

**République Algérienne Démocratique Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou**

Faculté de génie électrique et d'informatique

Département d'électronique



***THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES***

***Spécialité: Electronique***

***Présenté par:***

**M<sup>elle</sup>: BENSEBA Ghalia**

***Thème***

**« Etude des propriétés physico-chimiques du matériau de silicium quasi-mono (mono-like): traitements chimiques pour application photovoltaïque »**

Devant le jury composé de :

M <sup>f</sup> . MEGHERBI Mohamed	Professeur	UMMTO	Président
M <sup>f</sup> . MOUSSI Abderrahmane	Directeur de Recherche	CRTSE	Directeur de thèse
M <sup>f</sup> . BOUHAFS Djoudi	Directeur de Recherche	CRTSE	Examineur
M <sup>me</sup> . TALA IGHIL Razika	Professeur	UMBB	Examinatrice
M <sup>me</sup> . HATEM Djedjiga	MCA	UMMTO	Examinatrice
M <sup>f</sup> . BELKAID Mohammed Said	Professeur	UMMTO	Invité

Soutenue le: 18 / 10 / 2020

---

---

# *Dédicaces*

---

---

# *Dédicaces*

*A toute ma famille*

*A mes amis*

*A tous ceux et celles qui me sont chère(s)*

---

---

## *Remerciements*

---

---

## *Remerciements*

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE), département d'Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et au laboratoire d'accueil Division de Développement des Dispositifs de Conversion Semiconducteurs (DDCS) du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique CRTSE Alger.

J'exprime mes chaleureux remerciements à **M<sup>r</sup> MOUSSI Abderrahmane** Directeur de Recherche CRTSE Alger d'avoir assuré la direction de cette thèse et pour avoir accepté de m'encadrer, pour sa disponibilité qui m'a été précieuse et pour tout son suivi et ses conseils et encouragements et son soutien qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail.

Je remercie également, **M<sup>r</sup> MEGHERBI Mohamed** professeur à l'UMMTO de l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements aux membres du jury, **M<sup>r</sup> BOUHAFS Djoudi** Directeur de Recherche au CRTSE (Alger), **M<sup>me</sup> TALA IGHIL Razika** Professeur de l'Université M'Hamed Bougara-Boumerdes (UMBB), **M<sup>elle</sup> HATEM Djedjiga** Maître de Conférences A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) et **M<sup>r</sup> BELKAID Mohammed Said** Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), qui ont l'amabilité d'examiner ce travail.

Je souhaiterais également remercier le personnel du CRTSE, en particulier **M<sup>me</sup> MAHIOU**, la chimiste de l'équipe pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour son aide dans la réalisation des attaques chimiques et aussi le nouveau chimiste **M<sup>r</sup> Chaouchi**. Ainsi que **M<sup>r</sup> Meziani** pour leur aide et leur soutien durant tout mon séjour au CRTSE.

Enfin, je présente mes très vifs et chaleureux remerciements à tous mes collègues du laboratoire LATAGE, chacun son nom et en particulier à **M<sup>elle</sup> HOCINE** (Je lui dois une grande reconnaissance pour son aide dont j'ai bénéficié, lors de la rédaction de notre article, pour le soutien moral et pour sa gentillesse surtout dans les moments difficiles). Je leur adresse individuellement un grand merci pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner pendant toute cette période et à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont contribué et permis la réussite de ce travail.

Sans oublier ma famille qui m'a été d'un grand soutien tout au long de mes années d'études.

