leur sagesse et sérénité et par fois leur colère (spéciale dédicace à Setti Yamina).

A mes sœurs HayHay et Lyly pour leur soutien, et aux petits Warda, Rafik et Sirine ma petite nièce pour tous les éclats de rires quotidiens, merci.

A mes cousins, Imen, Rania l'exploratrice, Zino et Malek 3abouta. Dédicace aussi à 3ami Salah et Naima, 3amti Ourdia et 3ami Essaid et à tout leurs enfants.

A mes cousins et amis, Nacer, Djafer, Alilou, Sideh «Musclor», Nazim « PPIiii » et tous les autres.

A tous mes camarades des promotions 2012 et 2011, Annia, Soumia, Chefia, Nadjet, MohGreen « pollissage », Ayoub, Kaci, Mennad, Housseem, Hakim, Zaid, Omar, Walid... Merci à tous.

A Nazih et Hamid, qui ont fait que mon passage à Polytech soit moins difficile.

A tous ceux que je n'ai pas cité, je ne vous ai pas oublié, mais cent pages ne suffiraient pas à tous dire de vous et vous remercier.

A mon ami et binôme Rahim, pour son sérieux et patience. J'espère que je n'ai pas été trop difficile, moi, en tous cas, j'ai passé de bons moments 'scientifiques' avec toi.

Merci à tous...

Omar HAMDANI

A mes très chers parents et mon cher frère Abderrahmane qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A mon grand père maternel et ma grand-mère paternelle.

A mes tantes et à mon oncle spécialement ma tante Malika et son mari Redouane.

A mes cousins et cousines.

A mes meilleurs amis : Ayoub, Sidahmed, Mohamed et Yasmine.

A mes collègues arbitres de la ligue de natation de Tipasa.

A mes camarades de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je dédie ce mémoire

Abderrahim Djelliout

Résumé

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تحسين الهيئة الهيكلية للسيليسيوم المتعدد البلورات المستعمل في الطاقة الشمسية بعد معالجات حرارية عند درجة حرارة تقدر ب 1100 د.م تحت جو من الأرجون مع طول مدة العلاج متغيرة, متبوعة بدراسة انكسار الأشعة السينية, ميثالوغرافيا و قياس المقاومة الكهربائية.

الكلمات الرئيسية

السيليسيوم المتعدد البلورات, الطاقة الشمسية, معالجة حرارية, الانخلاع, البلورة المزدوجة.

Résumé

L'objet de ce travail est l'amélioration de l'état structural du silicium polycristallin photovoltaïque par différentes durées de recuits réalisés sous Argon à 1100°C, suivie de caractérisation par Diffraction des Rayons X, métallographie et mesure des résistivités électriques.

Mots clés : silicium polycristallin ; photovoltaïque ; recuit ; défauts cristallins ; dislocation ; macles.

Abstract

The purpose of this work is the improvement of the structural state of polycristallin photovoltaic silicon by different annealing period at 1100°C, and characterization by X Rays Diffraction, metallographic and measurement of electric resistivity.

Keywords : Polycristallin silicon ; Photovoltaic ; annealing ; cristallin defects ; dislocations ; twins.

Liste des figures

Figure I.1 : Répartition en pourcentage de puissance électrique, des différentes filières de cellules photovoltaïques produites en 2007.....	1
Figure I.2 : Domaines de prix, rendement et puissance de chaque technologie.....	2
Figure I.3 : Evolution de la puissance photovoltaïque mondiale installée par an.....	3
Figure I.4 : Evolution de la production et de la demande en silicium.....	4
Figure I.5 : Evolution du prix du silicium charge au cours du temps.....	5
Figure I.6 : Structure cubique à face centrée (diamant) [9].....	6
Figure I.7 : La densité de dislocation dans un cristal est définie comme le total de la longueur de la ligne de dislocation par unité de volume du cristal.....	7
Figure I.8.a : différentes zones au voisinage d'une dislocation.....	8
Figure I.8.b : représentation schématique des modifications du réseau des dislocations au cours d'une déformation à froid.....	9
Figure I.9.a : Macle dans un grain.....	11
Figure I.9.b : joints de macles à l'échelle du grain ; (c) joint cohérent et (i) incohérent.....	12
Figure I.10 : Coefficient de diffusion des principales impuretés dans le silicium solide.....	13
Figure I.11 : Effet d'une contamination en aluminium et en titane sur le rendement des cellules photovoltaïques.....	14
Figure I.12 : Four de production de silicium métallurgique.....	16
Figure I.13 : Représentation schématique d'un réacteur Siemens.....	20
Figure I.14 : Les différentes étapes du procédé PHOTOSIL.....	21
Figure I.15 : système à fusion de zone.....	23
Figure I.16 : Différentes conceptions de creusets.....	23
Figure I.17 : système de Bridgman.....	24
Figure I.18 : Principe de la méthode de czochralski.....	25

Liste des figures

Figure I.19 : les différentes étapes d'élaboration d'un monocristal par la méthode de Czochralski.....	28
Figure I.20 : Procédé « Polix » pour la solidification unidirectionnelle du silicium multicristallin.....	29
Figure I.21 : Scie à fil.....	30
Figure I.22 : Répartition spectrale du rayonnement solaire: a) Hors atmosphère (AM0). b) à l'incidence 48° (AM 1,5).....	31
Figure I.23 : Spectre solaire AM0 (hors atmosphère), et portions exploitables par le silicium cristallin.....	32
Figure I.24 : Diagramme d'énergie d'un semi-conducteur: a) Dans l'obscurité. B) Sous illumination.....	33
Figure I.25 : Silicium dopé P.....	33
Figure I.26 : Silicium dopé N.....	34
Figure I.27 : Contacte de deux sous couches dopés.....	35
Figure I.28 : Migration sous l'effet de gradient de charge.....	35
Figure I.29 : Création de la barrière de potentiel au niveau de la zone de contact.	35
Figure I.30 : Empilement des couches d'une cellule photovoltaïque au silicium cristallin...36	
Figure I.31 : Structure d'un module photovoltaïque au silicium cristallin.....	36
Figure I.32 : Mise en série des photopiles d'un module au silicium cristallin (vue de coupe).....	37
Figure II.1 : forme, dimension (en mm), et plans de découpe des échantillons.....	39
Figure II.2 : micro-tronçonneuse.....	40
Figure II.3 : montage four, bouteille d'argon et pompe.....	40
Figure II.4 : recuit imposé aux échantillons.....	41
Figure II.5.a : schéma d'un microrelief par effet d'attaque chimique.....	43
Figure II.5.b : différentes découpes d'un échantillon contenant des dislocations.....	44

Liste des figures

Figure II.5.c : différentes formes de dislocations observées pour chaque découpe.....	44
Figure II.6 : densités de dislocations dans le silicium polycristallin, (a) faible grossissement, (b) fort grossissement.....	45
Figure II.7 : Effet de la lumière dans un matériau : réflexion, réfraction, absorption.....	46
Figure II.8 : Oculaire micrométrique.....	47
Figure II.9 : image type de la norme NFA04-102, schématisant un alliage monophasé polycristallin pour lequel une taille moyenne des grains est recherchée.....	48
Figure II.10 : échelle des énergies des différents rayonnements.....	49
Figure II.11 : tube à rayons X.....	50
Figure II.12 : spectre d'émission des rayons X.....	50
Figure II.13 : schéma d'un diffractomètre	51
Figure II.14 : géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion.....	52
Figure II.15 : Influences des macrocontraintes « a » et des microcontraintes « b » sur les pics de diffraction des rayons X.....	54
Figure II.16 : montage électrique de la méthode des quatre pointes.....	55
Figure III.1 : cycle thermique de recuit.....	56
Figure III.2 : structure du silicium recuit avec un maintien de 2 heures ; face « a ».....	56
Figure III.3 : structure du silicium recuit avec un maintien de 2 heures ; face « b ».....	57
Figure III.4 : structure du silicium recuit avec un maintien de 4 heures ; face « a ».....	57
Figure III.5 : structure du silicium recuit avec un maintien de 4 heures ; face « b ».....	57
Figure III.6 : structure du silicium recuit avec un maintien de 6 heures ; face « a ».....	57
Figure III.7 : structure du silicium recuit avec un maintien de 8 heures ; face « a ».....	57
Figure III.8 : structure du silicium recuit avec un maintien de 8 heures ; face « b ».....	57

Liste des figures

Figure III.9 : structure du silicium recuit avec un maintien de 10 heures ; face « a ».....	58
Figure III.10 : structure du silicium recuit avec un maintien de 10 heures ; face « b ».....	58
Figure III.11 : variation de la taille moyenne des grains en fonction du temps de maintien du recuit.....	59
Figure III.12 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon non recuit.....	60
Figure III.13 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon non recuit.....	60
Figure III.14 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon non recuit.....	60
Figure III.15 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon non recuit.....	60
Figure III.16 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 2 heures.....	60
Figure III.17 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 2 heures.....	60
Figure III.18 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 2 heures.....	61
Figure III.19 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 2 heures.....	61
Figure III.20 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 4 heures.....	61
Figure III.21 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 4 heures.....	61
Figure III.22 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 4 heures.....	61
Figure III.23 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 4 heures.....	61

Liste des figures

Figure III.24 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 6 heures.....	62
Figure III.25 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 6 heures.....	62
Figure III.26 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 6 heures.....	62
Figure III.27 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 6 heures.....	62
Figure III.28 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 8 heures.....	62
Figure III.29 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 8 heures.....	62
Figure III.30 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 8 heures	63
Figure III.31 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 8 heures	63
Figure III.32 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 10 heures.....	63
Figure III.33 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 10 heures	63
Figure III.34 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 10 heures.....	63
Figure III.35 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 10 heures.....	63
Figure III.36 : Diffraction X de l'échantillon sans recuit.....	64

Liste des figures

Figure III.37 : Diffraction X de l'échantillon après un recuit de 2h à une température de 1100°C.	65
Figure III.38 : Diffraction X de l'Echantillon après un recuit de 4h à une température de 1100°C.	66
Figure III.39 : Diffraction X de l'échantillon après un recuit de 8h à une température de 1100°C.	67
Figure III.40 : Diffraction X de l'échantillon après un recuit de 10h à une température de 1100°C.	68
Figure III.41 : Evolution du paramètre de la maille en fonction du temps de recuit.....	69
Figure III.42 : évolution de la microdéformation en fonction des temps de recuit.....	70
Figure III.43 : courbes $ddp = f(i)$ des différents échantillons recuits.....	71
Figure III.44 : variation de la résistivité en fonction du temps de recuit.....	72

Table des matières

Introduction

Chapitre I : Etude bibliographique

<i>I.1. Le silicium dans l'industrie photovoltaïque.....</i>	<i>1</i>
<i>I.1.1. L'industrie photovoltaïque.....</i>	<i>2</i>
<i>I.1.2. Demande en silicium de qualité photovoltaïque.....</i>	<i>3</i>
<i>I.2. Quelques propriétés du silicium.....</i>	<i>5</i>
<i>I.3. Les défauts cristallins.....</i>	<i>6</i>
<i>I.3.1. Les dislocations.....</i>	<i>6</i>
<i>I.3.1.1. Origines des dislocations.....</i>	<i>7</i>
<i>I.3.1.2. Germination des dislocations.....</i>	<i>7</i>
<i>I.3.1.3. Ségrégation aux dislocations.....</i>	<i>8</i>
<i>I.3.1.4. Densité de dislocations.....</i>	<i>8</i>
<i>I.3.2. Les joints de grains.....</i>	<i>10</i>
<i>I.3.2.1. Ségrégation des impuretés vers les joints de grain.....</i>	<i>10</i>
<i>I.3.2.2. Migration des joints de grain.....</i>	<i>10</i>
<i>I.3.3. Le maclage.....</i>	<i>10</i>
<i>I.3.3.1. Densité de macles.....</i>	<i>12</i>
<i>I.4. Les impuretés dans le silicium.....</i>	<i>12</i>
<i>I.4.1. Diffusion des impuretés dans le silicium solide.....</i>	<i>13</i>
<i>I.4.2. Les impuretés métalliques.....</i>	<i>13</i>
<i>I.4.2.1. Diffuseurs lents : exemple de l'aluminium et du titane.....</i>	<i>14</i>
<i>I.4.2.2. Diffuseurs rapides : exemple du fer.....</i>	<i>14</i>
<i>I.5. Génération-Recombinaison.....</i>	<i>14</i>
<i>I.5.1. Recombinaison directe électron-trou.....</i>	<i>15</i>
<i>I.5.2. Recombinaisons indirect ou assistée par centres de recombinaison.....</i>	<i>15</i>
<i>I.6. Elaboration du silicium pur.....</i>	<i>16</i>
<i>I.6.1. Elaboration du silicium métallurgique.....</i>	<i>16</i>
<i>I.6.2. Facteurs d'influence sur la pureté du silicium métallurgique.....</i>	<i>17</i>
<i>I.6.3. Réduction carbo-thermique de la silice.....</i>	<i>17</i>
<i>I.6.4. Purification par laitier.....</i>	<i>18</i>
<i>I.6.5. Purification par voie gazeuse.....</i>	<i>19</i>
<i>I.6.6. Procédé SIEMENS.....</i>	<i>19</i>
<i>I.6.7. Le procédé Union Carbide.....</i>	<i>20</i>

Table des matières

<i>I.6.8. Le procédé Ethyl Corporation.....</i>	<i>21</i>
<i>I.6.9. Purification par plasma - Procédé PHOTOSIL.....</i>	<i>21</i>
<i>I.7. Elaboration des monocristaux.....</i>	<i>22</i>
<i>I.7.1. Méthode de Bridgman.....</i>	<i>22</i>
<i>I.7.2. La méthode Czochralski.....</i>	<i>24</i>
<i>I.7.2.1. Principe de la technique.....</i>	<i>25</i>
<i>I.7.2.2. Importance de la régulation thermique.....</i>	<i>26</i>
<i>I.7.2.3. Paramètres de croissance.....</i>	<i>26</i>
<i>I.7.2.3.1. Les paramètres liés au matériau.....</i>	<i>26</i>
<i>I.7.2.3.2. Les paramètres de tirage.....</i>	<i>27</i>
<i>I.7.2.3.3. La vitesse de rotation.....</i>	<i>27</i>
<i>I.8. Cristallisation et découpe des lingots.....</i>	<i>28</i>
<i>I.9. L'effet photovoltaïque et cellule solaire.....</i>	<i>30</i>
<i>I.9.1. L'effet photovoltaïque.....</i>	<i>30</i>
<i>I.9.1.1. Rayonnement solaire.....</i>	<i>30</i>
<i>I.9.1.2. Interaction rayonnement solaire, silicium polycristallin.....</i>	<i>30</i>
<i>I.9.2 Dopage d'un semi-conducteur.....</i>	<i>33</i>
<i>I.9.2.1 Réalisation d'un semi-conducteur dopé P.....</i>	<i>33</i>
<i>I.9.2.2. Réalisation d'un semi-conducteur dopé N.....</i>	<i>34</i>
<i>I.9.2.3 Création de la jonction P-N.....</i>	<i>34</i>
<i>I.9.2. Fabrication des cellules.....</i>	<i>35</i>
<i>I.9.3. Mise en œuvre des modules photovoltaïques.....</i>	<i>36</i>
<i>Chapitre II : Techniques expérimentales</i>	
<i>II.1. Prélèvement des échantillons.....</i>	<i>39</i>
<i>II.1.1 Échantillon de base</i>	<i>39</i>
<i>II.1.2 Découpe des échantillons</i>	<i>39</i>
<i>II.2. Traitement thermique.....</i>	<i>40</i>
<i>II.2.1 Programmation du four</i>	<i>41</i>
<i>II.3. Préparation métallographique</i>	<i>41</i>
<i>II.3.1 Enrobage</i>	<i>41</i>
<i>II.3.2 Polissage.....</i>	<i>42</i>
<i>II.3.2.1 Prépolissage</i>	<i>42</i>
<i>II.3.2.2 Polissage de finition</i>	<i>43</i>

Table des matières

<i>II.3.3 Attaque chimique</i>	43
<i>II.3.3.1 Mise en évidence des joints de grains et des joints de macles</i>	43
<i>II.3.3.2 Mise en évidence des dislocations</i>	45
<i>II.4. Observation métallographique</i>	45
<i>II.4.1. Introduction</i>	45
<i>II.4.2. Propriétés optique des solides</i>	46
<i>II.4.3. Observation de la macrostructure : macroscopie</i>	46
<i>II.5. Méthode quantitative pour la détermination de la taille moyenne des grains</i>	48
<i>II.6. Diffraction des rayons X</i>	48
<i>II.6.1. Nature des rayons X</i>	49
<i>II.6.2. Production des rayons X</i>	49
<i>II.6.3. Description du montage</i>	51
<i>II.6.4. Méthodes de monochromatisation</i>	51
<i>II.6.5. Détecteurs de rayons X</i>	52
<i>II.6.6. Loi de Bragg</i>	52
<i>II.6.7. Application au calcul de la taille moyenne des grains</i>	53
<i>II.6.8. Macro-contraintes et microdéformations</i>	54
<i>II.6.9. Conditions expérimentales</i>	55
<i>II.7. Mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes</i>	55
<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>	
III.1. Cycle thermique et étude métallographique	56
III.2. Diffraction de rayons X	64
III.3. Résistivités électriques	71
III.4. Conclusion et perspectives	72

Introduction



Introduction.

Avec l'épuisement progressif des sources d'énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon) et des besoins énergétiques toujours croissants, les énergies renouvelables joueront à l'avenir un rôle de plus en plus important dans nos sociétés.

La plus forte croissance parmi les énergies renouvelables, 30% en moyenne par an sur les dix dernières années, est le fait de l'énergie solaire photovoltaïque. La conversion directe du rayonnement solaire en électricité est son principal avantage. Le principal inconvénient de cette source d'énergie est son coût. Actuellement cette industrie est donc soutenue par des politiques nationales, qui permettent aux pays de réduire leur dépendance énergétique et de respecter leurs engagements concernant leurs émissions de gaz à effet de serre.

L'augmentation de la production de cellules photovoltaïques et l'amélioration des procédés existants devraient permettre à terme de réduire les coûts de cette technologie (le coût du watt « installé »), pour en faire une énergie plus rentable.

Le matériau principal des cellules photovoltaïques est le silicium. Il est abondant dans la nature, combiné à l'oxygène sous forme d'oxydes (silice, silicates). La réduction de la silice (minerais de quartz) par le carbone (bois, charbon, houille, pétrole) produit un silicium bon marché (2 €/kg) mais de faible pureté (99%). Pour respecter les critères de pureté du silicium de qualité solaire, le silicium métallurgique est actuellement purifié par voie chimique, cette technique est chère car très énergétivore et nécessite des installations très lourdes, la production s'adapte difficilement à la forte demande en matériau.

Cette étude porte essentiellement sur l'amélioration de l'état structural et de la résistivité électrique par différents recuits, réalisés sous atmosphère Argon à 1100°C du silicium pur, poly-cristallin obtenu par refroidissement dirigé.

Nous parlons dans le premier chapitre de quelques propriétés du silicium, défauts cristallins, impuretés et leurs effets sur les propriétés électriques. Nous traitons aussi les différents procédés d'élaboration et de purification du silicium mono et poly-cristallin, ainsi que la fabrication des plaques photovoltaïques.

Dans le deuxième chapitre, nous traitons les différentes techniques de la réalisation des recuits, caractérisation métallographique, électrique et de la diffractions des rayons X.

Quand au troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I. Etude bibliographique

I.1. Le silicium dans l'industrie photovoltaïque

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 matériaux utilisés se distinguent suivant six branches principales :

- le Silicium polycristallin.
- le Silicium monocristallin.
- les couches minces de Silicium.
- les rubans de Silicium.
- les composants au Cadmium Tellure.
- Autres concepts innovants (cellules organiques...).

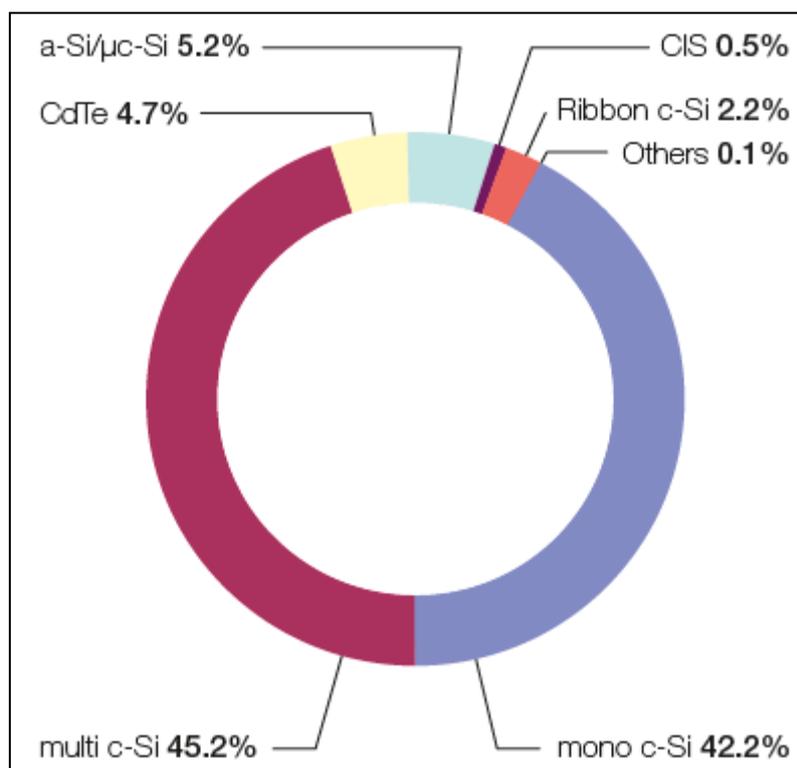


Figure I.1 : Répartition en pourcentage de puissance électrique, des différentes filières de cellules photovoltaïques produites en 2007 [1].

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).

I. Etude bibliographique

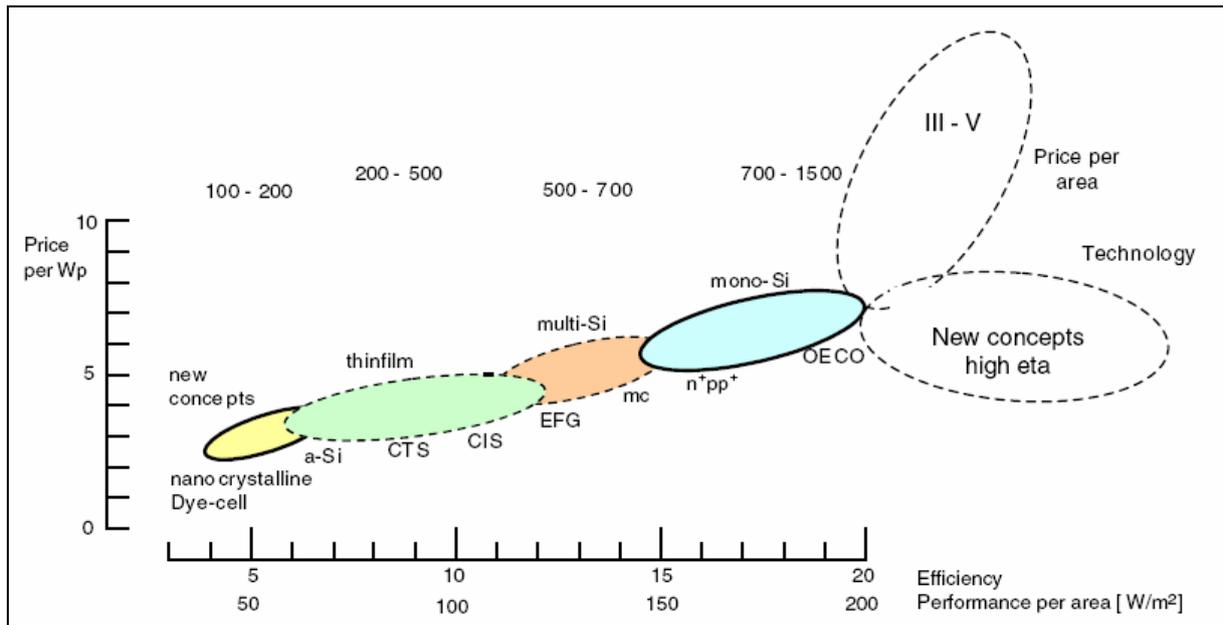


Figure I.2 : Domaines de prix, rendement et puissance de chaque technologie [2].

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 matériaux risquent de limiter leur expansion [3].

Les couches minces à base de silicium amorphe semblent être une technologie prometteuse car elles bénéficient, encore plus que les autres technologies, 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.

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.1.1. L'industrie photovoltaïque

Après la réalisation des premières cellules photovoltaïques pour l'industrie spatiale en 1954 [4]. 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

I. Etude bibliographique

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.

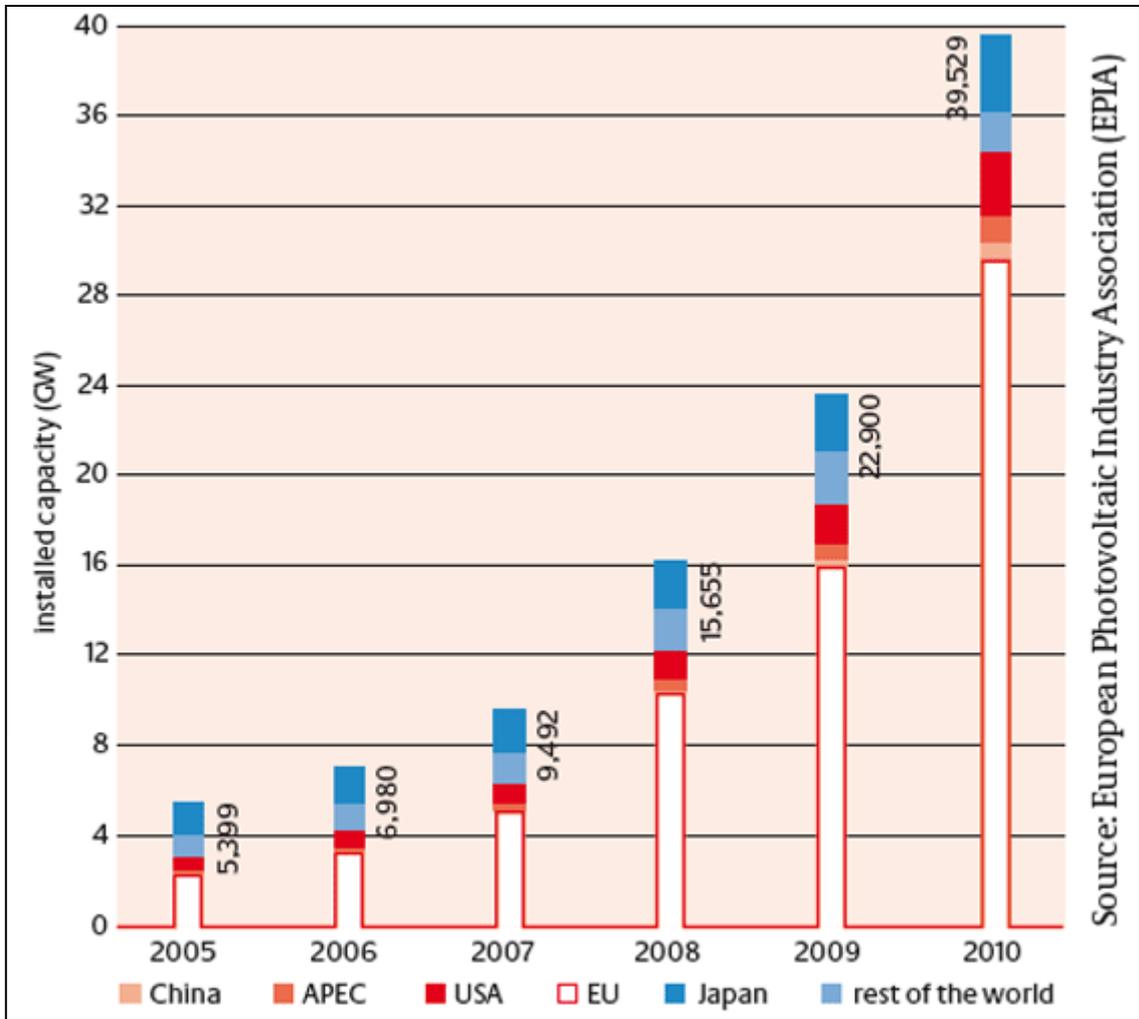


Figure I.3 : Evolution de la puissance photovoltaïque mondiale installée par an.

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 [5].

I.1.2. Demande en silicium de qualité photovoltaïque

La croissance continue et soutenue de l'industrie photovoltaïque impose une production plus importante de silicium de qualité photovoltaïque. Actuellement la demande en silicium pour l'industrie photovoltaïque est quasiment équivalente à la demande de l'industrie électronique. Il est donc impossible de fonctionner comme jusqu'au début des

I. Etude bibliographique

années 2000, où l'industrie photovoltaïque utilisait les rebuts et rejets de l'industrie électronique (« scraps »). L'industrie chimique purifiant le silicium métallurgique (Wacker, Hemlock, REC...) a visiblement sous-estimé la croissance du marché du photovoltaïque. Or vu les infrastructures nécessaires à l'affinage du silicium (site classé SEVESO et investissement supérieur au milliard de dollars), l'offre en matériau de qualité électronique ne peut pas s'adapter à la très forte demande du marché du photovoltaïque.

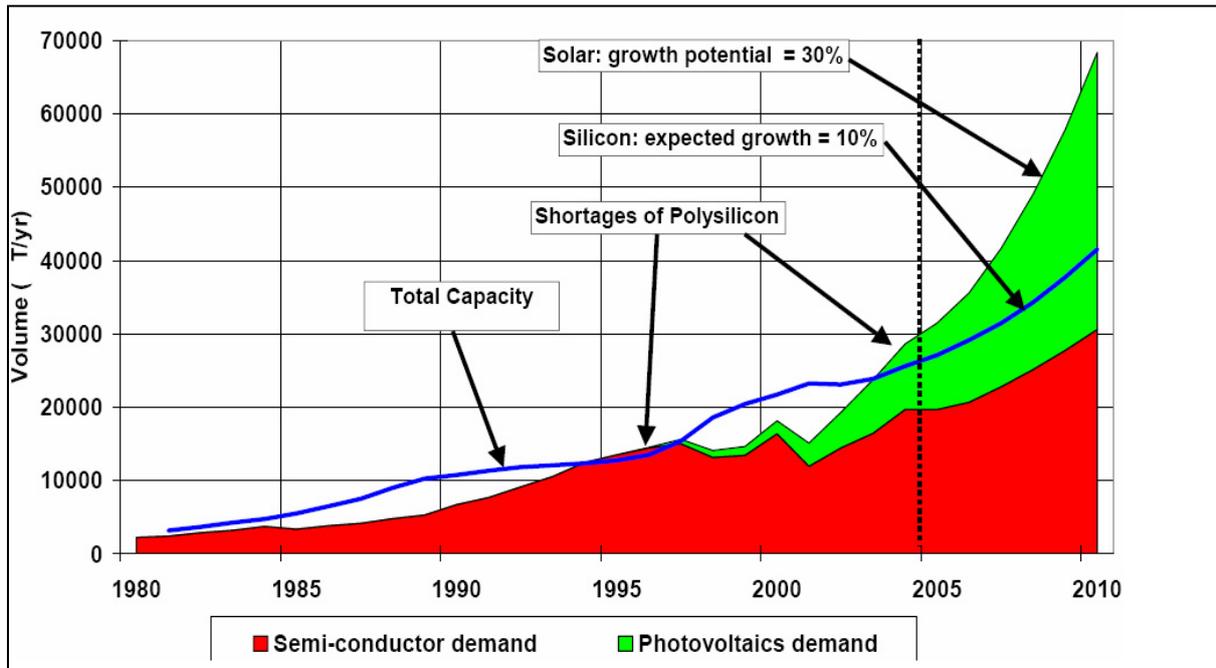


Figure I.4 : Evolution de la production et de la demande en silicium [5].

