

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

*Projet de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en
Métallurgie*

Thème

**CARACTERISATIONS ET ETUDE DU SILICIUM PHOTOVOLTAÏQUE ISSU
DE LINGOTS COULES A L'AIDE DU SILICIUM METALLURGIQUE « SI
U1146 » ET « SI T401103 » PAR LA METHODE DE BRIDGMAN SANS
BRASSAGE ELECTROMAGNETIQUE.**

*Dirigé par :
Pr. E .SALHI*

*Réalisé par :
Nait Djoudi Chafik*

Promotion Juin 2013

Ecole Nationale Polytechnique, avenue Hassen BADI, El Harrach, Alger

Tél : (+213) 21.52.10.27, Mail : enp@enp.edu.dz

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

Je remercie également Mr M. DJEGHLAL pour m'avoir honoré en acceptant de présider le jury, Mr K.ABADLI et Mr M.BOUABDALLAH d'avoir accepté de juger mon travail, c'est un honneur pour moi

Sans oublier Mr KECHOUANE de la faculté de physique de l'USTHB et Mr AMARA de la faculté de chimie laboratoire de métallurgie structural de l'USTHB et surtout SOFIANE DJERAF doctorant à l'ENP ainsi que Mme K.GUELLIL et Mr NAOUI du laboratoire Sédimentologie « CRD Sonatrach ».

Mes remerciements aussi à tous les enseignants de l'Ecole Nationale Polytechnique, en particulier ceux du département de métallurgie, pour m'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 mes vifs remerciements et ma profonde gratitude.

NAIT DJOUDI CHAFIK

Je dédie ce travail à mes très chers MAMAN et PAPA, pour l'amour, le soutien et les encouragements qu'ils m'ont apportés tout au long de ma vie, je ne vous dirais jamais assez MERCI.

A mes sœurs IMENE et RYMA pour leur soutien, leur encouragement et la complicité qu'il y a entre nous, merci

A mes grands parents, qui m'ont inspiré par leur amour du travail, leur sagesse et sérénité et par fois leur humour.

A mes oncles et tentes, tous et toute sans exception ainsi que leurs enfants pour tout les merveilleux moments passés en famille.

A mes cousins et amis KOCEILA ET YUVA pour ce qu'ils sont

A mes amis les plus cher SAMY, MASSI, IZEM, NOUFEL, KAMYL, MOH pour avoir été toujours la pour moi ainsi que WALID, SAID, MOUNIR, MEROUANE, LOTFI, MOH, DAHIM Merci a tous

Je tiens à m'excuser auprès de tout ceux que je n'ai pas cité, je ne vous oublie pas c'est juste qu'il m'est impossible de mentionner tout le monde.

Mes sincères remerciements ...

ملخص:

الغرض من هذا العمل هو تمييز سبيكة من السيليكون الضوئي متعددة البلورات, من خلال دراسة الميثالوغرافيا , قياس المقاومة الكهربائية وحيود الأشعة السينية. الهدف هو معرفة الاختلاف في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للحجم الكامل من السبيكة.

الكلمات المفتاحية:

السيليكون متعددة البلورات, الطاقة الشمسية, البلورة المزدوجة, العيوب البلورية

Résumé:

L'objet de ce travail est de caractériser un lingot de silicium polycristallin photovoltaïque par métallographie, mesure de la résistivité électrique et diffraction des rayons X. Le but est de connaître la variation des propriétés physico-chimique sur tout le volume du lingot.

Mots clés :

silicium polycristallin ; photovoltaïque ; macles ; défauts cristallins ; dislocation.

Abstract:

The aim of this work is to characterize a photovoltaic polycrystalline silicon ingot by metallography, measuring the electrical resistivity and X-ray diffraction the object is to know the variation of physico-chemical properties of the whole volume of the ingot.

Keywords:

Polycrystallin silicon ; Photovoltaic ; cristallin defects ; twins, dislocations.

Figure I-1 : Répartition des différents matériaux sur le marché photovoltaïque	(1)
Figure I-2 : Evolution de la production et de la demande en silicium.....	(2)
Figure I-3 : production mondiale de cellules en GWpar année.....	(3)
Figure I-4 : Diagramme des bandes d'énergie au voisinage de la jonction PN.....	(5)
Figure I-5 : Principe de la conversion photon-électron dans un système à deux niveaux d'énergie.....	(6)
Figure I-6 : illustration du double filtrage du spectre solaire par un système de conversion photovoltaïque à deux niveaux d'énergie, de gap E_g imposant la longueur de coupure λ_c	(7)
Figure I-7 :Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire.....	(7)
Figure I-8 : Puissance maximale sur une caractéristique courant-tension.....	(8)
Figure II-1 : Structure cristalline du silicium montrant les liaisons tétraédriques.....	(9)
Figure II-2 : Effet d'une contamination en aluminium et en titane sur le rendement des cellules photovoltaïques.....	(11)
Figure II-3 : les deux types de dislocations dans un cristal.....	(12)
Figure II-4 : Polycristal, et schématisation à deux dimensions un joint de grain de deux phases différentes et un joint de grain de deux phases identique.....	(13)
Figure II-5 : Représentation schématique de la macule dans le réseau CFC le plan de la figure est le plan (110), les plans A1 et A2 sont les plans de maclages.....	(14)
Figure II-6 : Schématisation à deux dimensions d'un joint de macule.....	(15)
Figure II-7 : Mécanismes de recombinaison.....	(16)
Figure III-1 : Four de production de silicium métallurgique.....	(17)
Figure III-2 : Procédé Siemens.....	(18)
Figure III-3 : Le procédé Elkem.....	(19)
Figure III-4 : Dispositif de purification par plasma.....	(20)
Figure III-5 : Les différentes étapes du procédé PHOTOSIL.....	(20)
Figure III-6 : Méthode de CZOCHRALSKI.....	(22)
Figure III-7 : Lingots de silicium monocristallin.....	(22)
Figure III-8 : Schéma de principe de la méthode Bridgman verticale (VB).....	(23)
Figure III-9 :Schéma de principe de la méthode Bridgman horizontale.....	(23)

Figure III-10 : Schéma de principe de la méthode de la Zone Flottante (FZ).....	(24)
Figure III-11 : Procédé Polix pour la solidification unidirectionnelle du silicium multicristallin	(25)
Figure III-12 : Procédé Bridgman pour la solidification dirigée de silicium multicristallin.....	(26)
Figure III-13 : Mécanisme de ségrégation des impuretés lors de la cristallisation.....	(26)
Figure III-14 : Blocs de silicium à gauche, plaquette à droite.....	(27)
Figure III-15 : Le silicium dopé n.....	(27)
Figure III-16 : Le silicium dopé p.....	(28)
Figure III-17 : La composition d'une cellule au silicium cristallin.....	(29)
Figure IV-1 : Montre le lingot d'ou sont découpés les échantillons.....	(30)
Figure IV-2 : Position des échantillons sur la coupe transversale des lingots.....	(31)
Figure VI-3 : Micro-tronçonneuse.....	(31)
Figure IV-4: Microscope binoculaire.....	(33)
Figure IV-5 : Image type de la norme NFA04-102, schématisant un alliage monophasé polycristallin pour lequel une taille moyenne des grains est recherchée.....	(33)
Figure IV-6 : Effet de la lumière dans un matériau réflexion, réfraction, absorption.....	(35)
Figure IV-7 : Microscope optique.....	(36)
Figure IV-8: Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques.....	(37)
Figure IV-9 : Schéma d'un tube à rayons X.....	(38)
Figure IV-10 : Schéma d'un diffractomètre.....	(38)
Figure IV-11 : Principe de la loi de Wulff-Bragg.....	(40)
Figure IV-12 : Influence des macrocontraintes « a » et des microcontraintes « b » sur les pics de diffraction des rayons X.....	(41)
Figure IV-13 : Photographie du dispositif de l'effet SEEBECK.....	(42)
Figure IV-14 : Photographie du dispositif de la méthode de quatre pointes.....	(43)
Figure IV-15 : Montre une représentation simplifiée du montage.....	(43)
Figure V-1 Macrostructure 20 I 1.....	(45)
Figure V-2 Macrostructure 20 I.....	(45)

Figure V-3 Macrostructure 20 S 1.....	(45)
Figure V-4 Macrostructure 20 D.....	(45)
Figure V-5 Macrostructure 21 F.....	(46)
Figure V-6 Macrostructure 21 G 1.....	(46)
Figure V-7 Macrostructure 21 J 1.....	(46)
Figure V-8 Macrostructure 21 J.....	(46)
Figure V-9 : Montrant la direction et la vitesse de refroidissement.....	(47)
Figure V-10 : Macrostructure 20 D 1.....	(47)
Figure V-11 : Macrostructure 20 S.....	(47)
Figure V-12 : Macrostructure 20 A 1.....	(48)
Figure V-13 : Macrostructure 20 A.....	(48)
Figure V-14 : Macrostructure 21 C	(48)
Figure V-15 : Macrostructure 21 C 1.....	(48)
Figure V-16 : Macrostructure 21 F 1.....	(48)
Figure V-17 : Macrostructure 21 G.....	(48)
Figure V-18 : Diffraction rayons X de l'échantillon 20 D	(49)
Figure V-19 : Diffraction rayons X de l'échantillon 21 F	(50)
Figure V-20 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 20 D et 20 A.....	(52)
Figure V-21 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 20 D 1 et 20 A 1	(52)
Figure V-22 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 20 S 20 I 21 S 1 et 21 I 1.....	(52)
Figure V-23 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 21 G et 21 J	(53)
Figure V-24 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 21 G 1 et 21 J 1.....	(53)
Figure V-25 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 21 C et 21 F	(53)
Figure V-26 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 21 C 1 et 21 F.1.....	(54)
Figure V-27 : Résistivité électrique selon les positions sur les lingots.....	(55)

INTRODUCTION

CHAPITRE I : Généralités sur l'énergie solaire photovoltaïque	1
I-1 le silicium dans le photovoltaïque	1
I-2 Demande en silicium de qualité photovoltaïque	2
I-3 L'industrie photovoltaïque	3
I-4 L'énergie solaire	3
I-5 La conversion photovoltaïque	5
I-5-1 La cellule photovoltaïque	5
I-5-2 L'effet photovoltaïque	5
I-5-3 La caractéristique électrique de la cellule photovoltaïque	7
CHAPITRE II : Le silicium photovoltaïque	9
II-1 Généralité	9
II-1-1 Quelques propriétés de Si	9
II-1-2 Propriétés Photovoltaïques de silicium	9
II-1-3 Les différents états de silicium	10
II-2 les impuretés dans le silicium	10
II-2-1 Les impuretés non métalliques (oxygène et carbone)	10
II-2-2 Les impuretés métalliques	11
II-2-2-1 Diffuseurs lents : exemple de l'aluminium et du titane	11
II-2-2-2 Diffuseurs rapides : exemple du fer	11
II-3 Les défauts	11
II-3-1 Dislocations	11
II-3-2 Les joints de grains	13
II-3-3 Les macles	14
II-3-4 Les joints de macles	14
II-4 Génération, recombinaison de porteurs	15
II-4-1 Taux de génération et de recombinaison	15
II-4-2 Mécanismes de recombinaison	16
II-4-2-1 Recombinaison SRH	16
II-4-2-2 Recombinaison Auger	16
CHAPITRE III : ELABORATION ET DOPAGE	17
III-1 Elaboration du silicium métallurgique	17
III-1-1 Composition chimique de silicium métallurgique	17
III-1-2 Purification du silicium métallurgique	18
III-1-2-1 Procédé SIEMENS	18
III-1-2-2 Procédé Elkem	19
III-1-2-3 Purification par plasma	19
III-1-2-4- Le procédé PHOSTIL	20
III-1-2-4-1 FerroPem	21
III-1-2-4-2 Le procédé PHOTOSIL	21
III-2-Elaboration des monocristaux	21
III-2-1 La méthode CZOCHRALSKI	21
III-2-2 La méthode BRIDGMAN	23
III-2-3 La méthode de la zone flottante (FZ)	24
III-3 Cristallisation des lingots et mise en forme des plaques en silicium	25
III-4 Dopage de silicium	27
III-4-1 Dopage de type N	27
III-4-2 Dopage de type P	27
III-5 La fabrication des cellules photovoltaïques	28

CHAPITRE IV : Techniques expérimentales	30
IV-1 Prélèvement des échantillons	30
IV-1-1 Echantillons de base	30
IV-1-2 La découpe des échantillons	30
IV-2 Préparation métallographique	32
IV-2-1 Polissage.....	32
IV-2-2 Les attaques chimiques et observation	32
IV-2-2-1 Mise en évidence des dislocations et des macles	32
IV-2-2-1-1 préparation des solutions	32
IV-2-2-1-2 Observation de la macrostructure (macroscopie) ...	32
IV-2-2-1-3 Calcul de la taille des grains	33
IV-2-2-2 Mise en évidence des dislocations et des macles	34
IV-2-2-2-1 Observation métallographique	35
IV-2-2-2-2 Propriétés optique des solides	35
IV-2-2-2-3 Observation des macles et des dislocations	36
IV-3 Diffraction aux rayons X	36
IV-3-1 Introduction	36
IV-3-2 Nature des rayons X	37
IV-3-3 Production des rayons	37
IV-3-4 Description de montage	38
IV-3-5 Diffraction des RX par les cristaux	39
IV-3-6 Condition de Bragg	39
IV-3-7 Macro-contraintes et microdéformations	40
IV-3-8 Conditions expérimentales	41
IV-4 Détection du type d'impureté par effet SEEBECK	42
IV-5 Mesure de la résistivité électrique	42
CHAPITRE V : Résultats et discussions	45
V-1 introduction	45
V-2 Caractérisations structurales	45
V-2-1 micrographies révélant les grains et les joints de grain	45
V-2-2 micrographies révélant les macles et joints de macles	47
V-3 Diffraction rayons X	49
V-4 Effet SEEBECK	52
V-5 Résistivité électrique	52
CONCLUSION	56

INTRODUCTION

Depuis la révolution industrielle, les besoins énergétiques internationaux ne cessent d'augmenter, afin d'assouvir ces derniers, l'être humain a eu recours à diverses formes d'énergie. Cependant si cela représente un exploit pour certains, ailleurs c'est un échec. En effet, cette production énergétique se fait avec des dégagements de gaz à effet de serre qui constituent des menaces pour l'environnement; Face à cette situation, de grands organismes de recherche tels que les centres nationaux de la recherche scientifique (CNRS), les universités américaines et européennes... , ont commencé à exploiter des systèmes générateurs d'énergie moins polluants que ceux utilisés auparavant. Pour cela d'importantes recherches ont été mises en place dans les domaines de l'éolienne, les piles à combustible et du photovoltaïque.

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 elle est très énergivore et nécessite des installations très lourdes, la production s'adapte difficilement à la forte demande en matériau.

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.

Ce travail porte essentiellement sur l'étude de l'état structural et de la résistivité électrique pour les différentes positions des échantillons sur les lingots, poly-cristallin obtenus par refroidissement dirigé.

Nous nous proposons d'étudier dans le premier, deuxième et troisième chapitres 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 quatrième chapitre, nous traitons les différentes techniques de la réalisation des manipulations tel que la caractérisation métallographique, électrique et la diffraction des rayons X.

Quant au cinquième chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus et leurs donner un sens physique.

CHAPITRE I : Généralités sur l'énergie solaire photovoltaïque

I-1 le silicium dans le photovoltaïque

L'électricité photovoltaïque implique les contextes géophysique et énergétique, les propriétés physiques du rayonnement solaire, les propriétés technologiques des dispositifs de conversion photovoltaïque et finalement, celles des systèmes et des applications qui exploitent efficacement cette énergie [1].

La conversion photovoltaïque a lieu dans divers matériaux semi-conducteurs. Tous n'ont pas les mêmes propriétés d'absorption du spectre solaire et leur coût sont très différents. Ils donnent lieu à de nombreuses filières de développement qui trouvent des applications dans divers domaines [2].

Actuellement les matériaux utilisés pour l'énergie photovoltaïque se distinguent suivant quatre branches principales :

- Le silicium cristallin
- Les couches minces
- Les composants III-V (colonne 3 et 5 de la classification périodique)
- Les concepts innovants (cellules organiques, cellules à colorant...)

Le graphique de la figure I-1 montre la répartition des différents matériaux sur le marché photovoltaïque.

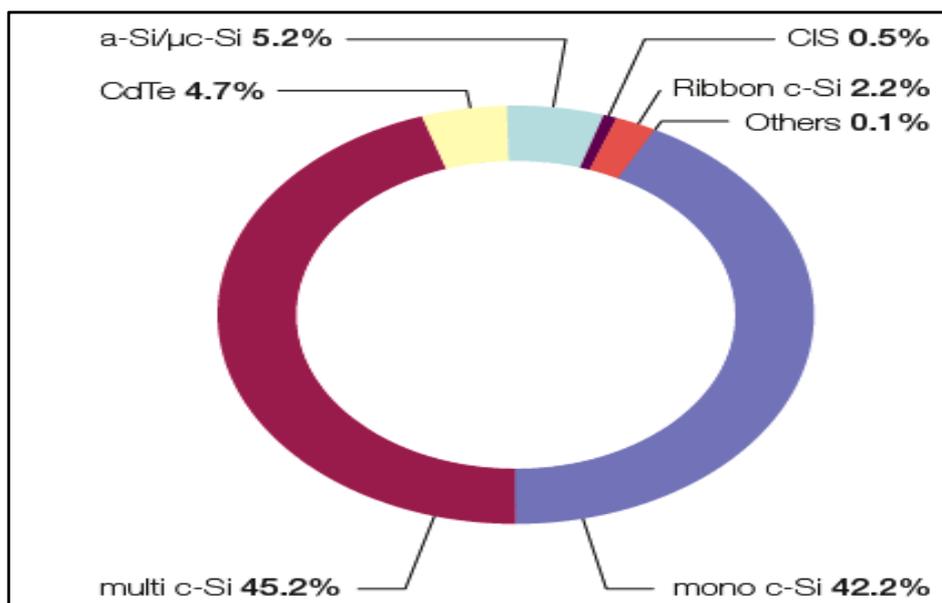


Figure I-1 : Répartition des différents matériaux sur le marché photovoltaïque [3].

Le silicium cristallin et multicristallin représente l'écrasante majorité du marché des cellules photovoltaïques. Le silicium est un matériau abondant à la surface du globe et non toxique ; de plus, grâce au développement de l'industrie micro-électrique, les propriétés et les procédés de transformation du silicium sont assez bien connus : oxyde naturel (SiO_2) présentant d'excellentes propriétés isolantes et passivantes. La mise en forme du silicium se décline sous des formes variées qui sont sources de filières technologiques différentes : substrats monocristallins, polycristallin ou amorphe [40].

I-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 dépasse la demande de l'industrie électronique. Il est donc impossible de fonctionner comme jusqu'au début des 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. La figure I-2 montre l'évolution de la production et de la demande en silicium.

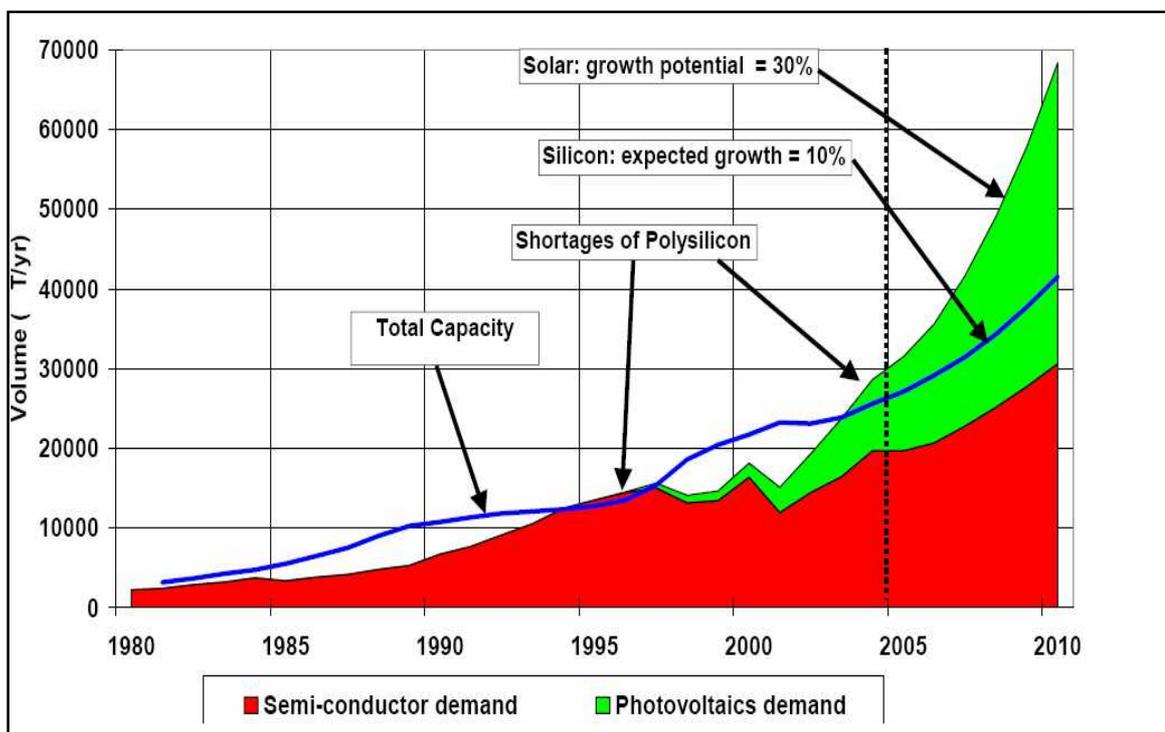


Figure I-2 : Evolution de la production et de la demande en silicium [4].

Depuis environ quatre ans, la production de silicium de qualité électronique ou photovoltaïque est inférieure à la demande (figure I-2) ; qui s'est traduit en 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.

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, plusieurs entreprises s'introduisent dans ce marché [4].

I-3 L'industrie photovoltaïque

La production mondiale des cellules photovoltaïques comme la puissance installée ne cessent de croître depuis 15 ans à un rythme soutenu, en moyenne de 30% par an. La Figure I-3 montre la production mondiale de cellules en GW par année.