---

---

# *Sommaire*

---

---

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

## Chapitre I: Etat de l'art sur le silicium

Introduction .....	4
I. STRUCTURES CRISTALLINES .....	4
I.1. Les différents états du silicium .....	4
I.1.1. Les couches massives .....	5
a) Le silicium monocristallin.....	5
b) Le silicium multicristallin.....	6
c) Silicium mono-like (ml-Si) ou quasi-mono.....	7
I.1.2. Différents procédés d'élaboration du silicium cristallin .....	9
I.1.3. La purification du silicium .....	9
a) Réaction de carbo-réduction .....	9
b) La purification du silicium métallurgique .....	10
I.2. Fabrication des plaquettes du silicium .....	12
I.2.1. Techniques de croissance du silicium .....	12
I.2.1.1. Croissance du silicium monocristallin .....	12
a) La méthode Czochralski .....	12
b) La méthode fusion de zone .....	14
I.2.1.2. Techniques de croissance de multicristaux par solidification directionnelle .....	16
➤ Description du four HEM ( Heat Exchange Method) .....	16
➤ Croissance d'un lingot du silicium multicristallin .....	18
I.2.3. Principe de fabrication du silicium monolike .....	21
I.2.3.1. Solidification dirigée avec germe(s).....	21
I.2.3.2. Techniques de croissance monogерme .....	21
I.2.3.2.1. Solidification dirigée multi germes .....	22
I.3. Découpage et traitement des plaquettes .....	24
I.3.1. Découpage des plaquettes .....	24
I.4. Etude comparative entre les différents types de silicium cristallin .....	26
I.4.1. Traitement de la surface des plaquettes .....	27
I.4.2. Texturisation.....	27
I.4.2.3. Propriétés physicochimique du silicium cristallin .....	28
a) Les défauts cristallins dans le silicium.....	28
b) Les défauts chimiques .....	34

I.5. Propriétés électriques des plaquettes de silicium .....	38
I.5.1. Longueur de diffusion des porteurs minoritaires ( $L_n$ ) .....	39
I.5.2. Mobilité des porteurs minoritaires ( $\mu_n$ ) et des porteurs majoritaires ( $\mu_p$ ).....	40
I.5.3. Durée de vie volumique des porteurs de charge ( $\tau_b$ ) .....	40
Conclusion .....	44
<b>Chapitre II: Techniques de caractérisations</b>	
Introduction .....	45
II. Techniques de caractérisations .....	45
II.1. Mesure des propriétés morphologiques .....	45
II.1.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	45
II.1.2. Description du procédé d'analyse MEB .....	47
II.2. Microscopie à force atomique (AFM) .....	49
II.2.1. Description .....	50
II.3. Techniques de caractérisation optiques .....	51
II.3.1. spectrophotomètre (UV-Vis-NIR) .....	51
II.3.2. Photoluminescence (PL) .....	52
II.4. Caractérisations structurales .....	53
II.4.1. Diffraction des rayons-X (X-Rays Diffraction, XRD) .....	53
II.4.2. Appareillage .....	55
II.5. Analyse de la composition chimique .....	56
II.5.1. La spectroscopie à dispersion d'énergie (Energie Dispersion Spectroscopie ou EDS).....	56
II.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	57
II.5.3. Spectrométrie Raman .....	59
II.6. Caractérisation électro-optique.....	61
II.6.1. Détermination du type de dopage par la technique de la pointe chaude.....	61
II.6.2. Méthode de quatre pointes alignées.....	61

II.6.3. Technique de caractérisation par effet Hall .....	62
II.6.4. Mesure de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires .....	64
II.7. Mesure des caractéristiques électriques I-V d'une cellule solaire.....	65
Conclusion.....	67

### **Chapitre III: Traitement chimique de la surface du silicium cristallin**

Introduction .....	68
III. Techniques de texturisation de la surface du silicium cristallin.....	68
III. 1. Techniques de texturisation non conventionnelle du silicium multicristallin .....	68
1. Texturisation mécanique.....	68
2. Texturisation par laser .....	69
3. Texturisation par gravure ionique réactive RIE (Réactive Ion Etching).....	70
III.2. La texturisation chimique .....	72
• Texturisation Alcaline: Cas du silicium Monocristallin .....	74
• Texturisation Alcaline: Cas du silicium multicristallin .....	78
• Effet de l'IPA (alcool isopropylique) .....	79
• Attaque acide: Cas du silicium Multicristallin .....	80
Conclusion .....	82