Depuis environ quatre ans, la production de silicium de qualité électronique ou photovoltaïque est inférieure à la demande (figure I.4) ; il y a donc une pénurie. En 2007, la production s'établit à environ 50 000 tonnes, alors que la demande approche les 75 000 tonnes. Cette pénurie entraîne une hausse sensible du coût du silicium de qualité photovoltaïque (figure I.5).

Les producteurs de silicium de qualité solaire tente actuellement de répondre à cette demande puisque la production devrait passer de 50 000 à plus de 200 000 tonnes, beaucoup d'entreprises s'introduisent dans ce marché.

I. Etude bibliographique

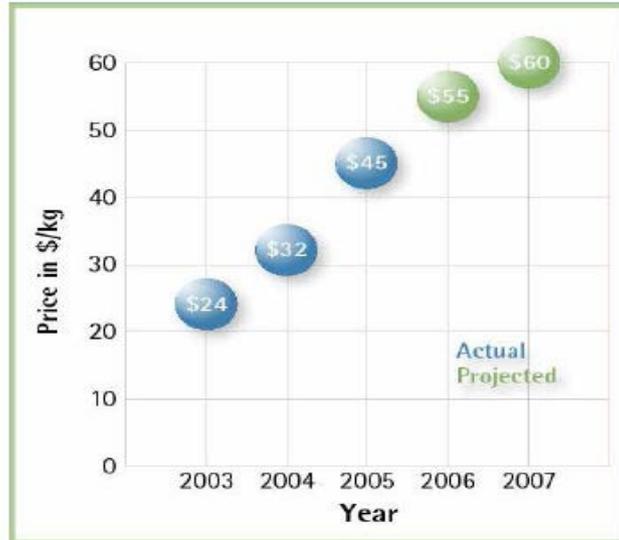


Figure I.5 : Evolution du prix du silicium charge au cours du temps [6].

I.2. Quelques propriétés du silicium

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. Ses caractéristiques spécifiques ainsi que son abondance (deuxième élément de la croûte terrestre 28%), en font l'élément par excellence de la microélectronique et du photovoltaïque.

De par ses multiples applications, le silicium est un des matériaux aux propriétés les mieux connues. Tableau I.1 [7].

Tableau I.1 : quelques propriétés du silicium

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 W. cm ⁻¹ . K ⁻¹	1687 °K	1,126 eV

Le silicium possède une structure CFC _{diamant} (figure I.6); ses atomes se lient avec des liaisons covalentes. Chaque atome a 4 proches voisins et la maille élémentaire contient 8 atomes. Le réseau du diamant est pratiquement vide et la proportion maximale de l'espace qui puisse être remplie par des sphères dures est seulement 0,34 soit 46% du taux de remplissage d'une structure compacte. Le paramètre de maille du silicium est 5,43 Å. La structure diamant résulte des liaisons covalentes [8].

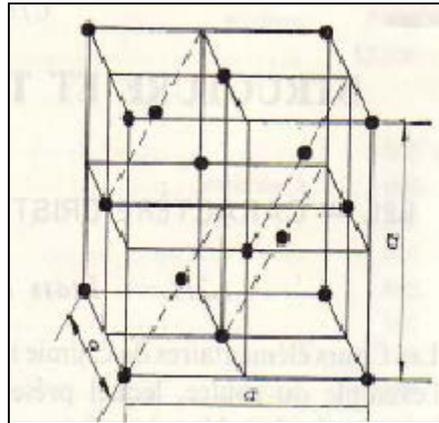


Figure I.6 : Structure cubique à face centrée (diamant) [9].

I.3. Les défauts cristallins

I.3.1. Les dislocations

Les dislocations, défauts linéaires, sont créées par les distorsions du réseau cristallin produites par le glissement de certaines parties du cristal par rapport à d'autres. Les dislocations apparaissent à la suite de contraintes que subit le cristal lors de sa croissance (gradient thermique, refroidissement, concentration d'impuretés hétérogènes).

Outre la fragilisation du matériau, les dislocations sont particulièrement nuisibles si elles sont localisées dans les zones utiles du composant. Ces dislocations sont énergétiquement favorables à leur occupation par des impuretés. On dit qu'elles sont décorées et deviennent recombinantes pour les porteurs minoritaires, donc nocives pour les propriétés électriques du composant [5].

Il existe deux types de dislocations, dislocations coin et vis. En général, la plupart des dislocations sont un amalgame des deux types. La magnitude et direction de la dislocation sont exprimées par le vecteur de Burgers, noté b . Pour une dislocation coin, le vecteur de Burgers est toujours perpendiculaire à la ligne de dislocation. Cependant, pour une dislocation vis, le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation. Pour une dislocation mixte le vecteur de Burgers n'est ni perpendiculaire ni normal, mais à un angle de la ligne de dislocation.

I. Etude bibliographique

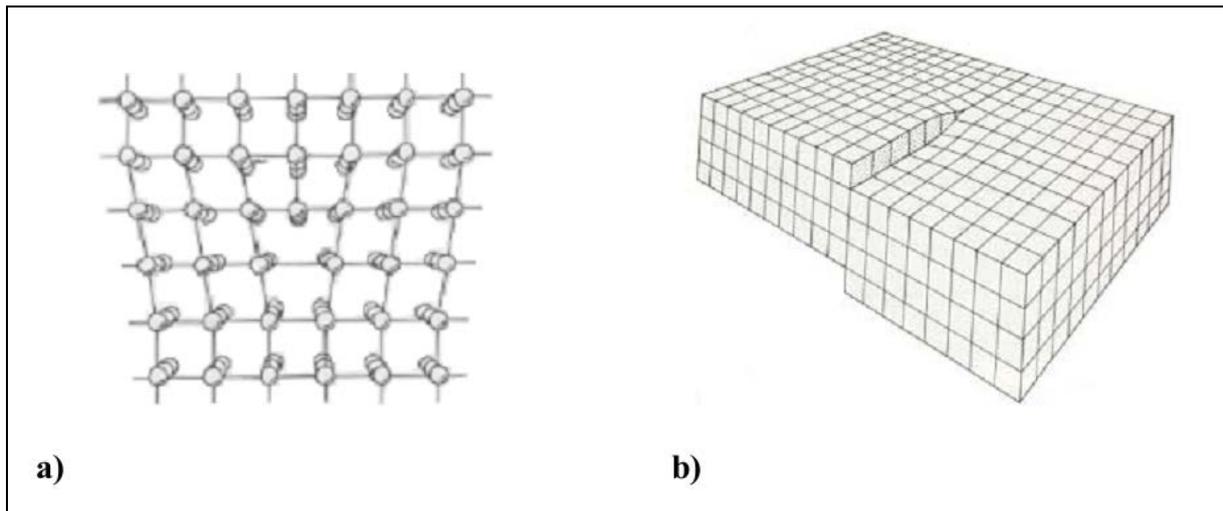


Figure I.7 : La densité de dislocation dans un cristal est définie comme le total de la longueur de la ligne de dislocation par unité de volume du cristal, en unité de cm^{-2} ou m^{-2} [30].

I.3.1.1. Origines des dislocations

La densité de dislocations thermodynamiquement stable, d'un cristal sans contraintes, est nulle. Par contre, les dislocations sont présentes dans tous les cristaux, et il existe plusieurs mécanismes de germination et multiplication des dislocations dans le cristal.

I.3.1.2. Germination des dislocations

Il existe deux sources principales de dislocations. La première source provient des dislocations présentes dans le germe de cristal ou autre surface utiliser pour initier la solidification du cristal. La moindre dislocation dans le germe émergeant à la surface de celui-ci va s'étendre en cours de grossissement.

La germination dans les zones à fortes concentrations de contraintes est l'autre source de dislocations. Si des inclusions ou impuretés sont présentes dans le liquide, elles peuvent être des sources de dislocations en raison des dilatations thermiques différentes des différents matériaux. Pour réduire les concentrations des contraintes, pendant le refroidissement du cristal, les dislocations vont apparaitre autour de l'inclusion.

Plusieurs recherches ont montré que les dislocations peuvent être émises des joints de grains, et il est possible qu'elles se multiplient à l'intérieur du grain par le « multipl cross-slip process ».

Une autre source possible est associée aux zones de contraintes qui se développent durant le refroidissement, quand les grains de différentes orientations croissent l'un à côté de l'autre. Les contraintes sont générées par dilatation et contraction thermiques.

Les joints migrant peuvent générer des dislocations dans le réseau traversé. Si le procédé de migration implique la génération de dislocation du réseau, ces défauts sont laissés dans le cristal croissant. L'augmentation des densités de dislocations dépend de la vitesse des

I. Etude bibliographique

joint migrant. Il est suggéré que le mécanisme de germination se produit par un mauvais empilement accidentel des atomes au niveau du joint de grain, quand un grain croît aux dépens d'un autre.

Les dislocations peuvent aussi disparaître aux joints de grains. Le grain grossissant au dépend d'un autre peut diminuer les densités de dislocations en produisant un puits où les dislocations devraient disparaître. Pour que la densité de dislocations diminue par cette méthode, il faut que le grain qui croît ait une densité de dislocation inférieure à celle de celui qui disparaît.

I.3.1.3. Ségrégation aux dislocations

Autour d'une dislocation coin, il y a des régions en tension, d'autres en compression et d'autres en cisaillement, comme le montre la figure I.8.a. De même, il y a des régions de cisaillement autour d'une dislocation vis. Un atome dissous déforme moins un cristal lorsqu'il occupe certaines positions voisines d'une dislocation. C'est ainsi que l'énergie de déformation est plus faible lorsqu'un atome interstitiel se trouve dans une région dilatée d'une dislocation coin ou lorsqu'il occupe certaines positions près d'une dislocation vis (cas des impuretés comme le carbone). De même, l'énergie de déformation est minimum lorsqu'un atome en substitution occupe des régions en compression ou en tension suivant qu'il est plus petit ou plus grand que les atomes du solvant (cas des dopages « n » et « p » dans le silicium) [11].

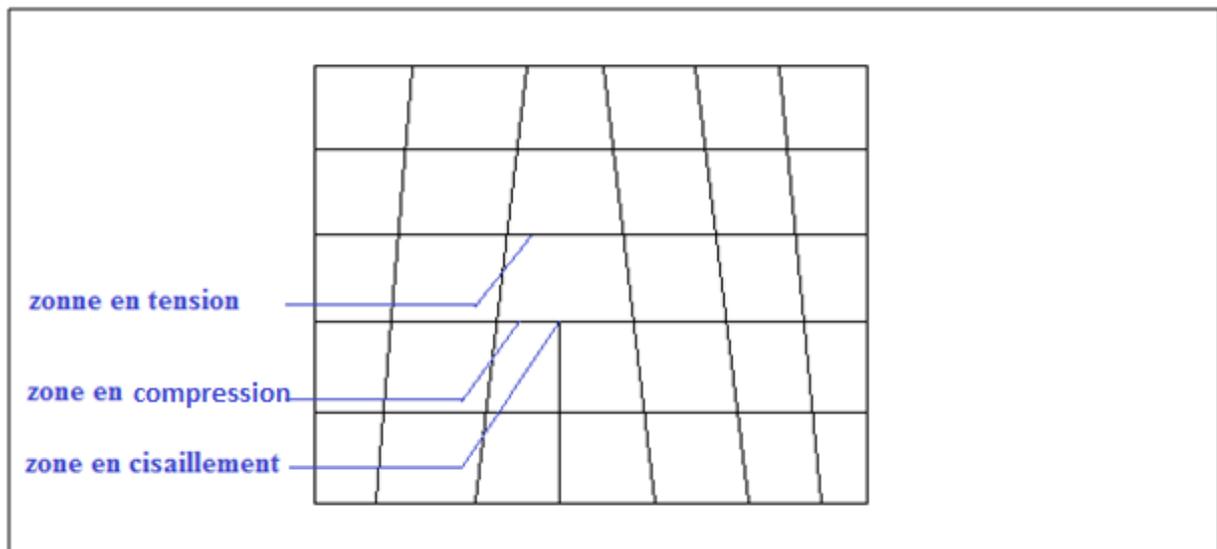


Figure I.8.a : différentes zones au voisinage d'une dislocation [11]

I.3.1.4. Densité de dislocations

Les joints de grains accumulent l'énergie de déformations sous forme de dislocations intergranulaires.

Les dislocations sont organisées suivant un réseau tridimensionnel dit réseau de Frank. Si on considère au sein d'un cristal de volume V des dislocations rectilignes, parallèles et arrangées. La maille de réseau d_{Frank} (distance entre dislocations) est liée à la densité de dislocations ρ par la relation :

I. Etude bibliographique

$$d_{Frank} = \frac{1}{\sqrt{\rho}}$$

Ainsi pour un métal recuit qui contient une très faible densité de dislocations, nous avons :

$$\rho = 10^6 / \text{cm}^2$$

Soit avec $d_{Frank} = 10 \mu\text{m}$.

Alors que dans le même métal fortement écroui la densité de dislocation serait de :

$$\rho = 10^{10} / \text{cm}^2$$

Correspondant à $d_{Frank} = 0,1 \mu\text{m}$.

La valeur maximale de la densité de dislocations peut atteindre [39] :

$$\rho = 10^{10} / \text{cm}^2$$

L'observation par microscopie électronique en transmission de la structure du métal écroui amène à distinguer deux cas en ce qui concerne la distribution des dislocations (figure I.8.b) :

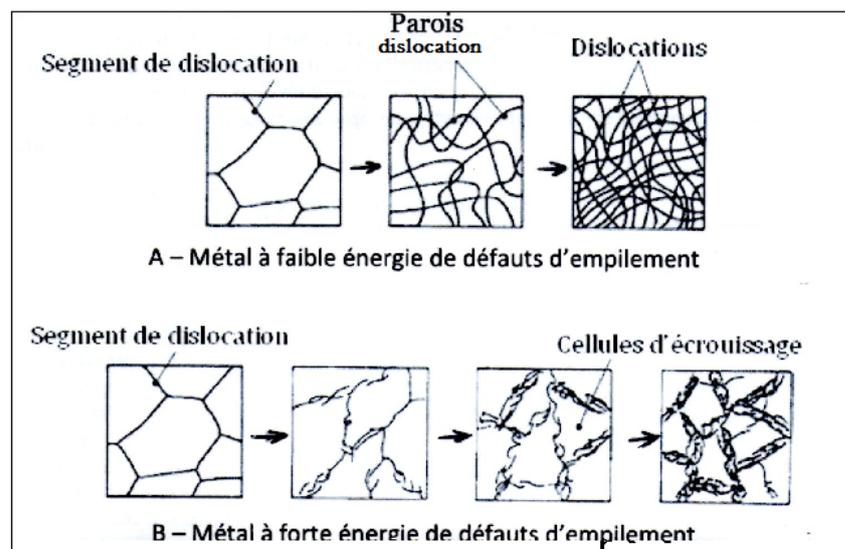


Figure I.8.b : représentation schématique des modifications du réseau des dislocations au cours d'une déformation à froid [40].

Dans les matériaux à faible énergie de défauts d'empilement (10^{-2} J) tel que le cuivre, les laitons, les aciers austénitiques ; les dislocations sont réparties de manière relativement homogène.

Dans les matériaux à forte énergie de défauts d'empilement (10^{-1} J) tel que Al, Fe (α), les aciers ferritiques, on observe au contraire la formation de cellules d'écrouissage. Lorsque la déformation augmente, les cellules deviennent plus petites et tendent vers une taille limite au moment où leurs parois dites « parois de polygonisation » devient plus épaisses.

Dans les matériaux à faible énergie de défaut d'empilement, la dissociation des dislocations partielles rend plus difficile leur mouvement [41].

I. Etude bibliographique

La densité de dislocations du silicium purifié après différentes cinétiques de refroidissement et différents cycles de recuit, n'est pas connue.

I.3.2. Les joints de grains

Les joints de grains délimitent des grains d'orientations différentes. Ils constituent des zones désordonnées, souvent assimilées à du silicium amorphe. Comme ce dernier, les joints de grains contiennent une forte densité de liaisons pendantes. Ces défauts introduisent des niveaux localisés dans la bande interdite qui ont pour effet de piéger les porteurs de charges minoritaires. En effet, les liaisons pendantes attirent les porteurs majoritaires. Il s'ensuit une zone de charge d'espace qui agit comme un puits de potentiel à l'égard des porteurs minoritaires. Ils constituent donc des centres de recombinaison. Cela entraîne une atténuation de la densité des porteurs minoritaires, conduisant à une dégradation des propriétés électriques du semi-conducteur polycristallin dans sa globalité. Les joints de grains sont aussi le siège d'une ségrégation des éléments dopants qui deviennent inactifs.

Cet effet est plus important si le rayon atomique du dopant est grand par rapport au rayon atomique du silicium ou lorsque la densité en éléments dopants augmente [13].

I.3.2.1. Ségrégation des impuretés vers les joints de grain

La ségrégation d'une impureté au joint a lieu lorsqu'il existe sur le joint des sites sur lesquels une impureté a une énergie de dissolution plus faible que dans le volume. Dans les cristaux covalents, les défauts ponctuels et les impuretés sont, en général, des porteurs de charge électrique. Les interactions de ces charges entre elles et avec les joints de grain se traduisent en particulier par l'apparition d'une charge d'espace spécifique de ces matériaux. Les propriétés électriques se trouvent ainsi fortement influencées par la ségrégation aux joints de grain.

I.3.2.2. Migration des joints de grain

L'énergie libre d'un polycristal peut dépendre de la position des joints de grain, car si le joint sépare un grain écroui d'un grain moins écroui, la croissance de ce dernier au détriment du premier abaisse l'énergie du polycristal. De là on comprend que la diffusion au cours d'un recuit se fait à partir des grains ayant une énergie importante vers les grains ayant une énergie moins importante [14].

I.3.3. Le maillage

L'édifice cristallin peut être considéré comme un empilement régulier de plan selon un motif répété.

Les cristaux maclés sont formés de deux parties jointives ayant des structures identiques présentant une orientation relative définie. La partie maclée est symétrique de la partie non maclée par rapport au plan de macle. Chaque atome de la partie maclée s'est déplacée parallèlement à une certaine direction du plan de macle (dite direction de macle) proportionnellement à la distance de ce plan (figure I.9.a). Le joint de macle est formé d'une

I. Etude bibliographique

couche mono-ionique (figure I.9.b), les ions qui la constituent appartiennent aux deux cristaux maclés.

La macle est un défaut dans l'ordre d'empilement des plans successifs qui apparait dans les structures compactes à faible énergie de défauts d'empilement. La macle est plane et orientée selon des directions bien précises du cristal correspondant à un plan dense qui est le plan de macles dans les réseaux cubiques à faces centrées, c'est la famille de plans $\{111\}$ [42].

On distingue :

Le maillage thermique lié à la recristallisation qui accompagne le phénomène de croissance de l'ensemble des grains pendant un traitement thermique.

Le maillage mécanique est la réponse à une déformation mécanique suffisante du grain seul.

Les joints de macles se caractérisent par :

- Faible énergie.
- Faible tendance à la ségrégation
- Faible susceptibilité à la fragilisation inter granulaire.
- Faible diffusivité
- Faible mobilité
- Faible capacité d'absorption et d'émission de défauts ponctuelles.
- Résistance à la rupture intergranulaire.

Un joint de macle et sa croissance sont influencés par des paramètres intrinsèques au matériau.

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

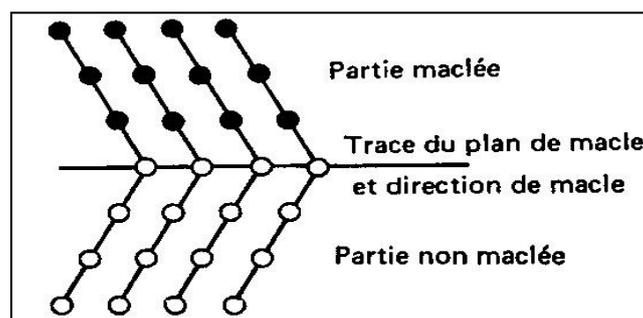


Figure I.9.a : Macle dans un grain [14].

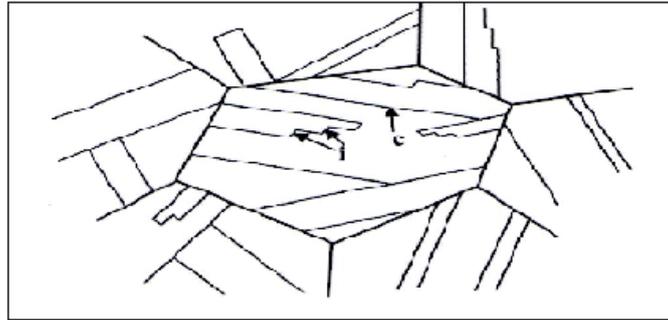


Figure I.9.b : joints de macles à l'échelle du grain ; (c) joint cohérent et (i) incohérent [43].

I.3.3.1. Densité de macles

L'estimation de la densité des macles se fait par la méthode des interceptés linéaires [44]. Ce qui permet de déterminer les grandeurs suivantes :

- Taille équivalente de grains, en μm

$$D_{\text{equi}} = L/G$$

- Fraction de macles en %

$$\rho_m = D_{\text{equi}} \cdot N_L/L$$

L Longueur totale du segment teste.

G Nombre total des joints interceptés.

N_L Nombre de joints de macles qui coïncide avec la ligne de comptage.

La densité ou fraction de macle est proportionnelle au nombre de joints de macles intercepté par une ligne de comptage de longueur unitaire. Elle dépend de la taille de grain selon la relation suivante :

$$\rho = N/D_{\text{equi}}$$

I.4. 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, ...).

I.4.1. Diffusion des impuretés dans le silicium solide

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

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$$

Où D est le coefficient de diffusion (cm²/s), Q l'énergie d'activation et k constante de Boltzmann

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 sensibles aux traitements thermiques puisqu'ils diffusent sur une distance plus importante [16].

$$L = \sqrt{Dt}$$

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

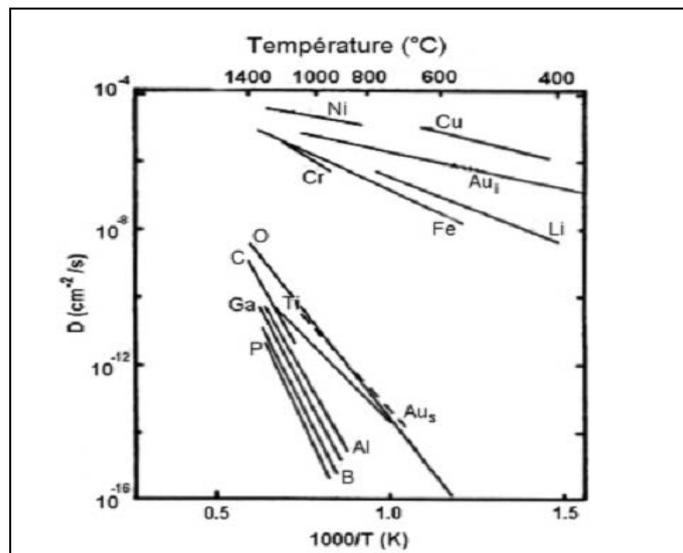


Figure I.10 : Coefficient de diffusion des principales impuretés dans le silicium solide [16].

I.4.2. 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 [5].

I. Etude bibliographique

I.4.2.1. Diffuseurs lents : exemple de l'aluminium et du titane

Il a été rapporté que 5 $\mu\text{g/g}$ d'aluminium ou 10 $\mu\text{g/g}$ de titane dans la charge de silicium réduit l'efficacité des cellules d'au moins 25% [17].

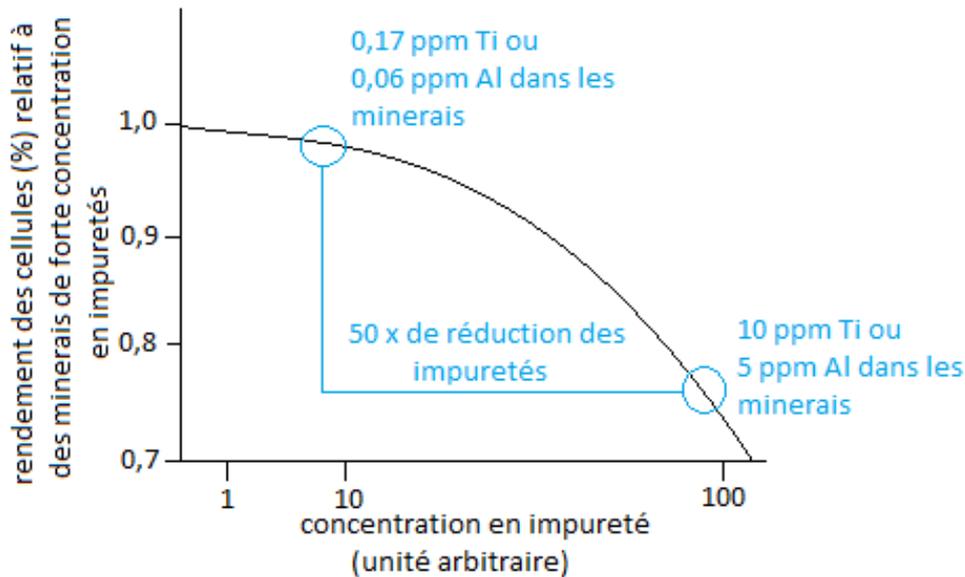


Figure I.11 : Effet d'une contamination en aluminium et en titane sur le rendement des cellules photovoltaïques [17].

I.4.2.2. Diffuseurs rapides : exemple du fer

Même si le fer est une impureté très recombinaison. La teneur en fer dissous semble moins critique pour le rendement des cellules solaires. En effet, il a été démontré que le rendement des cellules solaires est très peu influencé lorsqu'on multiplie par 100 la concentration en fer dissous [18].

I.5. Génération-Recombinaison :

On caractérise la création de porteurs de charges dans le semi conducteur par un paramètre qui mesure le nombre de porteurs créés par unité de volume et unité de temps, g' ($\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$). On caractérise la recombinaison des porteurs par unité de volume et unité de temps, r' ($\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Le paramètre g' résulte de la contribution de deux types de générateur de porteurs. Il existe d'une part les générations spontanées dues à l'agitation thermique, que l'on caractérise par un paramètre g_{th} que nous appellerons *taux de génération thermique*. Il existe d'autre part les générations résultant de l'excitation du semi-conducteur par une source extérieure. Ces générations peuvent résulter d'une excitation optique, d'une irradiation par des particules, d'un champ électrique intense, d'une injection électrique... Ce type de génération sera caractérisé par un paramètre g , qui est spécifique du processus mis en jeu.

Le paramètre r' est fonction des processus qui dans le semi-conducteur, régissent la recombinaison des porteurs excédentaires. C'est un paramètre qui est propre au matériau.

I. Etude bibliographique

La variation du nombre de porteurs par unité de volume et unité de temps, due au processus de génération- recombinaison, s'écrit

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = g' - r' = g + g_{th} - r'$$

Parmi les trois paramètres g , g_{th} et r' , le premier est fonction de l'excitation éventuelle du matériau, les deux autres sont spécifiques au matériau à une température donnée. On groupe ces derniers dans un même terme qui représente leur différence en posant $r = r' - g_{th}$, r représente donc le bilan entre les recombinaisons et les générations thermiques.

On écrira donc la variation des porteurs du nombre de porteurs de charges par unité de volume et unité de temps, résultant des phénomènes de génération-recombinaison, sous la forme

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = g - r$$

g et r sont respectivement appelés *taux de génération* et *taux de recombinaison* des porteurs de charges. Le taux de génération est spécifique du processus mis en jeu dans l'excitation du semi-conducteur. Nous allons traiter ici plus particulièrement du taux de recombinaison, qui est un paramètre spécifique au matériau.

La recombinaison d'un électron avec un trou, dans le semi-conducteur, peut se produire soit directement par la rencontre de deux particules, soit indirectement par l'intermédiaire d'une impureté qui joue en quelque sorte le rôle d'agent de liaison.

I.5.1. Recombinaison directe électron-trou :

Le nombre de recombinaisons directes électron-trou est proportionnel d'une part au nombre d'électrons et d'autre part au nombre de trous. De plus, le nombre d'électrons qui se recombinent est égal au nombre de trous qui se recombinent. Le phénomène de recombinaison directe intervient essentiellement dans les semi-conducteurs dopés.

I.5.2. Recombinaisons indirect ou assistée par centres de recombinaison

Lorsque le semi-conducteur est peu dopé les densités de porteurs libres sont faibles de sorte que la probabilité pour qu'un électron et un trou se rencontrent est faible. En fait il n'en est pas ainsi car la présence d'impuretés incontrôlées joue alors un rôle non négligeable dans le processus de recombinaison. Une impureté piège un électron (trou) qui par attraction coulombienne attire un trou (électron), ce qui provoque la recombinaison des deux particules.

En ce qui concerne le rôle joué dans ce domaine par les impuretés on distingue deux types de centres. Si le défaut qui a capturé un électron a une plus grande probabilité de capturer ainsi un trou que de réémettre cet électron vers la bande de conduction, il capture le trou et provoque de ce fait la recombinaison de la paire électron-trou. Ce centre porte le nom de *centre de recombinaison*. Si au contraire le centre qui a capturé un électron a une plus grande probabilité de réémettre cet électron vers la bande de conduction que de capturer un

I. Etude bibliographique

trou, il a simplement piégé momentanément un électron, ce centre porte alors *piège à électron*.

Les pièges à électron ou à trou jouent un rôle important sur le courant dans un semi-conducteur, dans la mesure où ils diminuent momentanément la densité de porteurs libres, mais ne jouent pas de rôle spécifique dans la recombinaison des porteurs [15].

I.6. Elaboration du silicium pur

I.6.1. Elaboration du silicium métallurgique

La réduction de la silice par le carbone est un procédé mis en œuvre dans les fours électriques de l'industrie sidérurgique depuis le début du 20^{ième} siècle.

La température requise pour la réduction de l'oxyde de silicium nécessite un apport de chaleur réalisé par un arc électrique à l'extrémité d'électrodes en graphite.