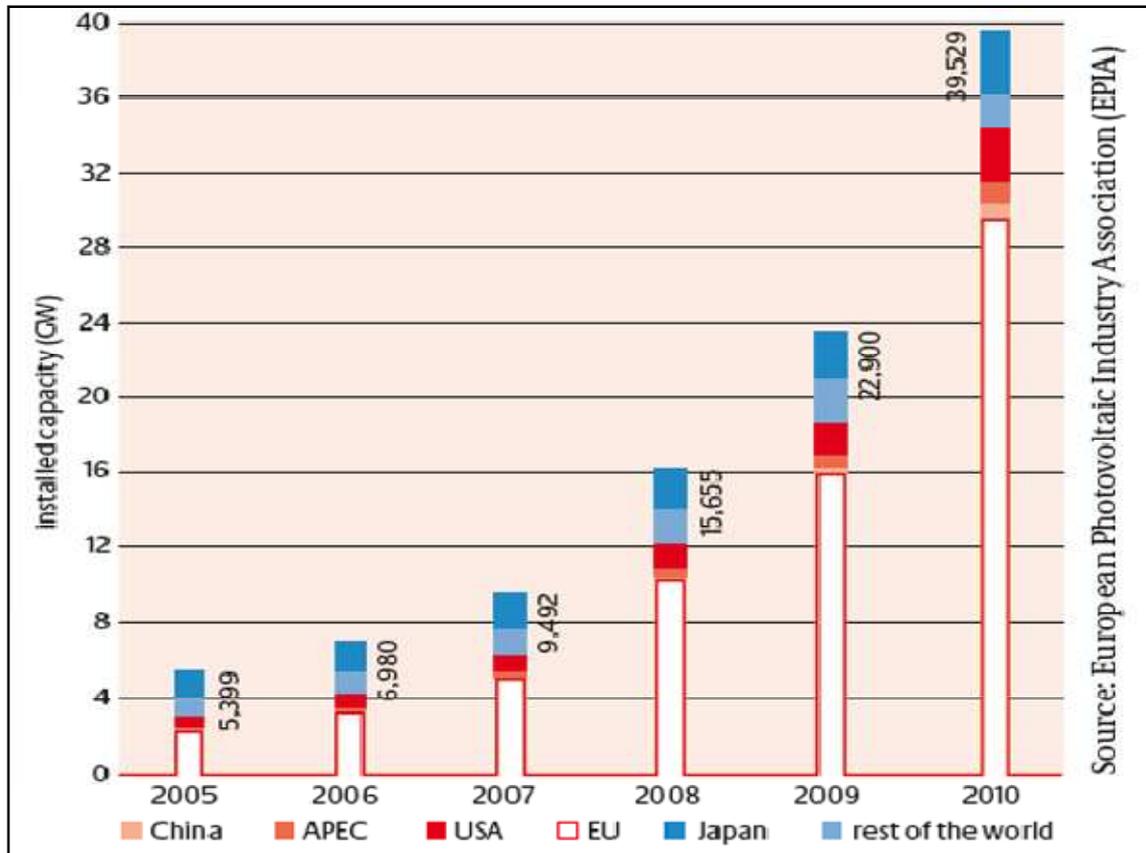


Figure I-3: Production mondiale de cellules en GW par année [2].

Les fortes disparités de développement du photovoltaïque suivant les pays sont liées aux différentes politiques incitatives mises en œuvre. Bien qu'en croissance exponentielle, le secteur industriel photovoltaïque est dépendant des aides financières publiques.

Aujourd'hui, le coût du watt d'origine photovoltaïque est compris entre 2€/W et 3 €/W suivant les technologies et le lieu d'installation des modules. La viabilité économique de l'électricité photovoltaïque est attendue à un prix de 1 €/W. Les recherches et l'innovation ont ainsi pour enjeu d'abaisser les coûts de production des cellules pour atteindre cet objectif [2].

I-4 L'énergie solaire

L'énergie qui nous vient du soleil représente la quasi-totalité de l'énergie disponible sur terre. Outre l'apport direct sous forme de lumière et de chaleur, elle est à l'origine de la biomasse (photosynthèse), du cycle d'eau, des vents et sous forme stockée durant des millions d'années, de nos réserves de gaz, de pétrole et de charbon.

L'énergie du soleil est produite par les réactions de fusion thermonucléaire : les noyaux d'hydrogène (protons) s'assemblent en noyaux d'hélium (2 protons) [5].

Le rayonnement solaire porteur d'énergie

Le rayonnement émis par le soleil est constitué d'ondes électromagnétiques dont une partie parvient constamment à la limite supérieure de l'atmosphère terrestre. En raison de la température superficielle du soleil (environ 5800 K), ce rayonnement électromagnétique se situe dans la gamme de longueur d'onde de la lumière visible (entre 0,4 et 0,75 μm) [6].

Le soleil décharge continuellement une énorme quantité d'énergie radiante dans le système solaire, la terre intercepte une toute petite partie de l'énergie solaire rayonnée dans l'espace. Une moyenne de 1367 watts atteint chaque mètre carré du bord externe de l'atmosphère terrestre. La part d'énergie reçue sur la surface de la terre dépend de l'épaisseur de l'atmosphère à traverser [7].

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

$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{I-1})$$

Où

$E(\text{J})$: énergie,

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

$c(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$: vitesse de la lumière ($=3 \cdot 10^8$),

$\lambda(\text{m})$: longueur d'onde (souvent exprimée en micromètre),

$\nu(\text{Hz})$: fréquence.

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

$$E_{\text{eV}} = \frac{1.2419}{\lambda_{\mu\text{m}}} \quad (\text{I-2})$$

Le flux de photons par seconde et par cm^2 $N_{(\lambda)}$ de longueur d'onde λ est donné par la relation :

$$N_{(\lambda)} = M_{\lambda} \frac{\lambda}{hc} d\lambda \quad (\text{I-3})$$

Où:

$N_{(\lambda)}(\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1})$: flux de photons,

$M_{\lambda}(\text{W}\cdot\text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1})$: irradiance spectrale,

$d\lambda(\mu\text{m})$: tranche de longueur d'onde de largeur spectrale normalisée (en général de $1\mu\text{m}$) [8].

I-5 La conversion photovoltaïque

I-5-1 La cellule photovoltaïque

Les photopiles sont des composants électroniques à semi-conducteur qui, lorsqu'ils sont éclairés par le rayonnement solaire, développent une force électromotrice capable de débiter un courant dans un circuit extérieur. Donc c'est la transformation directe de la lumière en électricité par un processus appelé « effet photovoltaïque » [9].

I-5-2 L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p. Une jonction PN a été formée tel qu'il est montré sur la figure I-4 [7].

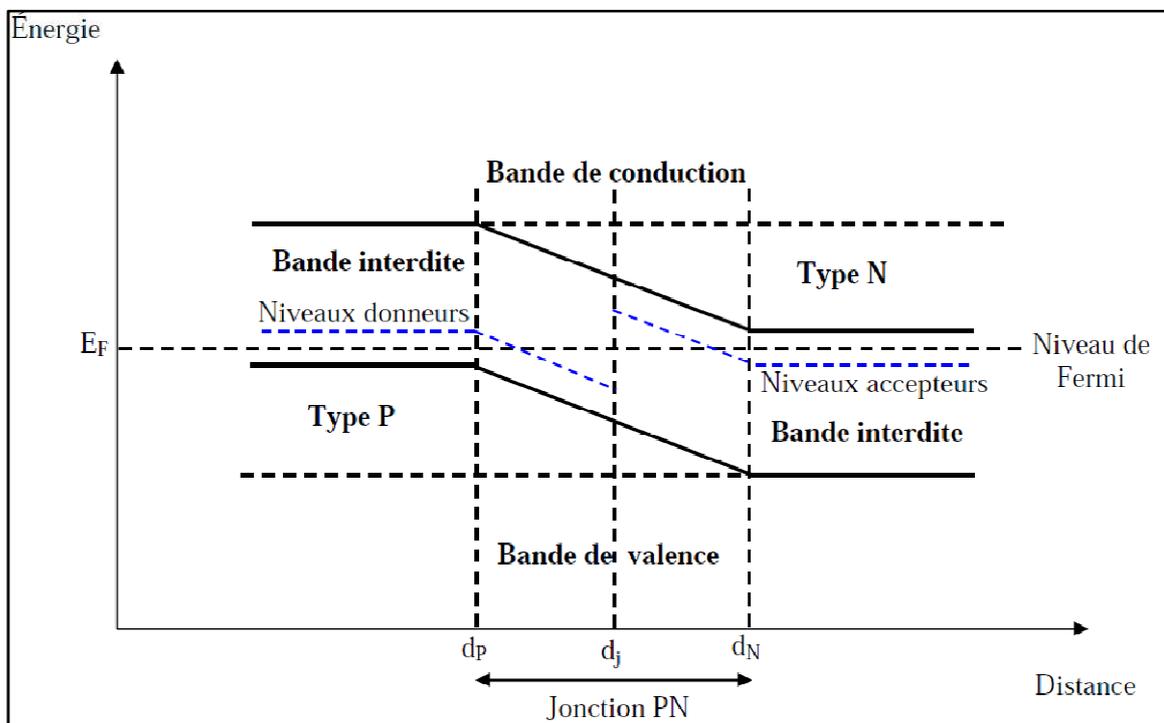


Figure I-4 : Diagramme des bandes d'énergie au voisinage de la jonction PN [10].

L'effet photovoltaïque est la transformation directe de la lumière en électricité (courant continu CC). Son principe réside en une collision des photons incidents (flux lumineux) avec les électrons libres et les électrons de valence en leur communiquant une énergie ($h\nu$), si cette énergie est supérieure ou égale à l'énergie de gap de ce semi-conducteur ($E_g = E_c - E_v$), l'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction en laissant un trou derrière lui, d'où l'apparition des paires électron-trou dans différents points de la jonction.

Donc toute particule minoritaire près de la jonction a une probabilité très forte pour la traverser et la jonction s'oppose uniquement au passage des porteurs majoritaires.

Si les photons ont une énergie très supérieure à E_g , ils passent de la bande de valence à un niveau instable de la bande de conduction. L'excès d'énergie sera transmis sous forme de phonons au réseau cristallin puis perdu en chaleur et l'électron prendra un niveau stable dans la bande de conduction.

Si les photons ont une énergie inférieure à E_g ils ne seront pas absorbés et leurs énergies ne contribuent pas à la conversion photovoltaïque la figure I-5 montre le principe de cette conversion[10].

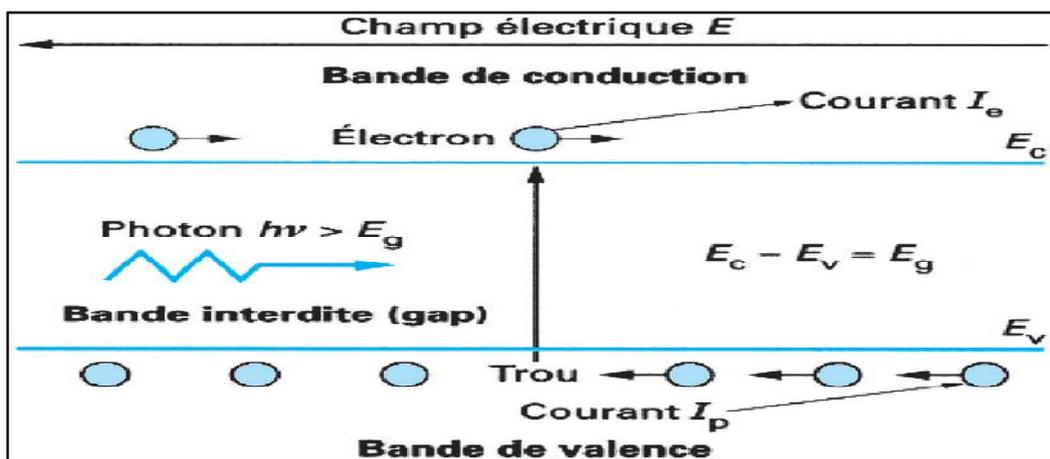


Figure I-5: Principe de la conversion photon-électron dans un système à deux niveaux d'énergie [8]

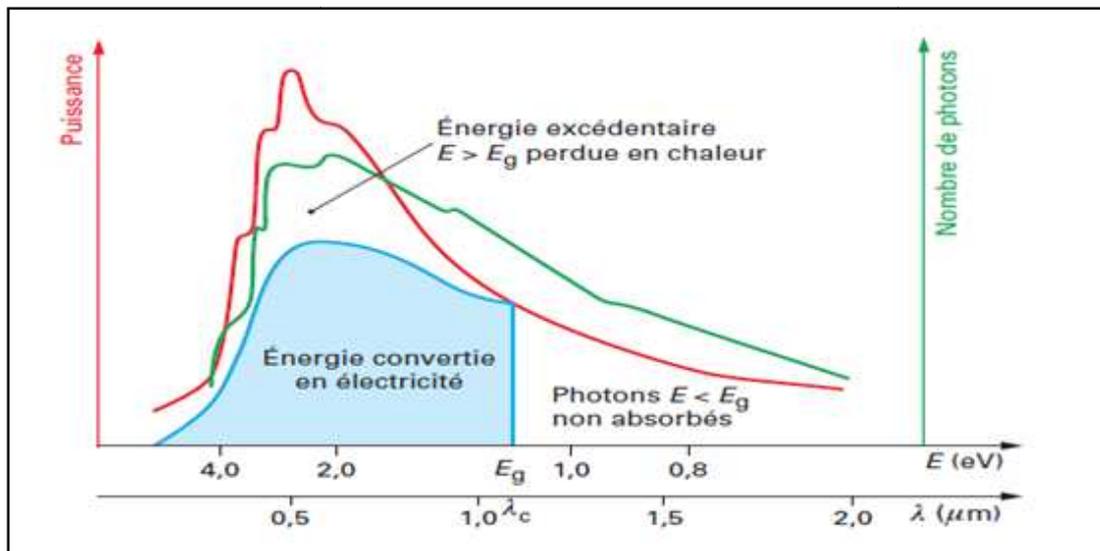


Figure I-6 : Illustration du double filtrage du spectre solaire par un système de conversion photovoltaïque à deux niveaux d'énergie, de gap E_g imposant la longueur de coupure λ_c [8].

I-5-3 La caractéristique électrique de la cellule photovoltaïque

La caractéristique électrique (courant-tension) de la cellule photovoltaïque est représentée sur la figure I-7 suivante :

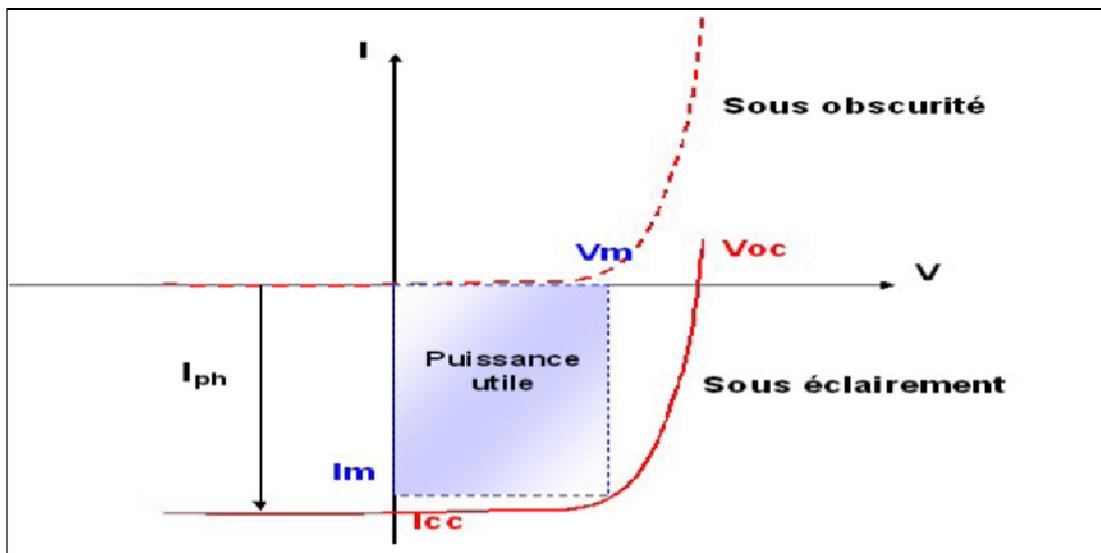


Figure I-7 : Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire [11].

Puissance maximale et rendement

La partie intéressante de la caractéristique courant-tension, pour l'utilisateur, c'est celle qui génère de l'énergie, qui correspond à la puissance maximale. La figure I-8 représente la puissance maximale sur une caractéristique courant-tension.

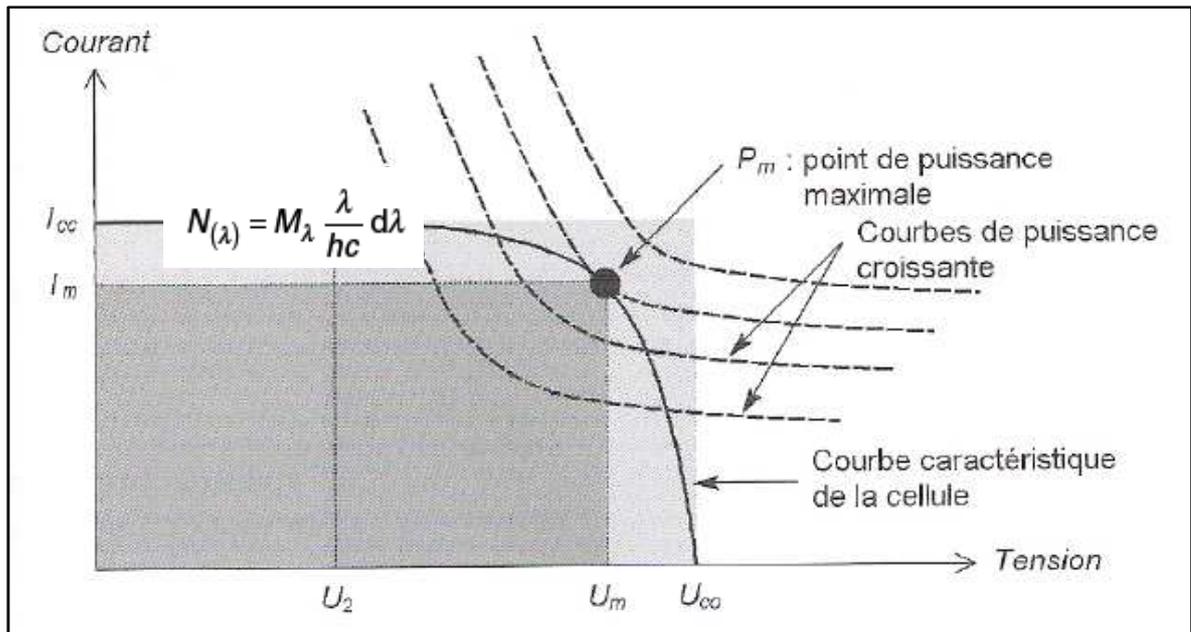


Figure I-8 : Puissance maximale sur une caractéristique courant-tension [12].

Au point P_m , situé au « coude » de la caractéristique, la puissance de la photopile est maximale pour l'éclairement considéré. Ce point dit puissance maximale, est associé à une tension dite de tension maximale U_m et de courant maximal I_m .

$$P_m = I_m \cdot U_m \quad (\text{I-4})$$

Le rendement énergétique est défini quant à lui comme le rapport entre cette puissance maximale produite et la puissance du rayonnement solaire qui arrive sur le module photovoltaïque.

Si « S » est la surface de ce module, et E l'éclairement en W/m^2 , le rendement énergétique de la cellule s'écrit[12] :

$$\eta = \frac{P_m}{E \cdot S} \quad (\text{I-5})$$

CHAPITRE II : Le silicium photovoltaïque

II-1 Généralités

II-1-1 Quelques propriétés de Si

Le silicium est le 2^{ème} élément du groupe IVA dans le tableau périodique des éléments, c'est un élément électropositif tétravalent Si^{+4} .

Masse atomique = 28,08 ; numéro atomique = 14 ; rayon atomique = 0,39Å.

A la pression atmosphérique le silicium se cristallise en une structure CFC diamant comme montré sur la figure II-1.

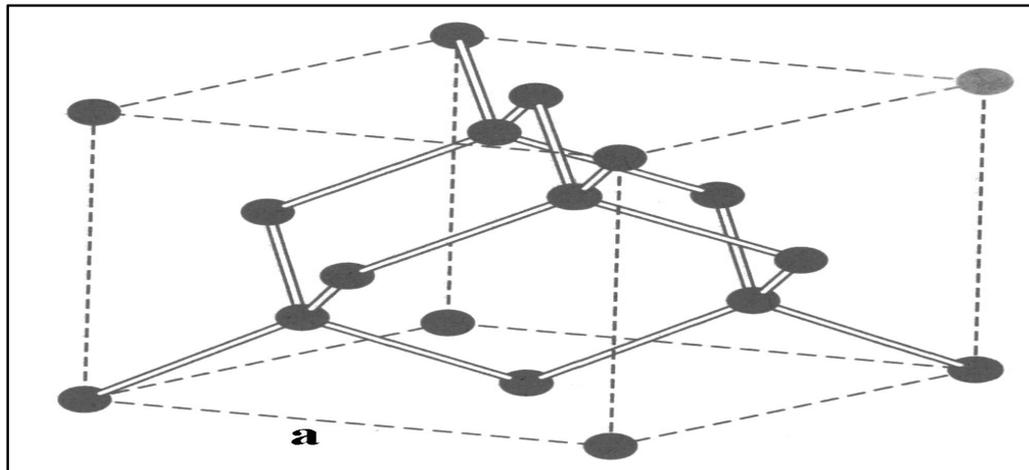


Figure II-1 : Structure cristalline du silicium montrant les liaisons tétraédriques[13].

Il ne se trouve jamais seul dans la nature, mais en combinaison avec l'oxygène qui forme des oxydes et silicates.

Le silicium est un semi-conducteur avec une énergie de gap de 1.12 eV à 25°C.

Tableau I.1 : les propriétés mécaniques et thermiques de silicium [14].

Propriété	Valeur
Densité atomique (atomes/cm ³)	5.0×10^{22}
Point de fusion (°C)	1410
Point d'ébullition (°C)	2355
Densité (g/cm ³ à 25°C)	2.329
Volume de contraction à la fusion (%)	9.5
Conductivité thermique (300K)(W.cm ⁻¹ K ⁻¹)	1.5

II-1-2 Propriétés Photovoltaïques de silicium

Aujourd'hui, plus de 99 % des équipements photovoltaïques utilisent le silicium comme matériau de base. Ce dernier se présente sous différentes formes, les plus répandues étant le silicium monocristallin, le silicium multicristallin et le silicium amorphe.

Le silicium offre de nombreux avantages. Présent en abondance dans la croûte terrestre (20%), c'est un matériau non toxique. Outre ses propriétés semi-conductrices, le silicium présente un oxyde naturel SiO_2 qui trouve de nombreuses applications en micro-électronique.

II-1-3 Les différents états de silicium

Les différents états de silicium photovoltaïque sont :

- Le silicium monocristallin.
- Le silicium polycristallin.
- Le silicium amorphe.
- Les rubans de silicium.
- Les couches minces de silicium.

II-2 les impuretés dans le silicium

Il est connu que les impuretés ont des effets sur l'inefficacité du silicium photovoltaïque. Les atomes des impuretés peuvent apparaître comme des solutions solides, comme une paire avec les autres éléments, par exemple FeB ou comme un large agrégat qui précipite avec le silicium ou avec les autres éléments par exemple Fe_2Si , qui dépend de la température, la concentration et la densité des imperfections (dislocations, joints de grain). Si la température ou l'environnement chimique sont altérés, elle peut prendre quelque temps avant qu'un nouvel équilibre soit établi.

Le temps d'atteindre l'équilibre peut dépendre des paramètres tels que la température, la vitesse de refroidissement, la composition chimique, la taille des grains, la densité des dislocations et autres.

L'effet des impuretés peut être changé par des traitements thermiques et par l'exposition de matériau à un piégeage atmosphérique dans lequel les éléments diffusent sur le silicium et se combinent avec les impuretés [9].