### **Chapitre IV: Physique des cellules solaires**

Introduction .....	83
IV. La Cellule Solaire Conventiionnelle .....	83
IV.1. L'effet Photovoltaïque .....	83
IV.1.2. Définition d'une cellule solaire photovoltaïque .....	83
IV. 1.3. Principe fonctionnement des cellules solaires .....	83
IV.1.4. Schéma équivalent d'une cellule solaire.....	84
IV.2. Caractéristique I-V d'une cellule solaire .....	84
IV.2.1. Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire .....	85
IV.2.1.1. Cas d'une cellule idéale .....	85
IV.2.2. La caractéristique courant-tension I (V) .....	86
IV.3. Paramètres caractérisant les cellules solaires : ( $I_{CC}$ , $V_{CO}$ , FF , $\eta$ ) .....	87

IV.3.1. La cellule solaire réelle .....	89
IV.4. Fabrication de cellules solaires à base de silicium cristallin .....	90
IV.4.1. Préparation du substrat .....	91
IV.4.2. Formation de la jonction PN .....	91
IV.4.3. Texturisation et passivation de la surface .....	94
IV. 4.4. Dépôt d'une couche antireflet .....	94
IV.4.5. Réalisation des contacts métalliques .....	94
Conclusion .....	95

### **Chapitre V: Résultats et interprétations**

Introduction .....	96
V. Préparation des échantillons .....	96
V.1. La texturisation chimique .....	96
V.1.2. Caractérisation du silicium cristallin .....	98
V.2. Résultats et discussion .....	99
V.2.1. Réduction de la réflexion par texturisation alcaline .....	99
V.2.2. Morphologie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB).....	101
V.3 .Microscope à force atomique (AFM) .....	103
V.4. La diffraction des rayons X (XRD).....	104
V.5. Technique de la photoluminescence (PL) .....	106
V.6. Caractérisation de la composition chimique du matériau de silicium.....	107
V.6.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	107
V.6.2. Analyse EDX effectuée au MEB .....	109
V.6.3. Spectroscopie RAMAN .....	112
V.7. Caractérisation Electrique .....	113
V.7.1. Technique de caractérisation de la résistivité par la quatre pointe.....	113
V.7.2. Détermination du type de conductivité par la technique de la pointe chaude.....	114
V.7.3. Technique de caractérisation par Effet Hall .....	115
V.7.4. Mesure de la durée de vie des porteurs de charge par la technique $\mu$ W-PCD .....	116
V.8. Procédé de fabrication des cellules solaires.....	118
V.9. La mesure I(V) sous éclairnement .....	120
Conclusion.....	125
Conclusion générale .....	126
Références bibliographiques .....	131

## Liste des figures

- Figure I.1. la structure diamant du silicium monocristallin .....5
- Figure I.2. Figure I.2. Lingots du silicium monocristallin .....6
- Figure I.3. Plaquette de silicium multicristallin .....7
- Figure I.4. Plaquette de silicium mono-like (ml-Si) ou quasi-mono de 15.6x15.6 (cm<sup>2</sup>).....8
- Figure I.5.Représentation schématique du four de production du MG Si.....10
- Figure I.6. Diagramme représentant les étapes de fabrication des siliciums monocristallin et multicristallin .....12
- Figure I.7. a- Dispositif expérimental de la méthode CZ. b- Etapes de la croissance du silicium monocristallin par la méthode CZ.....12
- FigureI.8.(a) Méthode d'élaboration de Bridgman verticale (VB). (b)Méthode d'élaboration de Bridgman horizontale (HB).....14
- Figure I.9. Schéma de principe de la méthode de la Zone Flottante (FZ).....15
- FigureI.10.L'intérieur du four HEM du CRTSE.....17
- Figure I.11. Description du four HEM .....18
- Figure I.12. a) Schéma du dispositif pour la technique EMC; b) Image d'une plaquette de silicium multi-cristallin découpée à partir d'un quart de lingot issu du procédé EMIX .....20
- Figure. I. 13. Procédé de croissance de silicium en ruban .....21
- Figure I. 14. Schéma du four utilisé par Miyamura pour avoir une interface solide liquide en forme de champignon .....22
- Figure I.15. Schéma de la technique de solidification dirigée avec reprise sur germe a) et photographie optique d'une coupe verticale de lingot avec interface de croissance concave b) et convexe c) (photos extraites de. La dernière étape, à droite sur le schéma a) correspond à une interface concave.....23
- Figure I.16. Principe d'une scie à multi-fils .....25
- Figure I.17. Schéma représentant le processus d'obtention (a) wafer de silicium multicristallin (b) Wafer silicium monocristallin.....25
- Figure .I.18. Le Silicium mono-like: combine la qualité du (silicium monocristallin) / coûts de (fabrication du multi cristallin).....27