La production d'une tonne de silicium métallurgique consomme [19] :

- 2500 kg de quartz
- 800 kg de charbon de bois
- 200 kg de coke de pétrole
- 1200 kg de bois
- 90 kg d'électrodes en graphite
- 11 000 kWh

Les réactions chimiques mises en jeu dans un four à arc sont multiples et complexes. On distingue différentes zones de températures dans le four à arc ; dans chacune de ces zones se produit une réaction chimique différente (figure I.12) :

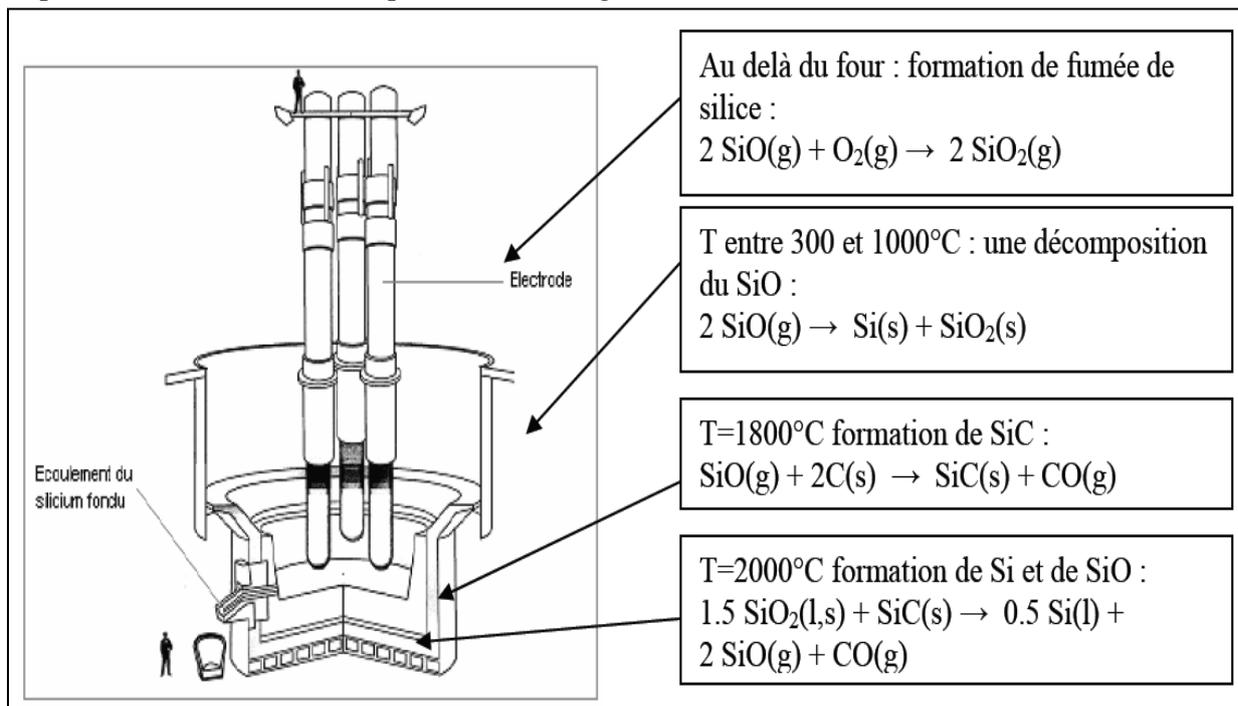


Figure I.12 : Four de production de silicium métallurgique [20].

I. Etude bibliographique

La formation de silicium passe par la formation d'un composé intermédiaire gazeux SiO. Il est donc nécessaire d'avoir une charge poreuse pour que les gaz puissent circuler et réagir.

Après avoir coulé le silicium dans une poche, un affinage à l'air est réalisé pour éliminer des impuretés courantes telles que l'aluminium et le calcium. Ces impuretés forment un laitier contenant de l'alumine, de la chaux et de la silice. Ce laitier surnage et est donc facile à éliminer.

I.6.2. Facteurs d'influence sur la pureté du silicium métallurgique

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 [21].

Le choix des matières premières a une grande importance car il peut permettre de diminuer d'un facteur 5 les quantités de bore et de phosphore dans le silicium métallurgique.

Une étude menée par des géochimistes montre qu'il est possible de trouver des matières premières très pauvres en bore [22].

Tableau I.2 : Teneur en impuretés des matières premières [22].

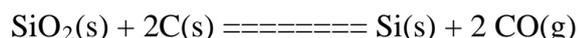
	B en µg/g	P en µg/g
Quartz (Bural-Sardag)	1	2
Charbon de bois	1.3	67
Bois	0.4	30

L'utilisation du noir de carbone avec un liant saccharose permet aussi d'obtenir des teneurs très faibles en bore et phosphore, mais ce réducteur a un coût très élevé.

En sélectionnant les matières premières, du silicium métallurgique à 7 µg/g de bore et 10 µg/g en phosphore est produit. Mais l'approvisionnement de ces matières premières présente de nombreuses difficultés techniques (disponibilité, exploitation, volumes, coûts de transport...).

I.6.3. Réduction carbothermique de la silice

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

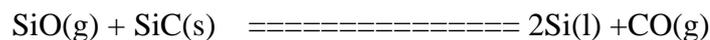
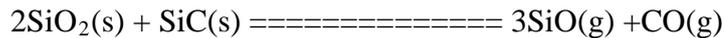


Des morceaux de quartz de 10 à 100mm avec une pureté et une résistance thermique appropriées sont utilisés. Le carbone provient généralement de copeaux, de charbon ou bien de coke.

Les matières premières, que ce soit le quartz 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.

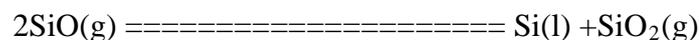
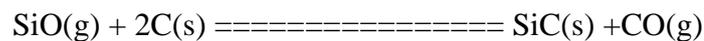
I. Etude bibliographique

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 continu par la partie supérieure. Les coproduits de réaction sont le CO(g) qui est par la suite oxydé en dioxyde de carbone CO₂(g) dans des fours ouverts et relâché ensuite dans l'atmosphère. Le rendement de ce procédé de carbo-réduction est de 80 à 90% et plusieurs composés intermédiaires apparaissent tel que le monoxyde de silicium gazeux SiO(g) et le carbure de silicium SiC(s). Dans la partie basse du four ont lieu les réactions suivantes :



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

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



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.

I.6.4. 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 (SiO₂) et de l'oxyde ou du carbonate de calcium (CaO/CaCO₃). D'autres composés chimiques tels que la dolomie (CaO-MgO), le fluorure de calcium (CaF₂) et d'autres peuvent aussi être utilisés. Les éléments moins nobles tels que l'Al, Ca et Mg sont oxydés sous forme de Al₂O₃, CaO et MgO. En théorie, il est possible d'enlever l'Al et le Ca à des niveaux de concentration bas mais en pratique, les pertes thermiques limitent le procédé. Après oxydation, le laitier qui contient les impuretés est enlevé mécaniquement ou par gravité.

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

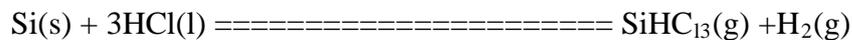
I. Etude bibliographique

I.6.5. Purification par voie gazeuse

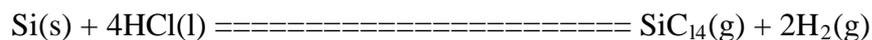
Afin d'obtenir du silicium de qualité suffisante pour concevoir des cellules photovoltaïques, il est nécessaire d'atteindre une concentration en impureté de l'ordre de la ppb(a) (partie par milliard) à la ppt(a) (partie par trillion). Pour cela, il existe de nombreuses techniques de purification mais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

I.6.6. Procédé SIEMENS

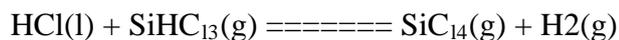
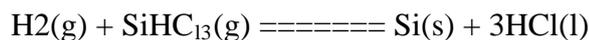
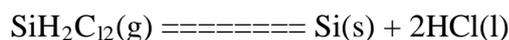
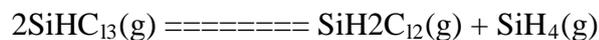
Le procédé SIEMENS est basé sur la décomposition du trichlorosilane à 1100°C sur un barreau de silicium placé à l'intérieur d'une chambre de dépôt. Une représentation schématique du réacteur est donnée en figure. Le trichlorosilane SiHCl_3 est obtenu par hydrochlorination du silicium métallurgique dans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



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

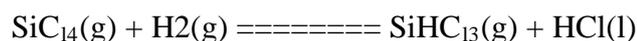


Après une phase de distillation, le SiHCl_3 très pur est introduit dans le réacteur de dépôt. Il se décompose à la surface des barreaux de silicium, chauffés électriquement à 1100°C qui font office de germe suivant les réactions :

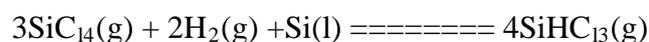


Suite aux réactions et équilibres, le procédé de dépôt génère des produits intermédiaires. Il existe deux procédés chimiques de base qui permettent de convertir SiCl_4 (g) en SiHCl_3 (g) :

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



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



Cette technique présente malheureusement quelques inconvénients comme une consommation en énergie élevée (90 % de l'énergie est évacuée dans les parois du réacteur).

I. Etude bibliographique

Les contacts électriques avec les germes sont en graphite qui est une source de contamination, de nombreux produits dérivés qui ont besoin d'être récupérés ou recyclés.

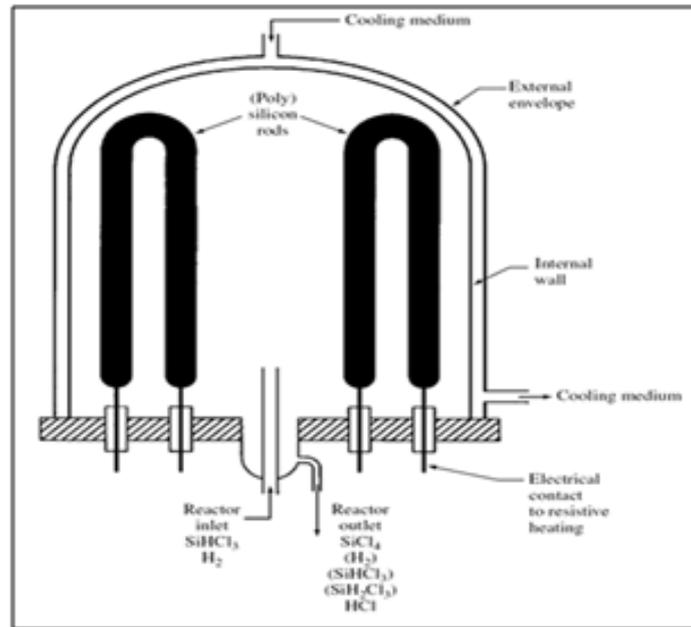
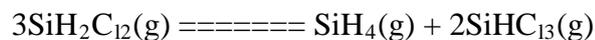
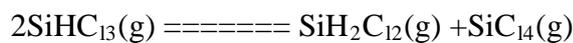


Figure I.13 : Représentation schématique d'un réacteur Siemens [23].

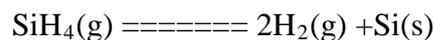
I.6.7. Le procédé Union Carbide

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. 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 quaternaires qui agissent comme catalyseur suivant les réactions :



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

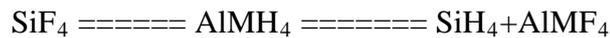


Ce procédé permet d'obtenir du silane très pur et par conséquent du silicium polycristallin de très haute pureté. Les autres avantages de ce procédé sont : travailler à basse température, la décomposition est complète, le rendement de conversion est important et pas de composé corrosif formé. Cependant, ce procédé reste onéreux étant donné le nombre d'étapes nécessaires à l'obtention du monosilane.

I. Etude bibliographique

I.6.8. Le procédé Ethyl Corporation

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



Le sous produit $AlMF_4$ est un sous produit pouvant être utilisé dans l'industrie de l'aluminium. Après distillation, SiH_4 est décomposé thermiquement en silicium polycristallin. 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 .

I.6.9. Purification par plasma - Procédé PHOTOSIL

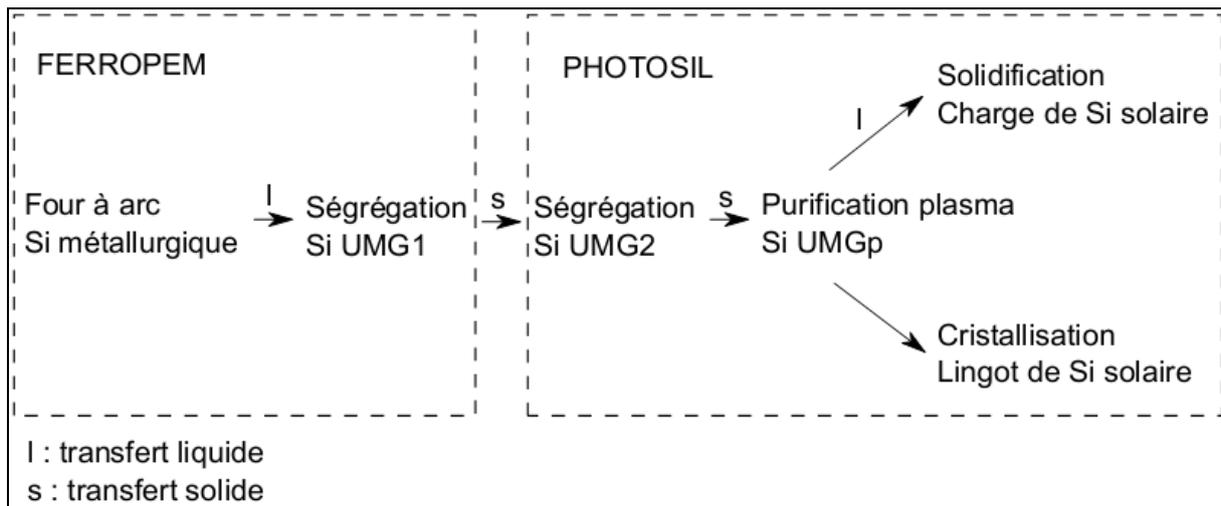


Figure I.14 : Les différentes étapes du procédé PHOTOSIL.

Le procédé FERROPEM est utilisé en amont du procédé PHOTOSIL. Il utilise comme matériau de base le silicium de qualité métallurgique MG (Metallurgic Grade) obtenu suivant le procédé du paragraphe I.6.1. Ce silicium UMG (Upgraded Metallurgic Grade) est fondu et solidifié dans un creuset en graphite. Lors de la première étape de solidification, le rejet de soluté au niveau de l'interface solide-liquide permet d'obtenir un silicium purifié de qualité métallurgique de grade1, UMG1. Les concentrations typiques après ségrégation sont données dans le tableau.

I. Etude bibliographique

Tableau I.3 : Concentrations en impuretés dans un lingot de qualité UMG1 selon le procédé Ferropem.

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 O₂ et H₂. Celles-ci sont excitées par le plasma et réagissent avec les impuretés présentes dans le silicium en créant des espèces volatiles. Le bain de silicium est brassé électromagnétiquement ce qui permet de régénérer les espèces à la surface du bain. Ce traitement est efficace sur des éléments comme le bore, le carbone, l'aluminium, le calcium...

Lorsque la purification est effectuée, il existe deux voies possibles de solidification, soit la solidification est dirigée et contrôlée soit elle est effectuée dans une lingotière pour servir par la suite de charge [24].

I.7. Elaboration des monocristaux

Le principe des méthodes d'élaboration de monocristaux est de provoquer la solidification d'une masse plus ou moins grosse d'un métal à partir d'un cristal germe unique. La difficulté réside dans la création de ce germe de départ.

I.7.1. Méthode de Bridgman

Les techniques d'origines concernaient un creuset placé dans un four, la solidification commençait au point le plus bas du four et le front de solidification se déplaçait lentement vers le haut du creuset.

Les vitesses de déplacements de tels procédés allaient de 0,1 à 200mm.h⁻¹ mais le plus souvent de 1 à 30 mm.h⁻¹.

Dans certains cas le creuset est dressé dans le four. Ce mode opératoire présente des avantages dans le cas des matériaux volatiles : l'interface avec la vapeur est la partie la plus froide de la charge. Toutefois des problèmes apparaissent avec des matériaux ayant des densités de solide et de liquide différentes. Si le solide a une plus faible densité que l'alliage fondu, le creuset peut exploser. Si le solide a une densité plus élevée que l'alliage fondu, des parties du cristal peuvent ne pas avoir les mêmes dimensions que le creuset. La nécessité de déplacer l'isotherme à travers la charge fondue peut être satisfaite en déplaçant le four ou le creuset, ou en changeant la température du four, (Stober 1925) ce qui évite de déplacer l'isotherme verticalement. Kapitza (1928) a montré qu'il est avantageux de déplacer le front horizontalement à travers la charge dont l'axe principal est placé horizontalement.

Finalement, il n'est pas nécessaire d'avoir la totalité de la charge fondue à un instant donné. Pfann (1958) montre qu'il est préférable qu'une partie seulement de la charge soit

I. Etude bibliographique

fondue. De telles méthodes sont appelées méthodes de fusion de zone (figure I.15). Les systèmes hydrauliques ont l'avantage de minimiser les vibrations. Et de ce point de vue il est préférable de déplacer le four plutôt que le cristal.

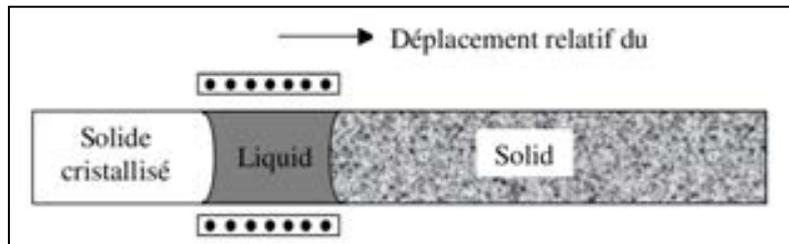


Figure I.15 : système à fusion de zone [25].

Initialement, les chercheurs utilisant la méthode de Bridgman comptaient sur la germination aléatoire pour produire un monocristal qui se propageait ensuite pour former un seul comprenant la charge saine solidifiée.

La formation d'un seul grain est d'autant plus probable que la zone refroidie au départ est petite. C'est pourquoi les creusets traditionnels ont une extrémité conique. Pour assurer la propagation d'un cristal unique, différentes formes sont utilisées. Toutefois, l'utilisation d'un germe (élément monocristallin qui favorise la croissance d'un seul germe) est actuellement courante (figure I.16).

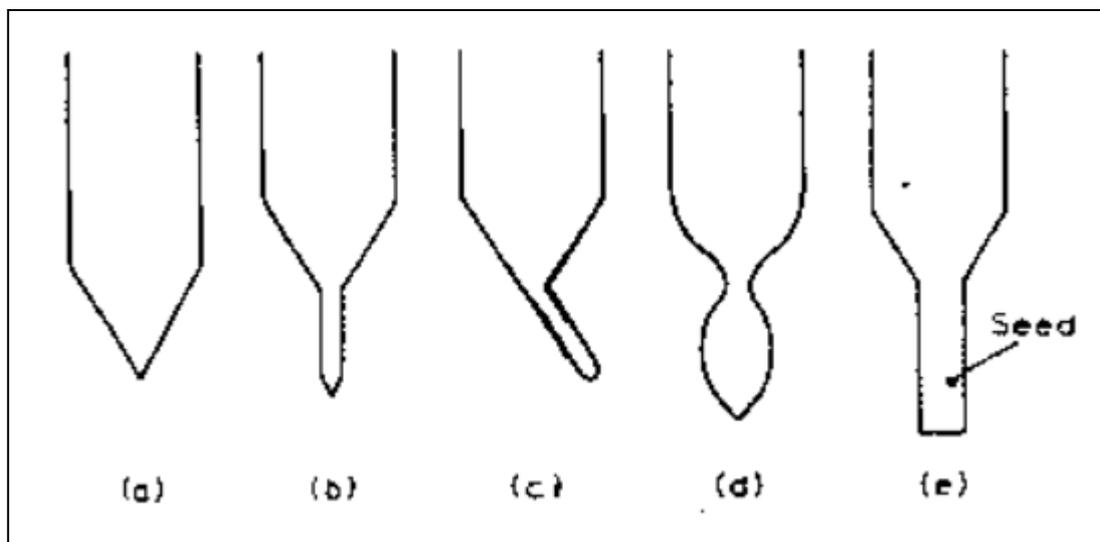


Figure I.16 : Différentes conceptions de creusets [25].

I. Etude bibliographique

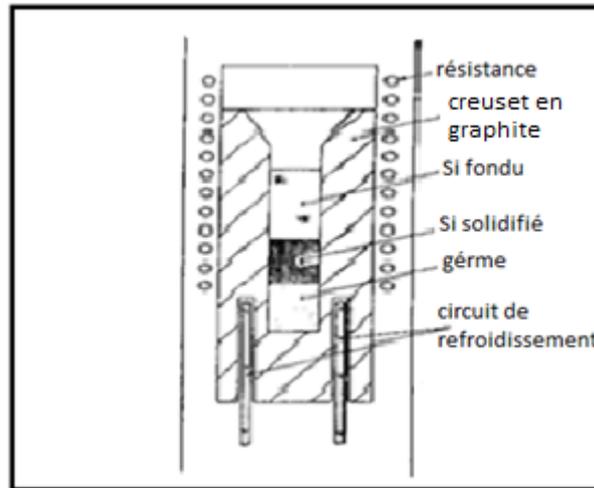


Figure I.17 : système de Bridgman [25].

Un inconvénient du système de Bridgman est le manque de contrôle des conditions d'agitation. Dans les systèmes horizontaux ou les systèmes verticaux à fusion de zone, le gradient de température horizontal assure un mélange convectif. Pour de systèmes verticaux conventionnels, la température augmente de bas en haut et ne facilite pas la convection. Dans de tels systèmes qui ne demandent pas à être scellés de manière très élaborée, une agitation mécanique est possible mais gênante. Il existe également pour les systèmes verticaux cylindriques une technique nommée ACRT (Accelerated Crucible Rotation Technique). Dans cette technique, le creuset tourne à des vitesses variables autour de l'axe vertical. Le changement de vitesse assure la rotation même faible du creuset et de l'alliage fondu. La méthode de Bridgman présente tout de même l'intérêt d'être très générale en ce sens qu'elle permet d'avoir des cristaux unique de très grande dimension et de métaux ou alliages de point de fusion peu ou très élevée.

I.7.2. La méthode Czochralski

Cette méthode d'élaboration de monocristaux doit son nom à son inventeur, Jan Czochralski qui a découvert, en 1916, cette technique de façon accidentelle en faisant tomber sa plume à écrire dans un creuset d'étain fondu. Il a immédiatement tiré sa plume pour découvrir qu'un fil mince de métal solidifié pendait au bout. L'analyse par diffraction des rayons X révèle une très bonne qualité cristalline de ce fil d'étain, dont certaines parties sont monocristallines. Fort de cette expérience, il conçoit un appareillage rudimentaire qui est l'ancêtre des machines de tirages actuelles: la plume y est remplacée par un capillaire accroché à un fil. Par la suite, plusieurs améliorations seront apportées, comme l'utilisation d'un bain thermostaté ou celle d'une enceinte de confinement pour élaborer des cristaux de métaux très oxydables tels que le sodium. Une autre avancée sera l'utilisation de germes monocristallins en remplacement du capillaire.

En 1950, l'industrie des semi-conducteurs connaît une avancée importante et il devient indispensable de disposer de germanium et silicium ultra purs. C'est au sein des laboratoires Bell que la technique de Czochralski est adaptée au tirage de semi conducteurs à haute température et sous atmosphère d'argon.

I. Etude bibliographique

Après la découverte du laser, en 1960, la méthode se révèle très efficace pour élaborer des monocristaux d'oxydes transparents tels que le rubis ou YAG ($Y_3Al_5O_{12}$). Cette technique, utilisable dès que le matériau présente une fusion congruente, permet en effet d'obtenir des cristaux d'excellente qualité optique, condition indispensable pour obtenir de bons rendements laser.

I.7.2.1. Principe de la technique

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin, ou à défaut, une tige de platine, animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur.

Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal. Le germe induit une direction de croissance cristallographique, mais la création de nouveaux germes lors de la solidification, et donc de nouvelles directions de croissance, est possible. L'apport de matière en cours de tirage se fait à la fois par diffusion et par convection. En régime purement diffusif, le cristal serait déformé, alors que la convection génère une symétrie pseudo cylindrique. La convection influence également l'homogénéité du cristal comme nous le verrons par la suite.

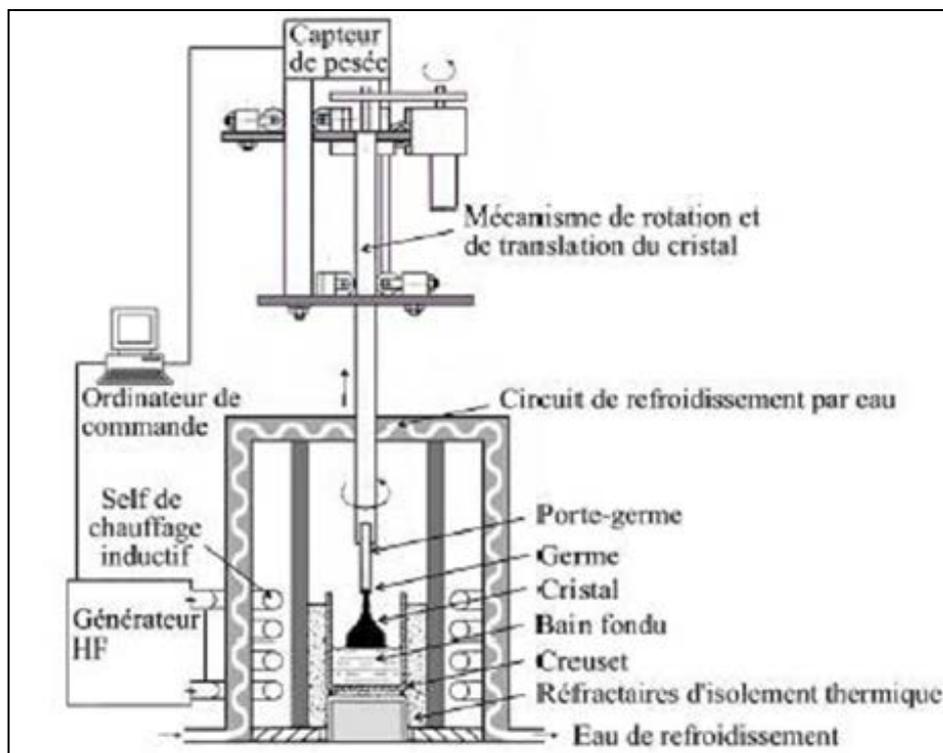


Figure I.18 : Principe de la méthode de czochralski [25].

I. Etude bibliographique

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- Sa grande adaptabilité à la diversité des matériaux.
- Une vision directe de l'interface solide-liquide et la possibilité de suivre en directe la croissance.
- Un dopage relativement aisé des cristaux.
- Une vitesse de croissance relativement élevée.
- La possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille.

Si le principe d'élaboration est simple, la mise en œuvre de cette méthode requiert en fait un appareillage sophistiqué et un contrôle précis de la thermique.

I.7.2.2. Importance de la régulation thermique

La position de l'interface solide-liquide-vapeur est dépendante de la température, si bien qu'une petite variation de température dans le bain induit aussitôt une migration de l'interface triple. En migrant, celle-ci modifie le diamètre du cristal extrait et provoque l'apparition de défauts et de contraintes dans la masse cristalline. La qualité du monocristal est donc intimement liée à la finesse de la régulation thermique. Celle-ci peut être mise en œuvre en mesurant la température du ménisque par pyrométrie optique ou bien en appréciant la taille du dit ménisque par vision directe. La solution qui donne les meilleurs résultats à ce jour consiste à peser le cristal en cours de croissance. L'accroissement de poids doit être régulier et conforme à ce qui est attendu connaissant la densité du matériau en modifiant éventuellement la puissance calorifique délivrée au bain en cours de manipulation.

I.7.2.3. Paramètres de croissance

Ce sont les paramètres intervenant dans la régulation thermique de la machine de tirage Czochralski. Parmi ces grandeurs susceptibles d'influencer la régulation thermique, certaines sont imposées par le matériau, d'autres peuvent être ajustées par l'expérimentateur en fonction de son objectif et de la faisabilité du cristal.

I.7.2.3.1. Les paramètres liés au matériau

La densité du liquide et du solide ainsi que l'intensité de la force de capillarité sont les principaux paramètres liés au matériau qui interviennent lors de la croissance. Les densités du liquide et du solide permettent de calculer à tout instant le niveau du bain liquide et d'en déduire la longueur du cristal extrait. La force de capillarité intervient dans la pesée du cristal.

En effet, la valeur lue sur la balance est la somme du poids total de l'ensemble en rotation et de la force de capillarité qu'exerce le bain sur la partie du cristal située à l'interface triple.

I. Etude bibliographique

D.T.J. Hurle a démontré que cette force est proportionnelle à la circonférence de l'interface et par conséquent change avec le diamètre du cristal. Elle demeure constante durant l'affinage et le corps mais varie au cours de la croissance de la tête et du pied. Il faut en tenir compte sous peine de sous-estimer la prise de poids de la tête et de surestimer celle du pied.

La force de capillarité dépend également du coefficient de mouillabilité du matériau considéré. Une bonne évaluation de cette force consiste à la mesurer lors de la mise en contact du germe avec le bain, connaissant la circonférence du germe.

I.7.2.3.2. Les paramètres de tirage

Les paramètres de tirages sont le diamètre du creuset et la vitesse de tirage. Ils permettent de calculer la vitesse de cristallisation à tout instant. Certains cristaux doivent croître très rapidement pour éviter la présence de défauts, d'autres au contraire exigent une croissance très lente pour être de bonne qualité. Dans l'hypothèse de raccordement plan liquide-solide et en négligeant l'effet de capillarité, la vitesse de cristallisation par tirage Czochralski peut être reliée aux vitesses de tirage de la broche et de baisse du niveau du bain liquide par la relation suivante :

$$V_c = \frac{V_r}{1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \cdot \frac{r^2}{R_c^2}}$$

Où :

- V_r et V_c sont respectivement les vitesses de tirage et de cristallisation.
- ρ_s ρ_l sont les densités du matériau à l'état solide et liquide respectivement.
- r est le rayon de cristal en cours de croissance et R_c est le rayon du creuset de platine.

L'accroissement théorique de poids pendant une période Δt peut donc être évaluée à partir de la vitesse de cristallisation, du diamètre du cristal et de la densité du matériau à l'état solide.

I.7.2.3.3. La vitesse de rotation

Un dernier paramètre n'intervient pas dans la régulation thermique mais influence fortement la qualité du cristal à venir. Il s'agit de la vitesse de rotation du cristal. Imposer une vitesse de rotation permet de générer une symétrie cylindrique ou pseudo-cylindrique. Par ailleurs, une bonne distribution des éléments constitutifs du cristal nécessite un apport de matière constant sur toute l'interface triple. Ceci est particulièrement important quand on souhaite élaborer un cristal dopé avec un profil de concentration constant. La situation idéale à cet égard serait de former une interface plane. Or, un régime permanent diffusif entraîne une surface inférieure concave. Au contraire un régime convectif (laminaire ou turbulent) suscité par la rotation du cristal favorise une interface convexe. En jouant sur la vitesse de rotation, il est donc possible de générer la forme d'interface qu'on désire. En pratique, il apparaît que

I. Etude bibliographique

lorsque l'interface triple est plane, elle est souvent instable. La vitesse de rotation est donc imposée de façon à former une interface convexe. Dans ce cas, des bulles de vapeur sont susceptibles d'être piégées au centre du cristal alors qu'elles sont éjectées à la périphérie du cristal dans le cas d'une interface concave [25].