II-2-1 Les impuretés non métalliques (oxygène et carbone)

- **L'oxygène**

Il provient essentiellement de l'atmosphère et occupe généralement des sites interstitiels. En forte concentration, il précipite sous forme de SiO_x qui affecte la génération et la durée de vie des porteurs minoritaires. En effet, sa présence conduit à un piégeage des impuretés dans la couche et à une dégradation de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires [15].

La précipitation de l'oxygène dépend de la teneur, la température, le temps et la température des sites de nucléation. Il a un coefficient de diffusion élevé

- **Carbone**

Le carbone est présent dans des sites substitutionnels et les précipités de SiC . La précipitation du carbone est liée à la fois à sa concentration et à la précipitation de l'oxygène. La précipitation de l'oxygène entraîne une expansion de volume, d'où le passage d'atomes de silicium en position interstitielle qui réagit avec le carbone en position substitutionnelle pour former un précipité de SiC : $Si + C \rightarrow SiC$ [16]

II-2-2 Les impuretés métalliques

Le silicium poly-cristallin est caractérisé par une significative concentration d'impuretés métalliques due à la mauvaise qualité du silicium utilisé comme matériau de base pour l'élaboration du matériau. Une contamination par les impuretés métalliques rencontrées durant les traitements à hautes températures est aussi possible. Elles existent sous différents états de charge, occupant à la fois des sites substitutionnels et interstitiels dans le réseau cristallin, et sous formes des complexes [17].

II2-2-1 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%, on peut voir ça sur le graphe de la figure II-2 [18].

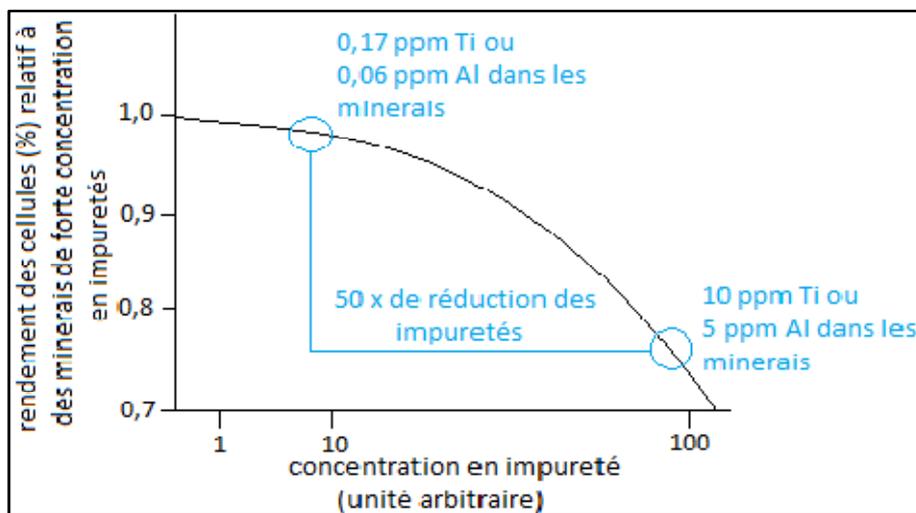


Figure II-2 : Effet d'une contamination en aluminium et en titane sur le rendement des cellules photovoltaïques [18].

II2-2-2 Diffuseurs rapides : exemple du fer

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

II-3 Les défauts

II-3-1 Dislocations

Les dislocations sont des défauts linéaires, créés à partir d'un glissement de certains plans atomiques par rapport à d'autres ou de la distorsion de deux régions adjacentes l'une par rapport à l'autre dans la structure cristalline.

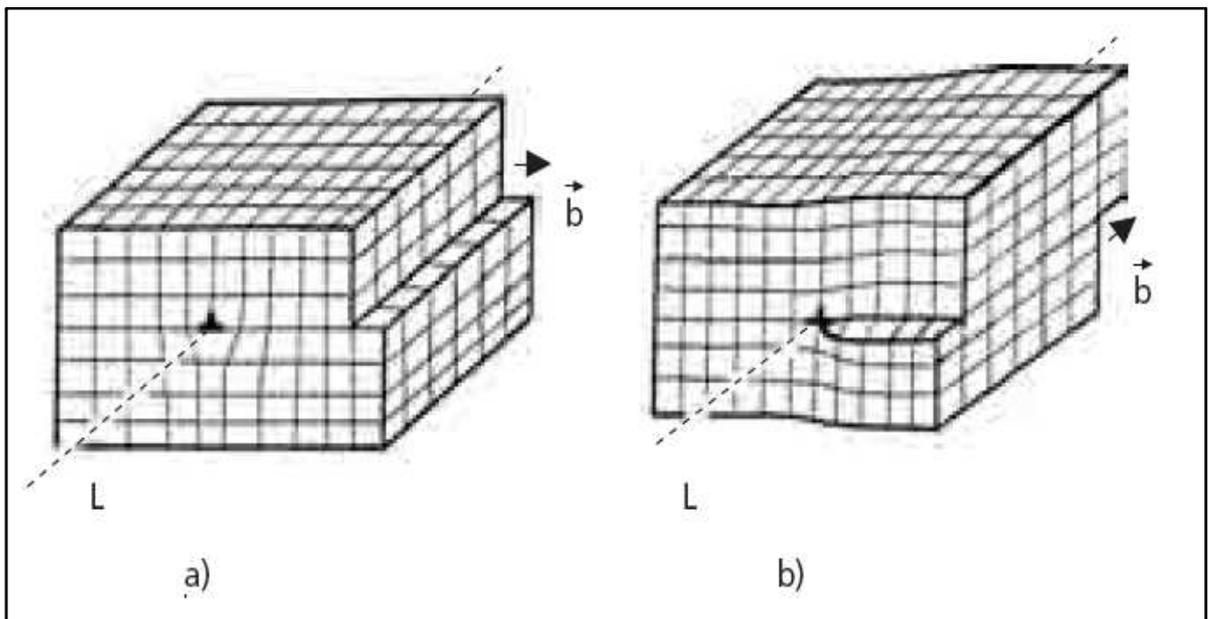
Elles sont dues aux chocs thermiques lors de l'élaboration du matériau ou encore à la présence d'impuretés [19].

Ces dislocations constituent des sortes de «plis» des plans atomiques dans le cristal, dont l'amplitude est égale à un nombre de distances interatomiques, permet de retrouver le cristal parfait à longue distance. L'amplitude du «plis», discontinuité de translation qui caractérise le défaut par rapport à un cristal parfait, est caractérisée par le vecteur de Burgers \vec{b} . La figure II-3 représente schématiquement dans un cristal, deux types de dislocations :

-Une dislocation coin, dont la ligne de dislocation L est perpendiculaire au vecteur de Burgers \vec{b} ;

-Une dislocation vis, dont la ligne de dislocation L est parallèle au vecteur de Burgers \vec{b} .

Il peut exister des dislocations mixtes, dont la ligne fait un angle compris entre 0 et 90° avec le vecteur de Burgers.



a) Ligne de dislocation coin,
L est perpendiculaire à \vec{b} .

b) Ligne de dislocation vis, L est
parallèle à \vec{b} .

Figure II-3 : Les deux types de dislocations dans un cristal [20].

Les mécanismes responsables de la présence de dislocations dans les cristaux sont :

- Germination hétérogène de dislocations induite par les contraintes internes dues aux contraintes différentielles des différentes parties du cristal lors du refroidissement ; l'origine de ce phénomène peut se trouver dans les gradients de température ou dans la présence de précipités ou amas d'impuretés ayant un coefficient de dilatation thermique différent de celui de la matrice.
- Apparition de dislocations à l'interface de dendrites entrées en contact les unes avec les autres au cours de leur croissance.
- Agglomération de lacunes créées thermiquement ; les amas de lacunes peuvent alors s'effondrer en boucles de dislocations lacunaires [21].

Les dislocations sont électriquement actives, elles augmentent la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires ce qui provoque la réduction de leur longueur de diffusion, de plus elles induisent des liaisons pendantes, zones de

ségrégation des impuretés. Cela entraîne un affaiblissement des propriétés électriques du silicium polycristallin [22].

II-3-2 Les joints de grains

Les joints de grains peuvent être considérés comme des interfaces séparant deux cristaux de même nature dont l'orientation est différente. C'est une région de transition où un arrangement localisé des atomes permet d'accommoder sans contrainte à grande distance la différence d'orientation.

Les joints de grain 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 charge 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 grain sont aussi le siège d'une ségrégation des impuretés et des éléments dopants qui deviennent inactifs [22].

Dans les matériaux covalents, la structure atomique d'un joint de grains est étroitement liée à sa structure électronique. C'est la formation de liaison covalente qui détermine la structure atomique du joint de grains. On ne peut cependant pas exclure la possibilité de liaisons pendantes associées à des états électroniques dans le gap d'énergie fondamentale. La figure II-4 met en évidence un joint de grain de deux phases différentes et un joint de grain de deux phases identiques [23].

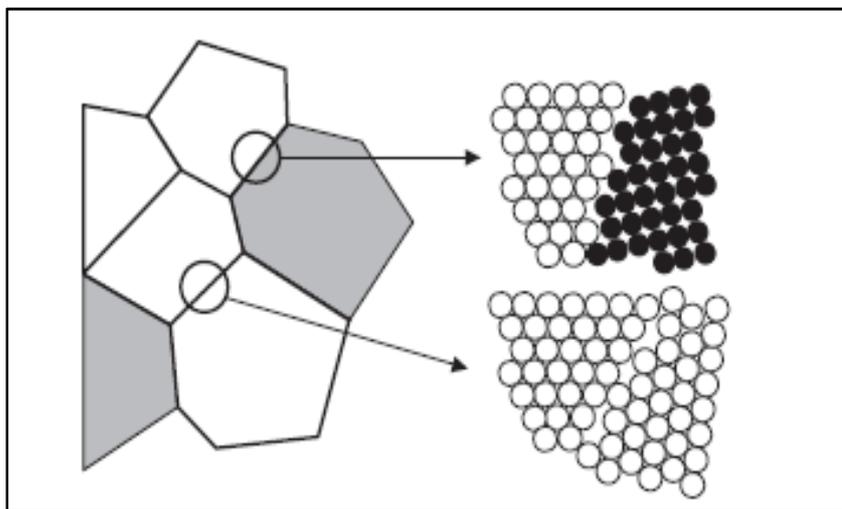


Figure II-4 : Polycristal, et schématisation à deux dimensions un joint de grain de deux phases différentes et un joint de grain de deux phases identiques [20].

II-3-3 Les macles

Les macles sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses d'atomes. Au cours de la solidification d'un métal liquide ou de cristallisation d'un solide dans un réseau CFC, l'ordre d'empilement des plans compacts qui étaient théoriquement ABCABC, peuvent s'inverser, ce qui produit un défaut d'empilement. La figure II-5 représente deux plans de maillage (A_1 et A_2) délimitant une zone maillée (région 2) dans une structure CFC.

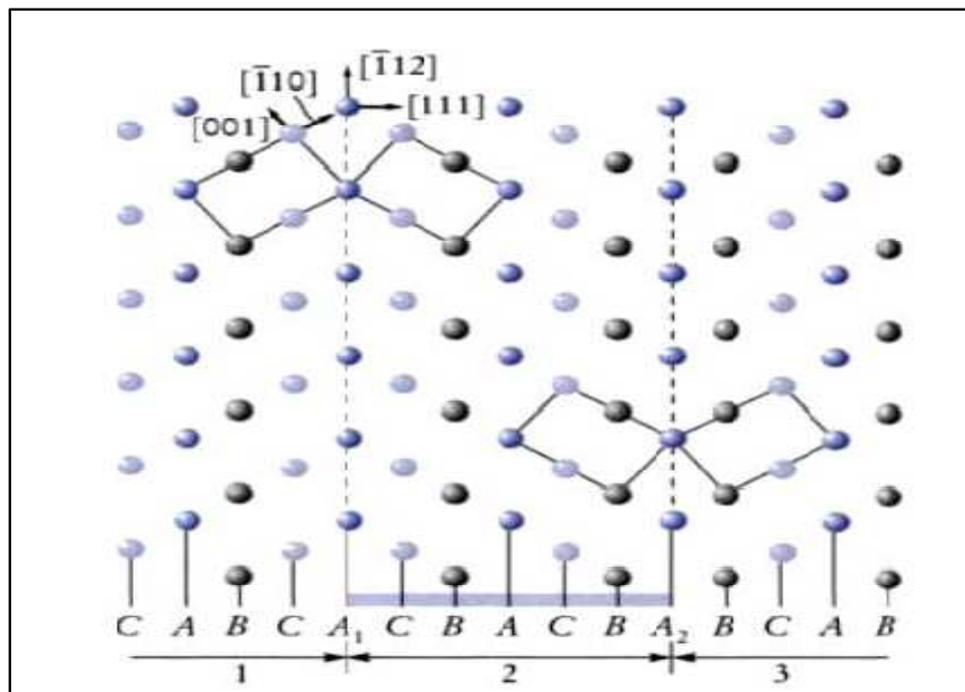


Figure II-5 : Représentation schématique de la macle dans le réseau CFC le plan de la figure est le plan (110), les plans A_1 et A_2 sont les plans de maillages [24].

II-3-4 Les joints de macles

Il peut exister des plans cristallographiques particuliers autorisant le cristal à se disposer indifféremment dans le prolongement de son orientation initiale (cristal-mère) ou en position symétrique par rapport à ce plan particulier (cristal maillé) : ceci suppose que les niveaux d'énergie des atomes en position initiale et en position symétrique soient identiques, les joints de macle sont aisément reconnaissables à leur tracé rectiligne (figure II-6).

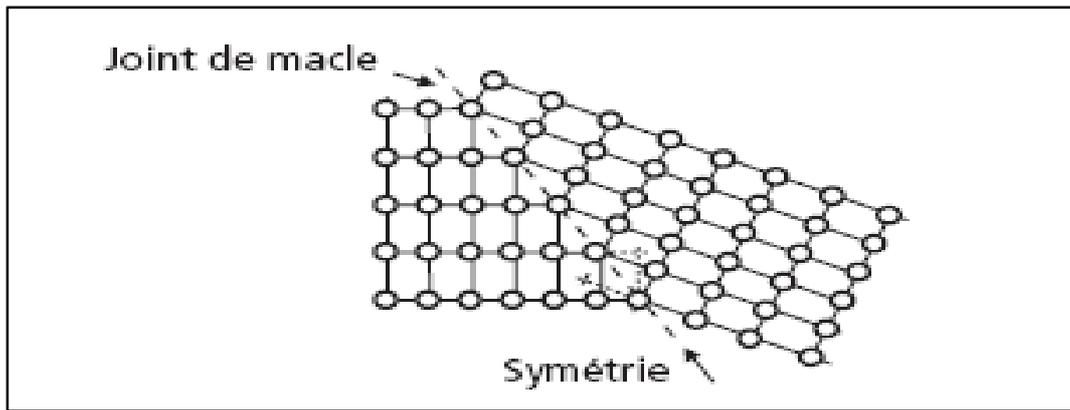


Figure II-6 : Schématisation à deux dimensions d'un joint de macle [20].

II-4 Génération, recombinaison de porteurs

Lorsque des courants de porteurs circulent dans le cristal, la balance génération-recombinaison, qui est corollaire de l'équilibre thermodynamique, se retrouve rompue, les concentrations de porteurs retrouvent leurs valeurs d'équilibre et l'un des deux processus, génération ou recombinaison, l'emporte sur l'autre. De nombreux mécanismes peuvent intervenir dans ces processus, selon la nature du cristal, ses imperfections et la température [25].

II-4-1 Taux de génération et de recombinaison

Les taux de génération g et de recombinaison r représentent les nombres de porteurs de chaque type créés ou éliminés par unité de volume et unité de temps ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). Dans la mesure où les processus de génération et de recombinaison s'effectuent par paires, ces taux sont communs aux électrons et aux trous.

A l'équilibre thermodynamique, on a :

$$\bar{g} = \bar{r}$$

Hors équilibre, on s'intéresse tout naturellement au taux net de génération-recombinaison :

$$U = r - g \quad (\text{II-1})$$

Dans toutes les situations pour lesquelles le processus de génération reste inchangé par rapport aux conditions d'équilibre, on peut poser :

$$\bar{g} = g \quad (\text{II-2})$$

Et de simples considérations cinétiques sur le modèle de la loi d'action de masse permettent alors d'établir l'expression générale :

$$U = B (pn - n_i^2) \quad (\text{II-3})$$

Où B est une fonction plus ou moins complexe des concentrations de porteurs, selon les mécanismes physiques mis en jeu dans les processus de génération et de recombinaison.

L'expression (II-3) montre, comme on pouvait s'y attendre, que à un excès de concentration de porteurs ($pn > n_i^2$), correspond une situation de recombinaison nette ($U > 0$) et que, en cas de défaut de concentration par rapport à l'équilibre ($pn < n_i^2$), le taux net U est négatif et représente donc en fait un taux net de génération [25].

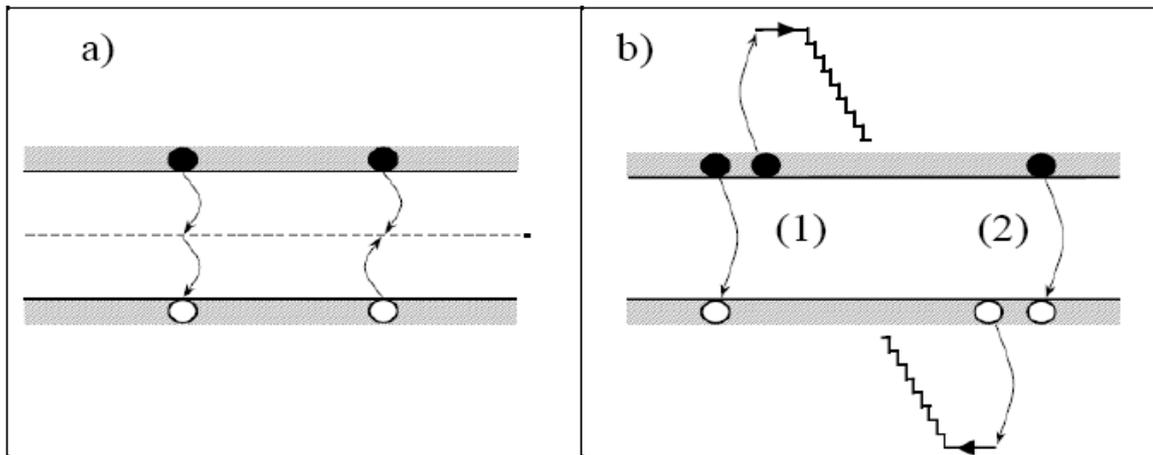
II-4-2 Mécanismes de recombinaison

II-4-2-1 Recombinaison SRH

L'apparition des états électroniques dans le gap (défauts) par la présence d'impuretés et d'imperfections cristallines dans les semi-conducteurs, conduit au piégeage des électrons ou des trous pour les transférer ensuite vers la bande de conduction ou de valence, ce qui influe sur la conductivité du semi-conducteur des paires électrons-trous par la capture d'un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence provoquant ensuite leur recombinaison [26].

II-4-2-2 Recombinaison Auger

Au niveau du dopage ou d'injection élevés la recombinaison d'Auger peut être effectuée, c'est une recombinaison à trois particules ou l'énergie libérée lors de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence est transférée à un autre électron ou un autre trou [37].



a) Recombinaison SRH

b) Recombinaison Auger

Figure II-7 : Mécanismes de recombinaison [26].

CHAPITRE III : Elaboration Et Dopage

III-1-Elaboration du silicium métallurgique

Le silicium métallurgique (MG-Si), résulte de la transformation de la silice dont on a extrait l'oxygène dans un four à arc électrique. Cette réaction, appelée réduction carbothermique, consiste à porter à des températures très élevées un mélange de quartz et d'espèces carbonées (réducteurs du type coke, houille et bois), qui vont se combiner avec l'oxygène du quartz pour donner du monoxyde. Le bois permet d'espacer les matériaux [27].

Avant d'aboutir à la réduction carbothermique plusieurs réactions antérieures se produisent dans différentes zones du four. Ces réactions sont présentées par la figure III-1 :

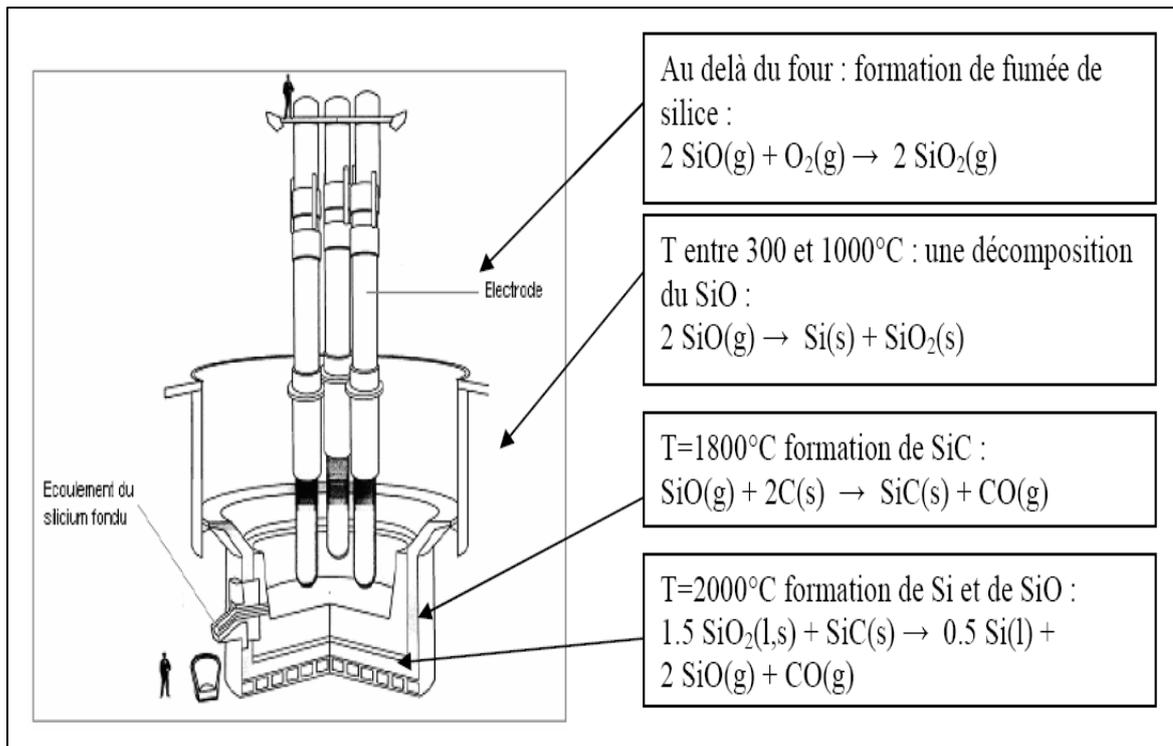


Figure III-1 : Four de production de silicium métallurgique [28].

Le silicium en fusion ainsi obtenu est récupéré dans des poches, oxygéné par insufflation d'air pour former des oxydes de calcium et d'aluminium qui vont être extraits par séparation du laitier (phase contenant des oxydes métalliques, silicates, aluminates et chaux, formés lors de la fusion). Le silicium est ensuite mis en forme par refroidissement et moulage en lingotières.