- Figure I.19. Texturisation de la surface de wafer .....	28
- Figure I.20. Exemple de défauts ponctuels dans les cristaux: (a) lacune, (b) atome étranger interstitiel, (b') atome auto-interstitiel et (c) atome étranger en substitution.....	29
- Figure I.21. Dislocations. ligne de dislocation présentant un caractère vis et coin.....	30
- Figure I.22. Représentation bidimensionnelle d'un joint de grains dans un réseau de bulles. Les bulles ont un diamètre 0.5 mm et forment un réseau cristallin plan.....	31
- Figure I.23. Représentation schématique de la macle dans le réseau CFC le plan de la figure est Le plan (110), les plans A1 et A2 sont les plans de maclages .....	32
- Figure I.24. Schéma descriptif de d'un précipité cohérent dans la matrice du matériau.....	33
- Figure I.25. (a) : Image TEM des précipités SiO <sub>2</sub> et SiC le long du joint de grain. (b) : Image TEM des précipités SiO <sub>2</sub> et SiC au niveau d'une dislocation .....	35
- Figure I.26. Les impuretés métalliques et leurs niveaux d'énergie dans la bande interdite de silicium.....	36
- Figure I.27. Principales impuretés dopantes à caractère accepteur (en bleu) et donneur (en rouge) dans le silicium (en noir).....	37
- Figure I.28. Niveaux d'énergie introduits par différentes impuretés dopantes dans le silicium (en eV).....	38
- Figure I.29. Comportement dopant du bore (B) et du phosphore (P) dans le silicium.	38
- Figure I.30. Evolution des durées de vie SRH, Auger, radiative et effective en fonction du niveau d'injection .....	41
- Figure I.31. Schéma illustrant la recombinaison radiative.....	42
- Figure I.32. Schéma illustrant la recombinaison Auger.....	42
- Figure I.33. Schéma illustrant la recombinaison SRH.....	44
- Figure .II.1. Dispositif MEB.....	46
- Figure II.2. Représentation schématique d'un MEB.....	47
- Figure II.3. Différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide.....	48
- Figure II.4. Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB.....	49
- Figure II.5. Principe général du microscope à force atomique .....	50
- Figure II.6. Spectromètre UV-Vis Cary 5000.....	51
- Figure II.7. Schéma de fonctionnement du dispositif mesurant la réflectivité .....	52