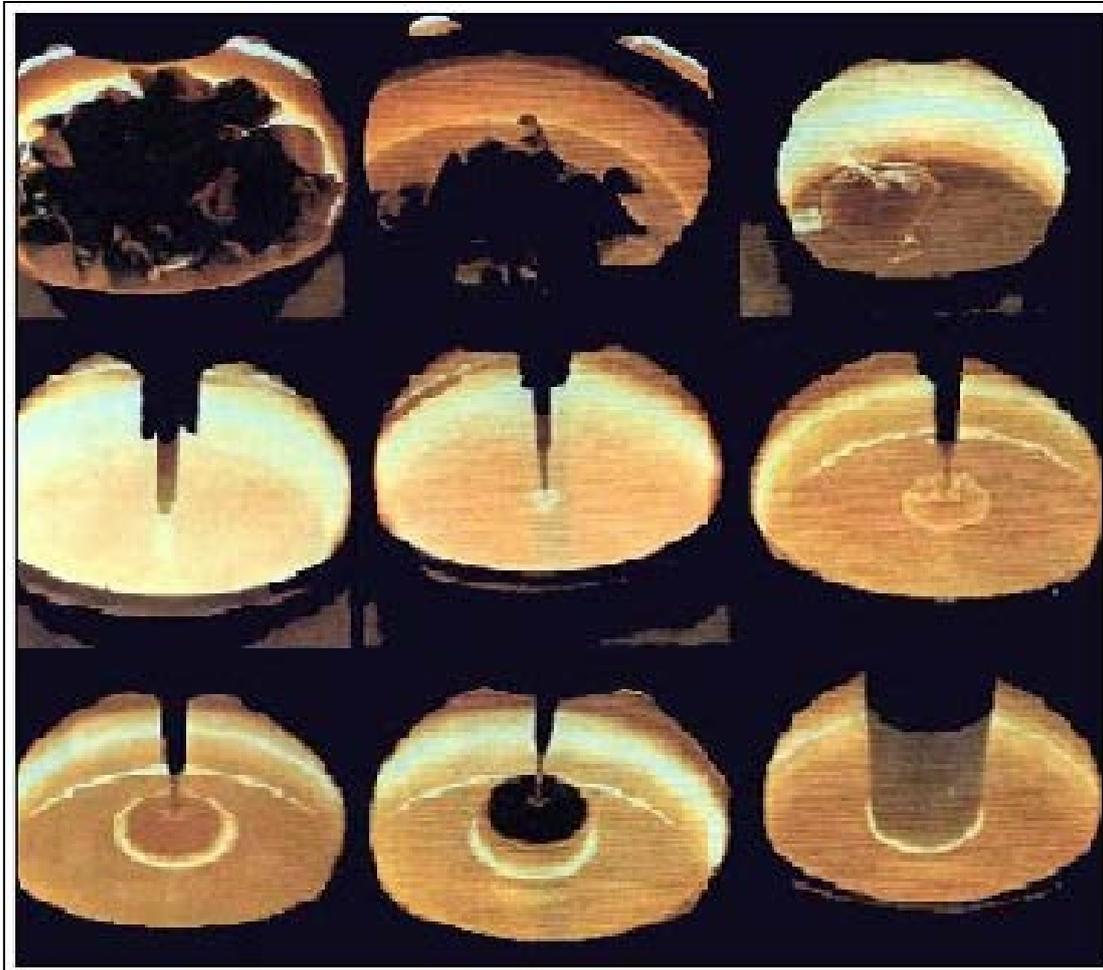


Figure I.19 : les différentes étapes d'élaboration d'un monocristal par la méthode de Czochralski [25].

I.8. Cristallisation et découpe des lingots

L'élaboration de silicium multicristallin s'effectue dans un creuset, généralement en silice, couvert sur ses parois internes par une couche en nitrure de silicium. Ce dépôt de Si_3N_4 est un agent de démoulage, il évite au silicium liquide de coller au creuset et par la même occasion de générer des contraintes dans le silicium. Le creuset chargé en silicium est placé dans un four de fusion, porté à 1430°C .

I. Etude bibliographique

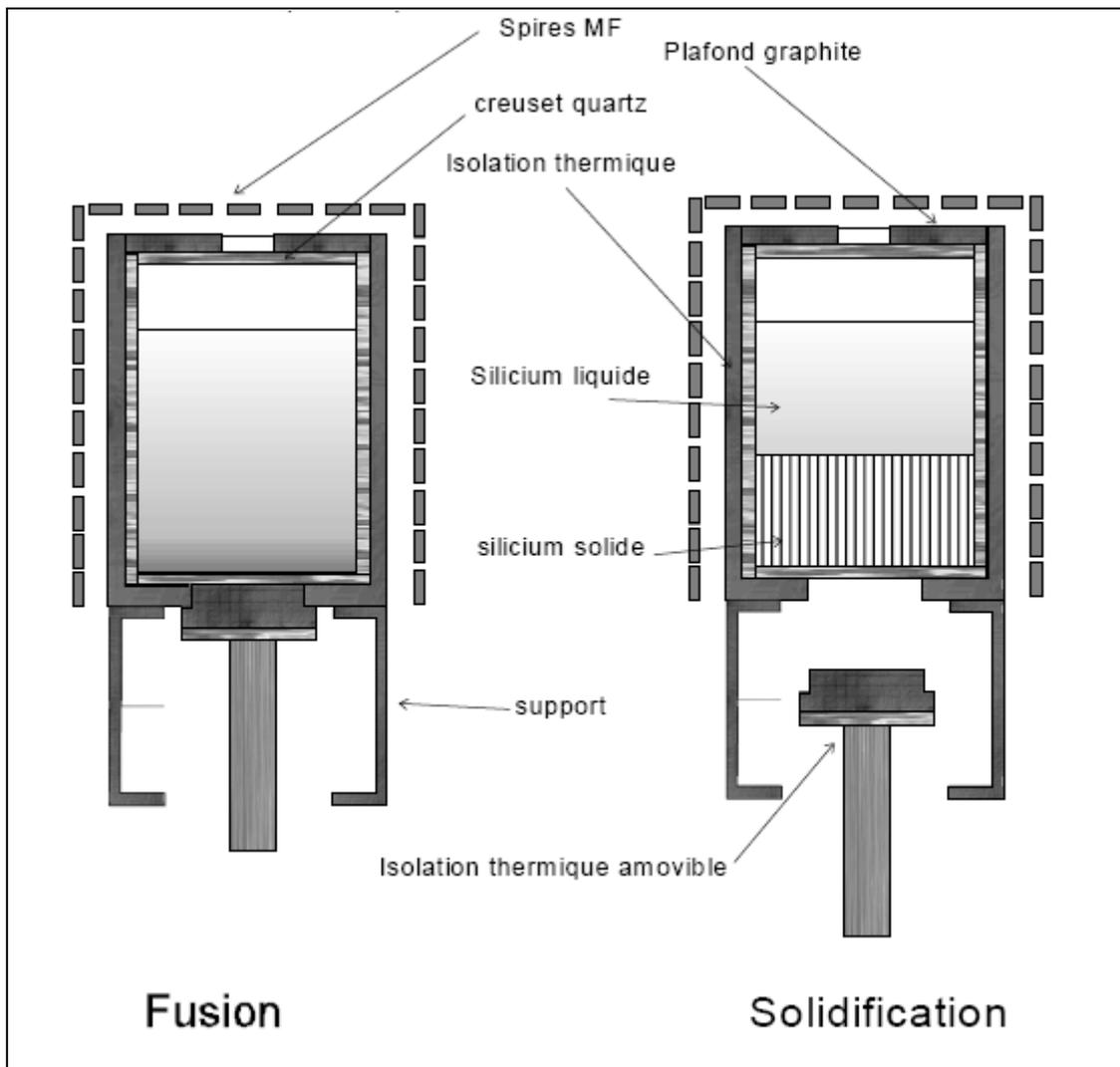


Figure I.20 : Procédé « Polix » pour la solidification unidirectionnelle du silicium multicristallin [26].

La solidification s'effectue en retirant progressivement le calorifuge présent sous le creuset, tout en chauffant le silicium liquide à la surface (figure I.20). Le contrôle du gradient thermique est essentiel pour obtenir une structure colonnaire multicristalline à gros grains (section d'environ 1cm^2).

Compte tenu du temps de cycle nécessaire à la cristallisation, de l'ordre de 60 heures, les fabricants de plaquettes de silicium se sont lancés dans une course à l'augmentation de la section de base du creuset. A l'échelle industrielle la majorité des creusets contiennent de 300 à 450 kg de silicium [5].

Le lingot obtenu est découpé en briques puis en plaquettes à l'aide d'une scie à fils (Figure I.21).

Les fils servent de véhicule à un mélange abrasif (« slurry » de SiC) déposé en continu, qui découpe le silicium en plaquette d'une épaisseur inférieure à 300 microns. L'étape de sciage produit du déchet, puisque 40% de silicium devient inutilisable [27].

I. Etude bibliographique

Ce silicium pur ne peut pas être recyclé car il est mélangé avec l'abrasif (boues de SiC). Les plaquettes sont alors prêtes à suivre les étapes de réalisation de cellules photovoltaïques.

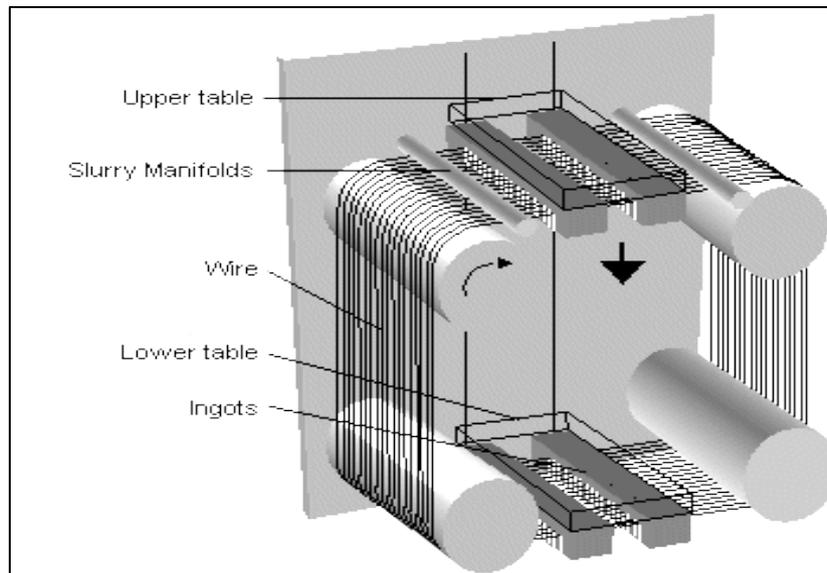


Figure I.21 : Scie à fil [26].

I.9. L'effet photovoltaïque et cellule solaire

I.9.1. L'effet photovoltaïque

I.9.1.1. Rayonnement solaire

Etant donné que le soleil se compose de gaz d'hydrogène et d'hélium ; L'énergie du Soleil est produite par les réactions de fusion thermonucléaire de ces deux éléments : les noyaux d'hydrogène (protons) s'assemblent en noyaux d'hélium (2 protons + 2 neutrons). Cette énergie est émise dans l'espace par la surface notamment sous forme d'ondes électromagnétiques (photon ou grain de lumière).

I.9.1.2. Interaction rayonnement solaire, silicium polycristallin

Les photons absorbés par les plaques vont tout simplement transférer leur énergie aux électrons périphériques (les plus éloignés du noyau), leur permettant ainsi de se libérer de l'attraction de leur noyau. Ces électrons libérés sont susceptibles de produire un courant électrique si on les « attire » ensuite vers l'extérieur.

Condition de passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction :

Si un photon a une énergie inférieure à celle du gap du semi-conducteur, il ne pourra pas créer la paire électron-trou et ne sera pas absorbé ; par contre, si un photon a une énergie supérieure ou égale au gap optique, c'est qu'il a une longueur d'onde inférieure à une certaine valeur, puisque ces deux grandeurs sont inversement proportionnelles ce qui se traduit par:

I. Etude bibliographique

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{C}{\lambda}$$

E : énergie du photon.

h : constante de Planck.

λ : longueur d'onde du photon.

On peut écrire aussi :

$$E(\text{en eV}) = h \cdot \frac{1.24}{\lambda(\text{en } \mu\text{m})}$$

Pour le silicium cristallin, le gap optique est de $E_g = 1,12$ eV un photon possédant cette énergie, a une longueur d'onde de $1,13 \mu\text{m}$ (dans le proche infrarouge).

Tous les photons d'énergie supérieure à ces seuils, et donc de longueurs d'onde inférieures, sont opérationnels pour la conversion photovoltaïque.

La figure I.22 montre l'atténuation observée après le passage à travers une épaisseur d'atmosphère correspondant à une masse d'air 1,5 ; soit l'équivalent d'une hauteur du soleil de 48° au niveau de la mer. L'irradiance spectrale est le flux solaire pour une longueur d'onde donnée (et donc une couleur donnée, en ce qui concerne la lumière visible).

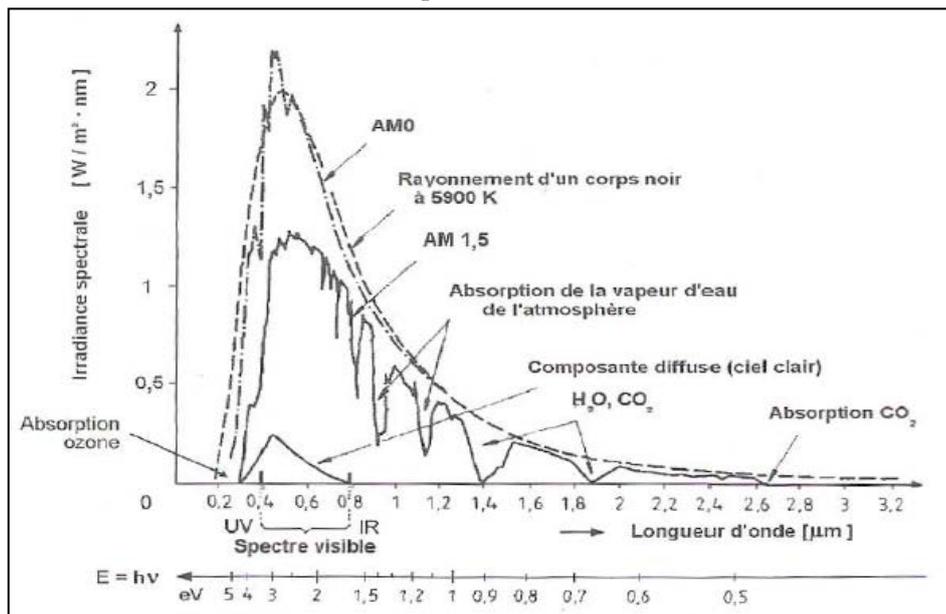


Figure I.22 : Répartition spectrale du rayonnement solaire: a) Hors atmosphère (AM0). b) à l'incidence 48° (AM 1,5).

La figure I.23 montre les différentes énergies correspondantes aux longueurs d'ondes en prenant en considération la condition sur l'énergie des photons ($\lambda < 1,13 \mu\text{m}$) pour faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

I. Etude bibliographique

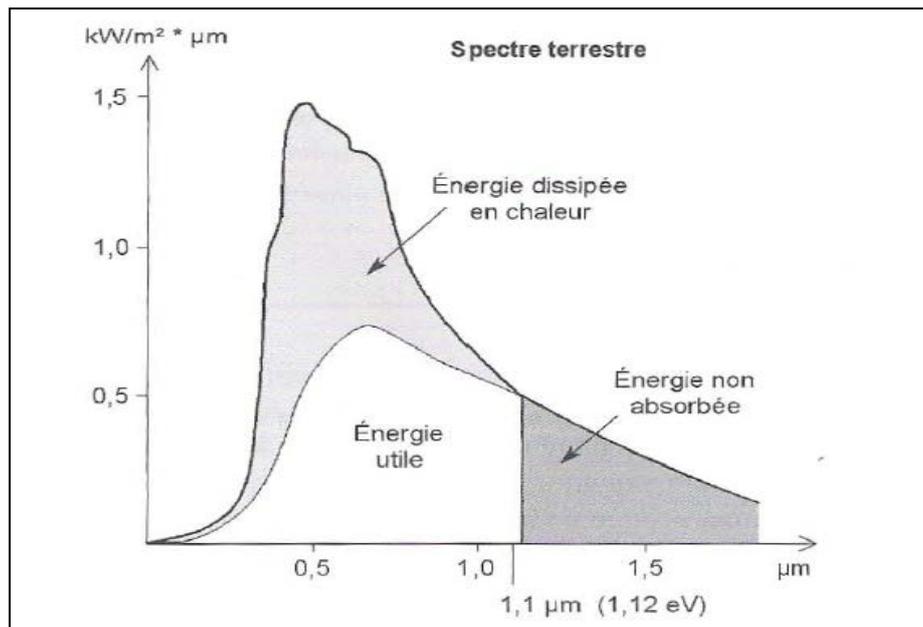


Figure I.23 : Spectre solaire AM0 (hors atmosphère), et portions exploitables par le silicium cristallin.

Ce spectre solaire permet de visualiser la portion qui peut être convertie en énergie électrique dans le cas du silicium cristallin et c'est la partie blanche du spectre. La partie en gris foncé est donc impossible à convertir car elle n'est pas absorbée dans le matériau. Expliquons maintenant ce qu'il advient de la portion en gris clair, et pour ce faire, nous aurons recours à une autre représentation du transfert énergétique des photons aux particules chargées. Le diagramme de la figure I.24 représente les différents états d'énergie dans le matériau semi-conducteur.

Dans le domaine d'énergie situé sous le gap optique se trouvent les électrons de valence du matériau, c'est-à-dire ceux qui sont liés aux atomes. Dans la bande de conduction se trouvent ceux qui en ont été extraits et sont libres de circuler dans le matériau. Elle est donc vide quand le semi-conducteur n'est pas illuminé.

Lorsqu'un photon a une énergie suffisante, il est absorbé et fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Que se passe-t-il s'il a une énergie supérieure à E_g ? Le photon 2 du diagramme génère une paire électron-trou à un niveau supérieur, mais l'excédent est perdu par un processus de désexcitation spontané qui produit de la chaleur et ramène son énergie à E_g . Donc quelque soit son énergie, pourvu qu'elle soit supérieure à E_g chaque photon absorbé ne crée qu'une seule paire électron-trou d'énergie E_g .

I. Etude bibliographique

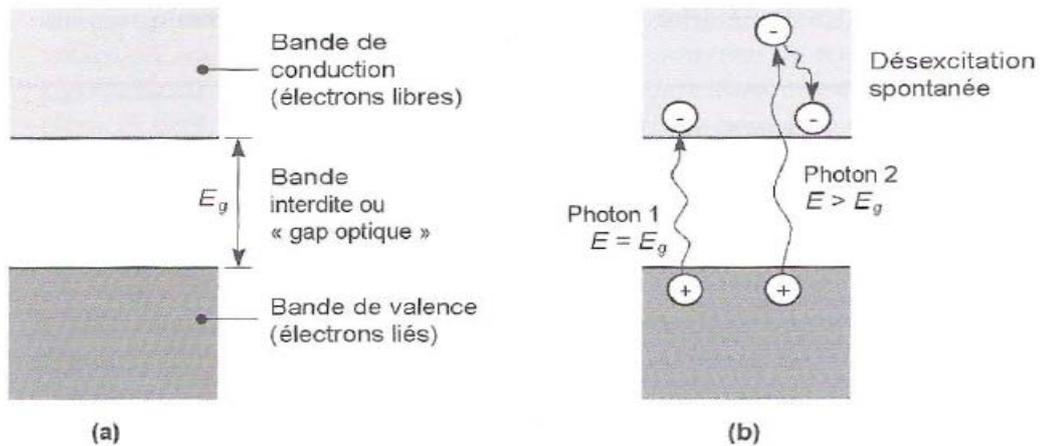


Figure I.24 : Diagramme d'énergie d'un semi-conducteur: a) Dans l'obscurité. B) Sous illumination.

I.9.2 Dopage d'un semi-conducteur

La technique du dopage d'un cristal semi-conducteur consiste en l'appauvrissement ou l'enrichissement du nombre d'électrons au sein de ce cristal.

Pour ce faire, on introduit au sein de la structure tétravalente du cristal semi-conducteur un atome accepteur ou donneur d'électrons.

I.9.2.1 Réalisation d'un semi-conducteur dopé P

On fabrique ici un semi-conducteur déficitaire en électron. Dans ce but, on introduit au sein d'un cristal semi-conducteur un atome de la troisième colonne du tableau périodique des éléments qui va se substituer dans le réseau cristallin. Par exemple le bore possédant 3 électrons de valence (figure I.25). De ce fait, une des liaisons réalisées avec les quatre voisins semi-conducteurs de cet atome se trouve constituée par la mise en commun d'un unique électron au lieu de deux. Un trou, ou site laissé vacant par un électron, est ainsi créé.

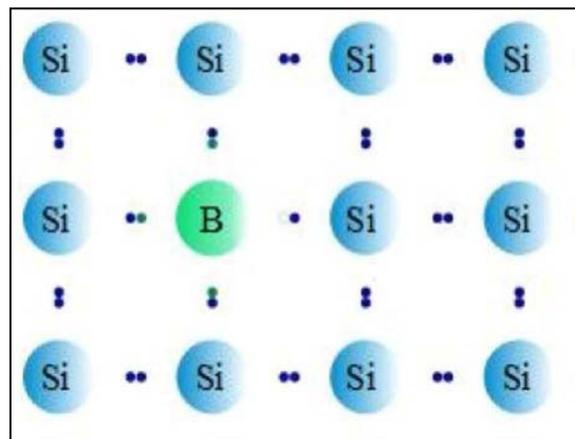


Figure I.25 : Silicium dopé P [28].

I. Etude bibliographique

I.9.2.2. Réalisation d'un semi-conducteur dopé N

On fabrique ici un semi-conducteur excédentaire en électrons en introduisant cette fois au sein du cristal un atome de la cinquième colonne du tableau périodique des éléments par exemple le phosphore possédant 5 électrons de valence (figure I.26). De ce fait, une des liaisons réalisées avec les quatre voisins semi-conducteurs de cet atome se trouve constituée par la mise en commun de trois électrons au lieu de deux. Un électron excédentaire capable de se déplacer au sein du cristal est ainsi créé.

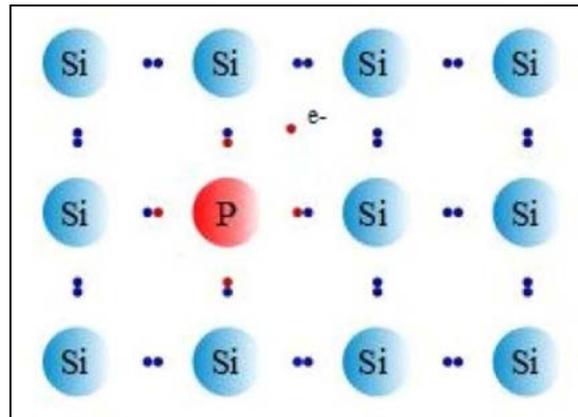


Figure I.26 : Silicium dopé N [28].

I.9.2.3 Création de la jonction P-N

Une jonction P-N résulte de la mise en contact de deux matériaux semi-conducteurs, l'un dopé N et l'autre dopé P (figure I.27).

Sous l'effet d'un gradient de charge, les électrons excédentaires de la zone N vont avoir tendance à migrer vers la zone P déficitaire en électrons et inversement pour les trous de la zone P (figure I.28). Cependant, tous les électrons migrants ne possèdent pas une énergie suffisante pour recouvrir tous les trous de la zone P. Certains de ces électrons vont donc rester du côté P et de même pour certains trous ayant migré du côté N. Il en résulte une recombinaison des charges au niveau de la zone de contact et la création d'une ddp locale au niveau de la zone de contact. C'est une barrière de potentiel.

En effet, cette ddp ne permet plus la migration d'éventuels électrons libres de N vers la zone P et de trous de la zone P vers la zone N (figure I.29). Ils sont au contraire repoussés vers les bords de leur zone d'appartenance. La jonction PN est ainsi réalisée [28].

I. Etude bibliographique

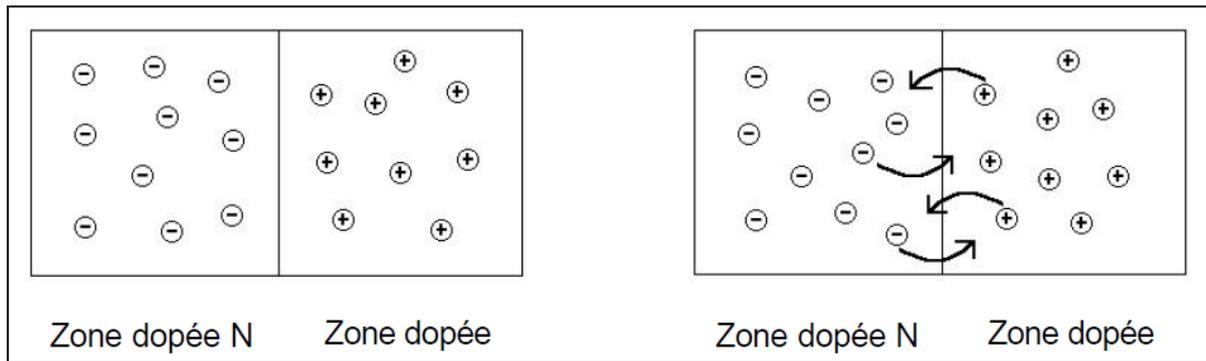


Figure I.27 : Contact de deux sous couches dopés [28].

Figure I.28 : Migration sous l'effet de gradient de charge [28].

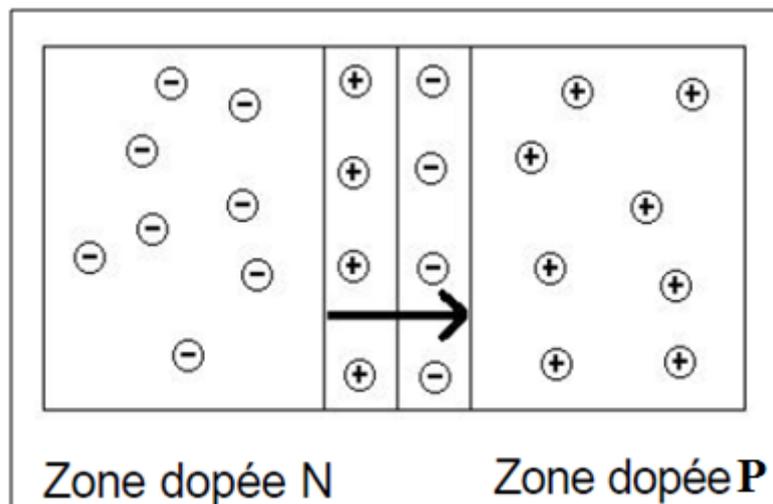


Figure I.29 : Création de la barrière de potentiel au niveau de la zone de contact [28].

I.9.2. Fabrication des cellules

Une fois les wafers de silicium constitués, il reste les étapes suivantes pour fabriquer la cellule solaire :

- le décapage de la surface pour éliminer les défauts de sciage, puis une gravure sélective pour obtenir une surface texturée en petites pyramides, ce qui améliore la collecte de la lumière dans toutes les directions.
- Une diffusion de phosphore pour réaliser la jonction pour obtenir une couche n+ en surface et n à la jonction.
- Un dopage de l'arrière avec de l'aluminium, ce qui crée une diffusion p+ et une surface améliorant la collecte des charges;
- Le dépôt d'une couche antireflet sur l'avant;
- Le dépôt d'une grille de métallisation sur l'avant (électrode (-)) ;
- Le dépôt d'un métal soudable sur l'arrière (électrode (+));
- Le test et tri de toutes les cellules fabriquées.

La figure I.30 montre en coupe une cellule au silicium (échelles non respectées).

I. Etude bibliographique

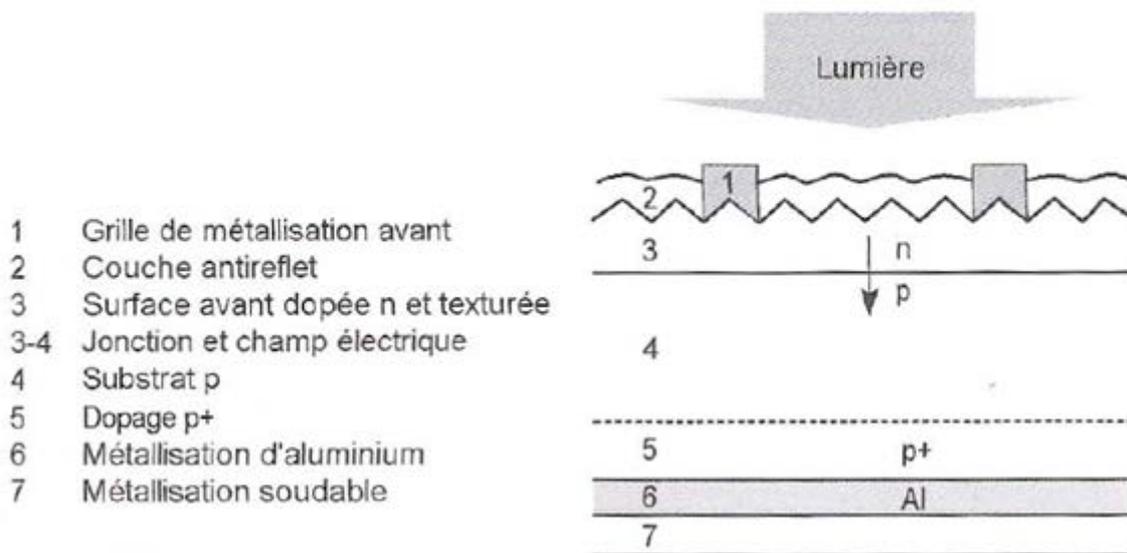


Figure I.30 : Empilement des couches d'une cellule photovoltaïque au silicium cristallin [29].

I.9.3. Mise en œuvre des modules photovoltaïques

Le « module » photovoltaïque est par définition un ensemble de photopiles assemblées en série pour générer une puissance électrique exploitable lors de son exposition à la lumière. En effet, une photopile élémentaire ne génère pas suffisamment de tension: entre 0,5 et 1,5 V selon les technologies. Il faut presque toujours plusieurs photopiles en série pour générer une tension utilisable.

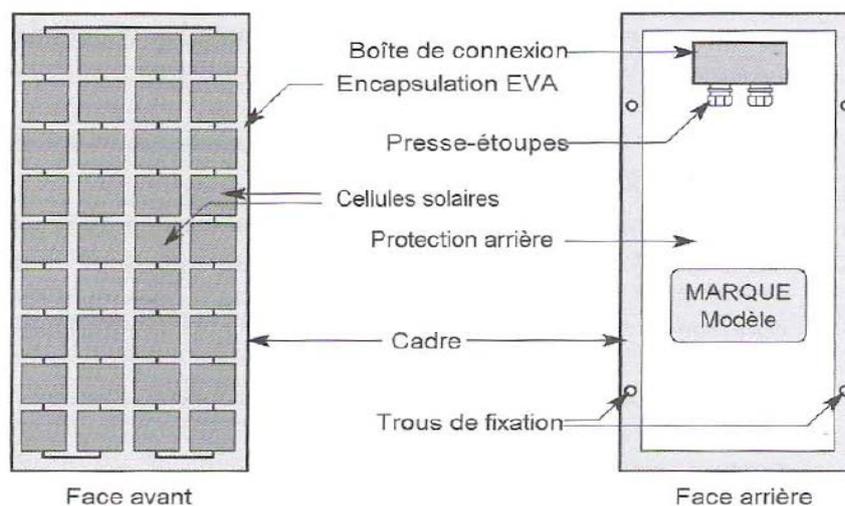


Figure I.31 : Structure d'un module photovoltaïque au silicium cristallin [29].