III-1-1 Composition chimique de silicium métallurgique

La pureté finale du silicium de qualité métallurgique est de 98 à 99%, soit un taux d'impuretés d'environ 15000 ppm (Fe, Ca, Mg, Al, C, O, V, Cr, Mn..), avec comme contrainte des teneurs en bore et phosphore de l'ordre de 20 à 500 ppm [13].

Le silicium liquide brut contient 1 à 3% d'impuretés qui dépendent de la matière première et le type des électrodes. Les principales impuretés sont [29] :

Fe : 0.2-1%

Al : 0.4 – 0.7%

Ca : 0.2 -0.6%

Ti : 0.1 – 0.02%

C : 0.1-0.15

III-1-2 Purification du silicium métallurgique

Il existe des différents procédés pour purifier le silicium métallurgique :

III-1-2-1 Procédé SIEMENS

Cette famille de procédés est basée sur la forte attraction de l'atome de silicium pour les ions chlorures Cl⁻. Ils consistent à synthétiser des composés gazeux contenant du silicium, généralement des chlorosilanes, à les purifier par distillation puis à déposer le silicium polycristallin par décomposition thermique. Les principales variantes sont des routes trichlorosilane, monosilane et tétrachlorosilane tel qu'il est montré sur la figure III-2 [30].

Ce procédé s'opère en trois étapes et génère un dégagement gazeux de trichlorosilane SiHCl₃. Son rendement est de 25%, pour une consommation en énergie d'environ 150 KWh/Kg. C'est le procédé utilisé historiquement pour l'industrie électronique.

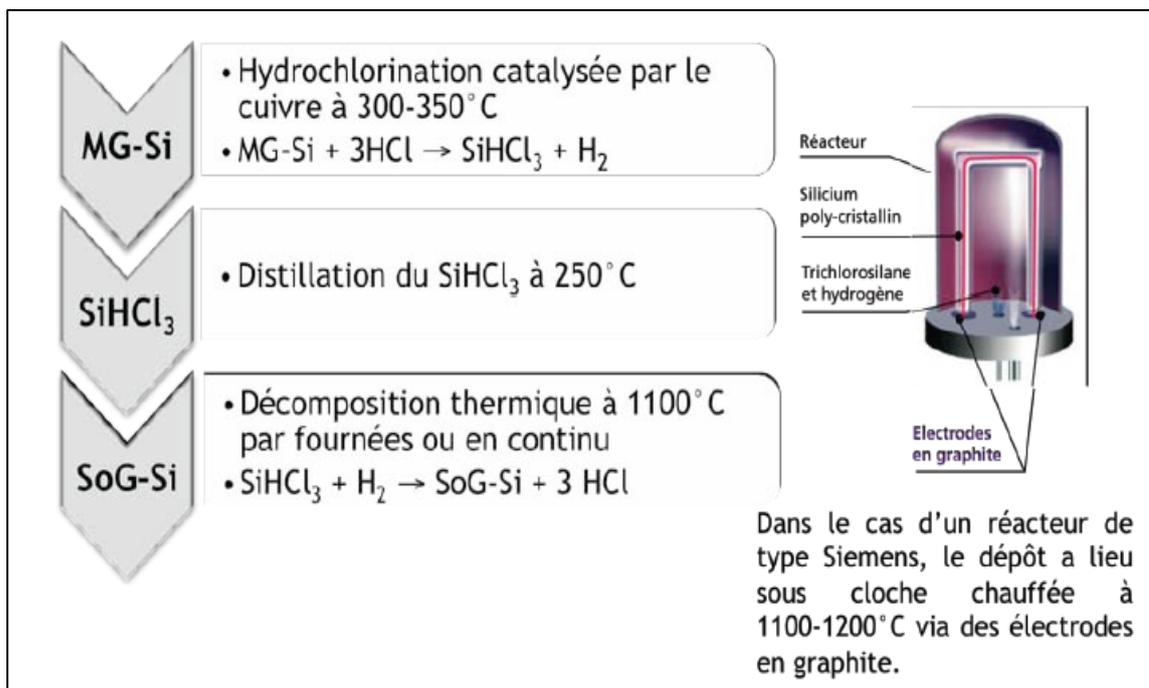


Figure III-2 : Procédé Siemens [27].

III-1-2-2 Procédé Elkem

Tout l'enjeu de la voie métallurgique est de diminuer les coûts de production tout en garantissant une qualité suffisante pour les applications solaires. Plusieurs industriels et centres de recherche développent actuellement des procédés qui permettent de s'affranchir du passage par les composés gazeux, dans le but de réaliser une économie d'énergie. Les procédés métallurgiques consistent traditionnellement en une série de fusion et de solidification successives permettant d'éliminer progressivement les impuretés.

Le procédé Elkem consiste en un traitement du silicium métallurgique par un laitier de silicate de calcium à haute température suivi d'un lessivage chimique à basse température. Les impuretés résiduelles sont collectées sur le dessus du lingot obtenu après une solidification directionnelle. Les blocs éliminés sont ensuite réintroduits en amont dans le procédé, la figure III-3 montre les différentes étapes du procédé



Figure III-3 : Le procédé Elkem [31].

III-1-2-3 Purification par plasma

Le principe général du procédé consiste à traiter le silicium liquide par un plasma d'argon dans lequel sont ajoutés différents gaz réactifs. Les espèces actives générées au sein du plasma vont réagir en surface du bain de silicium liquide et se combiner avec les impuretés pour créer des composés volatils, évacués hors de l'enceinte de traitement. La figure III-4 montre le dispositif de ce procédé.

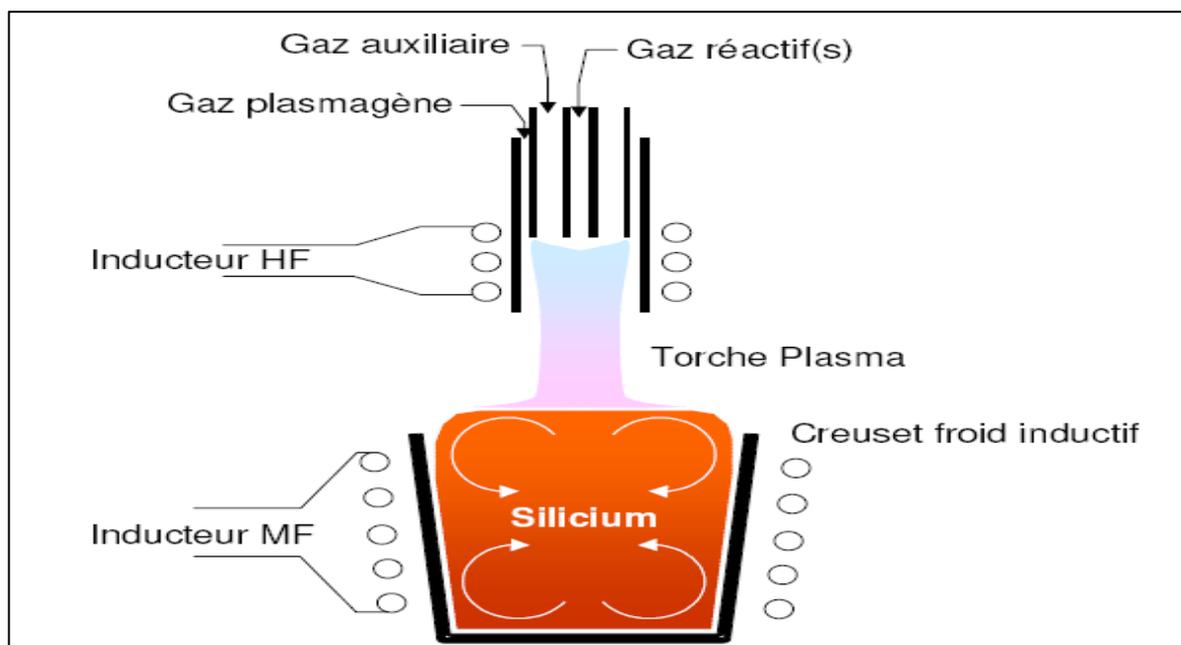


Figure III-4 : Dispositif de purification par plasma [32].

III-1-2-4- Le procédé PHOSTIL

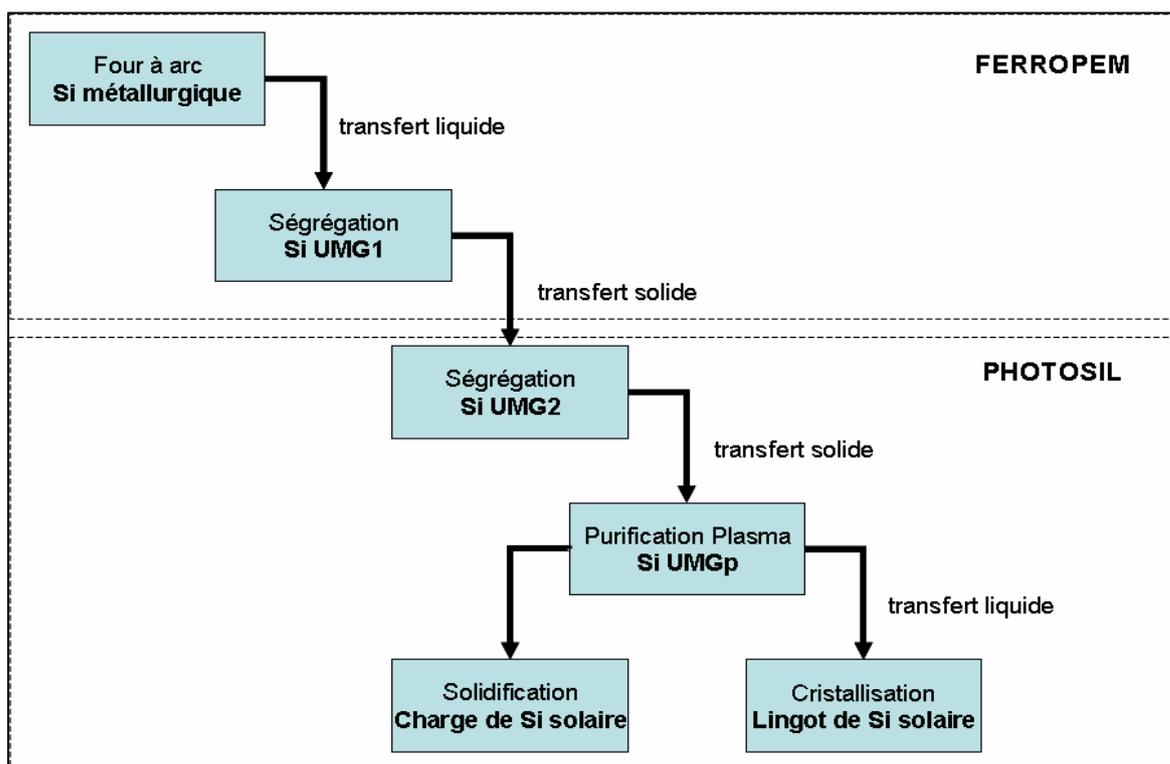


Figure III-5: Les différentes étapes du procédé PHOTOSIL [18].

III-1-2-4-1 FerroPem

L'expertise de FerroPem sur l'interaction des matières premières sur les impuretés dans le silicium métallurgique permet de produire un silicium à moindre coût avec des teneurs en impuretés acceptables [18].

Ce procédé utilise comme matériau de base le silicium de qualité métallurgique MG (Métallurgic Grade), ce silicium UMG (UpgradedMetallurgic 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 2.

Tableau 2: Concentrations en impuretés dans un lingot de qualité UMG1 selon le procédé Ferropem [33].

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

III-1-2-4-2 Le procédé PHOTOSIL

Dans le cadre du procédé PHOTOSIL le silicium est purifié par l'intermédiaire d'une torche plasma. L'élimination des impuretés contenues dans le silicium métallurgique s'effectue à l'interface silicium-plasma. Les gaz réactifs, O₂ et H₂, introduits dans le plasma formant des espèces excitées qui réagissent avec les polluants du silicium en créant des espèces volatiles.

Le débit de gaz dans la torche à plasma permet le renouvellement du gaz à la surface du silicium, les impuretés sont ainsi évacuées dans le gaz de sortie. Pour que les espèces réactives du plasma réagissent avec les impuretés, celles-ci doivent diffuser à l'interface du silicium liquide. Le brassage électromagnétique du silicium permet le renouvellement de la surface du bain et favorise la diffusion des impuretés à l'interface. Ce traitement est efficace pour volatiliser le bore et le carbone ainsi qu'une purification du silicium en calcium et en aluminium [18].

Après la purification, le silicium peut être solidifié soit par une solidification contrôlée et dirigée soit elle est effectuée dans une lingotière.

III-2-Elaboration des monocristaux

III-2-1 La méthode CZOCHRALSKI

Pour produire du silicium monocristallin, on utilise la même technique que dans l'industrie des composants électroniques. La méthode CZOCHRALSKI est l'une des seules permettant d'obtenir de gros monocristaux de qualité optique suffisante. Le matériau à élaborer est d'abord porté à la fusion dans un creuset (figure III-6). Un germe monocristallin est approché du centre de la surface du bain, avec laquelle il est mis en contact. Le liquide remonte par capillarité le long du germe, créant une interface

triple liquide-solide-gaz. Le germe est ensuite lentement tiré vers le haut, à des vitesses de l'ordre du millimètre par heure, pour former un monocristal. L'ensemble de la croissance est effectuée en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain et à contrôler la forme de l'interface solide/liquide comme le montre la figure III-6 [34].

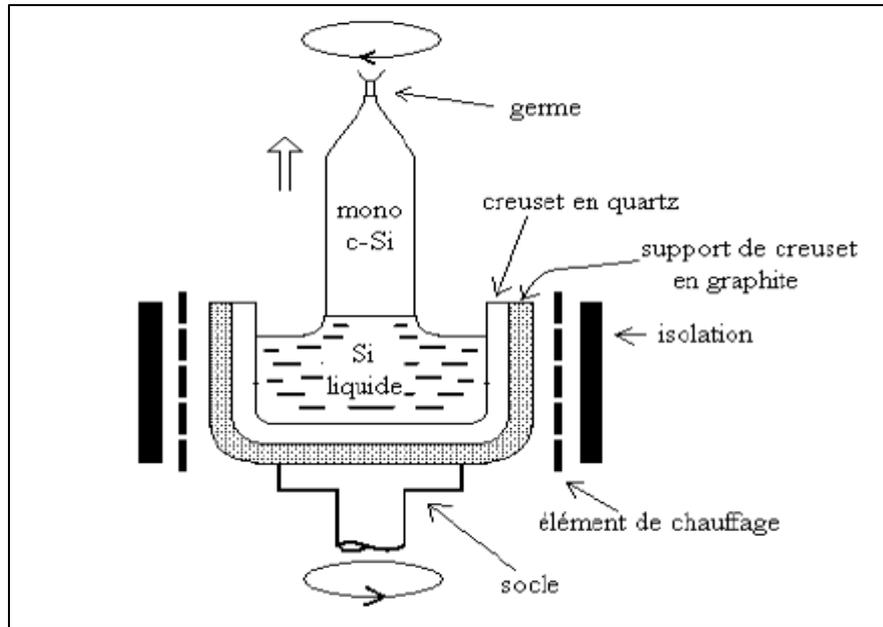


Figure III-6 : Méthode de CZOCHRALSKI [35].

La figure III-7 présente 2 cristaux obtenus par la méthode CZOCHRALSKI



Figure III-7 : Lingots de silicium monocristallin [35].

Les avantages du procédé Czochralski proviennent de l'absence de contact cristal-creuset et de la possibilité d'élaborer des cristaux de diamètre important avec des vitesses de tirage relativement élevées (au moins de l'ordre du centimètre par heure).

Par contre, la stabilisation de la position de l'interface de solidification et du diamètre nécessitent un gradient de température axial élevé (de l'ordre de $50^{\circ}\text{C}/\text{cm}$), ce qui augmente les contraintes thermomécaniques dans le cristal, induisant des défauts cristallins.

III-2-2 La méthode BRIDGMAN

La spécificité de la méthode Bridgman est l'emploi d'un creuset qui contient la charge polycristalline et un germe monocristallin. Cette charge polycristalline est fondue ainsi qu'une partie du germe, puis le creuset est déplacé dans un gradient de température à une vitesse contrôlée. La solidification s'opère ainsi à partir du germe orienté. On distingue la méthode Bridgman verticale (VB) et la méthode Bridgman horizontale (HB) comme on peut le voir sur les figures III-8 et III-9

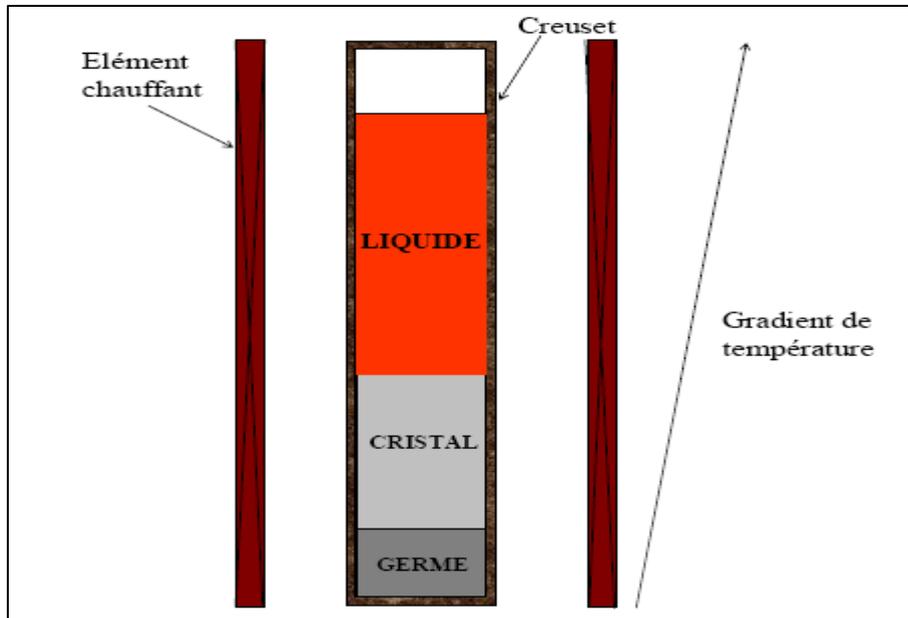


Figure III-8 : Schéma de principe de la méthode Bridgman verticale (VB) [36].

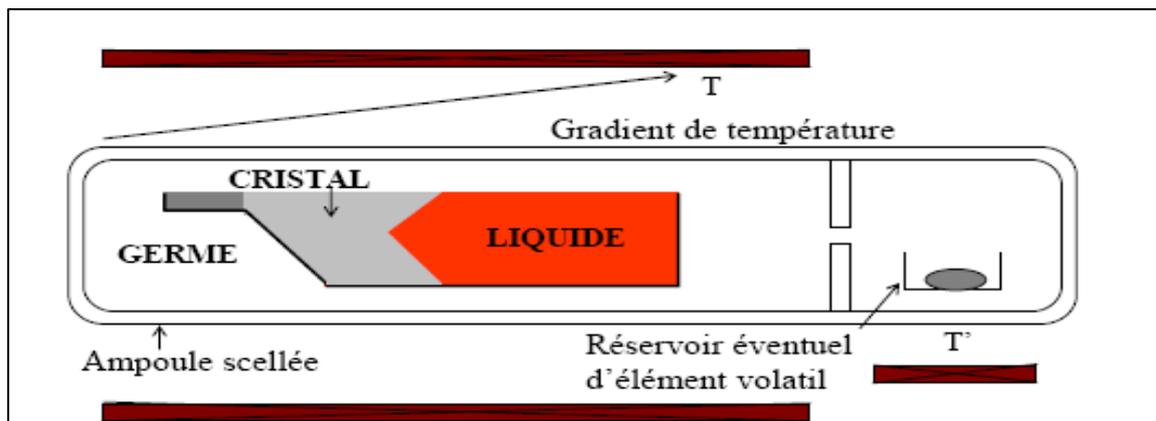


Figure III-9 : Schéma de principe de la méthode Bridgman horizontale (HB) [36].

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

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

III-2-3 La méthode de la zone flottante (FZ)

La méthode de la zone flottante permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté. Elle permet d'une part de purifier un barreau de silicium polycristallin et d'autre part de le transformer en un monocristal d'orientation cristalline et de diamètre contrôlés. La solidification est initiée au moyen d'un germe monocristallin qui sélectionne l'orientation du monocristal massif. Les différentes étapes de l'opération sont illustrées schématiquement sur la figure III-10.

Comme montré sur la figure III-10, l'extrémité inférieure du barreau polycristallin est fondue, après un préchauffage par passage d'un courant à effet joule, dans le barreau. Le germe monocristallin est orienté et plongé depuis le bas dans la goutte de silicium fondu. La zone fondue est progressivement déplacée vers le haut du cristal, elle est maintenue par tensions superficielles. Un contrôle judicieux des températures, des vitesses de déplacement et de rotation conduit à la recristallisation de tout le barreau [20].

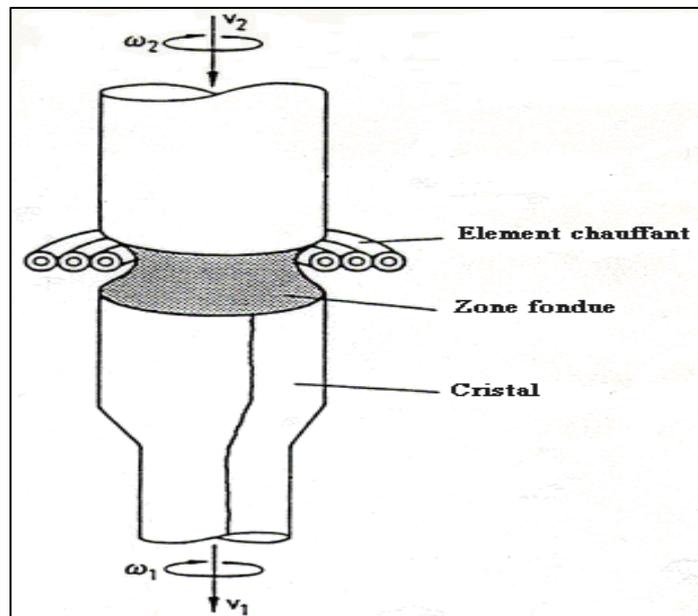


Figure III-10 : Schéma de principe de la méthode de la Zone Flottante (FZ) [35].

L'avantage majeur de ce procédé est l'absence de contact du liquide et du solide avec le creuset, ce qui évite la contamination. Le contrôle de la composition chimique du liquide par l'ajout d'une source externe d'élément volatil est facilité par le rapport surface/volume important de la méthode.

Cette méthode présente un inconvénient majeur de par la limitation du diamètre des échantillons [37].

III-3 Cristallisation des lingots et mise en forme des plaques en silicium

Le principe d'élaboration des lingots de silicium polycristallin est basé sur une méthode de cristallisation orientée dans un creuset fixe soumis à un écoulement de chaleur unidirectionnel.

La fusion de la charge de silicium est réalisée dans un creuset en graphite calorifugé sur toute sa surface. L'ajout d'un agent encapsulant à la charge permet d'éviter la contamination du silicium par le creuset et facilite la récupération du lingot [23].