- Figure II.8. Photographie la photoluminescence (PL).....	53
- Figure II.9. Représentation schématique de plans atomiques en positions de diffractions.....	54
- Figure II. 10. Schéma de principe d'un diffractomètre de rayons X.....	55
Figure II.11. Principe de l'EDS .....	57
- Figure II.12. Microscope FTIR.....	58
- Figure II.13.Fonctionnement d'un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier.....	59
- Figure II.14. Schéma de principe (a) du mode de microscopie de rétrodiffusion Raman et l'exemple d'un spectre Raman (b) du silicium cristallin (excitation laser 532nm à 1 mW; temps d'intégration=0.2s et nombre d'accumulations = 20).....	60
- Figure II.15. Principe de la technique de pointe chaude.....	61
- Figure II. 16. Schéma de fonctionnement de la technique de mesure 4 pointes.....	62
- Figure II.17. (a) Configuration d'un échantillon préparé pour une mesure de la résistivité par la méthode de Van der Pauw – (b) Principe de la mesure.....	63
- Figure II.18. Illustration de l'Effet Hall .....	63
- Figure II.19. Schéma de fonctionnement $\mu$ W-PCD.....	65
- Figure II.20. Schéma du simulateur solaire.....	65
- Figure II.21. Banc de mesure, Suns-Voc.....	66
- Figure III.1. Images MEB d'une texturisation par laser qui correspond à des rainures parallèles produites avec une vitesse de balayage du faisceau de laser égale à 20 mm/s et un espacement de 0.09 mm .....	69
- Figure III.2. Images MEB d'une texturisation par laser qui correspond à des rainures parallèles produites avec une vitesse de balayage du faisceau de laser égale à 20 mm/s et un espacement de 90 $\mu$ m, après élimination de 80 $\mu$ m de la couche défectueuse...	70
- Figure III.3. Schéma du réacteur RIE.....	71
- Figure III.4. Images MEB d'une texturisation par gravure ionique réactive RIE.....	72
- Figure III.5. Exemple de cavité obtenue par gravure anisotrope.....	74
- Figure III.6. a) Texturisation alcaline b) Trajectoire d'un rayon lumineux arrivant sur une surface texturée .....	75
- Figure III.7. Photographies MEB de la surface orientée (100) pour une gravure de 15 minutes à 70 °C pour a) 0,2 M à densité pyramidale élevée, b) 1.5 M à faible densité pyramidale, c) 2 M et d) 10 M augmentant les concentrations conduisant à une surface dominée par des plateaux carrés lisses.....	77
- Figure III.8. Réflexions mesurées en fonction de la concentration pour une gravure de 15 minutes à 70 °C pour les orientations a) (100) b) (111) et c) (110) .....	77
- Figure III.9. Images MEB de la morphologie de la surface pour la texturisation par décapage des plaquettes a- vue de dessus, b- vue de profil .....	78
- Figure III.10. Photographies MEB de l'orientation (111) dans des solutions contenant a) 0% et b) 10% d'IPA, montrant la plus petite taille et la plus grande densité des caractéristiques de texture pour une gravure de 15 minutes .....	80
- Figure III.11. Image microscopique SEM des surfaces d'une plaquette de silicium multicristallin à texture acide.....	81

- Figure IV.1. Schéma d'une cellule solaire.....	84
- Figure IV.2. Mouvement des porteurs créés dans la cellule PV.....	84
- Figure IV.3. Schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous éclairement.....	85
- Figure IV.4. Caractéristique courant tension $I(V)$ d'une cellule PV.....	86
- Figure IV.5. Schéma équivalent d'une cellule PV à l'obscurité.....	89
- Figure IV.6. Schéma équivalent d'une cellule PV sous éclairement.....	90
- Figure IV.7. Cellule solaire à base de silicium cristallin.....	91
- Figure IV.8. Diffusion du phosphore à partir d'une source liquide $POCl_3$ .....	92
- Figure IV.9. Système de diffusion.....	93
- Figure IV.10. Structure standard gauche: Photographie de la surface avant (Wafer rond et Carré représente deux sortes de grilles collectrices de porteurs photogénérés); Droite: Schéma vue de coupe.....	95
- Figure V.1. Spectre de réflectance des substrats de silicium cristallin mono, multi et mono-like après texturisation basique dans la solution NaOH.....	100
- Figure V.2. Images MEB à 100 et $30.0\mu m$ du silicium (Mono, Multi et Mono-Like) texturisé avec NaOH.....	102
- Figure V.3. Images de l'AFM des trois types de silicium texturisés dans NaOH: (a) à 3D, (b) vu de dessus de si-mc, (c) à 3 D et (d) vu de dessus de Si-ML et (e) à 3 D et (f) vu de dessus de Si-Cz.....	103
- Figure V.4. Spectre DRX des échantillons de silicium mono, multi et mono-like.....	105
- Figure V.5. Cartographie par photoluminescence d'échantillons de silicium (a): Cz-Si, (b): ML-Si et (c): mc-Si.....	106
- Figure V.6. Spectres FTIR de silicium Mono (Cz-Si), Mono-Like (ML-Si) et multi (mc-Si).....	107
- Figure V.7. Analyse EDX par MEB : Micrographie MEB des zones analysées et leurs spectres respectifs.....	110
- Figure V.8. Analyse EDX par MEB : Micrographie MEB des zones analysées et leurs spectres respectifs.....	112
- Figure V.9. Spectre Raman.....	113
- Figure V.10. Cartographies de durée de vie effective dans les différents échantillons de silicium.....	116
- Figure V.11. Structure d'une cellule photovoltaïque silicium.....	120
- Figure V.12. Mesure I-V des cellules photovoltaïques ML-Si, mc-Si et Cz-Si.....	121
- Figure V.13. Mesure I-V de la cellule photovoltaïque Si-mc par SunsVoc.....	124