Pour connecter les cellules en série, le contact (-) en face avant de la première doit être relié au contact (+) en face arrière de la cellule suivante, le contact de cette dernière au contact (+) de la suivante, etc. Ces liaisons nécessitent un contact soudable de chaque côté des cellules, le plus souvent à base d'étain ou d'argent. On les réalise avec des rubans de cuivre étamés, à la fois souples, extraplats soudables. Voir la figure I.32 qui fait apparaître ces connexions internes.

I. Etude bibliographique

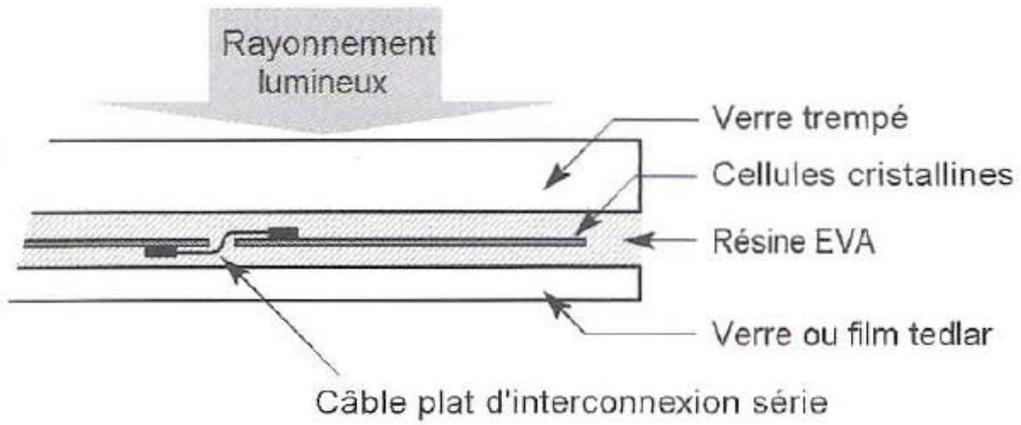


Figure I.32 : Mise en série des photopiles d'un module au silicium cristallin (vue de coupe) [29].

Chapitre II :

Techniques

expérimentales

II. Techniques expérimentales.

II.1. Prélèvement des échantillons :

II.1.1 Échantillon de base :

Nous avons travaillé avec un échantillon de silicium poly-cristallin ; la taille moyenne des grains est de 1.19 mm ; élaboré par refroidissement dirigé et purifié par la méthode plasma, sa composition chimique est la suivante (tableau II.1) :

Tableau II.1 : concentration des impuretés présentes dans notre échantillon de silicium de base.

Elément	Technique	Résultat
Aluminium	ICP	10,25 +/- 2,6 ppm
Cuivre	ICP	< 2 ppm
Fer	ICP	16,7 +/- 3,7 ppm
Phosphore	ICP	6,75 +/- 1,9 ppm
Bore	ICP	6,05 +/- 1,7 ppm

Valeurs individuelles mesurées : 6,2/5,9 (ppm)

II.1.2 Découpe des échantillons :

Le nombre d'échantillons découpés est de 10 (épaisseur 2-3 mm), mais selon deux plans différents l'un suit le sens de refroidissement (face « b ») et l'autre suit une direction perpendiculaire au sens de refroidissement (face « a ») comme le montre la figure II.1 :

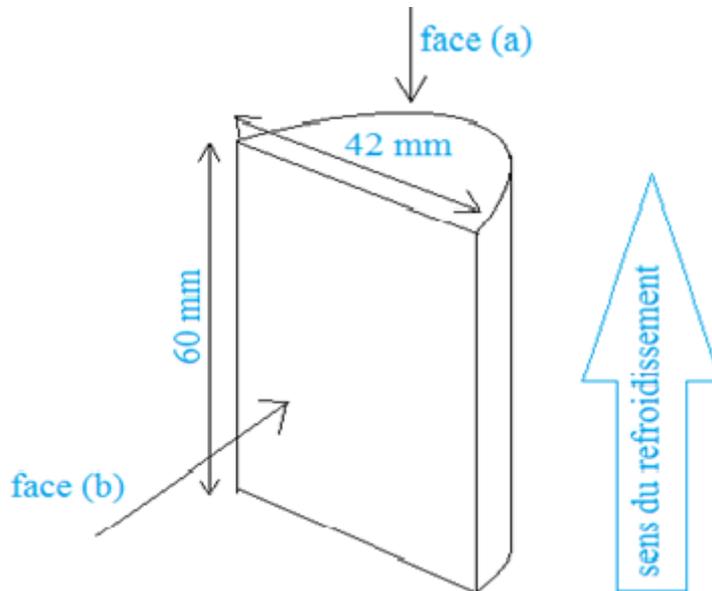


Figure II.1 : forme, dimension (en mm), et plans de découpe des échantillons.

La découpe est faite avec une micro-tronçonneuse de marque METKEN (figure II.2.).

II. Techniques expérimentales.



Figure II.2 : micro-tronçonneuse.

II.2. Traitement thermique :

Les différents recuits ont été effectués dans un four à atmosphère inerte (Ar), avec l'utilisation d'un creuset en silice (SiO_2).

Le four utilisé est de marque NEYTECH (figure II.3.) relié à une bouteille d'argon et une pompe qui crée un vide primaire de 10^{-2} bar (ou 7 mm Hg).

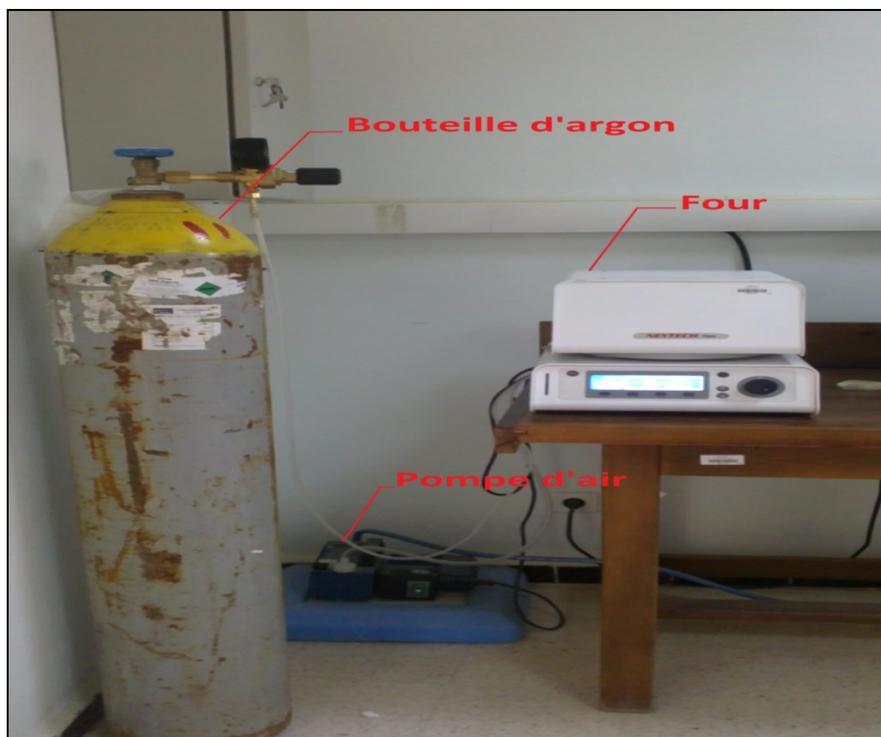


Figure II.3 : montage four, bouteille d'argon et pompe.

II. Techniques expérimentales.

Les différents recuits sont à température constante mais à différentes durées (figure II.4).

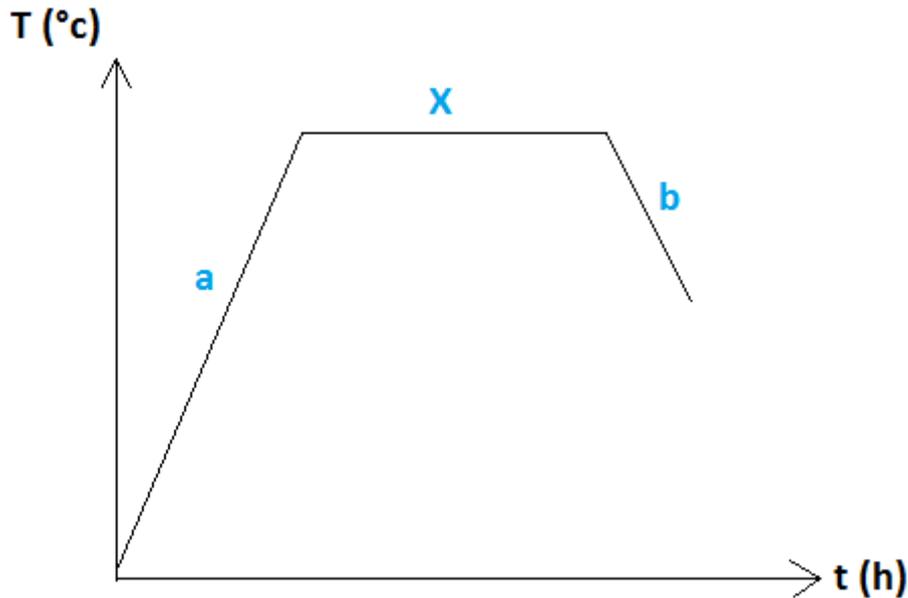


Figure II.4 : recuit imposé aux échantillons.

- a : chauffage à 200°C/min (le même pour tout les échantillons).
- X : temps de maintien (X= 2, 4, 6, 8, 10 heures).
- b : refroidissement dans le four.

II.2.1 Programmation du four :

L'utilisation du four nécessite une programmation afin de contrôler les vannes de la pompe et de la bouteille du gaz inerte et la programmation des cinétiques, chauffage et durée des maintient.

Le programme imposé est le suivant :

- Vane de la pompe.....ouverte
- Maintient3 min
- Vane de la pompe.....fermée
- Vane du gaz inerte.....ouverte
- Maintient.....2 min
- Vane du gaz inerte.....fermée
- chauffage.....200°C/min
- Maintient.....1100°C
- Durée du maintient2, 4, 6, 8, 10 h

II.3. Préparation métallographique :

II.3.1 Enrobage :

II. Techniques expérimentales.

Dans la plupart des cas, l'enrobage des échantillons est nécessaire avant l'opération de polissage. Il permet en effet de polir les échantillons trop petits pour être manipulés et d'assurer une bonne préparation des bords.

Une bonne qualité de préparation sera assurée avec une résine la plus dure possible (en relation avec la dureté du matériau solide à polir), donnant le moins de retrait possible ; il faut aussi prendre en compte les conditions de mise en œuvre (temps de polymérisation). Il existe deux types de résines d'enrobage : celles qui polymérise à température ambiante et celles qui nécessitent un apport de chaleur.

Dans tous les cas les échantillons doivent être parfaitement propres et débarrassés des bavures de découpe pour assurer une bonne cohésion de la résine sur l'échantillon [31].

Vu que les atomes de silicium se lient entre eux avec des liaisons covalente, donc ce dernier est très dur, par conséquent très fragile. A cause de cela nous avons enrobés les échantillons à froid avec une résine thermdurcissable ; cela nous évite la cassure de l'échantillon dans l'enrobage à chaud sur laquelle l'échantillon est sous contrainte pendant l'opération.

Etapas d'enrobage :

- 1- Mélanger la résine en poudre avec le liquide durcissable.
- 2- Mettre les échantillons plats chacun dans le moule cylindrique.
- 3- Remplir le moule contenant l'échantillon avec le mélange poudre-liquide.
- 4- Retirer les échantillons enrobés après 30 min.

Mesure à prendre :

- Se protéger avec un masque contre les gaz que contient le lubrifiant.
- Se protéger avec une paire de gants.
- Eviter de mélanger la résine et le lubrifiant dans une enceinte en polymère, car le lubrifiant réagit avec les polymères.

II.3.2 Polissage :

L'objectif est d'obtenir non seulement une surface plane de rugosité inférieure à 1 μm , mais aussi une surface significative de la structure, c'est-à-dire la moins possible altérée par la préparation (écrouissage induit, dépôt de pollution...). Il comprend le plus souvent deux étapes : un pré-polissage et un polissage de finition.

II.3.2.1 Prépolissage

Le prépolissage, appelé parfois polissage mécanique, dresse la surface et rend la rugosité inférieure à 10 μm , on opère souvent sous l'eau avec des tourets à plateau très dur sur lesquels on place des papiers abrasifs (souvent SiC) de granulométrie décroissante (260 à 5 μm) souvent normalisée. L'eau ou un liquide spécifique agit comme lubrifiant, fluide de refroidissement et fluide porteur pour évacuer les particules arrachées. L'opérateur choisit une vitesse de rotation appropriée et maintient une pression appropriée à la dureté du matériau. Il

II. Techniques expérimentales.

procède entre chaque étape à un lavage de la surface et un nettoyage aux ultrasons pour enlever les grains d'abrasifs. A chaque étape, il croise de préférence les raies de polissage [32].

Nous avons procédé comme décrit précédemment ; les papiers abrasifs utilisés contiennent des grains de carbure de silicium (SiC). Nous avons effectué un polissage à l'eau en régime dynamique, avec des papiers 800, 1200 et 2400 successivement.

II.3.2.2 Polissage de finition

Le polissage de finition est effectué par voie mécanique, chimique ou électrochimique. On doit obtenir un poli spéculaire (rugosité inférieure à $1 \mu\text{m}$) sur lequel on ne distingue au microscope optique aucune rayure et réduire la zone perturbée à une épaisseur suffisamment faible.

Le polissage mécanique s'effectue avec des particules d'abrasifs libres de plus en plus fines déposées sur un drap de feutre fin et doux fixé sur un disque très dur : suspension aqueuse d'alumine, mélange commerciaux d'oxydes ou pâte diamantée ($10, 6, 3, 1 \mu\text{m}$). L'alumine est recommandée pour les structures à microdureté homogène et le polissage au diamant pour les structures hétérogènes et les matériaux très durs [32].

Nous avons effectué la finition à l'aide des particules abrasives en alumine mélangées avec de l'eau déminéralisée ; en suite un autre polissage pour mieux affiner la structure avec une pâte diamantée de $3 \mu\text{m}$ avec une huile posée sur le feutre comme lubrifiant.

II.3.3 Attaque chimique

L'attaque chimique différencie les constituants micrographiques et/ou fait apparaître les interfaces : joints de grains et interfaces entre phases. Le plus souvent elle crée un microrelief significatif par dissolution différentielle suivant la nature de la phase et l'orientation cristalline (figure II.5.a). En général, le réactif dissout rapidement les interfaces entre phases différentes et dissout plus lentement les joints de grains d'une même phase. La vitesse de dissolution dépend de l'orientation cristalline, et dissout chaque grain d'une phase avec une vitesse variable en fonction de l'orientation cristalline de la surface au contact.

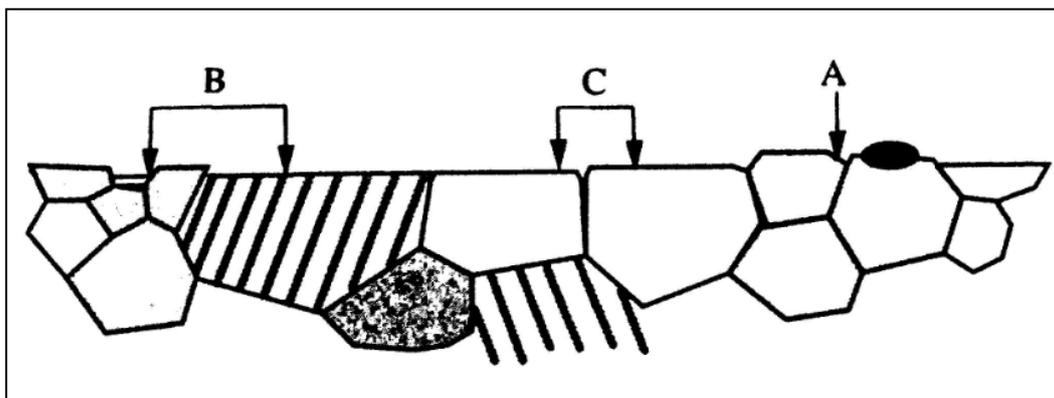


Figure II.5.a : schéma d'un microrelief par effet d'attaque chimique [32].

II. Techniques expérimentales.

- 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.5.b montre un échantillon contenant des dislocations (a, b, c et d). Les traits en rouge sont les découpes effectuées traversant différents points des dislocations. La figure II.5.c montre les formes des dislocations observées après attaque chimique sur un microscope optique.

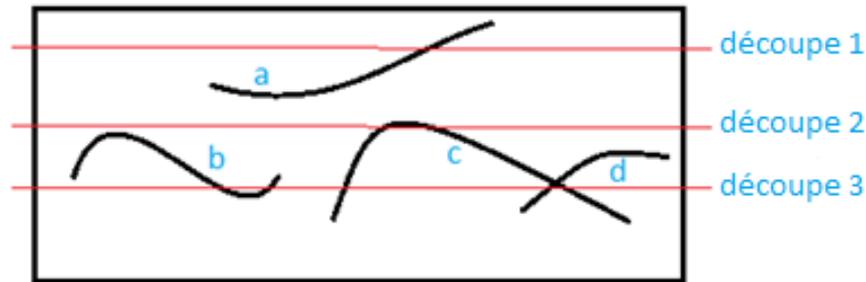


Figure II.5.b : différentes découpes d'un échantillon contenant des dislocations.

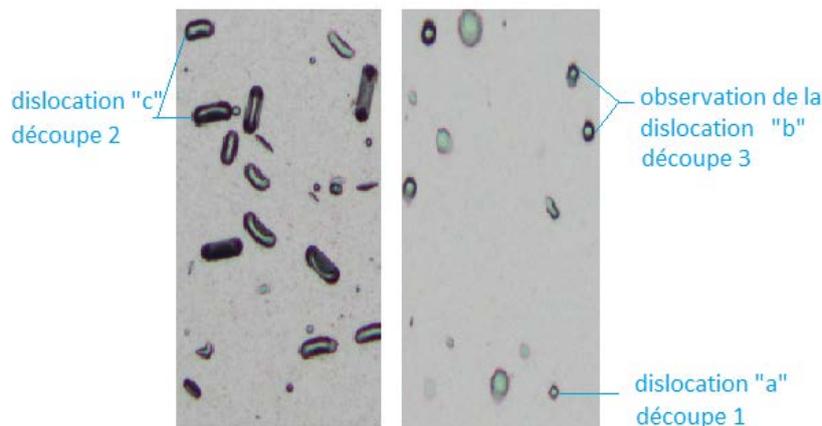


Figure II.5.c : différentes formes de dislocations observées pour chaque découpe.

II.3.3.1 Mise en évidence des joints de grain et des joints de macle

Vu la nature de notre échantillon qui est du silicium polycristallin monophasé ; le réactif chimique préparé consiste à révéler les grains de différentes orientations et les joints de macles, et pour cela, nous avons préparé une solution de $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HF}$ avec des concentrations respectives de 5 ; 3 et 2 [33], et des puretés respectives de (68-70% : 99-100% : 40%) décrites par le fabricant.

Les échantillons polis ont été immergés dans cette solution pendant 3 minutes, en suite rincés avec de l'eau déminéralisé et séchés à l'air sous pression.

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.

II. Techniques expérimentales.

II.3.3.2 Mise en évidence des dislocations

La mise en évidence des densités de dislocations 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 [34]; les densités de dislocations apparaissent en tâche noire dans les faibles grossissements, et en point noir dans les grands grossissements (figure II.6).

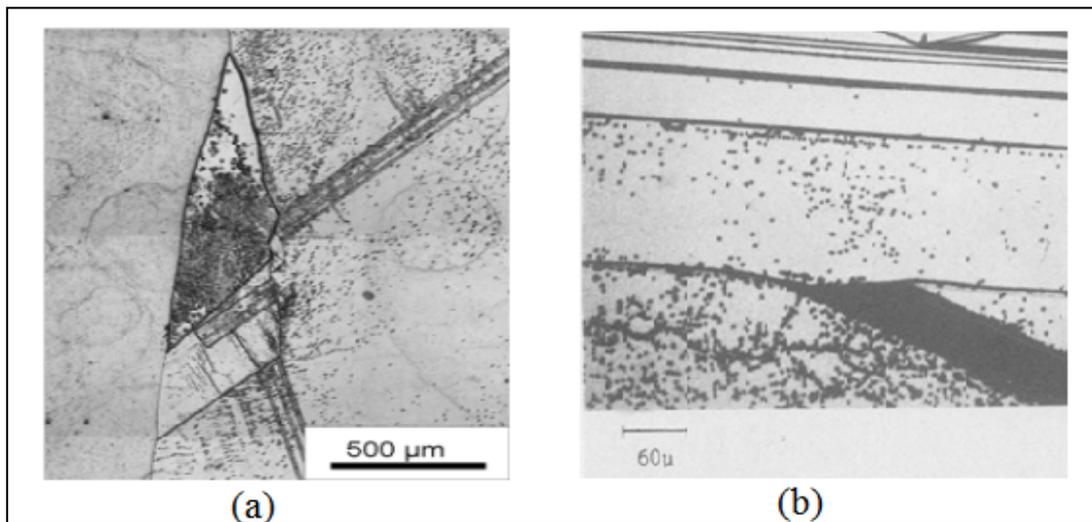


Figure II.6 : densités de dislocations dans le silicium polycristallin, (a) faible grossissement [35], (b) fort grossissement [34].

Démarches suivis pour la mise en évidence des dislocations:

- 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.4. Observation métallographique

II.4.1. Introduction

Les relations entre les propriétés d'emploi et les structures, point capital de la science et génie des matériaux, rendent essentiel d'observer celles-ci aux échelles appropriées. L'observation au microscope optique est un échelon indispensable de cette caractérisation. Si de plus fines méthodes, en particulier la microscopie électronique, complètent l'observation des microstructures, la microscopie optique reste une méthode de caractérisation et de contrôle de qualité des matériaux aussi courante qu'essentielle.

II. Techniques expérimentales.

II.4.2. Propriétés optique des solides

Les matériaux solides présentent des propriétés optiques très diverses. Ils réfléchissent, transmettent et absorbent plus ou moins le flux lumineux incident ϕ_0 ; ils réfractent la lumière transmise et quelques-uns sont fluorescents (figure II.7).

Chaque matériau se caractérise par diverses grandeurs physiques dues à sa réaction à la lumière. Ces grandeurs sont intrinsèques et fonction de la constitution structurale et/ou modulées par l'état de surface. Chaque propriété optique de chaque phase varie suivant la couleur, c'est-à-dire la longueur d'onde λ , et l'indice i du faisceau. Les flux et les indices (réflexion, réfraction et transmission) s'expriment par une valeur vectorielle en fonction de i et λ .

- Le pouvoir réflecteur $R(i, \lambda)$: mesure la proportion du flux lumineux réfléchi.
- L'indice de réfraction $n(i, \lambda)$: exprime la réduction de la vitesse de la lumière dans le milieu par rapport au vide.
- Le facteur de transmission $\tau (\tau = \phi_t / \phi_0)$: mesure la transparence.

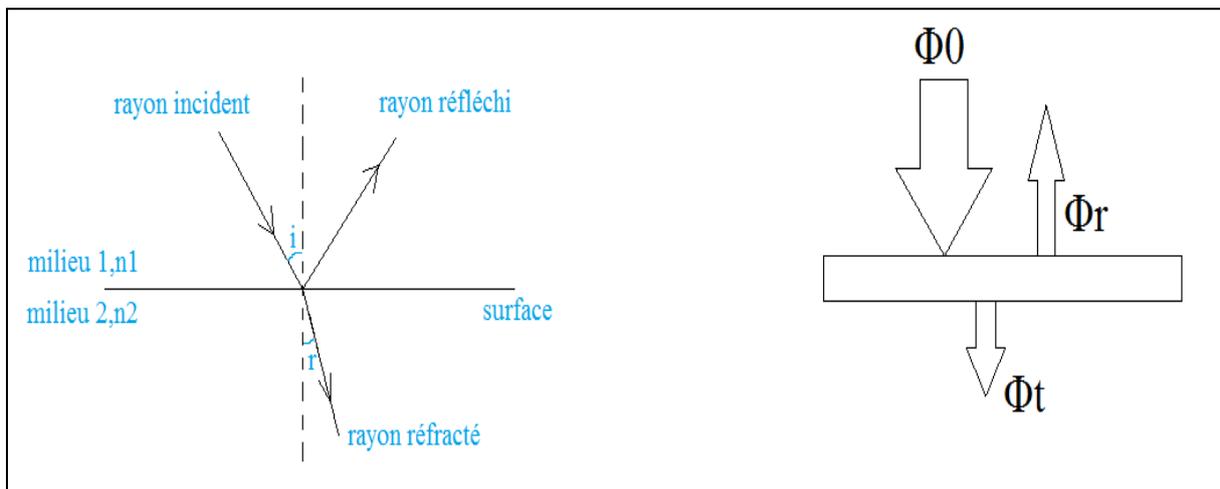


Figure II.7 : Effet de la lumière dans un matériau : réflexion, réfraction, absorption [32].

Où :

- Φ_0 flux du rayonnement incident.
- Φ_r flux du rayonnement réfléchi.
- Φ_t flux du rayonnement réfracté.

II.4.3. Observation de la macrostructure (macroscopie)

La macroscopie, est une visualisation à des grossissements inférieurs à 50 fois, souvent après une préparation appropriée par polissage et attaque chimique, les éléments structuraux visibles par l'œil ou à faible grossissement. Pour cela on utilise une loupe ou un binoculaire.

II. Techniques expérimentales.

Dans le cas du silicium polycristallin, nous avons observé la forme, les dimensions des grains, les joints de grains et les macles.

Le stéréomicroscope :

L'œil apprécie de grandes variations d'amplitude et de nombreuses nuances de couleur ; son pouvoir séparateur est d'environ 0.1 à 0.2 mm et sa profondeur de champs de quelques centimètres à l'infini. Nos deux yeux, qui observent le même objet sous deux angles d'axes séparés d'environ 6 degrés, nous permettent d'apprécier le relief dans ses trois dimensions.

Le stéréomicroscope, loupe stéréoscopique (appelée à tort loupe «binoculaire»), est un microscope droit de faible puissance qui comporte deux optique objectif-oculaire indépendante. Il permet d'observer la surface de l'objet sous deux angles différents jusqu'à un grossissement d'environ 50.

Le contraste est très sensible à la qualité et à l'incidence de l'éclairage [32].

Les oculaires les plus simples sont constitués de deux lentilles seulement : celle qui est voisine de l'œil est appelé « verre d'œil », l'autre est appelée « verre de champ ».

Les oculaires « micrométriques » ont un barillet, situé entre les lentilles, pour recevoir un micromètre que l'on met au point en déplaçant longitudinalement le verre d'œil. La lentille de champ réduit la grandeur de l'image intermédiaire ce qui empêche de mesurer le grandissement intrinsèque de l'objectif, indépendamment de l'oculaire micrométrique utilisé (figure II.8) [31].

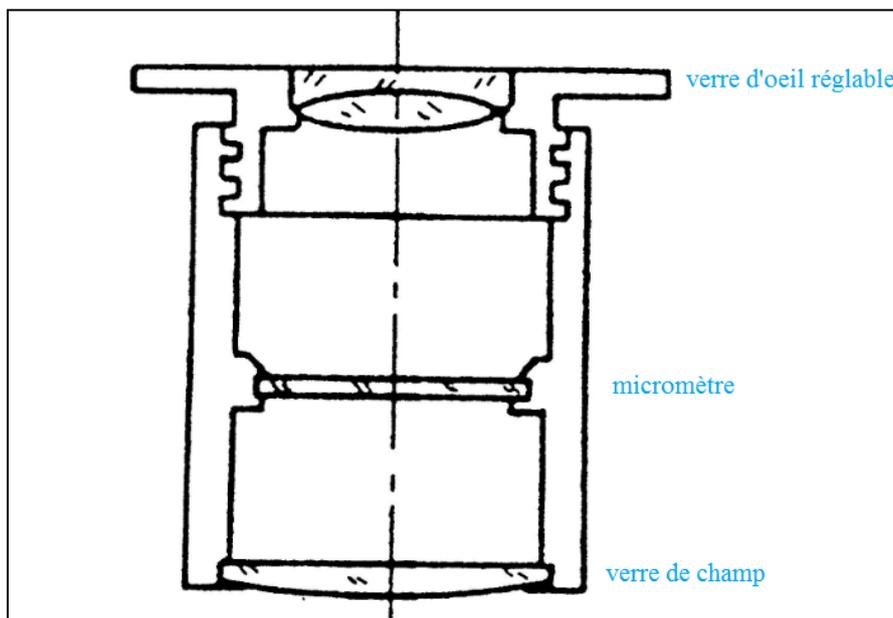


Figure II.8 : Oculaire micrométrique [31].

II. Techniques expérimentales.

II.5. Méthode quantitative pour la détermination de la taille moyenne des grains

La norme NFA04-102 permet de définir une taille de grains moyenne pour un matériau polycristallin dense et monophasé à partir d'un champ circulaire ou carré (figure II.9).

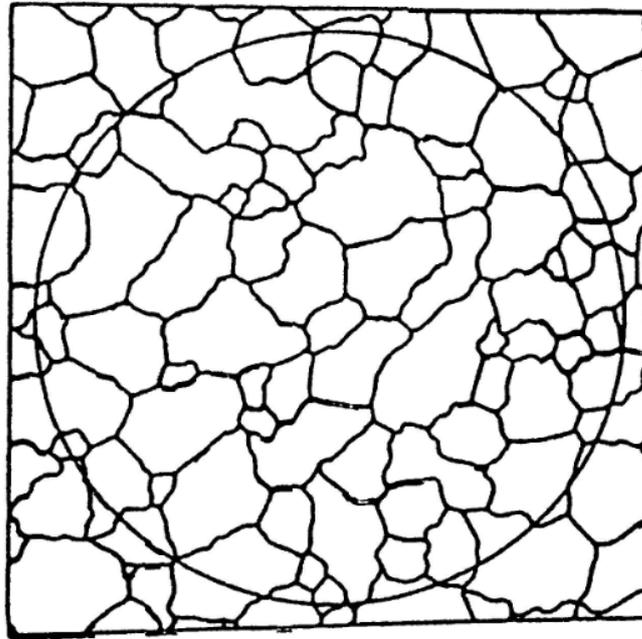


Figure II.9 : image type de la norme NFA04-102, schématisant un alliage monophasé polycristallin pour lequel une taille moyenne des grains est recherchée [32].

Le nombre de grains pris en compte est :

$$n = n_1 + \frac{1}{2} n_2$$

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 :

$$m = \frac{n}{A}$$

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

$$d_m = \frac{1}{\sqrt{m}}$$

II.6. Diffraction des rayons X

La principale méthode d'étude des structures cristallines utilise la diffraction des rayons X ; ces applications sont montrées dans le tableau 5.