La température du bain est stabilisée à une température légèrement supérieure à la température de fusion du silicium (1420°C). La cristallisation est obtenue en supprimant une partie du calorifuge de la paroi inférieure du creuset. Ceci permet l'évacuation de la chaleur latente de solidification et conduit à une solidification dirigée qui peut se faire de plusieurs manières :

- Le creuset est fixe (silicium fondu par induction) et on établit un gradient de température entre le haut et le fond (Polix) (figure III-11).

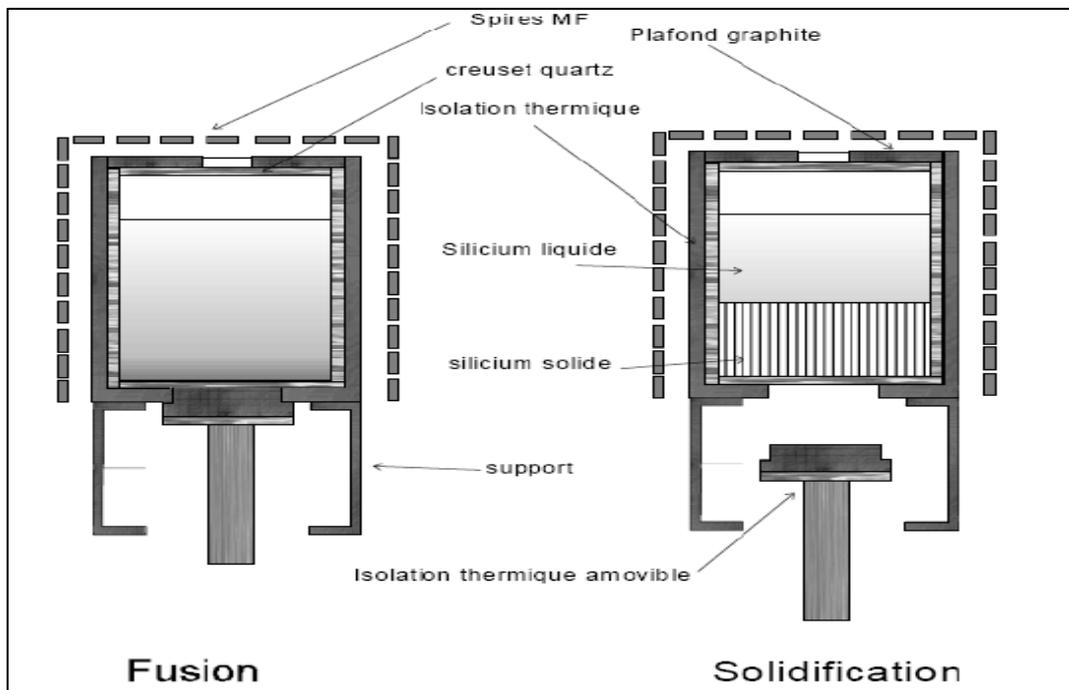


Figure III-11 : Procédé Polix pour la solidification unidirectionnelle du silicium multicristallin [39].

- Le creuset se déplace dans un four à gradient de température (méthode Bridgman) (figure III-12).

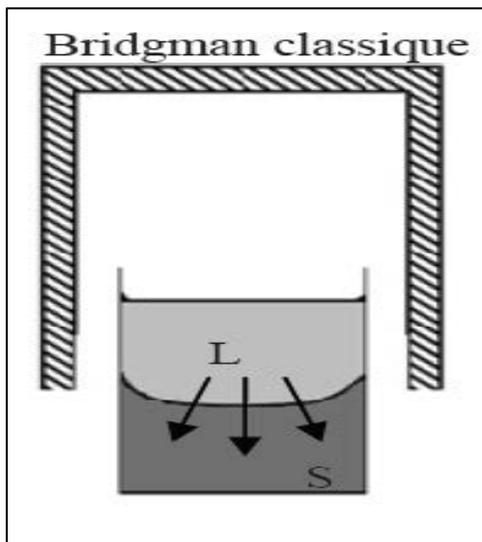


Figure III-12 : Procédé Bridgman pour la solidification dirigée de silicium multicristallin [40].

La phase suivante consiste à récupérer le lingot par retournement du creuset en utilisant les propriétés de l'agent encapsulant.

Cette technique de cristallisation avec creuset fixe simplifie la technologie et favorise la planéité du front de solidification. L'encapsulation des lingots est aussi utilisée pour éviter la diffusion des impuretés du creuset vers le silicium.

L'élimination des impuretés se fait par ségrégation. Plus solubles en phase liquide que solide, les impuretés vont migrer vers les zones se solidifiant en dernier. Pour le cas d'un refroidissement par le bas, elles vont se concentrer sur le haut du lingot.

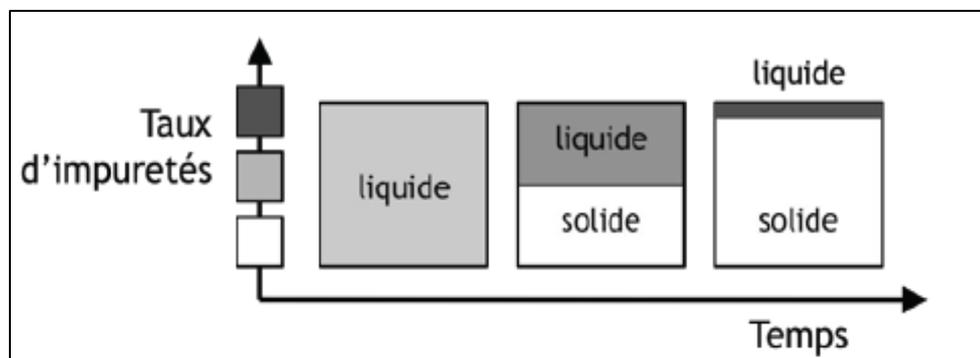


Figure III-13 : Mécanisme de ségrégation des impuretés lors de la cristallisation [27].

Les lingots monocristallins et les briques multicristallines sont ensuite découpés en tranches par une scie à fil, à une épaisseur d'environ 250 μm . Il faut souligner une perte importante de matériau lors du sciage (30 à 40 % non recyclé). Les plaquettes sont alors prêtes à suivre les étapes de réalisation de cellules photovoltaïques.



Figure III-14 : Blocs de silicium à gauche, plaquette à droite [18] .

III-4-Dopage de silicium

III-4-1Dopage de type N

Un atome de Si possède quatre électrons, dont chacun est en liaison covalente avec un des quatre atomes adjacents de Si. On y ajoute maintenant, à titre d'impureté de substitution, un atome d'impureté de valence 5, soit un atome des éléments du groupe VA du tableau périodique (par exemple P, As ou Sb). Seuls quatre des cinq électrons de valence de ces atomes d'impuretés peuvent participer à la liaison puisqu'il n'y a que quatre liaisons possibles avec les atomes voisins. L'électron excédentaire est ici faiblement lié à la région entourant l'atome d'impureté par une légère attraction électrostatique. L'énergie de liaison de cet électron étant relativement peu prononcée, il est alors facile à retirer de l'atome d'impureté et devient ensuite un électron libre ou conducteur [35].

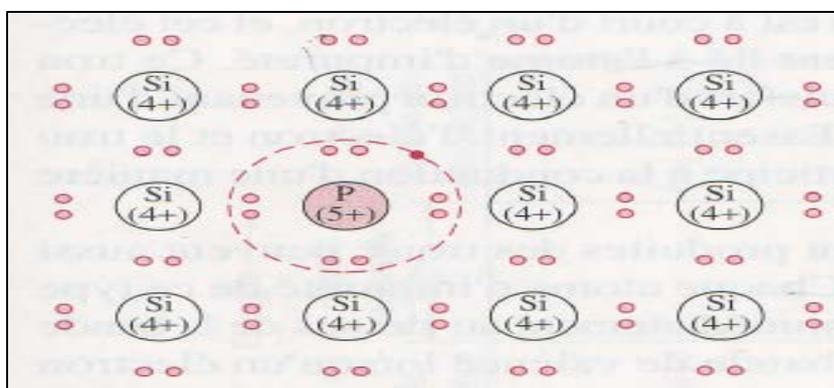


Figure III-15 : Le silicium dopé n [41]

III-4-2Dopage de type P

L'ajout au silicium d'impuretés de substitution trivalentes telles que l'aluminium, le bore et le gallium, du groupe IIIA du tableau périodique, produit l'effet opposé. Une des liaisons covalentes de chacun de ces atomes est à court d'un électron,

et cet électron manquant peut être assimilé à un trou faiblement lié à l'atome d'impureté. Ce trou peut être libéré de l'atome d'impureté par suite du transfert d'un électron provenant d'une liaison adjacente [35].

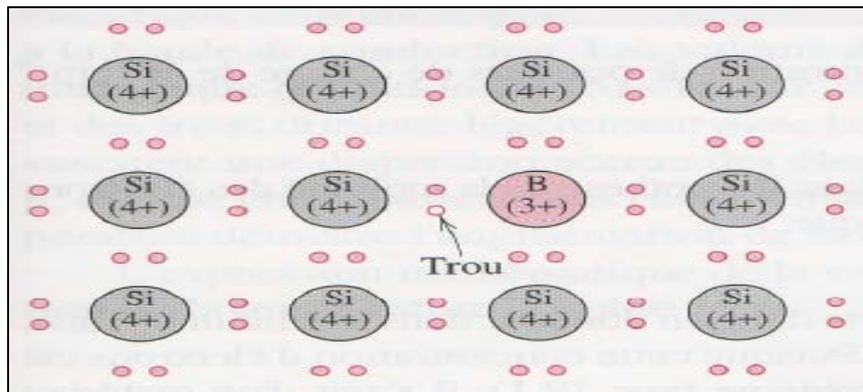


Figure III-16 : Le silicium dopé p [41].

III-5 La fabrication des cellules photovoltaïques

Pour fabriquer la cellule photovoltaïque il faut suivre l'enchaînement des étapes suivantes :

- Décapage : des plaques dopées p à partir de bore lors de la cristallisation sont décapées dans un bain chimique afin d'éliminer les défauts superficiels créés par le sciage.
- Texturation : la texturation de la surface en petites pyramides ou entonnoirs permet d'améliorer la collecte des photons dans toutes les directions en réduisant la réflexion.
- Dopage : la zone dopée n est formée par diffusion de phosphore.
- Bords de plaque : la couche n+ est retirée des bords de plaque pour séparer l'émetteur de la face arrière.
- La couche anti-reflet : une couche anti-reflet à base d'oxydes ou de nitrure de silicium ou d'oxydes métalliques est déposée en face avant. Elle sert à passiver la surface en limitant les recombinaisons entre charges afin de conserver la conductivité du matériau.
- Champ face arrière : la face arrière est dopée p+ par diffusion d'aluminium. Cette couche joue aussi un rôle de conducteur ohmique avec l'électrode arrière.
- Métallisation : les contacts électriques sont des métaux déposés en face avant (électrode -) et en face arrière (électrode +).

La figure III-17 montre en coupe la composition d'une cellule au silicium cristallin.

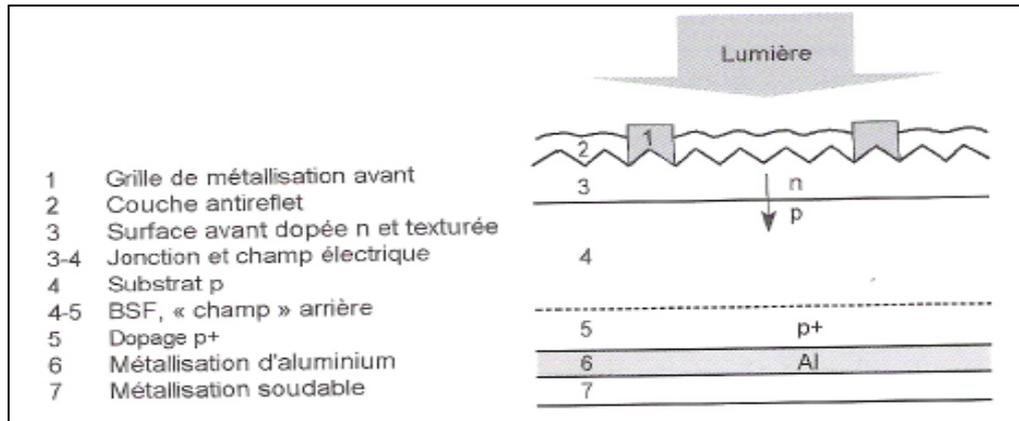


Figure III-17 : La composition d'une cellule au silicium cristallin [5].

CHAPITRE IV : Techniques expérimentales

IV-1 Prélèvement des échantillons

IV-1-1 Echantillons de base

Les échantillons sont tirés de lingots en forme de semi-cylindre (Figure IV-1) tiré par la méthode de BRIDJMAN au quelle on fait un découpage longitudinal.

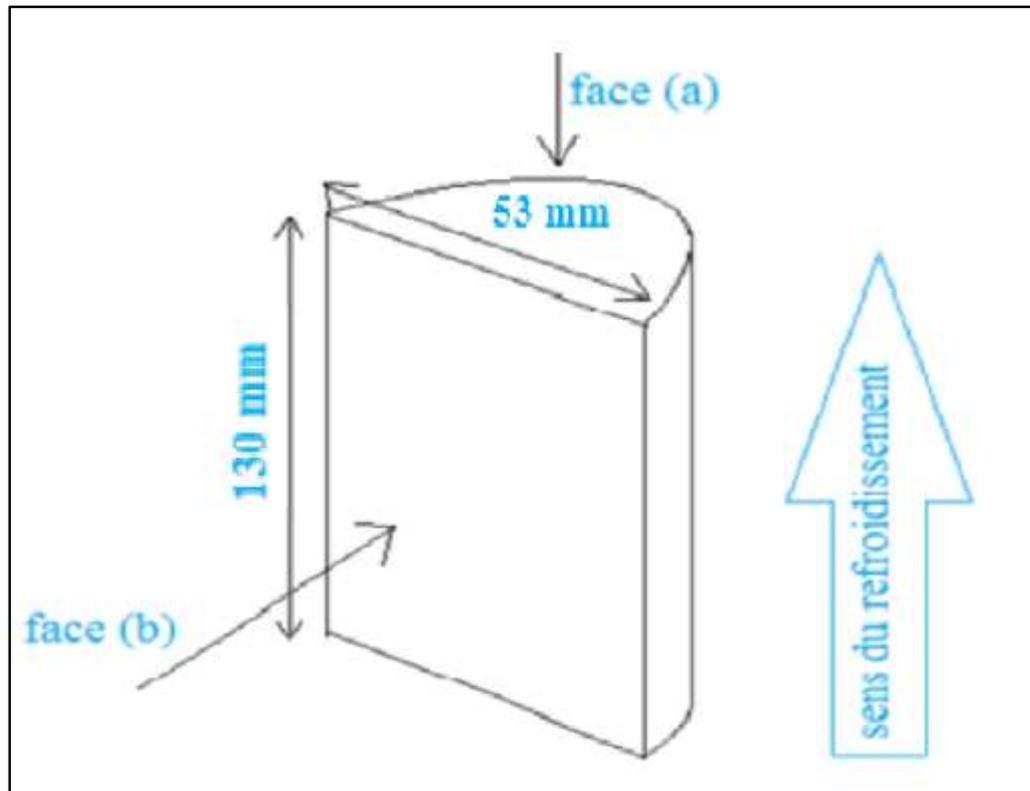


Figure IV-1 : Lingot où sont découpés les échantillons.

Nous avons travaillé avec deux types d'échantillons issus de deux expériences différant par la composition chimique de leurs matières première "SI T401103" et "SI U1146" qu'on notera respectivement expériences 20 et 21. Ces échantillons représenté par du silicium métallurgique sont issus de lingots coulés par la méthode de Bridgman, sans brassage électromagnétique. Le brassage sert principalement à distribuer en surface les éléments chimiques existants dans les échantillons.

IV-1-2 La découpe des échantillons

La découpe des échantillons est faite avec une micro-tronçonneuse, chaque lingot est découpé en quatre suivant le refroidissement dirigé de bas vers le haut, et chaque position est découpée en trois échantillons (un milieu et deux cotés) comme montré sur la Figure IV-2.

20 A 1	20 A	20 A 2	21 J 1	21 J	21 J 2
20 D 1	20 D	20 D 2	21 G 1	21 G	21 G 2
20 I 1	20 I	20 I 2	21 F 1	21 F	21 F 2
20 S 1	20 S	20 S 2	21 C 1	21 C	21 C 2

Figure IV-2 : Position des échantillons sur la coupe transversale des lingots.

Vu que les échantillons des deux côtés sont identiques à cause de la symétrie lors de leur refroidissement, on travaillera sur un échantillon tiré du milieu et un des deux cotés.

La découpe a été réalisée à l'aide d'une micro-tronçonneuse montrée sur la figure IV-3 suivante.



Figure VI-3 : Micro-tronçonneuse.

IV-2 Préparation métallographique

IV-2-1 Polissage

Le polissage permet d'obtenir une surface lisse, plane, non rugueuse et d'éliminer la couche d'oxyde superficielle.

Le polissage a été effectué en deux étapes :

- **Polissage grossier (abrasion) :**

Tout d'abord on a enlevé les bouts et les arrêtes des échantillons en utilisant un papier abrasif de granulométrie 240 de façon à obtenir des extrémités arrondies au lieu des extrémités carrées et pointues qui causeraient le déchirement du papier abrasif, en suite, on a fait un polissage sur du papier 1200 en utilisant de l'eau comme lubrifiant, cela pour enlever la couche d'oxyde et améliorer l'état de surface.

- **Polissage de finition :**

Il est réalisé sur un drap fin et doux fixé sur un disque rotatif, en utilisant comme lubrifiant de la poudre d'alumine de granulométrie de $0,3\mu\text{m}$ mélangé avec l'eau distillée, pour obtenir des surfaces miroirs.

Après le polissage, les échantillons doivent être rincés avec de l'eau distillée et bien séchés.

IV-2-2 Les attaques chimiques et observation

IV-2-2-1 Mise en évidence des joints de grains

Lors de notre étude bibliographique, on a trouvé plusieurs solutions permettant de révéler les grains et les joints de grain ainsi que leur direction ; Vu la disponibilité des produits on a eu recours à la solution suivante :

$\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HF}$ avec des concentrations de 5, 3 et 2 respectivement avec des puretés respectives décrites par le fabricant (69%, 99%, 48%).

Les échantillons polis ont été immergés dans cette solution pendant 30 s, en suite rincés avec de l'eau distillée et séchés.

IV-2-2-1-1 Observation métallographique

L'utilisation des microscopes binoculaires dans le génie des matériaux se dégrade au profit de matériels de pointe mais dans certains cas comme dans le notre il est indispensable de passer par une macrostructure afin de pouvoir observer les grains et les joints de grain.

IV-2-2-1-2 Observation de la macrostructure (macroscopie)

Après le polissage et l'attaque chimique, on pouvait voir les grains d'une manière approximative à l'œil nu donc pour avoir de bonnes images révélant les grains et les joints de grains des échantillons, on a eu recours à un microscope binoculaire ayant des

grossissements inférieures à 50 fois (figure IV-4). L'observation a été réalisée à l'USTHB (faculté de chimie, laboratoire de métallurgie structurale)



Figure IV-4: Microscope binoculaire.

IV-2-2-1-3 Calcul de la taille 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 comme montré sur la figure IV-5 :

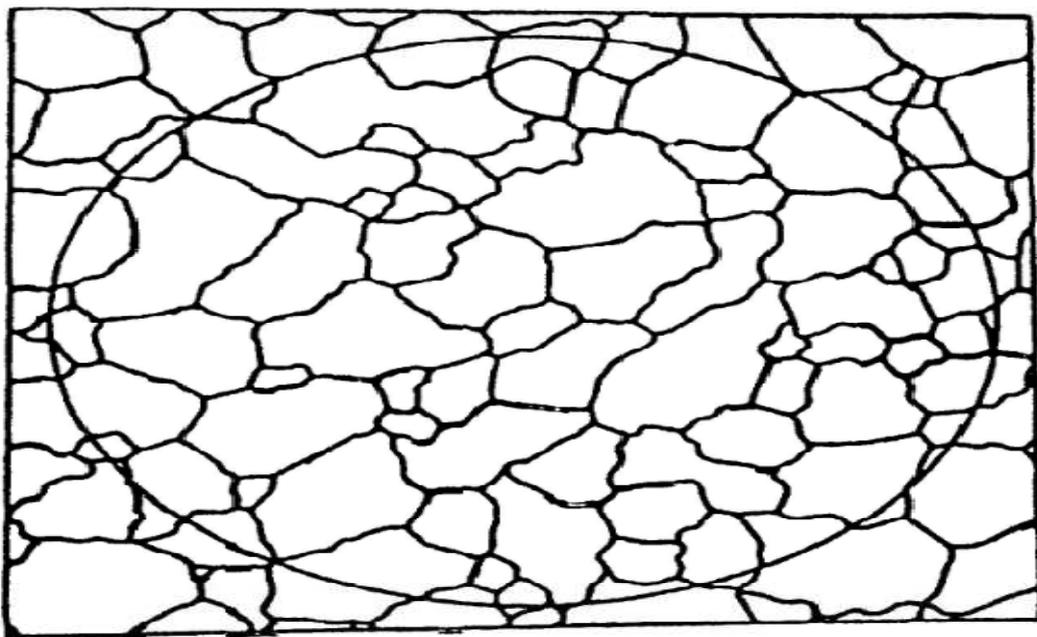


Figure IV-5 : Image type de la norme NFA04-102, schématisant un alliage monophasé polycristallin pour lequel une taille moyenne des grains est recherchée.[42]

Le nombre de grains pris en compte est :

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

(IV-1)

ou 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 :

(IV-2)

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

Ou:

A: l'aire du champ.

m : nombre de grain a l'intérieure du champ

Le diamètre équivalent moyen est défini par :

$$\mathbf{dm = \frac{1}{\sqrt{m}}}$$

(IV-3)

IV-2-2-2 Mise en évidence des dislocations et des macles

Pour la mise en évidence des dislocations et les macles, on a eu recours à la solution suivante :

HF/CH₃COOH/HNO₃ avec les concentrations respectives : 36 ; 15 et 2

Les produits HF/CH₃COOH/HNO₃. Ont des concentrations respectives indiqués par le fabricant de 100%, 99% et 69%.

Démarche suivie pour la mise en évidence des dislocations :

- Rinçage pendant 30 secondes avec (HF/CH₃COOH/HNO₃) de concentrations respectives 1, 0 et 9.
- Attaque chimique avec la solution (HF/CH₃COOH/HNO₃) de concentrations respectives de 36, 15 et 2.
- Rinçage pendant 2 secondes avec (HF/CH₃COOH/HNO₃) de concentrations respectives 1, 0 et 9.
- Lavage à l'eau distillée.
- Lavage au Solvant Alcool méthylique
- Séchage.

IV-2-2-2-1 Observation métallographique

Les relations entre les rendements lors de l'emploi et les structures sont un point capital dans la science et le génie des matériaux. Il est essentiel d'observer celles-ci aux échelles appropriées. L'observation au microscope optique est un échelon indispensable de cette caractérisation. Même si il existe de plus fines méthodes, en particulier la microscopie électronique. La microscopie optique reste une méthode de caractérisation et de contrôle de qualité des matériaux aussi courante qu'essentielle.