**Liste des tableaux**

- Tableau I.1. Efficacité des modules solaires commercialisés. Les mesures de rendement sont basées sur des conditions standard.....9
- Tableau I.2. La plupart des défauts cristallins et leur origine.....33
- Tableau I.3. Concentration de différentes impuretés non métalliques. ....35
- Tableau I.4. Concentration de différentes impuretés métalliques.....36
- Tableau V.1. Mesure des concentrations d'oxygène et de carbone.....108
- Tableau V.2. Mesure de la résistivité moyenne électrique.....114
- Tableau V.3. Mesure de l'effet Hall : résistivité, conductivité et mobilité.....115
- Tableau V.4. Mesure de durées de vies et de résistivités moyennes.....116
- Tableau V.5. Procédé de fabrication des cellules solaires.....119
- Tableau V.6. Paramètres caractérisons les trois cellules ( $I_{cc}$ ), ( $\eta$ ), ( $V_{co}$ ) et ( $FF$ ).....121
- Tableau V.7. Les valeurs résistances  $R_s$  et  $R_{Sh}$  des trois cellules (Cz-Si, ML-Si et mc-Si).....123
- Tableau V.8. Les paramètres des trois cellules (Cz-Si, ML-Si et mc-Si) extraits par la mesure  $SunV_{oc}$ .....125

---

---

*Introduction générale*

---

---

# Introduction générale

## Introduction générale

La consommation mondiale en énergie est en constante augmentation. Les ressources étant limitées, avec l'épuisement des ressources énergétiques fossiles telles que le charbon, le pétrole et le gaz, et les demandes en énergie toujours croissantes, les énergies renouvelables vont jouer un rôle de plus en plus important dans l'avenir [1].

Parmi les différentes énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque, qui consiste à convertir directement le rayonnement du soleil en électricité.

Les cellules solaires photovoltaïques courantes sont réalisées à partir de plaquettes de silicium multicristallin issues de gros lingots élaborés par solidification dirigée en creuset.

Les défauts cristallins de ces plaquettes entraînent un rendement de conversion photovoltaïque inférieur à celui des cellules monocristallines plus coûteuses et limitent les possibilités de développement de cellules de nouvelle génération.

L'émergence d'une nouvelle technologie de solidification directionnelle qui combine les avantages des deux technologies industrielles standards susmentionnées est en voie d'étendre les possibilités de concurrence de l'énergie solaire dans les énergies renouvelables. La création de cette nouvelle génération de cellules est issue de la cristallisation directionnelle du silicium en creusets sur germes [2-3]. Ce type de technologie dénommé « monolike », « quasi-mono », « cast-mono » ou « near-mono » résulte en des plaquettes qui ressemblent à du mono, ont presque le rendement du mono mais avec un coût de fabrication plus faible. De plus, les plaquettes fabriquées par cette technique sont **carrées**, donc mieux adaptées au remplissage géométrique des modules.