II. Techniques expérimentales.

Tableau II.2 : Utilisation de la diffraction des rayons X en métallurgie [38].

Position des pics de diffraction θ	<ul style="list-style-type: none"> - Nature des phases. - Composition d'une solution solide. - Transformation ordre désordre.
Variation $\Delta\theta$ de la position d'un pic	<ul style="list-style-type: none"> - Contrainte résiduelles.
Intensité des pics de diffraction X	<ul style="list-style-type: none"> - Analyse qualitative et quantitative.
Variation ΔI d'intensité d'un pic	<ul style="list-style-type: none"> - Textures cristallographiques. - Mesures d'épaisseur.
Forme d'un pic de diffraction	<ul style="list-style-type: none"> - Taille de cristallite. - Microdéformations (taux d'écrouissage).

II.6.1. Nature des rayons X

Les rayons X font partie des rayonnements électromagnétiques, comme la lumière visible et les rayons γ (figure II.10). Les caractéristiques de ce rayonnement sont :

- Sa fréquence (en hertz).
- Sa longueur d'onde λ (en nanomètre ou angströms).
- Son énergie E (en électronvolts).
- Son intensité I (exprimée en pratique par le taux de comptage du détecteur de rayonnement).

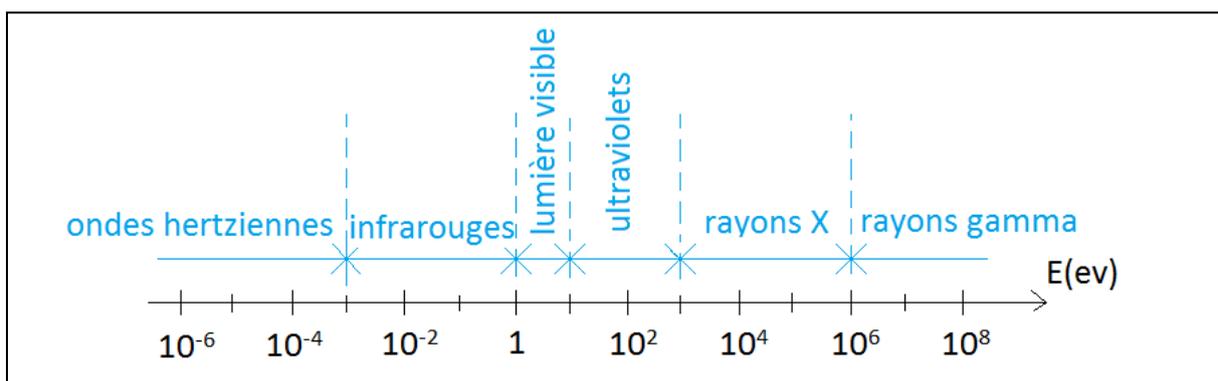


Figure II.10 : échelle des énergies des différents rayonnements [38].

II.6.2. Production des rayons X

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique. Ces électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule. Ils sont accélérés par un champ électrique créé par une différence de potentiel V entre une cathode constituée par le filament

II. Techniques expérimentales.

et une anode constituée par la cible. Cette cible est refroidie par une circulation d'eau (figure II.11). La pression résiduelle dans le tube à rayons X est de l'ordre de 10^{-6} Pa.

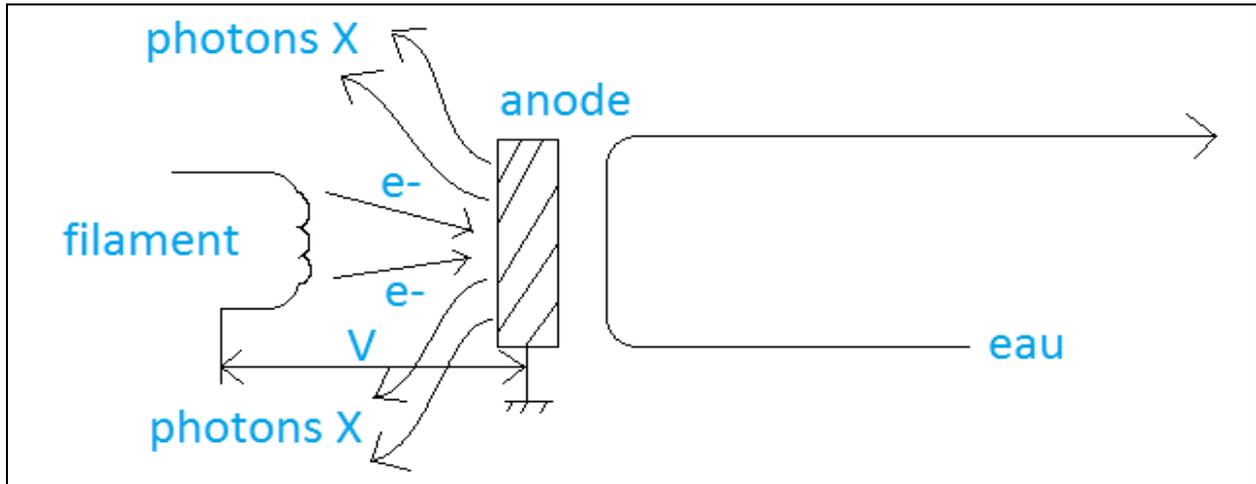


Figure II.11 : tube à rayons X [38].

Le spectre intensité = f (longueurs d'onde) est fonction de la tension V. En dessous d'une tension critique V_k , dépendant de la nature de l'anode, on obtient un spectre continu. Au dessus de V_k , apparaît superposé au spectre continu, un spectre de raies caractéristique dont les longueurs d'onde ne sont fonction que de la nature de l'anode. La plus intense qui est utilisée en diffraction des rayons X est la raie $K\alpha$, qui est en fait constituée d'un doublet de raies très voisines $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ (figure II.12).

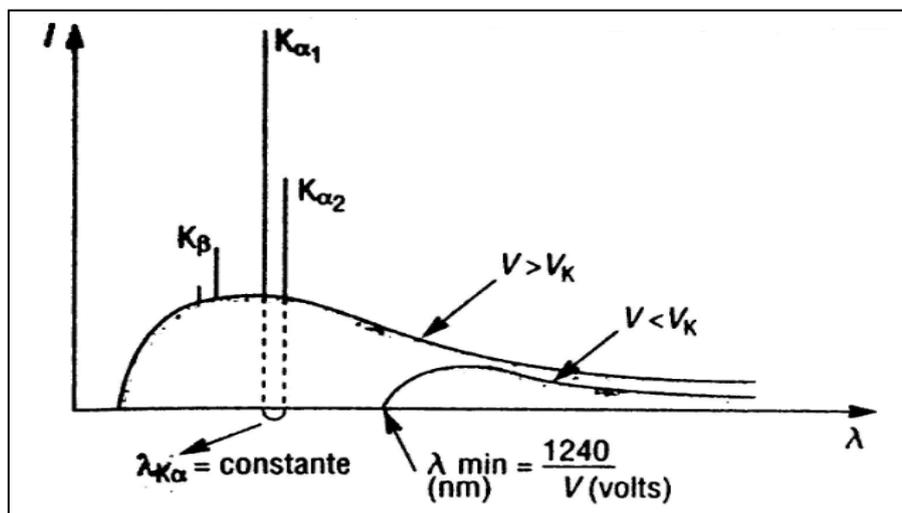


Figure II.12 : spectre d'émission des rayons X [38].

Tableau II.3 : longueurs d'ondes caractéristique pour différents matériaux d'anode [38].

Anode	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
V_k (kV)	20	9	7.7	7.1	6
$\lambda_{K\alpha}$	0.0711	0.1542	0.1790	0.1937	0.2291

II. Techniques expérimentales.

II.6.3. 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.13).

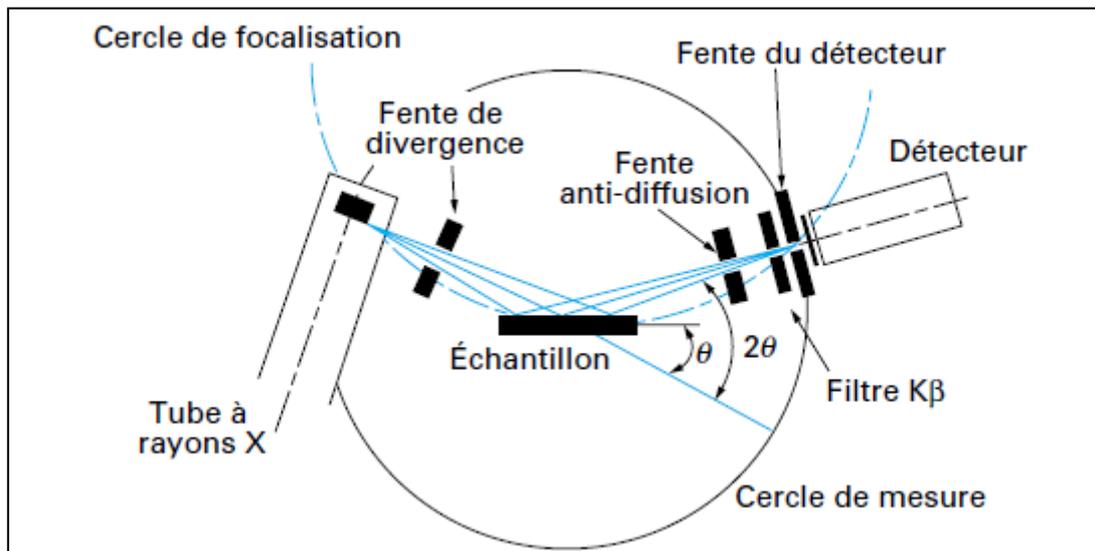


Figure II.13 : schéma d'un diffractomètre [36].

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 .

II.6.4. Méthodes de monochromatisation

Le principe de monochromatisation consiste à sélectionner une radiation de longueur d'onde discrète du rayonnement émis par le tube à rayons X. Les méthodes utilisées permettent en général d'isoler une raie intense, soit le doublet $K\alpha$ composé de $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, soit la raie $K\alpha_1$ seule afin d'obtenir une monochromatisation parfaite.

Une discrimination en amplitude des impulsions électriques provenant du détecteur n'est suffisante que si le compteur présente une excellente résolution. Seuls les détecteurs semi-conducteurs comme le Si ou le Li permettent ainsi d'isoler la raie $K\alpha$ sans perte d'intensité.

Les autres détecteurs nécessitent un dispositif supplémentaire pour rendre le rayonnement monochromatique. La méthode physique la plus simple, basée sur l'effet de la discontinuité d'absorption, consiste à insérer une feuille métallique nommée filtre $K\beta$ sur le

II. Techniques expérimentales.

trajet du faisceau de rayons X. Le matériau est choisi de façon que la raie $K\beta$ soit fortement absorbée, d'un facteur 100, à l'inverse de la raie $K\alpha$ où la perte d'intensité est limitée à un facteur 2 à 3.

Mais la meilleure monochromatisation est obtenue en plaçant un monocristal courbe dans le faisceau direct (primaire) ou diffracté (secondaire). Ces monochromatisations doivent à la fois satisfaire les lois de focalisation et de Bragg pour le rayonnement choisi.

Les monochromateurs en graphite de réflectivité élevée (de l'ordre de 20 %), mais de faible résolution, peuvent isoler le doublet $K\alpha$. En revanche, les cristaux à haute résolution (Si, Ge, quartz), permettent même la séparation des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, mais avec une réflectivité très faible (5 à 10 %).

II.6.5. Détecteurs de rayons X

Pour la détection des rayons X de longueur d'onde comprise entre 0,07 et 0,23 nm, domaine concernant les techniques de diffraction, on utilise principalement les compteurs à scintillation et parfois les compteurs scellés à gaz. Ces derniers ont une meilleure résolution mais, en revanche, une efficacité quantique plus faible. En fait, seuls les détecteurs semi-conducteurs, par exemple du type Si ou le Li refroidis par azote liquide ou effet Peltier, possèdent une résolution suffisante pour séparer la raie $K\alpha$ du reste de la distribution spectrale.

II.6.6. Loi de Bragg

Dans le cas d'échantillons en poudres formés de très petits cristaux orientés aléatoirement, la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg. Celle-ci peut être vérifiée par analogie à la réflexion en considérant une famille de plans inter-réticulaires (figure II.14), désignés par les indices de Miller (h, k, l).

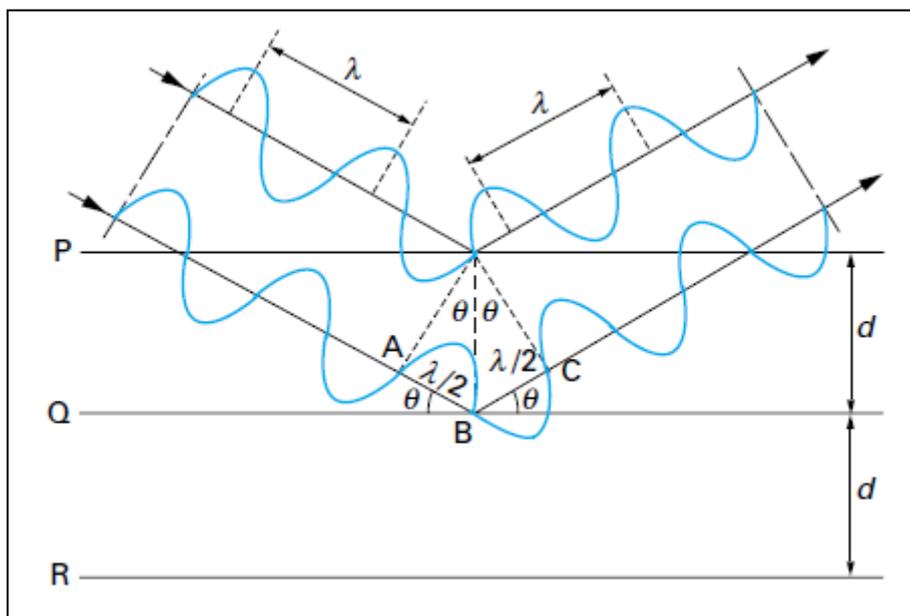


Figure II.14 : géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion [36].

Par simple trigonométrie, on a les relations :

II. Techniques expérimentales.

$$AB + CB = 2 d \sin \theta$$

Et
$$AB + CB = \lambda$$

Avec :

d : distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l).

λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté.

n : l'ordre de diffraction (nombre entier).

D'où la loi de Bragg [36] :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

On choisit souvent d'écrire $n=1$, ce qui sous-entend l'existence de diffractions pour les distances inter réticulaires d/n de plans notés $\{nh nk nl\}$. La loi de Bragg s'écrit alors sous la forme suivante qui est plus utilisée :

$$2 d \sin \theta = \lambda$$

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin ; pour un système cubique de paramètre a et la distance interréticulaire d égale à :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Par conséquent, l'équation de Bragg pour un système cubique s'écrit [38] :

$$\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \cdot \sin \theta$$

II.6.7. Application au calcul des taille moyenne 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 de grains de même famille de plan L a été proposée par Scherrer [36] :

$$L = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta}$$

λ : la longueur d'onde des rayons X émis.

θ : angle de Bragg.

II. Techniques expérimentales.

Expérimentalement on mesure ε_m à partir de la largeur à mi hauteur de la raie de diffraction du plan (hkl) [36].

$$\varepsilon_m = \varepsilon + \varepsilon_0$$

D'où

$$\varepsilon = \varepsilon_m - \varepsilon_0$$

Où :

- ε_0 est l'angle du rayonnement incident.

II.6.8. 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.15.a). Pour les macro-contraintes, on considère une déformation uniforme « e » d'un ensemble de grains entraînant une déformation globale des distances inter-réticulaires [36] :

$$e = \frac{\Delta d}{d_0}$$

D'une autre façon :

$$e = 1 - \frac{d}{d_0}$$

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.15.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 (h k l). La mesure de la déformation e est reliée au déplacement $\Delta 2\theta$ d'une raie de diffraction correspondant à la famille de plans (h k l) [36].

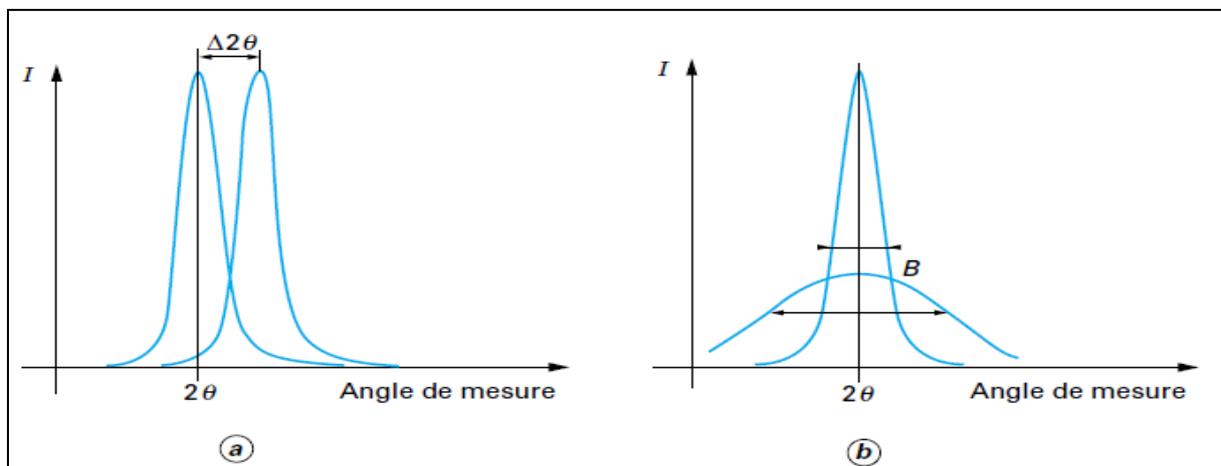


Figure II.15 : Influences des macrocontraintes « a » et des microcontraintes « b » sur les pics de diffraction des rayons X [36].

II. Techniques expérimentales.

II.6.9. Conditions expérimentales

Diffractomètre X'Pert PRO, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre; détecteur rapide X'celerator.

Caractéristiques :

- Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$: 1,5418 Å
- Angle de départ : $20,0000^\circ$ (2θ)
- Angle final : $120,0000^\circ$ (2θ)
- Taille du pas : $0,0170^\circ$ (2θ)
- Temps du pas: 214 s
- Puissance du générateur à RX : 45 kV & 40 mA

II.7. Mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes :

Quatre points sont connectées électriquement sur la surface de l'échantillon, ces dernières sont séparées par la même distance « s » ; c'est-à-dire $d_{12}=d_{23}=d_{34}=s$ (dans notre cas $s = 1 \text{ mm}$) ; les deux points extrême sont connectées à un générateur et un régulateur de courant ; les deux autres points sont reliées à un voltmètre (figure II.16).

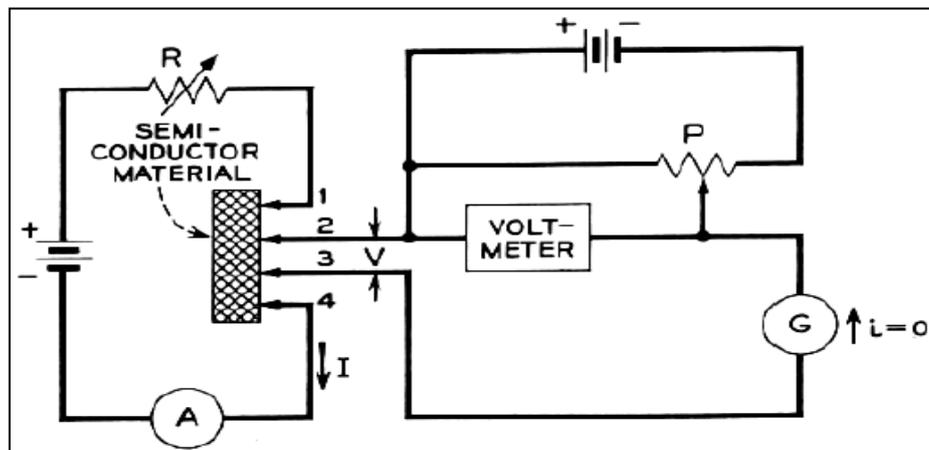


Figure II.16 : montage électrique de la méthode des quatre pointes [37].

Les valeurs des courants imposées sont entre 1 mA et 10 mA avec un pas de 1 mA ; chaque valeur imposé 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).

On déduit la résistivité électrique à l'aide de la formule [37] :

II. Techniques expérimentales.

$$\rho = R \frac{\pi \cdot t}{\ln \frac{\sinh \frac{t}{s}}{\sinh \frac{t}{2s}}}$$

Où :

- R : la résistance calculée par la méthode des quatre pointes.
- t : l'épaisseur de l'échantillon (cm).
- s : distance entre pointes en (cm).

Chapitre III :

Résultats et discussions

III. Résultats et discussion

III.1. Cycle thermique et étude métallographique

La figure III.1 met en évidence le cycle thermique appliqué à nos échantillons en faisant varier la durée du maintien de 2h, 4h, 6h, 8h et 10h à 1100°C.

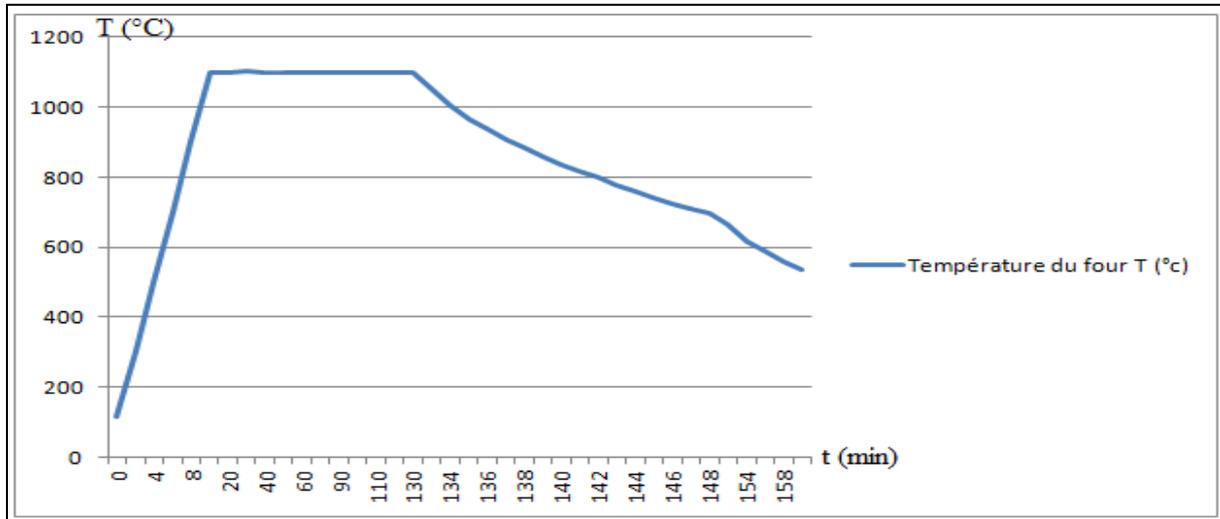


Figure III.1 : cycle thermique de recuit.

La vitesse de chauffage est de $200^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$ et la vitesse moyenne de refroidissement, dans le four, est de $18^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$ jusqu'à la température de 150°C .

Quelques micrographies permettant de constater la variation qualitative de la dimension des grains, sont représentées sur les figures III.2 ; III.3 ; III.4 ; III.5 ; III.6 ; III.7 ; III.8 ; III.9 ; III.10. Celles-ci sont issues de l'observation de l'état structural des faces « a » et « b » après les différents temps de maintien.

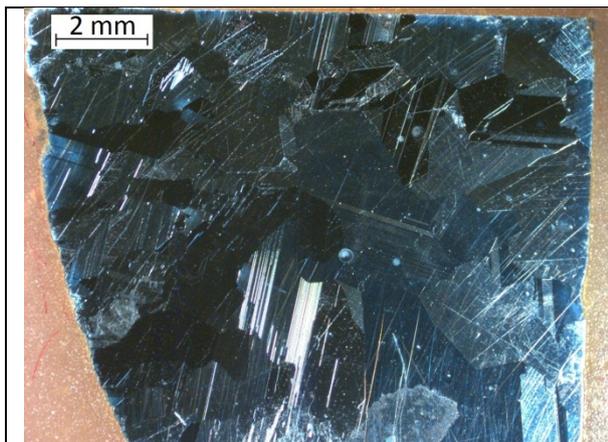


Figure III.2 : structure du silicium recuit avec un maintien de 2 heures ; face « a »

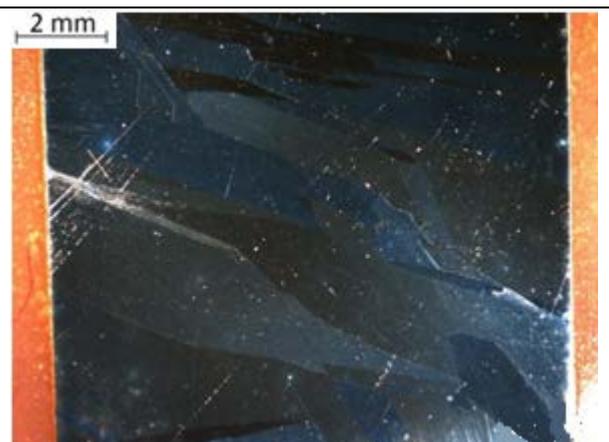


Figure III.3 : structure du silicium recuit avec un maintien de 2 heures ; face « b »

III. Résultats et discussion

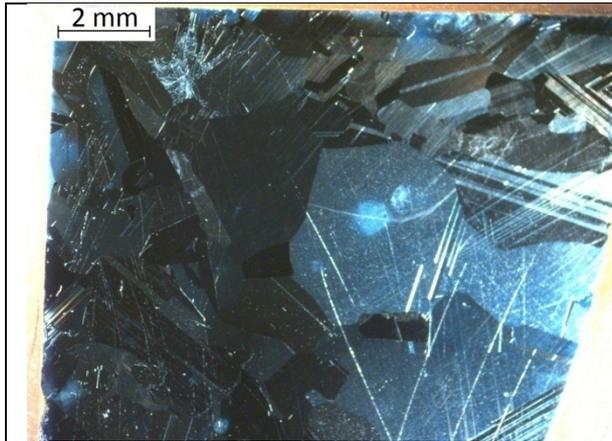


Figure III.4 : structure du silicium recuit avec un maintien de 4 heures ; face « a »

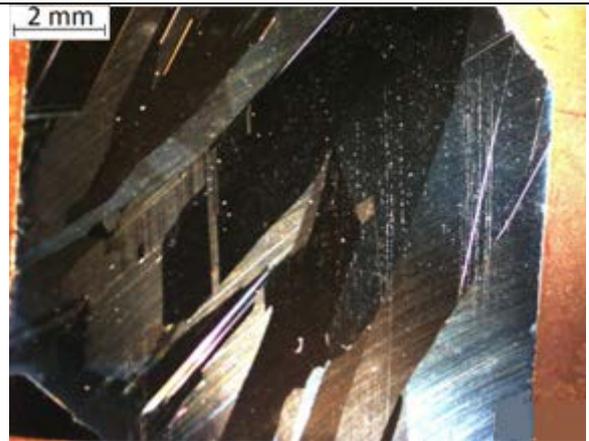


Figure III.5 : structure du silicium recuit avec un maintien de 4 heures ; face « b »

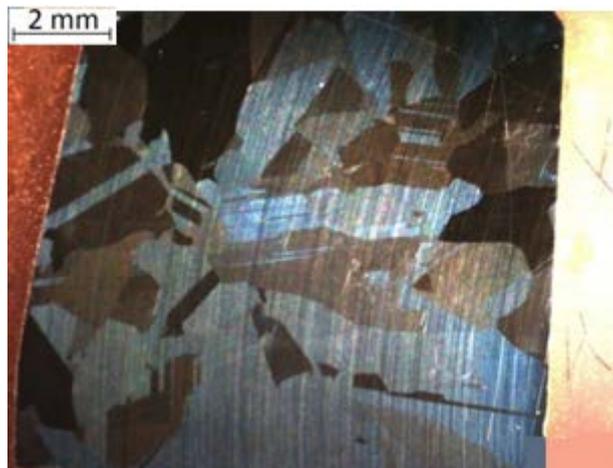


Figure III.6 : structure du silicium recuit avec un maintien de 6 heures ; face « a »

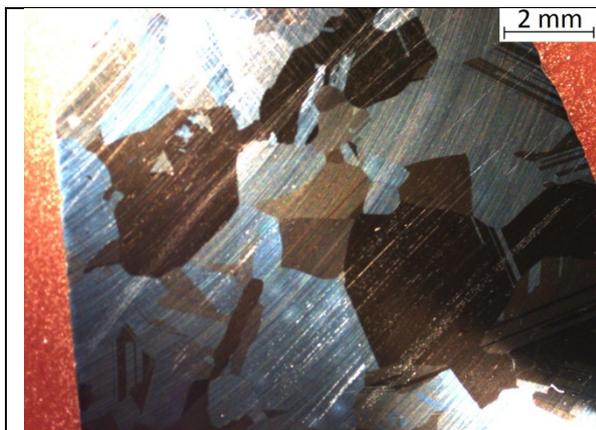


Figure III.7 : structure du silicium recuit avec un maintien de 8 heures ; face « a »

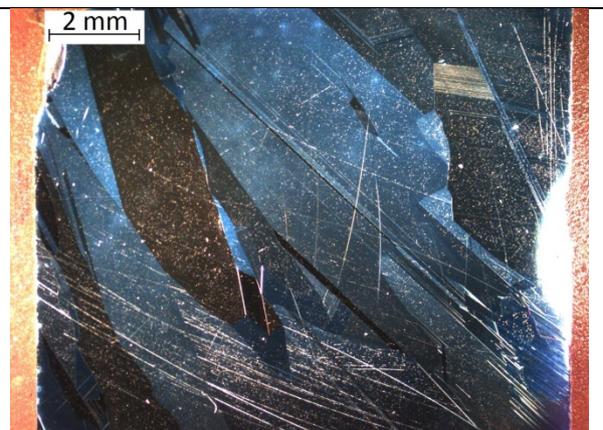


Figure III.8 : structure du silicium recuit avec un maintien de 8 heures ; face « b »

III. Résultats et discussion

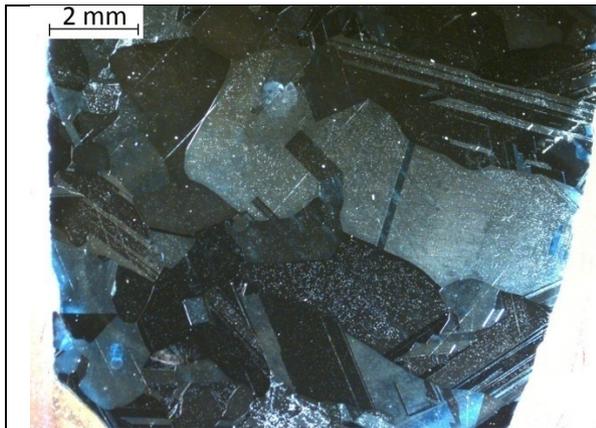


Figure III.9 : structure du silicium recuit avec un maintien de 10 heures ; face « a »

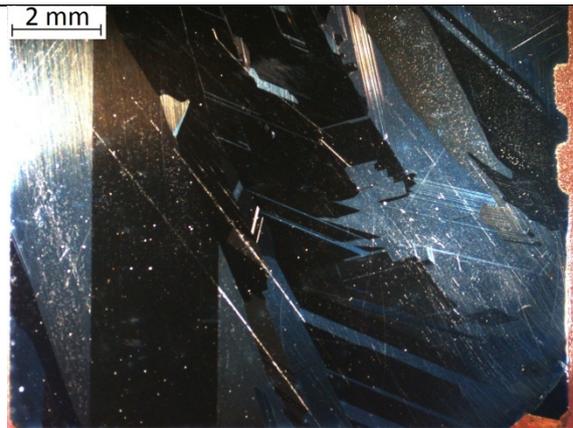


Figure III.10 : structure du silicium recuit avec un maintien de 10 heures ; face « b »

- **Analyse qualitative des structures observées**

On observe une nette augmentation de la taille des grains de la face « a » et de la largeur des grains de la face « b », et ceci a été provoqué par la diffusion atomique qui est activée thermiquement.