IV-2-2-2-2 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 IV-6).

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.

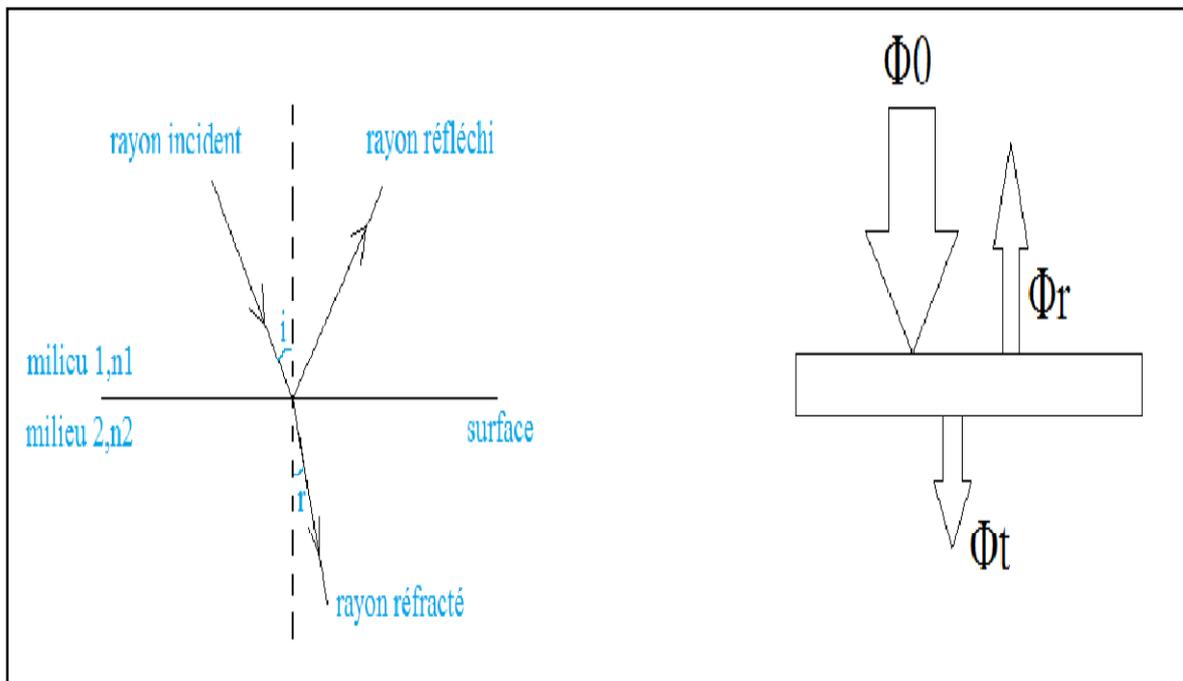


Figure IV-6 : Effet de la lumière dans un matériau : réflexion, réfraction, absorption [42].

Où :

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

IV-2-2-2-3 Observation des macles et des dislocations

Après avoir effectué l'attaque chimique pour la mise en évidence des macles et des dislocations, on a eu recours à un microscope optique avec des grossissements de 50, 100 et 200 (figure IV-7).



Figure IV-7 : Microscope optique.

IV-4 Diffraction aux rayons X

IV-4-1 Introduction

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verre..) des produits cristallisés [42].

IV-4-2 Nature des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde λ est comprise entre 10^{-11} et 10^{-9} m, soit entre 0,1 et 10 Å (figure IV-8).

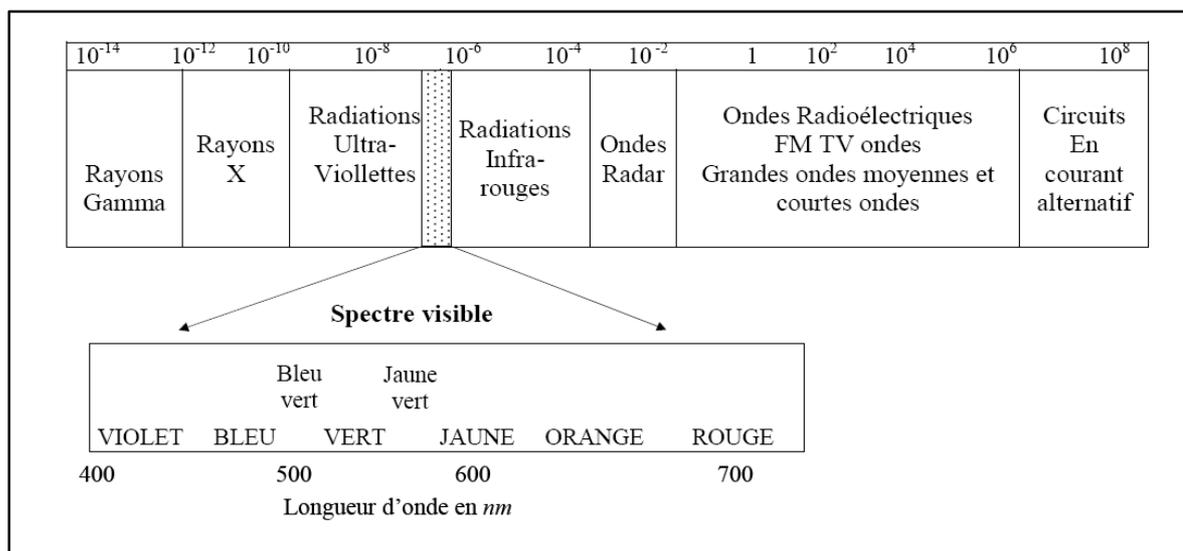


Figure IV-8: Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques [43].

IV-4-3 Production des rayons

La source actuelle des rayons X est appelée le tube de Coolidge, c'est un tube à vide poussé comportant deux électrodes (figure IV-9) [42]:

- Une cathode émettrice d'électrons qui est un filament de tungstène chauffé par effet thermoionique.
- Et une anticathode représentant la cible métallique qui est portée, dans les tubes ordinaires, à un potentiel positif de l'ordre de 10 à 50 Kv.

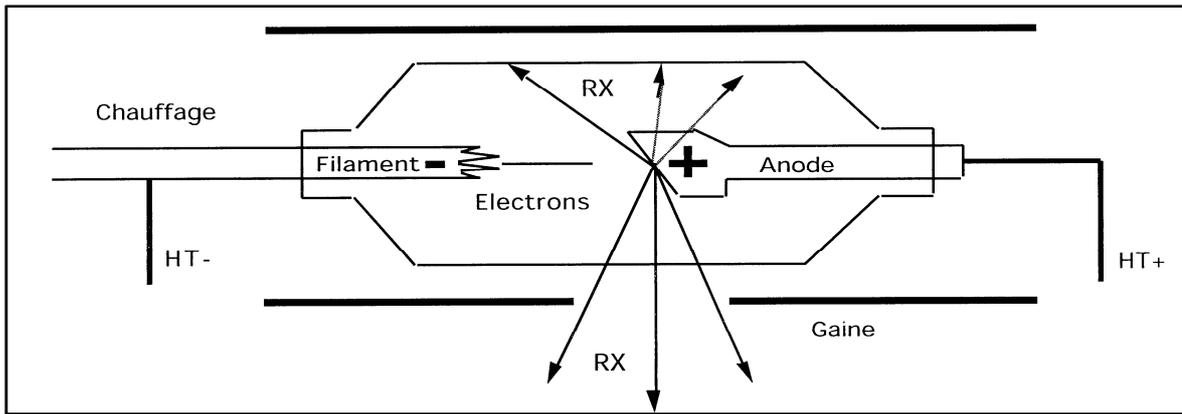


Figure IV-9 : Schéma d'un tube à rayons X [43].

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

IV-4-4 Description de 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 IV-10).

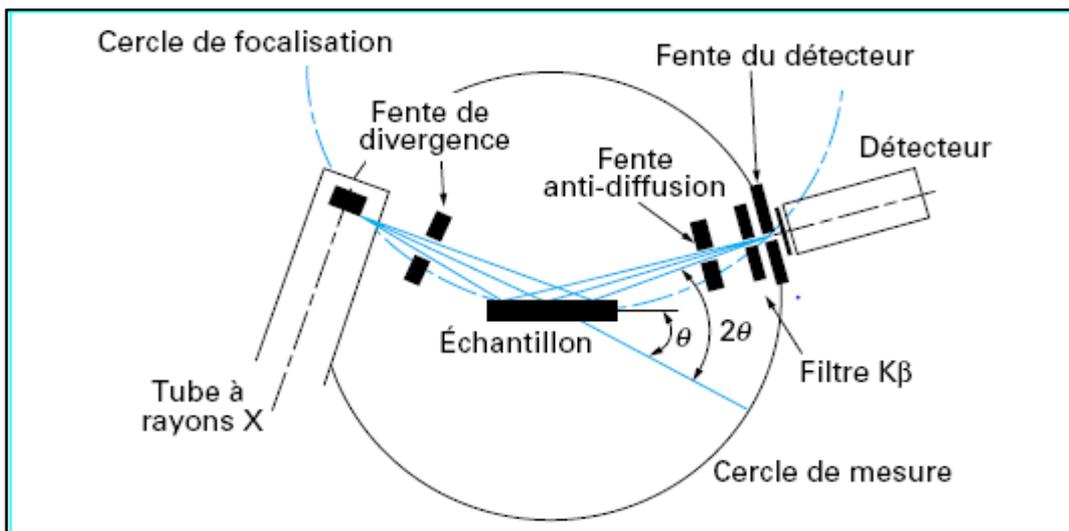


Figure IV-10 : Schéma d'un diffractomètre [44].

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 .

IV-4-5 Diffraction des RX par les cristaux

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages des plans réticulaires plus ou moins denses. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal considéré [43].

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires. Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c.-à-d. riche en atomes.

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

IV-4-6 Condition de Bragg

Soient deux ondes arrivant sur deux plans réticulaires sous un angle d'incidence θ et diffusées sous le même angle (figure IV-11). La différence de marche entre les ondes, entre les plans (P) et (P') est donnée par :

(IV-4)

$$\delta = HO + O'H' = 2d_{(hkl)} \sin\theta_{(hkl)}$$

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

$$\delta = n\lambda$$

(IV-5)

Avec d : distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (hkl),

λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté,

n : l'ordre de diffraction (nombre entier)

La condition de diffraction, dite de Bragg est alors :

(IV-6)

$$2d(hkl) \sin \theta(hkl) = n(hkl) \lambda$$

Cette équation représente la relation fondamentale qui régit la diffraction.

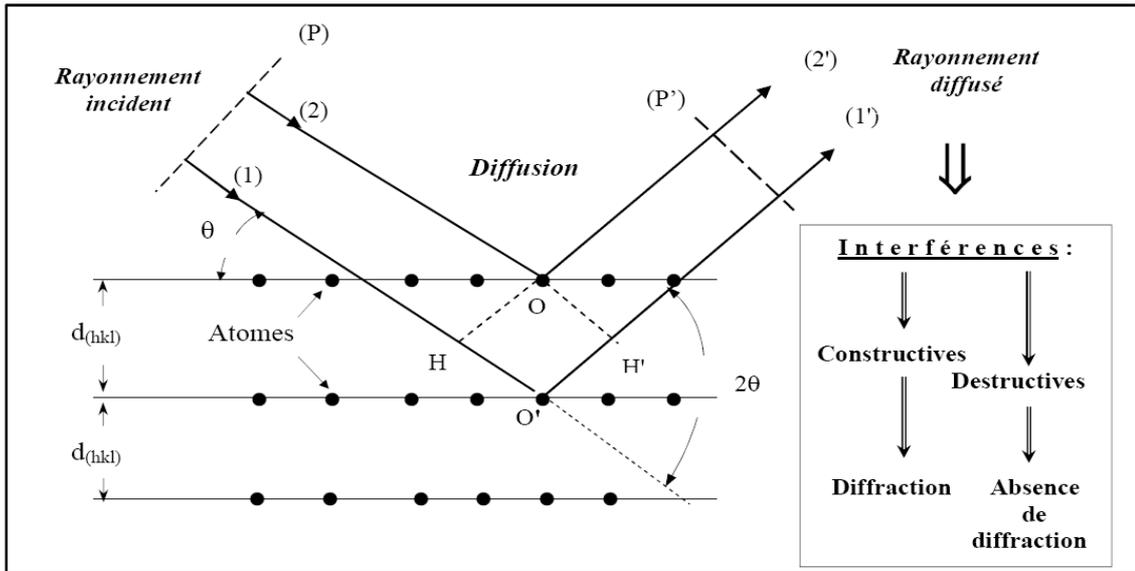


Figure IV-11 : Principe de la loi de Wulff-Bragg [43].

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

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{VI-7})$$

D'où

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{VI-8})$$

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

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

(VI-9)

IV-4-7 Macro-contraintes et microdéformations

La diffraction des rayons X permet de déterminer les micro-contraintes (ou microdéformations) et les macro-contraintes. Rappelons que les microdéformations sont liées à des variations à petite échelle autour de la valeur moyenne d , entraînant un élargissement des raies (figure II-14-a). Pour les macro-déformations, on considère une déformation uniforme « e » d'un ensemble de grains entraînant une déformation globale des distances inter-réticulaires [44] :

$$e = \frac{\Delta d}{d_0} \quad (\text{VI-10})$$

D'une autre façon :

$$e = 1 - \frac{d}{d_0} \quad (\text{VI-11})$$

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 IV-12-b).

Le principe de la méthode de mesure est de prendre comme jauge de déformation la distance inter-réticulaire d'une famille de plans cristallins (hkl). La mesure de la déformation e est liée au déplacement $\Delta 2\theta$ d'une raie de diffraction correspondant à la famille de plans (hkl) [43].

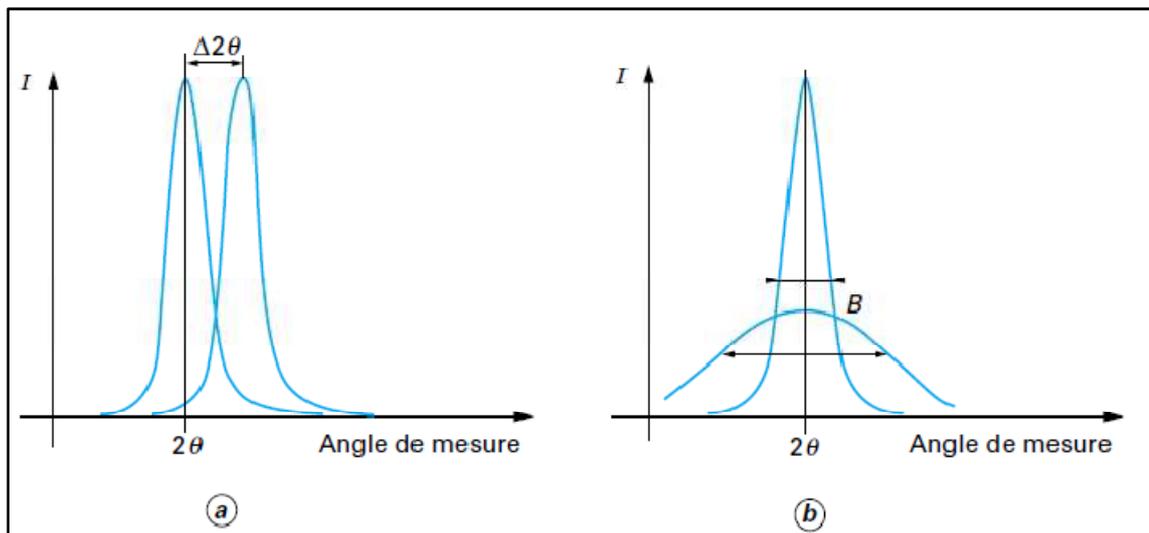


Figure IV-12 : Influence des macrocontraintes « a » et des microcontraintes « b » sur les pics de diffraction des rayons X [44].

IV-4-8 Conditions expérimentales

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

Logiciel pour l'acquisition des données: **DataCollector de PANalytical.**

Logiciel pour traitement des données: **HighScore Plus de PANalytical.**

Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å]: 1,5418.

Angle de départ [$^\circ 2\theta$.]: 20,0000.

Angle final 2θ [$^\circ$]: 120,0000.

Taille du pas 2θ [$^\circ$]: 0,0170.

Temps du pas [s]: 85.725.

IV-5 Détection du type d'impureté par effet SEEBECK

C'est une technique qui permet la détection du type de dopage en utilisant deux pointes en contact avec les échantillons, l'une des pointes est chauffée à l'aide d'un fer à souder, l'autre est à la température ambiante, ces pointes sont reliées directement à un voltmètre qui permet de mesurer la différence de potentiel entre ces deux pointes. Si notre échantillon n'est pas dopé, le voltmètre affichera des valeurs très proche de zéro, dans le cas contraire on apercevra une fluctuation positive ou négative au dépend du dopage de ce même échantillon, dans notre cas on travail avec des échantillons non dopés donc on utilise cette technique pour mettre en évidence le type d'impureté contenu dans ces échantillons. La manipulation réalisée est effectuée à l'USTHB (faculté de physique), elle est montrée sur la figure IV-13 ci-dessous.

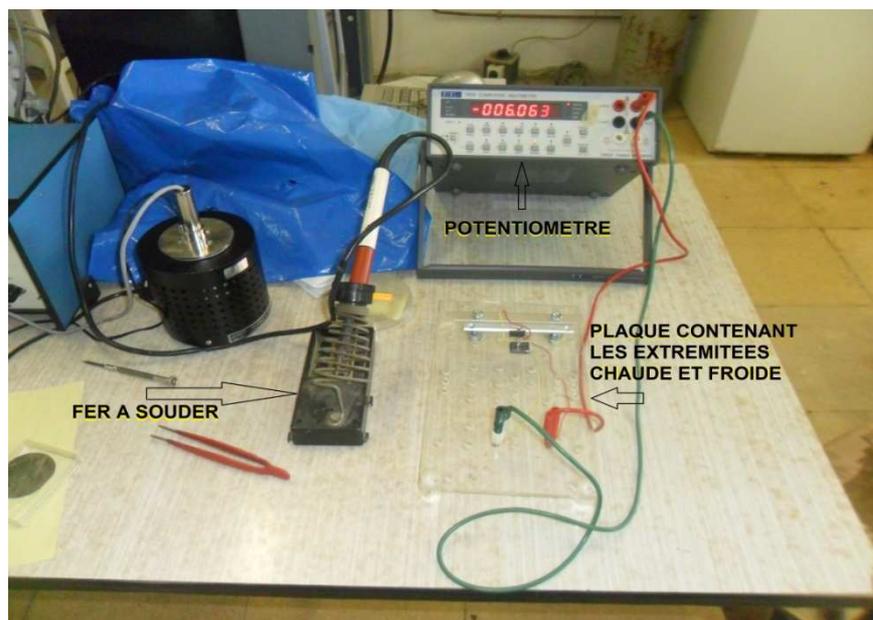


Figure IV-13 : Photographie du dispositif de l'effet SEEBECK.

IV-6 Mesure de la résistivité électrique :

La résistivité électrique est mesurée par la méthode des quatre pointes, c'est une méthode constituée d'un montage comprenant un ampèremètre, un voltmètre relié en série avec les échantillons par le billet de quatre pointes dont deux reliées à l'ampèremètre et les deux autres au voltmètre tel que montré sur la figure IV-14 ci-dessous la manipulation a été réalisée à l'USTHB à la faculté de physique.



Figure IV-14 : Photographie du dispositif de la méthode de quatre pointes.

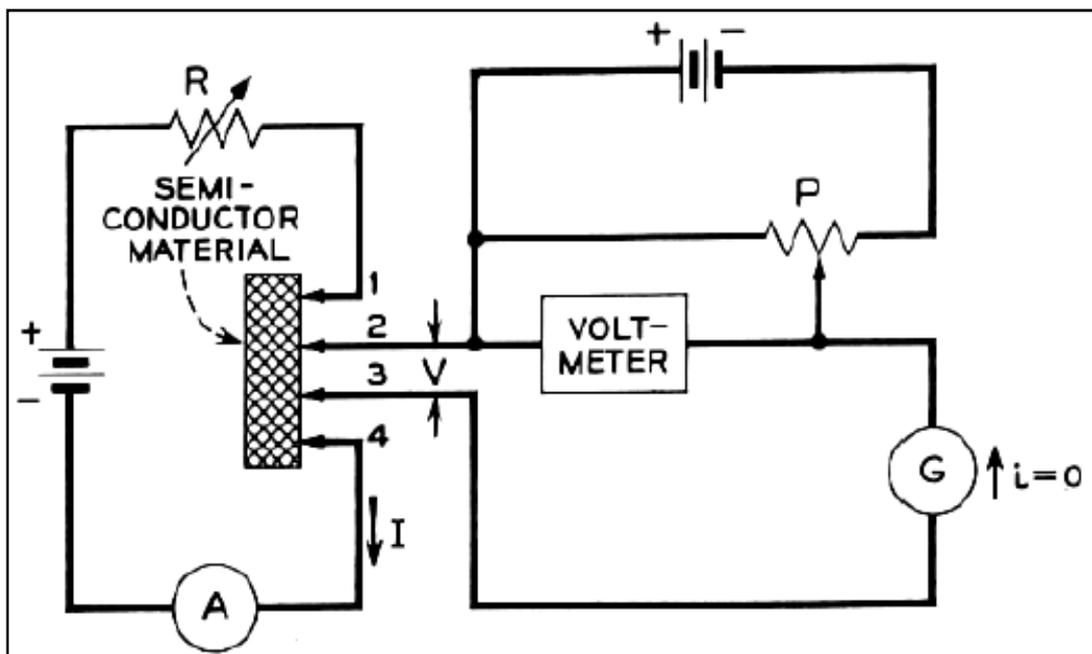


Figure IV-15 : Montre une représentation simplifiée du montage de la figure ci dessous.[45]

Les valeurs des courants imposés sont entre 100 nA et 1 mA tous dépend des échantillons ; chaque valeur imposée correspond à une DDP qui est enregistrée dans le voltmètre. Pour chaque échantillon, on trace la courbe $V = f(I)$; on obtient alors une droite de pente R (résistance électrique).

On déduit la résistivité électrique à l'aide de la relation :

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

(VI-12)

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 V : Résultats et discussions

V-1 introduction

Dans cette partie, on présente les différents résultats obtenus lors des différentes manipulations qui nous permettront de donner une signification physique des résultats.

Ainsi, on va comparer les différentes positions des échantillons des deux lingots du point de vue structural, cristallographique et électrique.