La croissance en longueur des grains de la face « b » n'a pas été observée parce que la taille des échantillons ne le permet pas.

- **Taille moyenne des grains des différents échantillons**

Le tableau suivant montre la taille moyenne des grains (faces « a ») des différents échantillons recuits, calculés par le biais de la norme NFA04-102 cité dans le paragraphe II.5. et leurs taux de croissance par rapport à l'échantillon de base.

Les mesures de la dimension moyenne des grains ont révélé une croissance significative.

Tableau III.1 : taille moyenne des grains correspondante à chaque temps de recuit et taux de croissance des grains par rapport à l'échantillon de base (non recuit).

Recuit	Etat de réception	2 heures	4 heures	6 heures	8 heures	10 heures
Taille moyenne (mm)	1,19	1,23	1,28	1,39	1,49	1,60
Taux de croissance	0,00%	3,36%	7,56%	16,80%	25,21%	34,45%

L'évolution de la taille moyenne des grains en fonction du temps de recuit est représentée dans la figure suivante :

III. Résultats et discussion

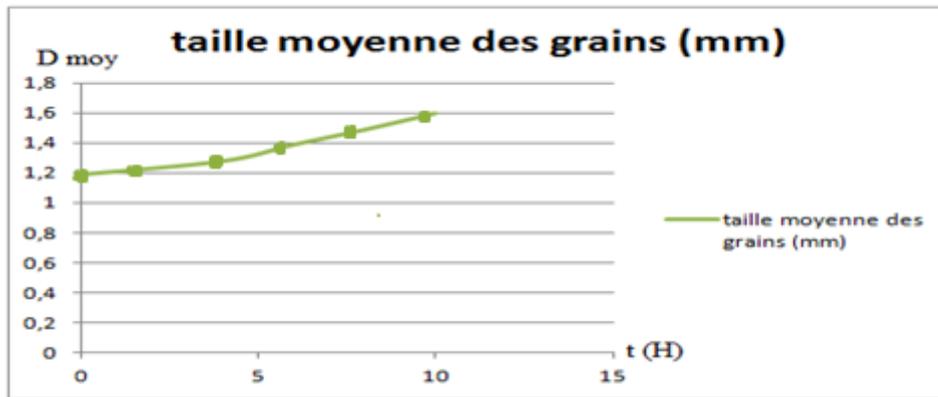


Figure III.11 : variation de la taille moyenne des grains en fonction du temps de maintien du recuit.

- **Quelques micrographies révélant les dislocations et les macles après les temps de maintien et à l'état de réception**

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

L'analyse de la microstructure maclée et disloquée a été faite par différentes échelles par microscopie optique.

Après le recuit, au-delà de 6 heures, la plupart des grains sont exempts de macles comme l'illustrent les figures III.25 ; III.28 ; III.34 qui peut être attribué à l'effet de la diffusion qui conduit à la formation des grains sans défauts cristallins.

On remarque sur les figures III.18 ; III.19 qu'à partir des joints de grains qui sont une source de défauts, de nombreuses macles naissent et traversent l'intérieur des grains.

On arrive à distinguer plusieurs joints de macles parallèles en particulier dans une structure fine (figure III.12 et III.32) présentant un nombre de joints de grain plus important que dans la structure à gros grain, où le nombre de macle est plus faible.

Sur les micrographies (figure III.13) les macles apparaissent sous forme de lignes qui peuvent traverser tout le grain où les joints cohérents coïncident avec le plan de macle. Les joints de macles ne sont pas tous parallèles et leur géométrie est influencée par plusieurs facteurs liés à la composition chimique locale.

Les décrochements sur les faces d'une macle ainsi que les extrémités de macles sont des interfaces incohérentes dans le réseau cristallographique du grain.

L'effet de la densité de dislocations et de maclage est en corrélation directe avec le paramètre de la maille cristalline, la microdéformation et la résistivité électrique.

Les grains apparaissent davantage maclés et disloqués à l'état non recuit que ceux des échantillons ayant subi des recuits du fait que le maintien de la température de 1100 °C implique également un phénomène de maclage thermique et à la grosseur de grain.

Le maintien à 1100 °C produit un réarrangement de la microstructure à haute température.

III. Résultats et discussion

- **Echantillon non recuit**

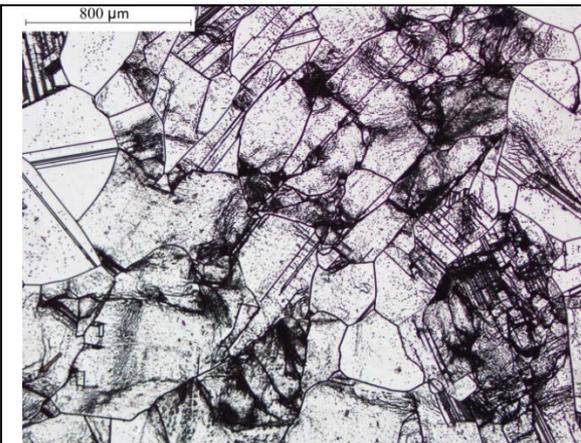


Figure III.12 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon non recuit

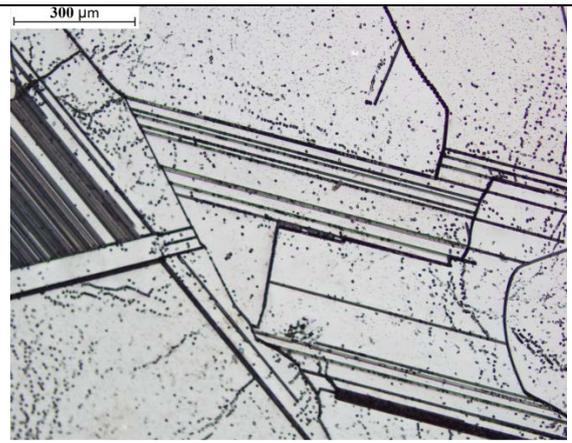


Figure III.13 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon non recuit

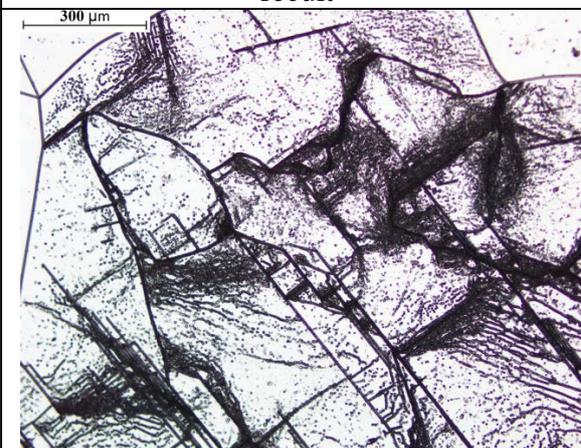


Figure III.14 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon non recuit

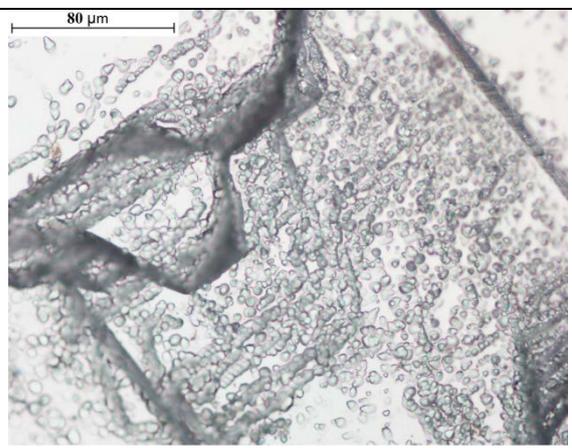


Figure III.15 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon non recuit

- **Echantillon après un recuit de 2h à une température de 1100°C.**

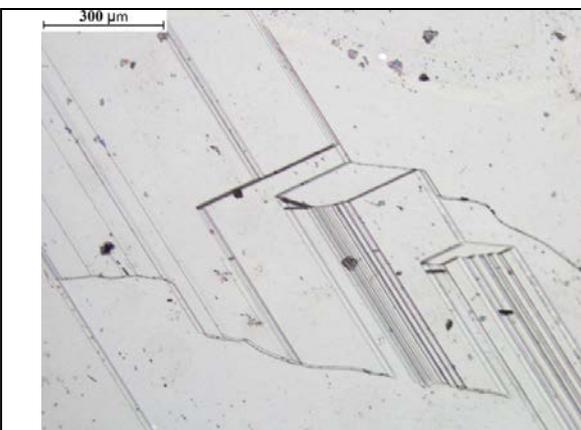


Figure III.16 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 2 heures

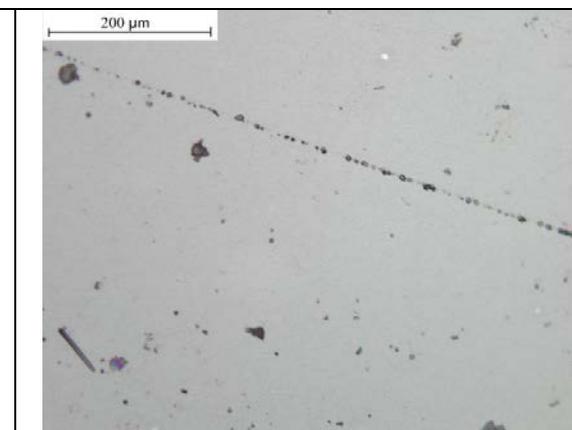


Figure III.17 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 2 heures

III. Résultats et discussion

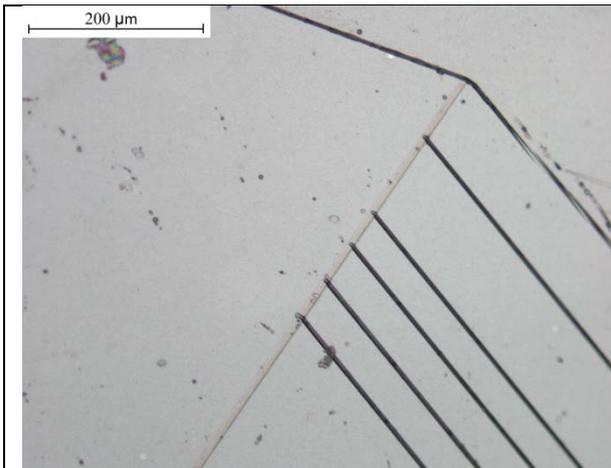


Figure III.18 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 2 heures

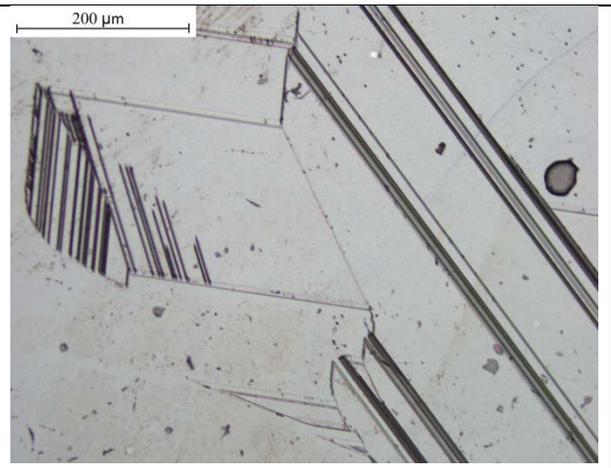


Figure III.19 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 2 heures

- **Echantillon après un recuit de 4h à une température de 1100°C.**

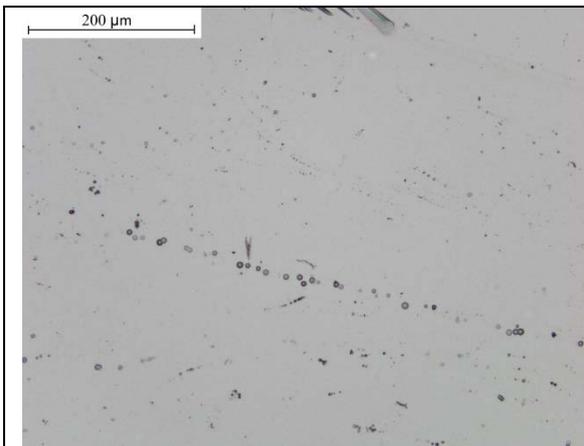


Figure III.20 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 4 heures

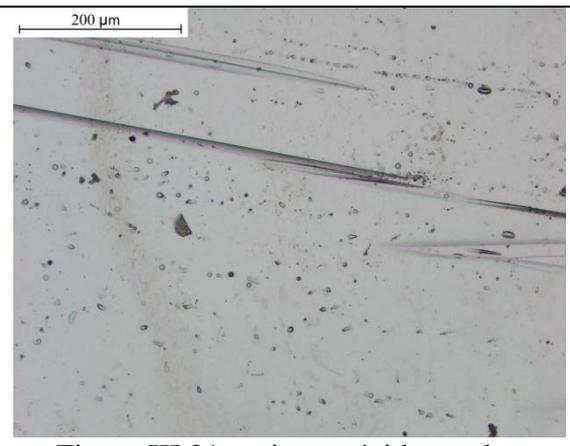


Figure III.21 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 4 heures

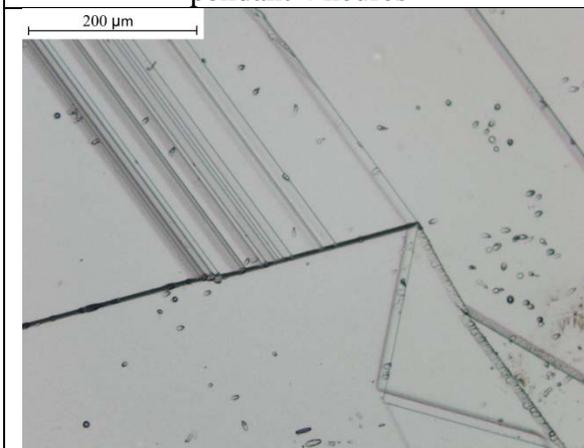


Figure III.22 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 4 heures

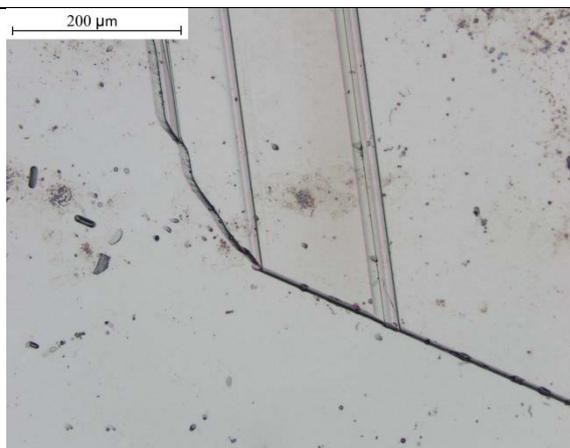


Figure III.23 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 4 heures

III. Résultats et discussion

- **Echantillon après un recuit de 6h à une température de 1100°C.**

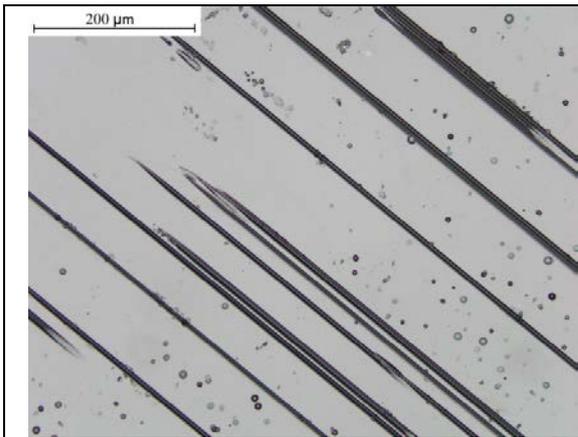


Figure III.24 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 6 heures

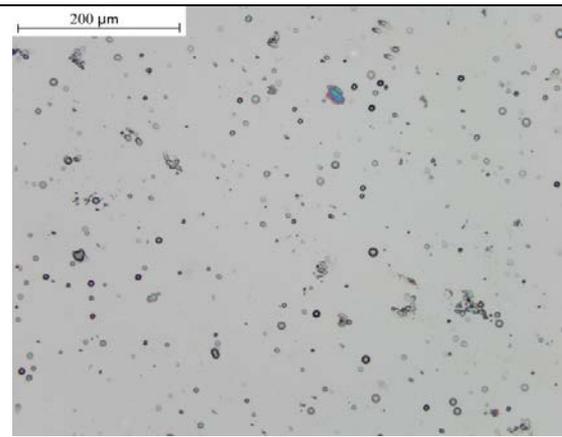


Figure III.25 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 6 heures

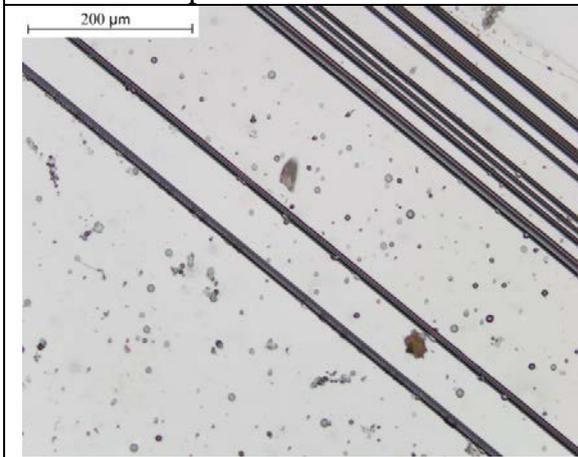


Figure III.26 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 6 heures

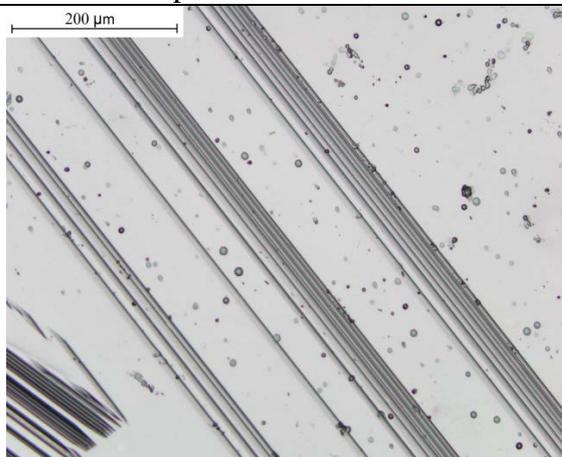


Figure III.27 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 6 heures

- **Echantillon après un recuit de 8h à une température de 1100°C.**

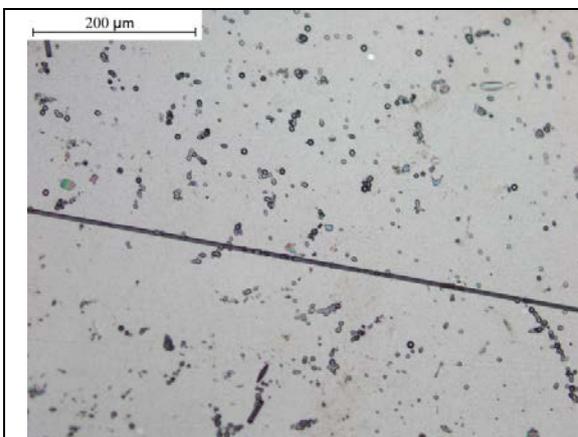


Figure III.28 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 8 heures

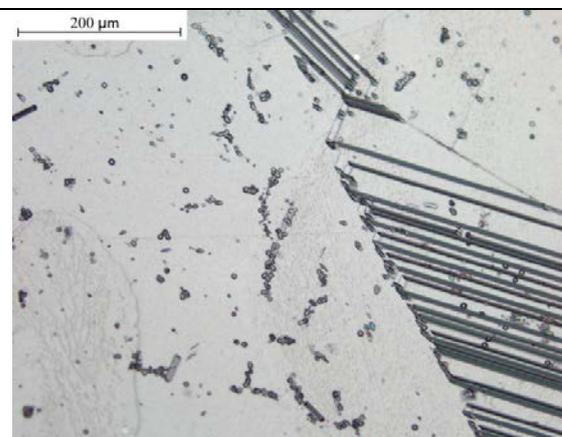


Figure III.29 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 8 heures

III. Résultats et discussion

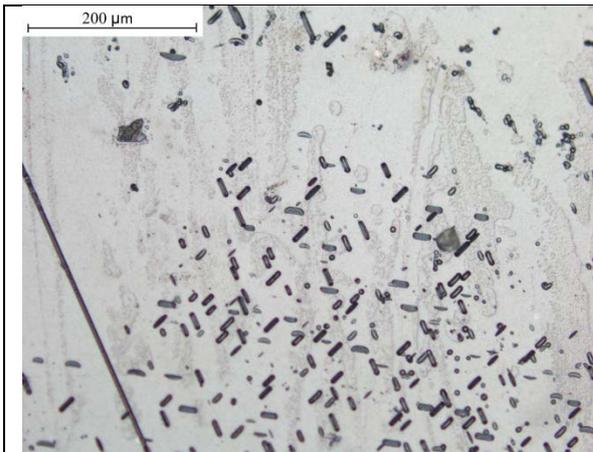


Figure III.30 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 8 heures

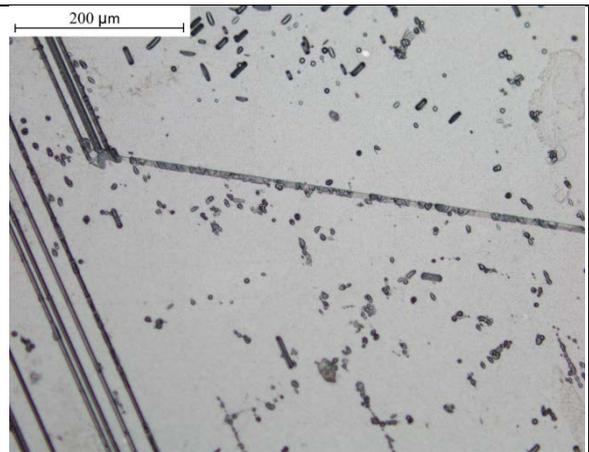


Figure III.31 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 8 heures

- Echantillon après un recuit de 10h à une température de 1100°C.

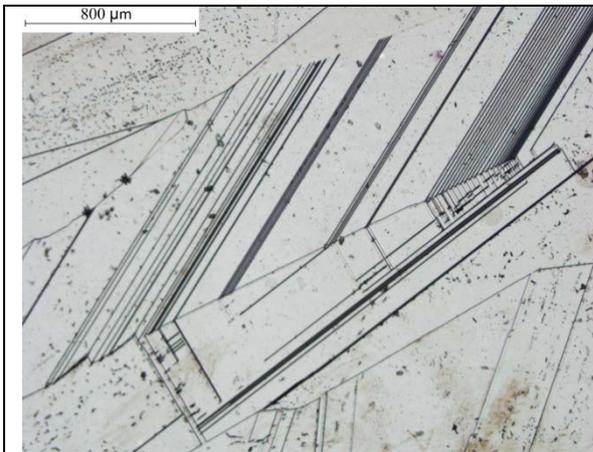


Figure III.32 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 10 heures

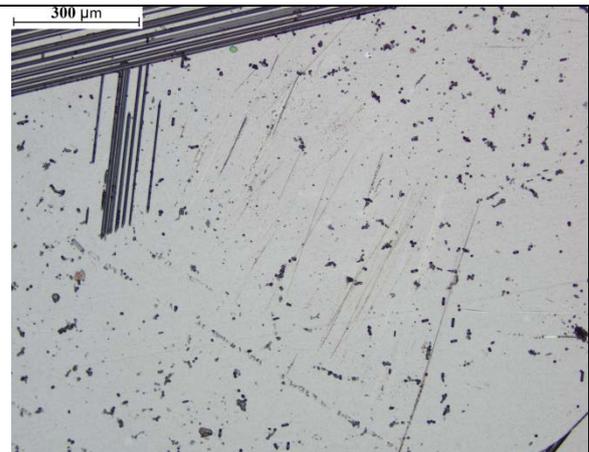


Figure III.33 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 10 heures

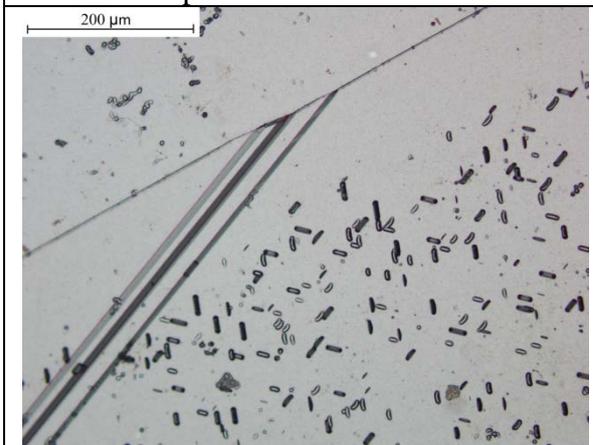


Figure III.34 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 10 heures

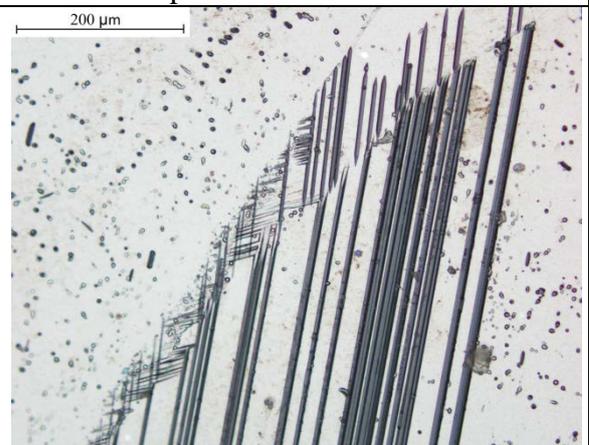


Figure III.35 : mise en évidence des densités de dislocation échantillon recuit pendant 10 heures

III. Résultats et discussion

Remarques :

- Plus le temps de recuit augmente, plus les densités de dislocations diminuent (figure III.12 et III.32).
- Les joints de grain et de macles constituent des barrières aux mouvements de dislocations (figure III.21) ; c'est pour cela que ces dernières sont concentrées au voisinage des joints de grain et de macle.
- Les densités de dislocations sont concentrées dans les petits grains par rapport aux gros grains (figure III.12 ; III.14 ; III.15) ; de cela on en déduit que les petits grains ont une énergie élevée par rapport aux gros grains alors, d'après le paragraphe I.3.2.2, la croissance des grains, se fait par la diffusion des atomes appartenant aux petits grains vers les gros grains

III.2. Diffraction de rayons X

Les figures III.36 ; III.37 ; III.38 ; III.39 et III.40 représentent les diffractogrammes du Si sans recuit et avec un recuit avec des maintiens respectivement de 2h, 4h, 8h et 10h à une température de 1100°C.

Suite aux différents calculs des paramètres de maille, la surface des raies de diffraction et leurs fractions. Les valeurs sont représentées dans les tableaux III.1, III.2, III.3, III.4, et III.5.

Le cycle thermique est représenté sur la figure III.1 qui met en évidence la vitesse de chauffage, qui est de $200^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$ et la vitesse de refroidissement, dont la moyenne est de $18^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$, identique pour l'ensemble des échantillons.

- **Echantillon sans recuit**

La figure III.36, représente le diffractogramme de l'échantillon non recuit, met en évidence quatre types de plans de diffraction (111), (220), (311) et (531) avec de fortes intensités pour les deux premiers.

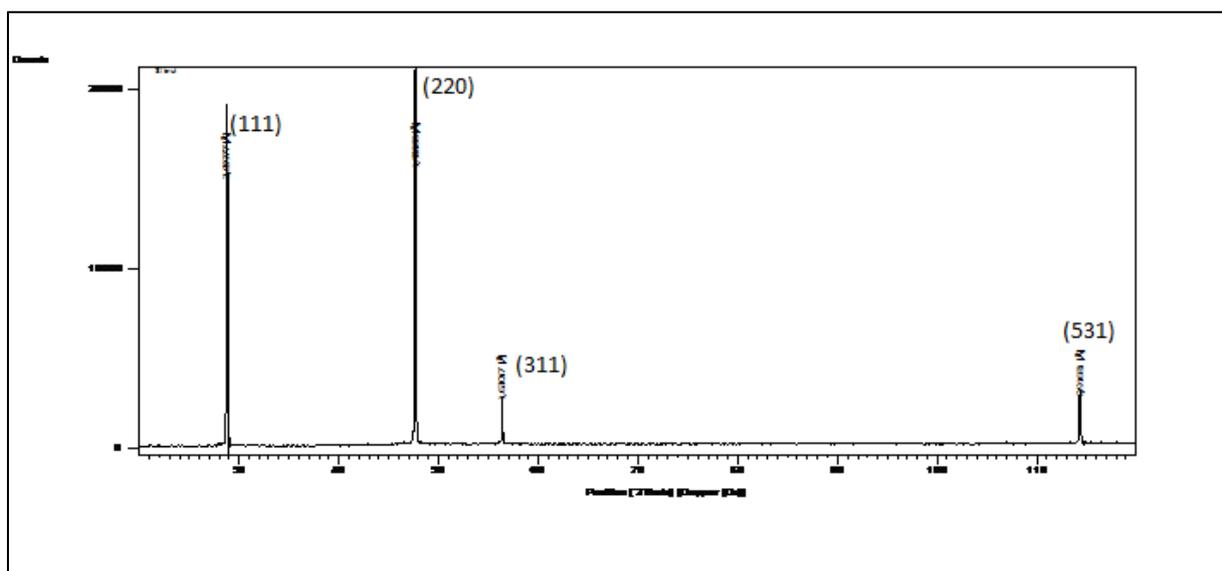


Figure III.36 : Diffraction X de l'échantillon sans recuit.

III. Résultats et discussion

Tableau III.1 : plans diffractés, distances interréticulaires, paramètres de mailles et fraction de plan diffracté déduites du diffractogramme de l'échantillon non recuit.

d (Å°)	2θ (°)	h	k	l	a (Å°)	Surface du pic (U.A.)	%S.pic
3,09977	28,7777	1	1	1	5,36895913	1763,42	34,703%
1,90588	47,6782	2	2	0	5,39064269	2402,35	47,277%
1,63017	56,3968	3	1	1	5,40666223	361,99	7,123%
0,91681	114,3206	5	3	1	5,42392111	553,66	10,895%

U.A : unité arbitraire des surfaces des raies de diffraction.

- **Echantillon après un recuit de 2h à une température de 1100°C.**

La figure III.37, représente le diffractogramme de l'échantillon après un recuit de 2h à une température de 1100°C, met en évidence deux types de plans de diffraction (111) et (511) seulement. Ils possèdent de proches fractions surfaciques (tableau III.2).