V-2 Caractérisations structurales

V-2-1 micrographies révélant les grains et les joints de grain

Quelques micrographies permettant de constater la variation qualitative de la dimension des grains, présentées sur les figures V-1 ; V-2 ; V-3 ; V-4 ; V-5 ; V-6 ; V-7 ; V-8. Celles-ci sont issues de l'observation macroscopique de l'état structural des échantillons des deux lingots issus du Si T401103 et du Si U1146 sans brassage électromagnétique

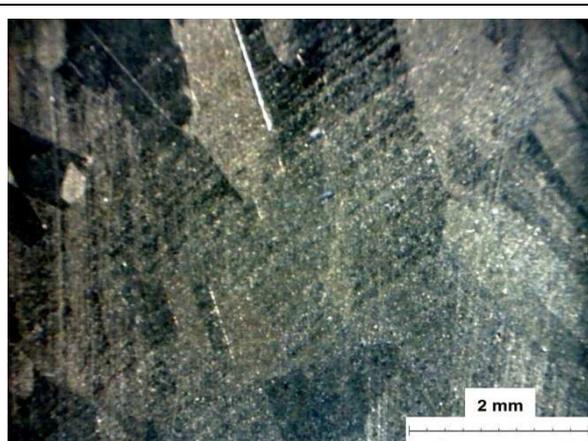


Figure V-1 : Macrostructure de 20 I 1

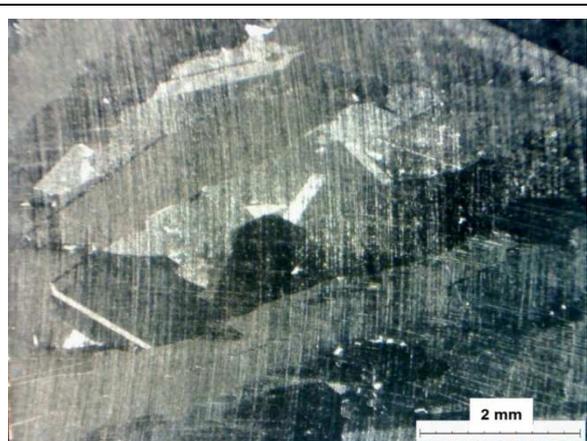


Figure V-2 : Macrostructure de 20 I

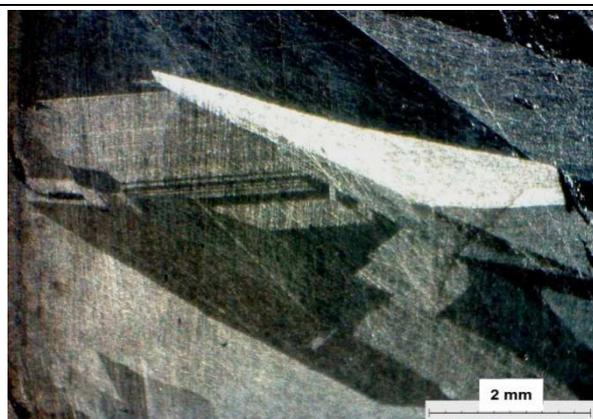


Figure V-3 : Macrostructure de 20 S 1

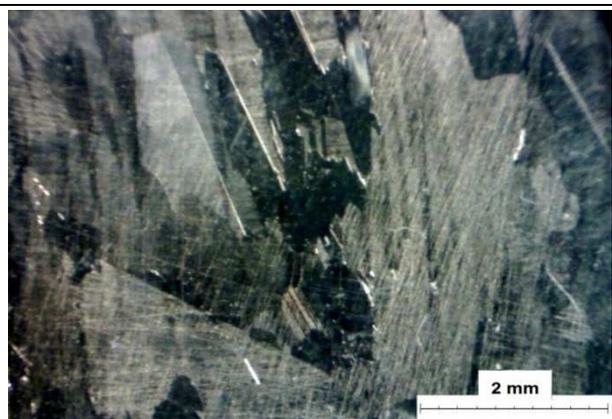


Figure V-4 : Macrostructure de 20 D

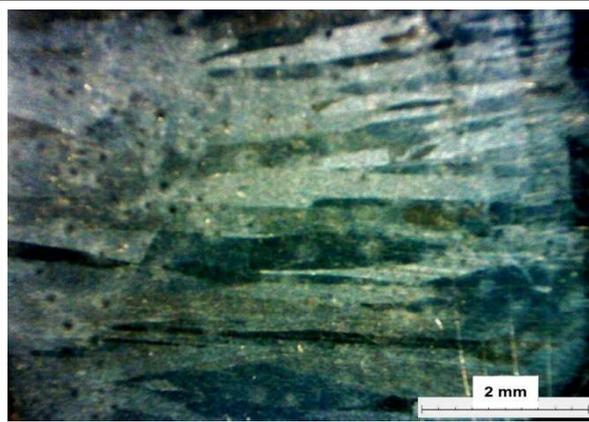


Figure V-5 : Macrostructure de 21 F

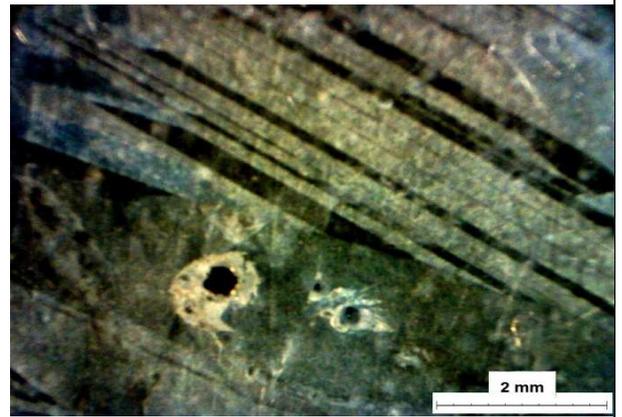


Figure V-6 : Macrostructure de 21 G 1

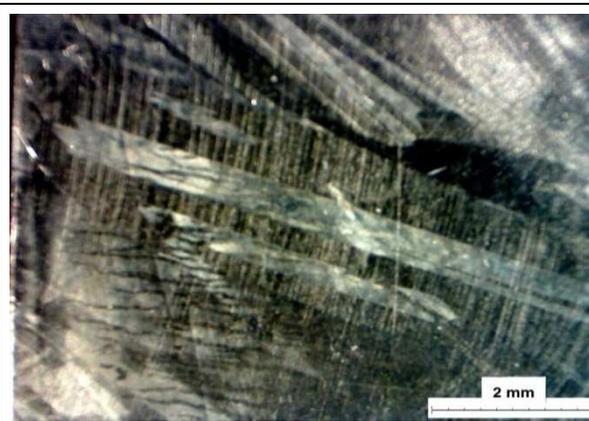


Figure V-7 : Macrostructure de 21 J 1

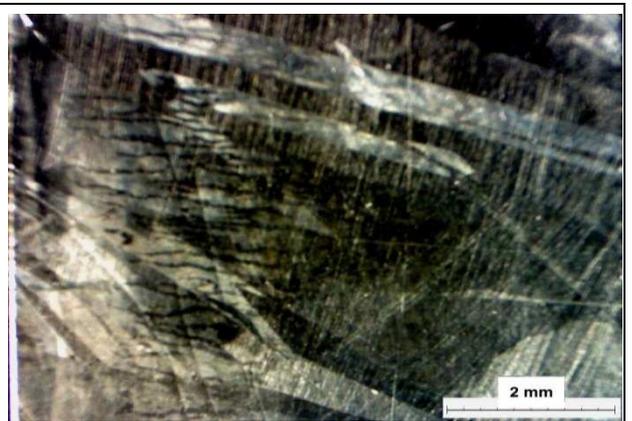


Figure V-8 : Macrostructure de 21 J

Après avoir analysé toutes ces macrographies, on résume les dimensions moyennes des grains dans le tableau V-1 ci-dessus :

Tableau V-1 : La taille moyenne des grains des différents échantillons.

échantillons	Dimensions moyenne des grains (mm)			échantillons	Dimensions moyenne des grains (mm)		
	\bar{L}	L	l		\bar{L}	L	l
20 I 1	1,3916	2,159	1,026	21 J 1	1,4020	3,095	0,423
20 I	1,4674	2,262	0,981	21 J	1,4931	3,358	0,389
20 S 1	1,4041	2,098	1,102	21 G 1	1,4362	3,169	0,402
20 D	1,4708	2,182	1,064	21 F	1,5242	3,672	0,482

Où :

\bar{L} : le diamètre moyen des grains

L : la longueur moyenne des grains

l : largeur moyenne des grains

On constate que les dimensions entre les deux lingots sont différentes sur l'aspect longueur et largeur des grains. Ceci ne peut s'expliquer que par la différence de la composition chimique des deux lingots de silicium métallurgique, du fait que les conditions d'élaboration sont identiques, mais les siliciums métallurgiques sont différents

On voit d'après le tableau V-1 que quelque soit la position verticale des échantillons sur les lingots, la taille moyenne des grains reste inchangée cela est dû au fait que la vitesse de refroidissement soit la même malgré que le lingot ne se solidifie pas complètement au même moment (Figure IV-2)

Par contre, par rapport aux positions horizontale (cotés, milieu), les échantillons situés au milieu des lingots ont des grains plus gros, cela est dû à la vitesse de refroidissement sur la paroi du lingot qui est plus élevée que sur le milieu (figure V-9)

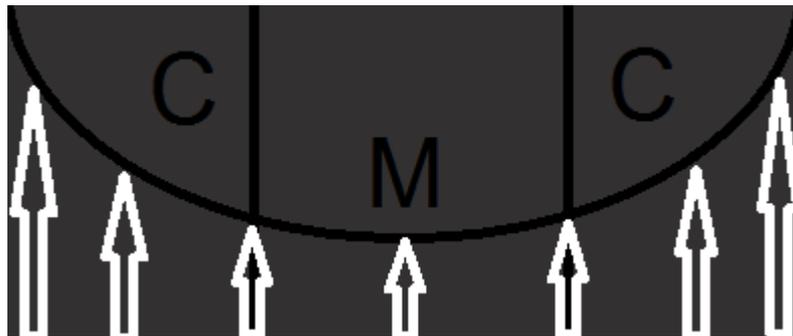


Figure V-9 : Montrant la direction et la vitesse de refroidissement.

V-2-2 micrographies révélant les macles et joints de macles

Quelques micrographies permettant de voir la microstructure maclée comme montré sur les figures V-10 ; V-11 ; V-12 ; V-13 ; V-14 ; V-15 ; V-16 ; V-17.

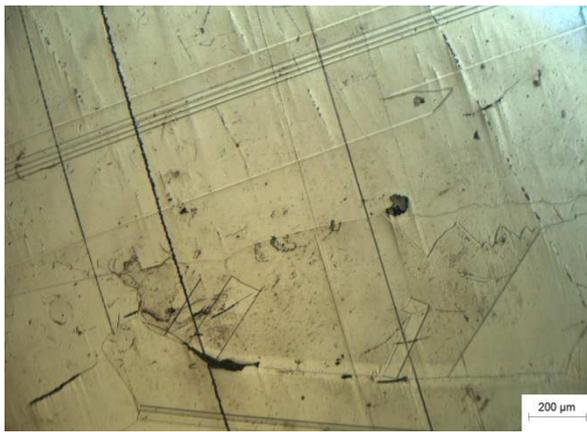


Figure V-10 : Microstructure 20 D 1

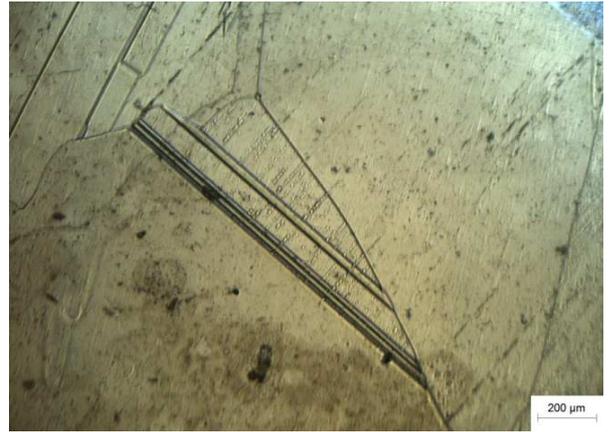


Figure V-11: Microstructure de 20 S

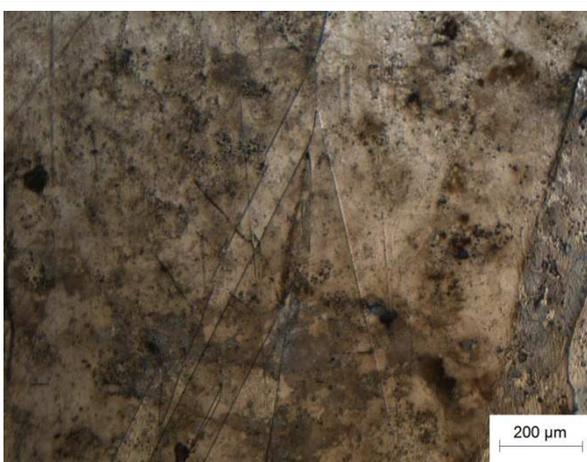


Figure V-12 : Microstructure 20 A 1



Figure V-13 : Microstructure de 20 A

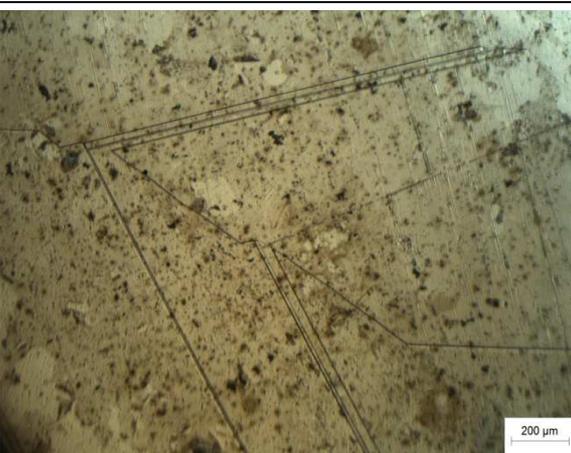


Figure V-14 : Microstructure 21 C

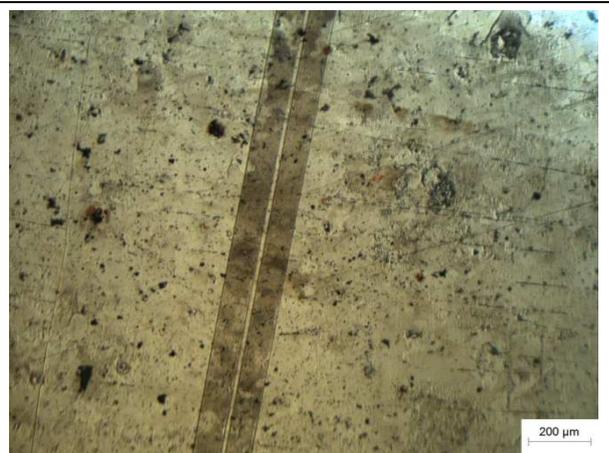


Figure V-15 : Microstructure de 21 C 1



Figure V-16 : Microstructure 21 F 1



Figure V-17 Microstructure de 21 G

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

On remarque sur les figures V-11 ; V-17 qu'à partir des joints de grains qui sont une source de défauts, de nombreuses macles naissent et traversent l'intérieur des grains.

V-3 Diffraction rayons X

Les figure V-18 et V-19 représente les diffractogrammes des échantillons 20D et 21 F (un échantillon de chaque lingot).

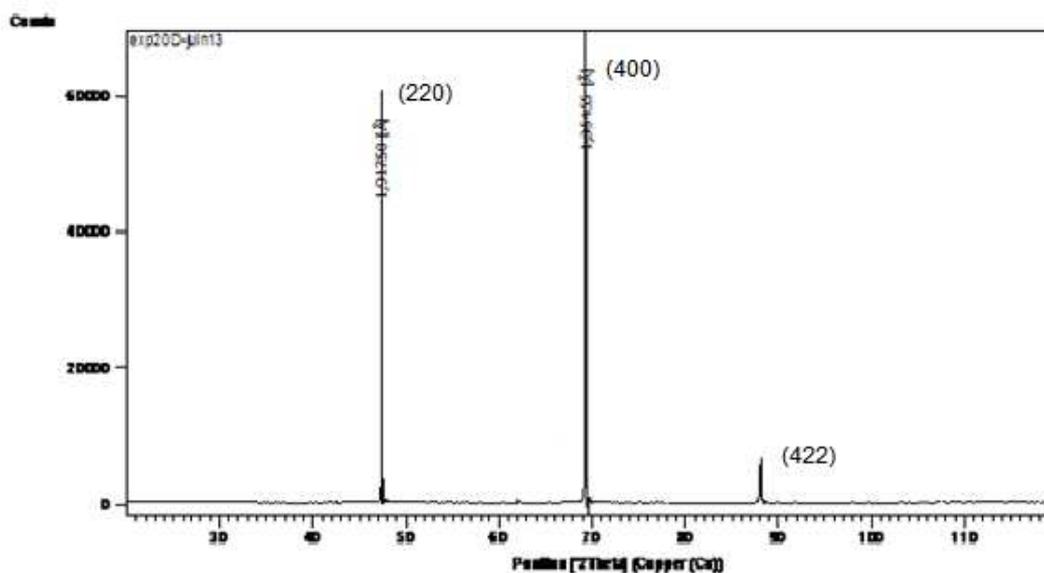


Figure V-18 : Diffraction rayons X de l'échantillon 20D

Tableau V-2 : Plans diffractés, distances interréticulaires, paramètres de mailles et fraction de plan diffracté déduites du diffractogramme de l'échantillon 20D.

d	2θ	hkl	a (Å)	S _{pic}	S %
1,91750	47,3716	(2 2 0)	5,4235	5080,53	40,66
1,35455	69,3158	(4 0 0)	5,4182	5948,47	47,61
1,10780	88,1093	(4 2 2)	5,4271	641,72	5,14

Tableau V-3 : Plans diffractés, distances interréticulaires, paramètres de mailles et fraction de plan diffracté déduites du diffractogramme de l'échantillon 20D.

hkl	Distance inter-réticulaire (Å)	Distance inter-réticulaire ASTM (Å)	ε (%)	I %
(2 2 0)	1,91750	1,92010	0,1354	55
(4 0 0)	1,35455	1,3577	0,2320	6
(4 2 2)	1,10780	1,1086	0,072	12

$$\xi_m = 0,1465 \%$$

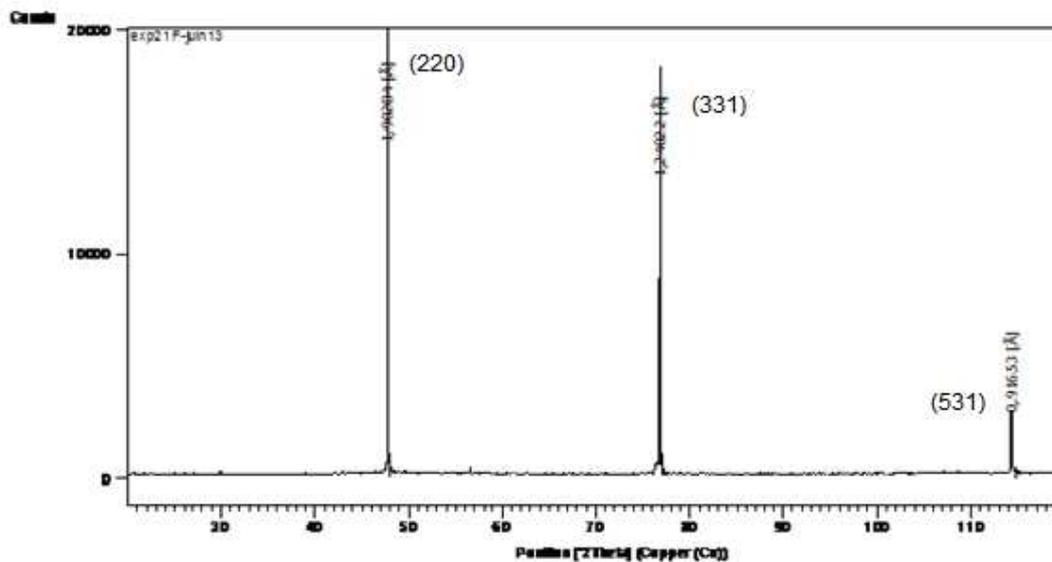


Figure V-19 : Diffraction rayons X de l'échantillon 21F

Tableau V-4 : Plans diffractés, distances interréticulaires, paramètres de mailles et fraction de plan diffracté déduites du diffractogramme de l'échantillon 21F.

d	2 θ	hkl	a	S _{pic}	S %
1,90204	47,7805	(2 2 0)	5,3798	1691,43	47,66
1,24022	76,7932	(3 3 1)	5,4060	1508,65	42,51
0,91653	114,3764	(5 3 1)	5,4223	296,56	8,35

Tableau V-5 : Plans diffractés, distances interréticulaires, paramètres de mailles et fraction de plan diffracté déduites du diffractogramme de l'échantillon 21F.

hkl	Distance inter-réticulaire (Å)	Distance inter-réticulaire ASTM (Å)	ε (%)	I %
(2 2 0)	1,90204	1,92010	0,94	55
(3 3 1)	1,24022	1,2459	0,46	30
(5 3 1)	0,91653	0,918	0,16	7

$$\xi_m = 0,52 \%$$

On remarque que les valeurs des distances interréticulaires des plans diffractés de tous les échantillons sont inférieures à celles des fiches ASTM (d (hkl) échantillons < d (hkl) ASTM) ; ce qui montre que le réseau est sous compression. Cette compression du réseau est due à la présence des contraintes provoquées par les éléments chimiques ayant des rayons atomiques plus faibles que celui du silicium.

On constate que la microdéformation au niveau du 1er lingot (Si T401103) est inférieure à celle du second lingot (Si U1146), cette différence est due à la différence des impuretés entre les deux lingots

V-4 Effet SEEBECK

L'effet SEEBECK où la technique de la pointe chauffante est une technique utilisée dans la majorité des cas pour détecter le type de dopage. Dans notre cas, on l'utilise pour cerner le type d'impureté présent dans nos échantillons.

Lors de la manipulation (indiqué dans la partie expérimentale IV-4) on a observé l'apparition de potentiel positif par rapport à tout les échantillons sur l'écran du voltmètre, signifiant la présence de porteur de charges positives plus précisément des impuretés de type "P", autrement dit, des éléments appartenant au groupe IIIA du tableau périodique des éléments tel que B,Al... Ces impuretés peuvent influencer considérablement sur la conductivité électrique.