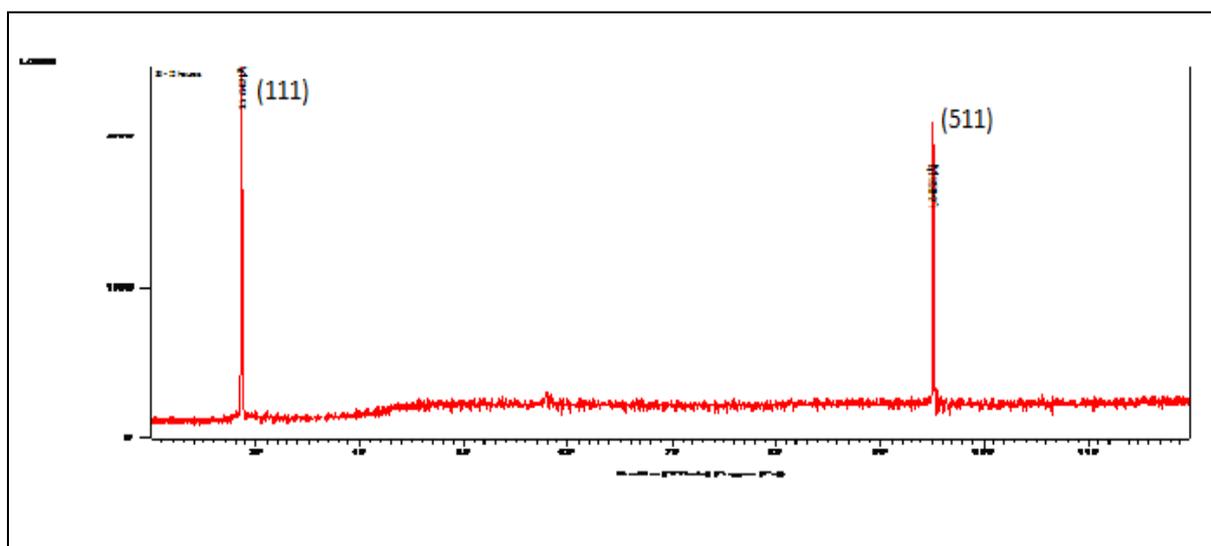


Figure III.37 : Diffraction X de l'échantillon après un recuit de 2h à une température de 1100°C.

Tableau III.2 : plans diffractés, distances interréticulaires, paramètres de mailles et fraction de plan diffracté déduites du diffractogramme de l'échantillon recuit pendant 2 heures.

d (Å°)	2θ (°)	h	k	l	a (Å°)	S. pic (U.A.)	%S.pic
3,11542	28,6301	1	1	1	5,39606573	363,16	54,780%
1,04358	95,1454	5	1	1	5,42260075	299,78	45,219%

U.A : unité arbitraire des surfaces des raies de diffraction.

- **Echantillon après un recuit de 4h à une température de 1100°C.**

III. Résultats et discussion

La figure III.38, représente le diffractogramme de l'échantillon après un recuit de 4h à une température de 1100°C, met en évidence trois types de plans de diffraction (200), (331) et (531) avec une forte intensité pour le premier type.

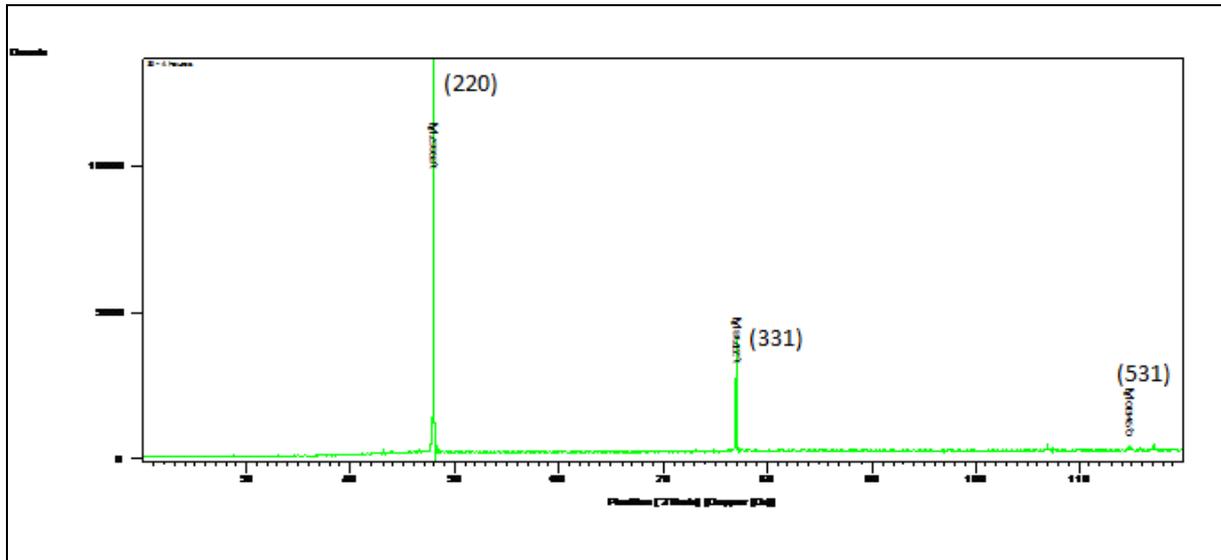


Figure III.38 : Diffraction X de l'Echantillon après un recuit de 4h à une température de 1100°C.

Tableau III.3 : plans diffractés, distances interréticulaires, paramètres de mailles et fraction de plan diffracté, déduites du diffractogramme de l'échantillon recuit pendant 4 heures.

d (Å°)	2θ (°)	h	k	l	a (Å°)	S. pic (U.A.)	%S.pic
1,89667	47,9242	2	2	0	5,36459287	2253,35	82,431%
1,23718	77,0159	3	3	1	5,39274259	418,46	15,307%
0,9143	114,8103	5	3	1	5,40907175	41,01	01,500%

U.A : unité arbitraire des surfaces des raies de diffraction.

- **Echantillon après un recuit de 8h à une température de 1100°C.**

La figure III.39, représente le diffractogramme de l'échantillon après un recuit de 8h à une température de 1100°C, met en évidence deux types de plans de diffraction (311) et (331) seulement et avec une quasi disparition du premier type et une forte intensité pour le second.

III. Résultats et discussion

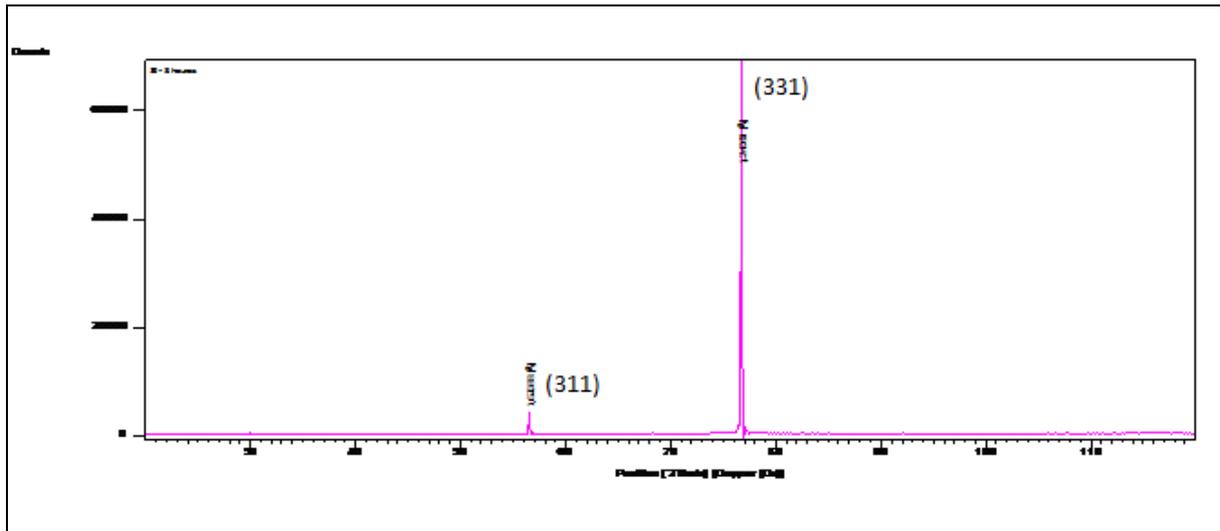


Figure III.39 : Diffraction X de l'échantillon après un recuit de 8h à une température de 1100°C.

Tableau III.4 : plans diffractés, distances interréticulaires, paramètres de mailles et fraction de plan diffracté déduites du diffractogramme de l'échantillon recuit pendant 8 heures.

d (Å)	2θ (°)	h	k	l	a (Å)	S. pic (U.A.)	%S.pic
1,62688	56,521	3	1	1	5,39575054	436,27	4,311%
1,24083	76,7485	3	3	1	5,40865258	9681,54	95,688%

U.A : unité arbitraire des surfaces des raies de diffraction.

- **Echantillon après un recuit de 10h à une température de 1100°C.**

La figure III.40, représente le diffractogramme de l'échantillon après un recuit de 10h à une température de 1100°C, met en évidence trois types de plans de diffraction (111), (220) et (440) avec une forte en intensité pour le second type.

III. Résultats et discussion

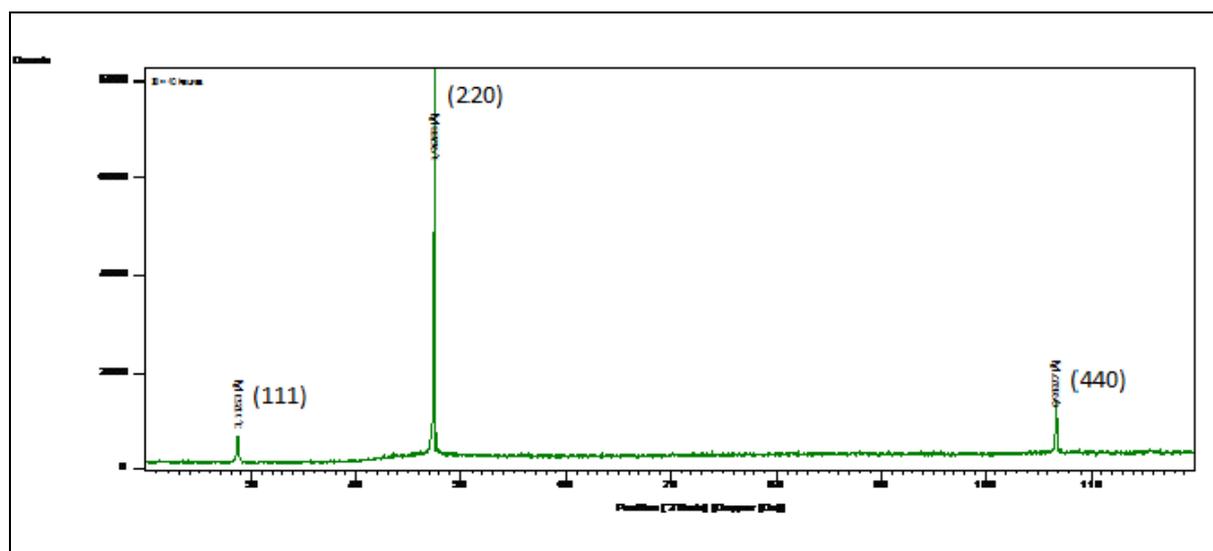


Figure III.40 : Diffraction X de l'échantillon après un recuit de 10h à une température de 1100°C.

Tableau III.5 : plans diffractés, distances interréticulaires, paramètres de mailles et fraction de plan diffracté déduites du diffractogramme de l'échantillon recuit pendant 10 heures.

d (Å°)	2θ (°)	h	k	l	a (Å°)	S. pic (U.A.)	%S.pic
3,11253	28,6573	1	1	1	5,3910601	97,47	9,649%
1,91288	47,493	2	2	0	5,41044168	706,6	69,952%
1,63862	56,0804	3	1	1	5,43468771	35,82	3,546%
0,95927	106,8359	4	4	0	5,42645058	170,22	16,851

U.A : unité arbitraire des surfaces des raies de diffraction.

Les diffractogrammes montrent une évolution vers une prédominance d'un plan de diffraction. Ceci traduit la tendance d'une orientation cristallographique à croître au détriment des autres et le matériau tend à devenir monocristallin.

Evolution du paramètre de la maille du Silicium

La figure III.41 représente l'évolution du paramètre « a » de la maille du Si en fonction du temps de recuit.

A partir de 4h de durée de maintien, la valeur de « a » devient constante et n'atteint pas la valeur standard de la fiche ASTM qui est de 5,4309 Å°.

III. Résultats et discussion

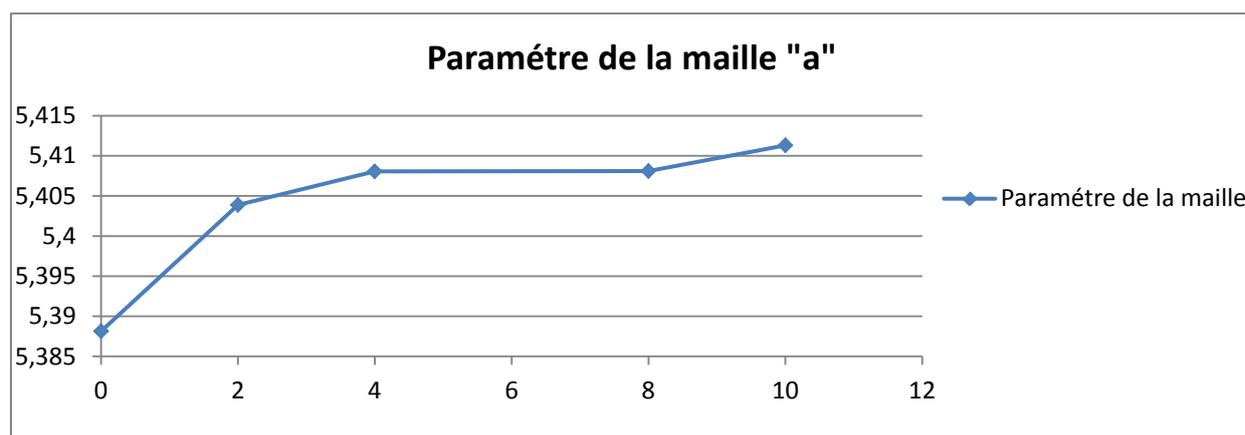


Figure III.41 : Evolution du paramètre de la maille en fonction du temps de recuit.

Calcul du taux de microdéformation :

La microdéformation correspondante à chaque plan diffracté est calculée à l'aide de l'équation mentionnée dans le paragraphe II.6.8. ; ensuite on en a déduit la microdéformation moyenne de tout le réseau, les valeurs de cette dernière sont mentionnées dans les tableaux suivants :

- **Echantillon non recuit**

Tableau III.6 : microdéformation équivalente à chaque plan diffracté de l'échantillon brute.

Plan	Distance inter-réticulaire (A)	Distance inter-réticulaire ASTM (A)	ϵ (%)	% I
1 1 1	3,09977	3,13550	1,14	34,41
2 2 0	1,9058	1,92010	0,74	46,87
3 1 1	1,6301	1,63750	0,45	07,06
3 3 1	1,2428	1,24590	0,24	0,60
4 4 0	0,9587	0,96000	0,13	0,24
5 3 1	0,9168	0,91800	0,13	10,80

La microdéformation moyenne : $\epsilon_{\text{moy}} = 0,7547 \%$.

- **Echantillon recuit pendant 2 heures :**

Tableau III.7 : microdéformation équivalente à chaque plan diffracté de l'échantillon recuit pendant 2 heures.

Plan	Distance inter-réticulaire (A)	Distance inter-réticulaire ASTM (A)	ϵ (%)	% I
1 1 1	3,1154	3,13550	0,64	54,78
5 1 1	1,0435	1,04520	0,16	45,21

La microdéformation moyenne : $\epsilon_{\text{moy}} = 0,4228 \%$.

III. Résultats et discussion

- **Echantillon recuit pendant 8 heures :**

Tableau III.8 : microdéformation équivalente à chaque plan diffracté de l'échantillon recuit pendant 8 heures.

Plan	Distance inter-réticulaire (A)	Distance inter-réticulaire ASTM (A)	ε (%)	% I
3 1 1	1,6268	1,63750	0,64	0,0431
3 3 1	1,2408	1,24590	0,4	0,9568

La microdéformation moyenne : $\varepsilon_{\text{moy}} = 0,4102$ %.

- **Echantillon recuit pendant 10 heures :**

Tableau III.9 : microdéformation équivalente à chaque plan diffracté de l'échantillon recuit pendant 10 heures.

Plan	Distance inter-réticulaire (A)	Distance inter-réticulaire ASTM (A)	ε (%)	% I
1 1 1	3,1125	3,13550	0,73	0,0964
2 2 0	1,9128	1,92010	0,37	0,6995
3 1 1	1,6386	1,63750	0,38	0,0354
4 4 0	0,9592	0,96000	0,07	0,1685

La microdéformation moyenne : $\varepsilon_{\text{moy}} = 0,3542$ %.

En comparant les valeurs des distances interréticulaires des plans diffractés de nos échantillons à ceux des fiches ASTM, on remarque que $d_{(h\ k\ l)\ \text{échantillons}} < d_{(h\ k\ l)\ \text{ASTM}}$; donc on conclut que le réseau est sous compression, cette dernière est due essentiellement à la présence des contraintes (dislocations) dans le réseau.

La figure III.42 représente le diagramme de l'évolution de la microdéformation en fonction des temps de recuit :

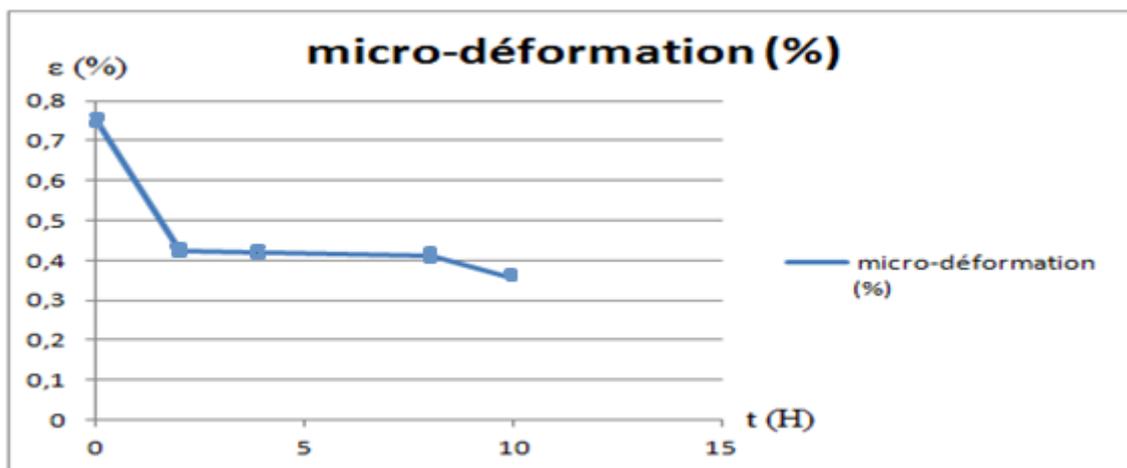


Figure III.42 : évolution de la microdéformation en fonction des temps de recuit

III. Résultats et discussion

On constate une nette diminution des microdéformations pour les échantillons recuit avec un maintien de 2 heures ; ces dernières tendent à se stabiliser entre 0,35% et 0,41% pour les échantillons recuits avec un maintien supérieur à 2 heures.

III.3. Résistivités électriques

Les courbes $ddp = f(i)$ des différents échantillons sont représentées dans le diagramme suivant :

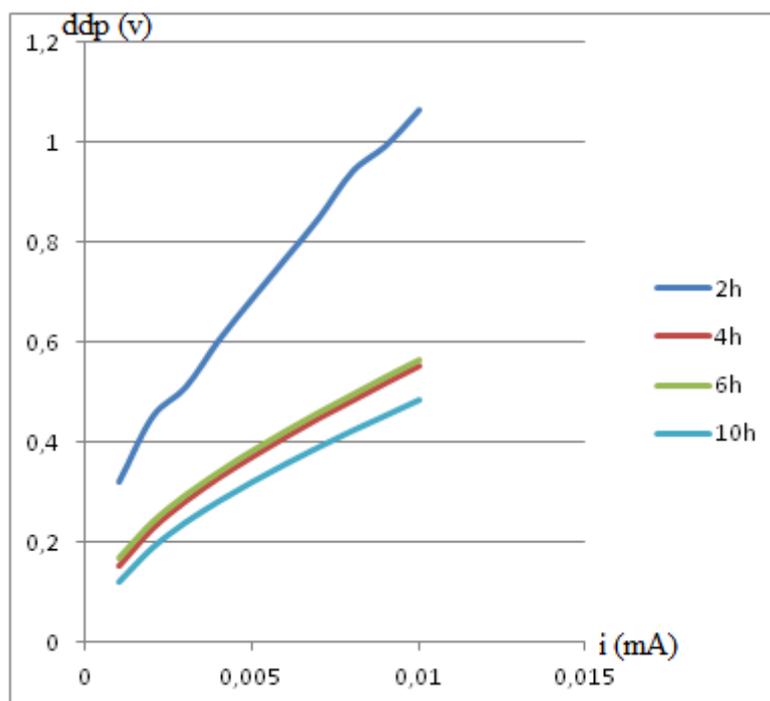


Figure III.43 : courbes $ddp = f(i)$ des différents échantillons recuits

Ces résultats nous ont permis de déterminer la résistance de chaque échantillon recuit ; de cela nous avons déduit la résistivité des échantillons à l'aide de la formule citée dans le paragraphe II.7 ; les valeurs de cette dernière sont représentées dans le tableau :

Tableau III.10 : résistivités des différents échantillons (non recuit et recuits).

Recuit	0 heure	2 heures	4 heures	6 heures	10 heures
Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	49,4085	37,7374	26,0653	25,3493	23,8806

La variation de la résistivité en fonction du temps de recuit est représentée dans la figure III.44.

III. Résultats et discussion

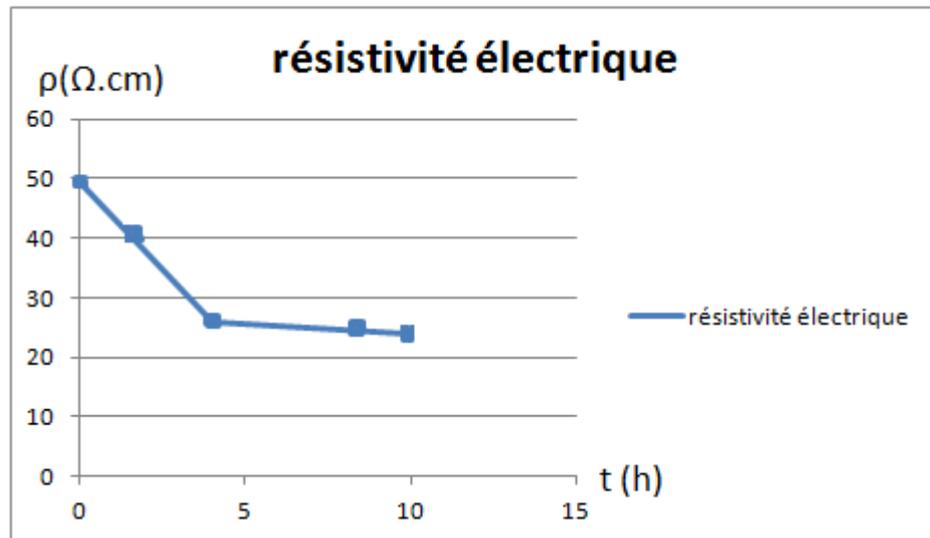


Figure III.44 : variation de la résistivité en fonction du temps de recuit.

La diminution de la résistivité est due essentiellement à la diminution des contraintes, à la croissance des grains, et à une éventuelle migration des impuretés vers les joints de grain.

III.4. Conclusion et perspectives

Le maintien à 1100 °C produit un réarrangement de la microstructure à haute température.

L'effet de la densité de dislocations et de maclage est en corrélation directe avec le paramètre de la maille cristalline, la microdéformation et la résistivité électrique.

Les grains apparaissent d'avantage maclés et disloqués à l'état non recuit que ceux des échantillons ayant subi des recuits du fait que le maintien de la température de 1100 °C implique également un phénomène de maclage thermique et à la grosseur de grain.

Avec des recuits à 1100 °C de différentes durées, sous atmosphère contrôlée après vide primaire, nous avons réussi à provoquer :

- Croissance des grains.
- Diminution des densités de dislocations.
- Tendance à une monocristallisation.
- Amélioration de la résistivité électrique.

Ces résultats peuvent être améliorés en prenant les dispositions suivantes:

- Augmenter la température de traitement thermique à 1350 °C sous un vide secondaire, pour éviter une éventuelle contamination.
- Utilisation d'échantillon de taille plus grande (environ 5x5 cm) et caractériser chaque échantillon avant et après traitement thermique.

III. Résultats et discussion

- Etudier l'influence des recuits sur la migration des impuretés.
- Analyse quantitative de la densité de dislocations et la densité de macles.
- Etude du rendement électrique de la cellule photovoltaïque en fonction des paramètres métallurgiques.

Références bibliographiques

- [1] Greenpeace ; “*Solar Electricity for over One Billion People and 2 Million Jobs by 2020*” ; Solar Generation V ; septembre 2008.
 - [2] W. Hoffmann, “*PV solar electricity industry: Market growth and perspective*”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90 (2006) p.3285.
 - [3] B. A. Andersson, “*Materials availability for large scale thin-films photovoltaics*”, Prog. Photovolt. Res. Appl, 8 (2000) p.61.
 - [4] 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 (1954) p.676.],
 - [5] Julien DÉGOULANGE « *Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque* » ; Mémoire de doctorat Institut National Polytechnique de Grenoble ; décembre 2008.
 - [6] H. Flynn, T. Bradford, “*Polysilicon Supply and Demand and Implications for the PV Industry*”, Prometheus Institute (2006).
 - [7] H. Erhart ; « *Itinéraire géochimiques et cycle géologique du silicium* » ; DOIN ; Paris 1973.
 - [8] C. Kittel ; « *Physique de l'état solide* » édition BORDAS paris 1983.
 - [9] H De.LEIRIS ; « *Métaux et alliages* » ; édition MASSON et C^{le} Paris 1971.
 - [10] J.L. Martin ; « *Dislocations et plasticité des cristaux* » ; collection cahier de physique ; Presses polytechnique et universitaires romandes.
-

Références bibliographiques

- [11] B. CHALMERS ; « *Métallurgie physique* » ; DUNOD Paris 1963 p 101-102.
- [12] B. CHALMERS ; « *Métallurgie physique* » ; DUNOD Paris 1963 p 94.
- [13] S. BACAR ; « *Élaboration et caractérisations du silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe* » université paris sud ; fevrier 2012.
- [14] Y.Adda, J.M.Dupouy, J.Philibert, Y.Quéré « *Elément de métallurgie physique tome 3 alliages et défauts* » ; INSTN 1987 ; P 833.
- [15] H.Mathieu, H.Fanet « *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques* » ; Dunod ; Paris 2009.
- [16] K. Graff, “*Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication*” ; Springer ; Berlin, 1995.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] F. Dubrous, J. C. Anglézio, “*Structure and behaviour of metallurgical silicon*” ; Electric furnace conference proceedings, 1990 p.241.
-

Références bibliographiques

- [20] A. Schei, J. Kr.Tuset, H. Tveit, “*Production of high silicon alloys*” ; Tapir, 1998.
- [21] 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 ; 2005 p.2928.
- [22] A. I. Nepomnyaschikh, A. V. Zolotaiko, B. A. Krasin, I. A. Eliseev, “*Direct Production of Multicrystalline Solar Silicon from High Purity Metallurgical Silicon*”, Silicon for the Chemical Industry VI, Loen, Norway, 2002.
- [23] A. Luqueet S.Hegedus ; “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*” ; John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [24] M. 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 ; décembre 2009.
- [25] A. BENSALAH ; « Caractérisation spectroscopique et potentialité laser proche infrarouge de l’ion Yb³⁺ dans les monocristaux massifs de fluorures YLiF₄, LuLiF₄ , BaY₂F₈ et KY₃F₁₀ tirés par la méthode Czochralski » ; thèse de doctorat ; université Claude Bernard Lyon ; 2004.
- [26] J. Donon, H. Lauvray, P. Lay, P. Aubril, “*Polix semicrystalline casting process development*”, Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference ; 1984.
-

Références bibliographiques

- [27] C. Ndzogha, «*Etude des phénomènes d'échanges dans la purification du silicium par plasma et induction* », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005.
- [28] « Effet photovoltaïque » ; Apex BP Solar ; France Décembre 2000.
- [29] A.Labouret, M.Villoz «*ENERGIE SOLAIRE Photovoltaïque* » ; Dunod, Paris, 2003.
- [30] E.Torunn Kringlen multicristallin “silicon for photovoltaic applications” ; Master of Architecture and Technology ; Norwegian University of Science and Technology.
- [31] Association technique de traitement thermique ; « Métallographie et technique d'analyse » ; édition DUNOD Paris 2004.
- [32] S. Degallaix et B. Hschner « caractérisation expérimentale des matériaux 1 » ; Presse polytechniques et universitaire romandes ; Lausanne 2007.
- [33] M. Fathi ; “Delineation of Crystalline Extended Defects on Multicrystalline Silicon Wafers” ; International Journal of Photoenergy ; 2007.
- [34] B. L. SOPORI ; “a new defect etch for polycristallin silicon” ; article publié par solavolt international ; Arizona 1983.
- [35] G. Stokkan, C. Rosario, M. Berg and O. Lohne ; “High Temperature Annealing of Dislocations in Multicrystalline Silicon for Solar Cells” ; Norwegian University of Science and Technology (NTNU).
- [36] N. Broll ; « caractérisation de solides cristallisés par diffraction X » ; techniques
-

Références bibliographiques

- de l'ingénieur n° 1080 ; Avril 1996.
- [37] M. LOGAN ; “An AC bridge for semiconductor resistivity measurement using a four-pont probe”; THE BELL SYSTEM TECHNICAL JOURNAL ; MAY 1961.
- [38] J.Baralis, G.Marder ; « Métallurgie élaboration structures-propriétés, normalisation » ; Nathan ; paris 2002.
- [39] B. Viguié ; « Plasticité rappels de base et aspects microscopiques » ; Plast ox ; 2009 ; PP 1-21.
- [40] F. Montheillet ; « Métallurgie en mise en forme à froid » ; Technique de l'ingénieur ; m3030 ; (2005).
- [41] D. François, A. Pineau, A. Zaoui ; « Comportement mécanique des matériaux élasticité et plasticité » ; édition Hermès ; Paris (1995).
- [42] J.Philibert ; A.Viques ; Brechet Y ; P.Combrade. Métallurgie « du minerai au matériau » ; Masson 1998.
- [43] R.Abbaschian, L.Abbaschian, R.E.Reed-Hill, “Physical metallurgy Principles” ; Cengage Learning 2008.
- [44] C.S Pande, Imamura, B.Rath ; “study of annealing Twins in FCC metals and alloys” ; metallurgical transactions, Vol21A 1990 pp 2891-2896.
-