V-5 Résistivité électrique

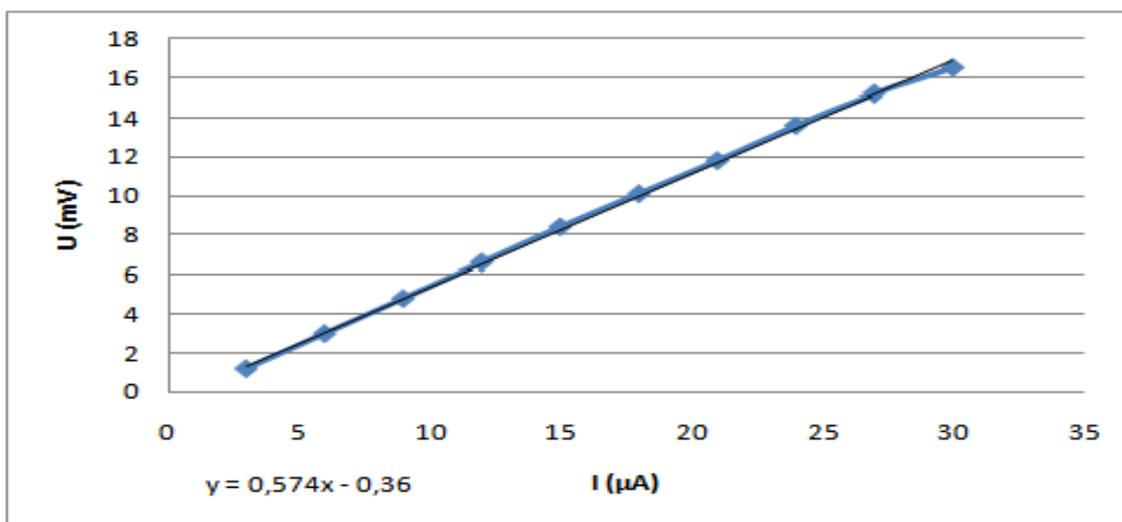


Figure V-20 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 20 D et 20 A

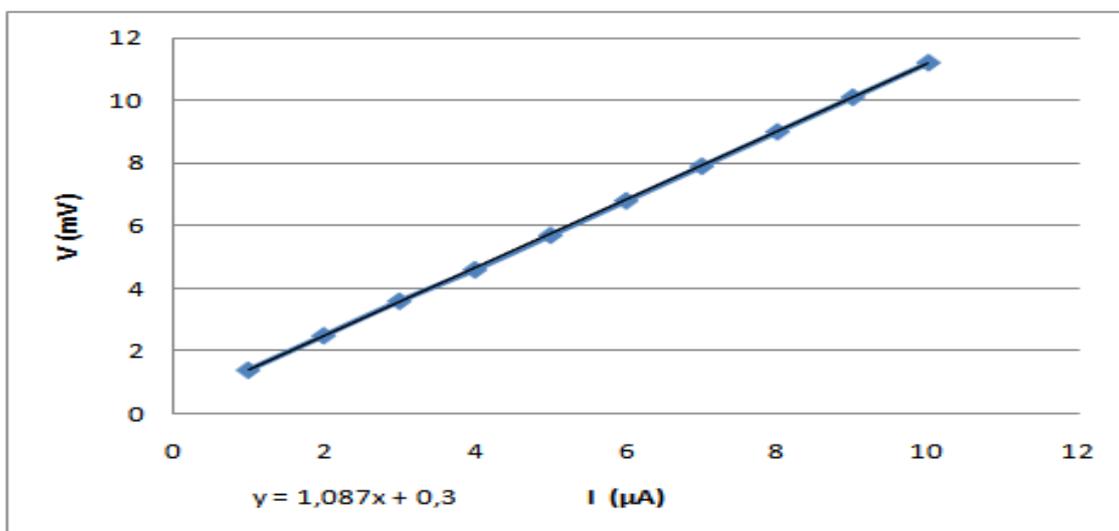


Figure V-21 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 20 D 1 et 20 A 1

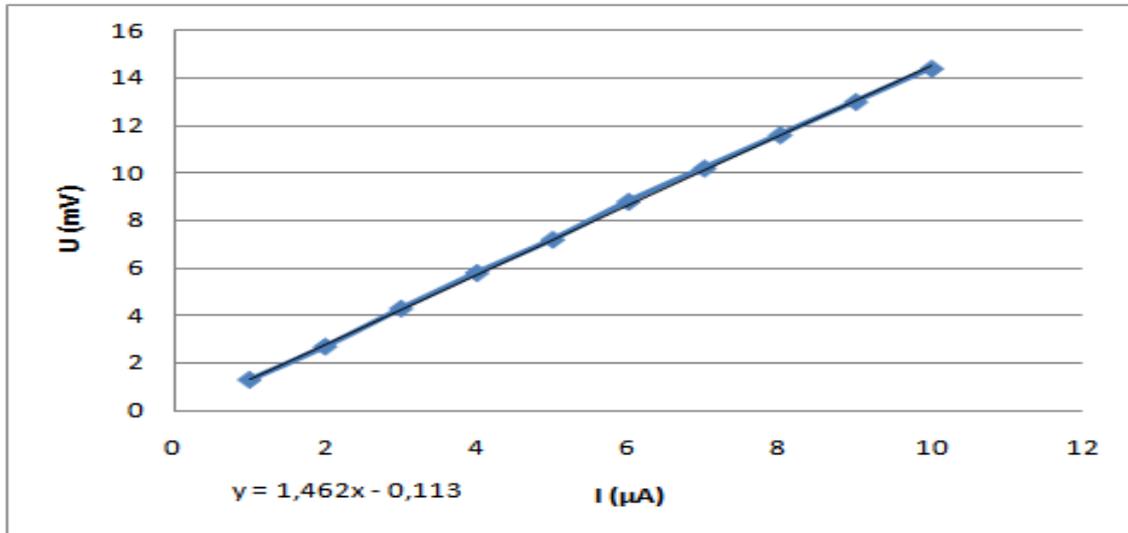


Figure V-22 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 20 S, 20 I, 20 S 1 et 20 I 1

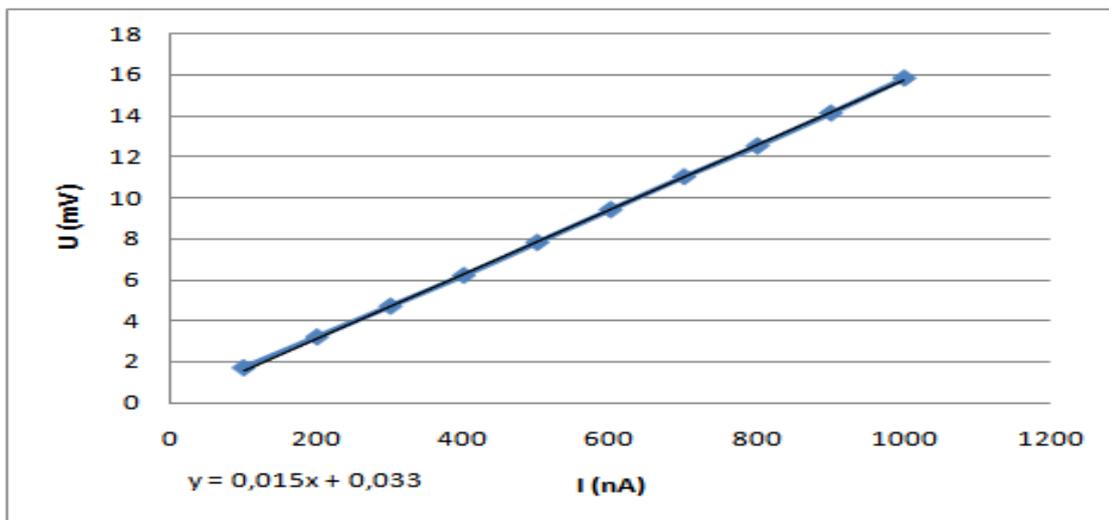


Figure V-23 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 21 G et 21 J

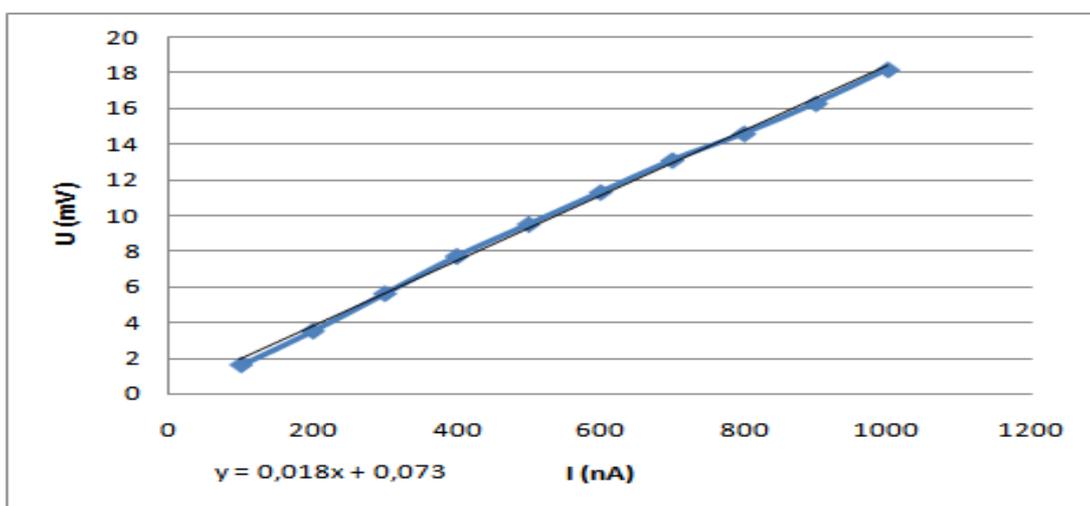


Figure V-24 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 21 G 1 et 21 J 1

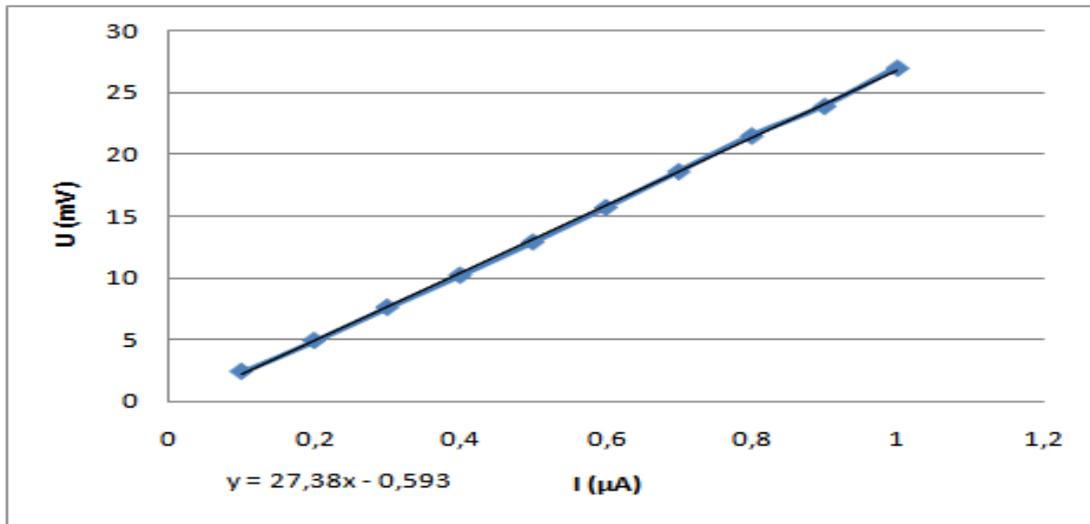


Figure V-25 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 21 C et 21 F

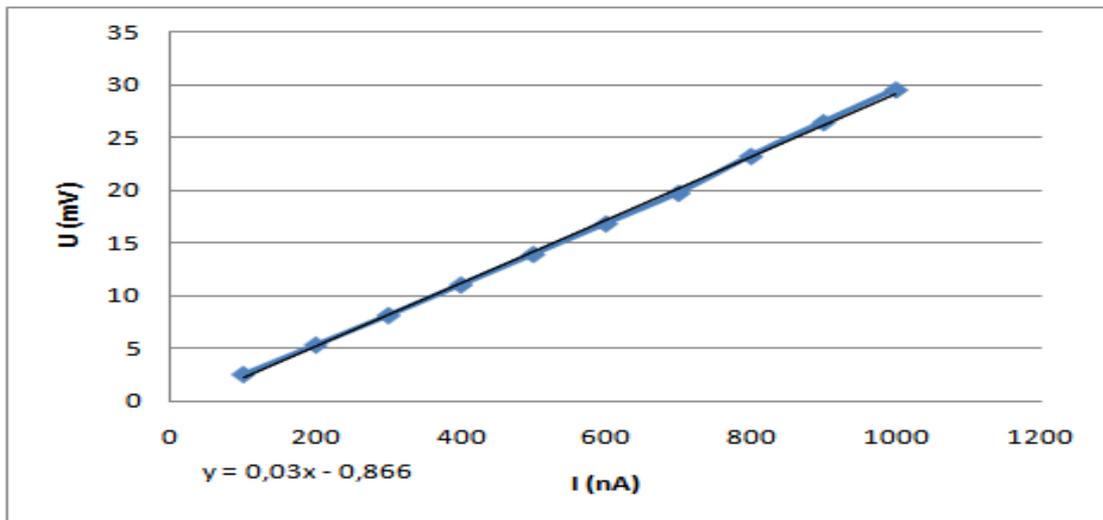


Figure V-26 : Courbe $U=f(i)$ des échantillons 21 C 1 et 21 F 1

Tableau V-6 : Résumant les résistivités électriques de tous les échantillons

Echantillons	Résistivité électrique ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Echantillons	Résistivité électrique ($\Omega\cdot\text{cm}$)
20 A et 20 D	187,92	21 J et 21 G	4910,94
20 A 1 et 20 D 1	355,88	21 J 1 et 21 G1	5893,13
20 I 1, 20 S 1, 20 I et 20 S	478,65	21 F 1 et 21 C 1	8964,11
		21 F et 21 C	9821,89

Ces valeurs sont traduites sur la figure V-27

20 A 1	20 A	20 A 2
R=355,88 $\Omega.cm$	R=187,92 $\Omega.cm$	
20 D 1	20 D	20 D 2
20 I 1	20 I	20 I 2
R=478,65 $\Omega.cm$		
20 S 1	20 S	20 S 2
21 J 1	21 J	21 J 2
R= 5893,13 $\Omega.cm$	R=4910,94 $\Omega.cm$	
21 G 1	21 G	21 G 2
21 F 1	21 F	21 F 2
R=8964,11 $\Omega.cm$	R=9821,89 $\Omega.cm$	
21 C 1	21 C	21 C 2

Figure V-27 : Résistivité électrique selon les positions sur les lingots

En comparant les valeurs de la résistivité électrique entre les différents échantillons du silicium sans brassage électromagnétique, on constate que la résistivité diminue suivant la direction du refroidissement (du bas vers le haut). Cela est dû principalement à la ségrégation chimique. Ce qui est cohérent avec les résultats obtenus lors de l'expérience IV-4 (effet SEEBECK). On a conclu que les impuretés présentes dans le silicium sont du groupe IIIA du tableau périodique des éléments (B,Al), qui sont définies comme étant des porteurs de charges positives avec des masses atomiques inférieures à celle du silicium, ce qui explique leur migration vers les positions les plus hautes du lingot (ségrégation chimique), donnant lieu à une résistivité électrique plus faible dans la zone la plus haute du lingot

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

Dans ce travail, nous sommes parvenus à caractériser deux lingots de silicium métallurgique différents. Malgré que ces lingots soient élaborés selon les mêmes conditions, les résultats obtenus sont très différents.

La résistivité électrique diminue de bas en haut selon le sens du refroidissement dirigé du lingot. La partie inférieure reste la meilleure étant donné qu'elle contient le taux le plus faible d'impureté. Ceci est confirmé par ce qu'on a vu dans la partie bibliographique (II2-2-1) où des taux d'impuretés très faibles réduisent considérablement le rendement électrique de la cellule solaire. Le fait que la partie supérieure possède la plus basse résistivité signifie qu'elle contient un grand taux d'impureté, d'où un rendement énergétique très faible.

L'effet des impuretés, la densité de dislocation et de maillage sont en corrélation directe avec le paramètre de la maille cristalline, la microdéformation et la résistivité électrique.

Les microdéformations par compression constatées sont dues à la présence d'impuretés ayant des rayons atomiques plus faibles que celui du silicium.

D'une manière générale, d'après les résultats obtenus de la diffraction aux rayons X, on peut déduire du fait que les microdéformations sont différentes, que les impuretés présentes dans le lingot de l'expérience 21 sont supérieures à celles présentes dans l'expérience 20. Suite aux valeurs des résistivités électriques, on peut dire qu'on a plus d'impureté de type porteur de charges dans l'expérience 20 que l'expérience 21. Ce qui nous permet de dire que le lingot de l'expérience 21 contient beaucoup d'impureté non porteuses de charges.

Ces résultats peuvent être améliorés en prenant les dispositions suivantes :

- Faire une analyse chimique de la matière première.
- Travailler sur des échantillons de plus grande surface.
- Analyser quantitativement la densité de dislocations et la densité de macles.
- Etudier le rendement électrique de la cellule photovoltaïque en fonction des paramètres métallurgiques.
- Etudier l'influence des recuits sur la migration des impuretés.

- [1] Stéphan ASTIER. « Conversion photovoltaïque : de la cellule aux systèmes » Techniques de l'ingénieur, D 3936.(2008).
- [2] Sévak AMTABLIAN « Du transfert de films de silicium monocristallin vers un procédé cellule à faible budget thermique », thèse de doctorat, Institut National des sciences appliquées de Lyon (2008)
- [3] Bernard FONTAINE. « La production photovoltaïque d'électricité » . CNRS. Juillet 2009
- [4] 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.
- [5] Anne LABOURET. Michel VILLOZ. « Energie solaire photovoltaïque » (pages 23, 24,55). Dunod. Paris (2003,2005).
- [6] José Miguel NAVARRO. « Cellules photovoltaïques organiques transparentes dans le visible ». Thèse de doctorat. L'université Toulouse III-Paul Sabatier (2008).
- [7] B.FLECHE ; D.DELAGNES. « Energie solaire photovoltaïque ». juin 2007.
- [8] Stéphan ASTIER. « Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule » Techniques de l'ingénieur, D 3935. (2008).
- [9] K.GRAFF, Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication, 29, Springer, Berlin (2000).
- [10] R.MAOUEDJ « Application de l'énergie photovoltaïque au pompage hydraulique sur les sites de TLEMCEM et de BOUZAREAH » .Mémoire de Magister. Université Abou BekrBelkaid (faculté des sciences – département de physique) – Tlemcen (2005-2006).
- [11] Zohra BENMOHAMED. « Caractérisation et analyse des cellules solaires à base de silicium multicristallin ». Thèse de doctorat. Université MENTOURI de Constantine (2009).
- [12] Anne LABOURET. Michel VILLOZ. « Energie solaire photovoltaïque » (pages 50-51). Dunod. Paris(2003).
- [13] Kittel, C, « Physique de l'état solide, 7ème édition », Dunod, 1998.
- [14] K.BUTTI, J.PERLIN, "The History of Terrestrial Uses of Solar Energy", in Kreider J, Kreith F, Eds, Solar Energy Handbook, McGraw-Hill, New York (1981).
- [15] J. DEGOULANGE, I PERICHAUD, C. TRASSY and S. MARTINUZZI : "Multicrystalline silicon wafers prepared from upgraded metallurgical feedstock" Solar energy Materials and Solar Cells 92 (2008) 1269-1273
- [16] S. MARTINUZZI, S. PIZZINI, "Large grain polysilicon substrates for solar cells", Advanced silicon and semiconducting silicon-alloy based materials and devices, edited by Johan F A Nijs,(1994) p. 323.

- [17] J.P. DEVILLE, J.QUESADA, et al., " incorporation, diffusion et ségrégation d'impuretés dans le silicium polycristallin, journal de physique ", Colloque C 1 , supplément au no 10, T. 43, C1-193, 1982
- [18] Julien DÉGOULANGE «Purification et caractérisations physico-chimiques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque». Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble (2008).
- [19] H.E. GHITANI and M. PAQUINELLI, S. MARTINUZZI " Influence of dislocations on photovoltaic properties of multicrystalline silicon solar cells" , Journal de Physique III 3 (1993) 19411946
- [20] Michel DUPEUX. "Aide-mémoire science des matériaux" (Page 34) Dunod. Paris(2004).
- [21] J.P. HIRTH et J.LOTHE – Theory of dislocations (Théorie des dislocations). 780 p.bibl., McGraw Hill (1968).technique de l'ingénieur
- [22] Zabardjade Said-BACAR « Élaboration et caractérisations du silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe », thèse de doctorat, Université Paris-Sud (2012).
- [23] Louissette PRIESTER."Les joints de grains de la théorie à l'ingénierie" (Page 80) EDP Sciences. France (2006)
- [24] Jean-Paul BAÏLON, « Des matériaux », Edition Relié, 2000.
- [25] Philippe LETURCQ. « Physique des semi-conducteurs de puissance » Techniques de l'ingénieur. D3102,(Année 2002). Confirmer la date
- [26] BENLOUCIF Nisrine. « Potentialités de films de silicium polycristallin LPCVD destinés à l'étude d'une cellule solaire multicouches ». Mémoire de thèse de doctorat. Université des frères Mentouri Constantine (2008).
- [27] Cécile MIQUEL, « Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental », HESPUL, juillet 2009
- [28] A. SCHEI, J. Kr.TUSET, H. TVEIT, "Production of highsiliconalloys", edition Tapir, (1998).
- [29]Antonio LUQUE. Steven HEGEDUS. « Handbook of Photovoltaic Science and Engineering». WILEY(2003).
- [30] A. BRAGA, S. MOREIRA, P. ZAMPIERI, J. BACCHIN, et P. MEI, "New processes for the production of solar-grade polycrystallinesilicon: A review", Solar Energy Materials and SolarCells, vol. 92, Apr. 2008, pp. 418-424
- [31] A. KRÄNZL, M. KÄS, K. PETER and E. ENEBAKK, « Future Cell Concepts for mc Solar Grade Silicon Feedstock Material », 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden,Germany, 4-8 September 2006.

- [32] Fourmoud ERWANN «Contribution au photovoltaïque de première génération : du matériau silicium aux couches diélectriques ». Thèse d'habilitation à diriger des recherches. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et l'Université Claude Bernard Lyon 1 (2011).
- [33] 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.
- [34] P.H. HAUMESSER. « Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'Ytterbium ». Thèse de doctorat. L'Université Pierre et Marie Curie (2000).
- [35] Benmedour AMOR. «Etude et simulations numériques des contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïque». Thèse de doctorat .Université Mentouri-Constantine (2010).
- [36] Lamine SYLLA. « Etude expérimentale et thermodynamique du procédé de démouillage appliqué aux semi-conducteurs ». Thèse de doctorat Institut national polytechnique de Grenoble France (2008).
- [37] F.M. HERRMANN, G. MÜLLER, « Growth of 20 mm diameter GaAs crystals by the floating-zone technique with controlled As-vapour pressure under microgravity » J. Crystal Growth 156 (1995) p. 350.
- [38] FALLY. J., GUENEL. C. « Proceeding of the International Conference of Photovoltaic Solar Energy ».Cannes (1980) 598.
- [39] J. DONON, H. LAUVRAY, P. Lay, P. AUBRIL, « Polixsemicrystalline casting process Development », Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (1984) 296.
- [40] Fatoumata Bintou SANTARA. « Cristallisation du silicium photovoltaïque sous induction électromagnétique : étude d'une vanne de rétention et de la ségrégation sous brassage », thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble (2010).
- [41] William D. CALLISTER, Jr «Science et génie des matériaux» (pages 547-548). Dunod (2001).
- [42] S. DEGALLAIX et B. ISCHNER « Caractérisation expérimentale des matériaux 1 ». Presse polytechniques et universitaire romandes. Lausanne (2007).
- [43] Lounis CHEKOUR. « Eléments de diffraction des rayons X ». Université Mentouri de Constantine.
- [44] Norbert BROLL. « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X ». Technique d'ingénieur, PE 1080 (1996).
- [45] M. LOGAN ; “An AC bridge for semiconductor resistivity measurement using a four- pont probe”; THE BELL SYSTEM TECHNICAL JOURNAL ; MAY 1961.