La première étape des procédés de fabrication des cellules solaires est la texturisation des surfaces qui est notre objectif dans cette thèse. Elle a l'avantage d'allier deux étapes en une. La première est la suppression de la zone écrouie générée sur une profondeur de quelques micromètres durant le sciage des lingots en plaquettes. Cette région défectueuse peut également être supprimée par un polissage chimique avec, par exemple, une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) concentrée ( $[KOH] \approx 20\%w$ ) ou un mélange d'acide fluorhydrique (HF)/ acide nitrique ( $HNO_3$ )/acide acétique [4]. Cependant, cette dernière solution grave le silicium monocristallin de manière isotropique et crée un effet miroir à la surface des plaquettes au détriment du confinement optique des photons.

## Introduction générale

L'utilisation de solutions alcalines telles que le KOH, l'hydroxyde de sodium (NaOH) permet de graver le silicium de manière anisotropique [5]. L'utilisation de silicium avec une orientation (100) permet d'obtenir des pyramides à la surface du silicium et de réduire la réflectivité des plaquettes en captant un maximum de photons. L'initiation de ces pyramides est favorisée par l'ajout de surfactant permettant d'augmenter la mouillabilité de la surface des plaquettes. Le mouillant qui a été le plus utilisé est l'Isopropanol (IPA) [6].

Ce travail de thèse vise à étudier les propriétés physico-chimiques du silicium cristallin, obtenu par des technologies de cristallisation innovantes. L'utilisation de ces nouveaux matériaux permettrait de réduire drastiquement les coûts de production des cellules solaires. Trois types de silicium (Mono, Multi, Mono-like) ont été étudiés dans cet objectif.

Ce rapport de thèse est structuré selon cinq chapitres, une introduction et une conclusion générale.

**Le premier chapitre:** la première partie de ce chapitre, présente des généralités sur les différents états du silicium et rappelle les performances exigées pour une conversion photovoltaïque efficace en fonction des différents états. Dans la seconde partie, nous rappellerons les propriétés optoélectroniques du silicium monocristallin et Multi-cristallin.

**Le deuxième chapitre:** il présente les différentes méthodes de caractérisation qui ont permis de mettre en évidence les propriétés des plaquettes du silicium utilisé dans cette thèse.

*La Mesure des propriétés structurelles et morphologiques:* la DRX, MEB et AFM, la diffraction par rayons X (DRX) sera utilisé pour l'identification de l'orientation cristallographique des échantillons. La deuxième technique qui est le microscope électronique à balayage (MEB) et le Microscopie à force atomique (AFM) sera utilisée afin d'analyser la morphologie de la surface des échantillons avant et après traitement chimique.

*La Mesure des propriétés électrique et optiques telle que la Réflectivité, la Photoluminescence (PL), la Méthode 4 pointes pour la mesure de la résistivité ( $\rho$ ) électrique, l' Effet Hall.*

*L'Analyse de la composition chimique par EDX, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la Spectroscopie Raman.*

## Introduction générale

**Le troisième chapitre** est divisé en deux grandes parties, la première partie est consacrée pour présenter les méthodes de texturisation mécanique et chimique du silicium cristallin en général et celle utilisée dans ce travail en particulier.

**Dans le quatrième chapitre**, nous décrivons brièvement les aspects physiques des cellules conventionnelles au silicium cristallin sous toutes ses formes (mono et multicristallin), leur fonctionnement, ainsi que les grandeurs caractéristiques.

**Le cinquième chapitre** présente les résultats de la partie expérimentale de notre travail ainsi que les caractérisations telles que celles portant sur la présentation des différents procédés expérimentaux utilisés pour la texturisation des différents substrats de silicium, L'autre partie de ce travail, portera sur la présentation des résultats de la caractérisation de la surface de ces substrats après traitement chimique, et l'interprétation des résultats obtenus.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où nous résumons les principaux résultats de ce travail.

# *Chapitre I:*

---

---

*Etat de l'art sur le silicium*

---

---

## Introduction

Le silicium fut découvert en 1824 par J.J. Berzelius à Stockholm, en Suède [7]. Il ne se trouve pas libre dans la nature mais combiné avec l'oxygène sous forme d'oxydes (silice) ou de silicates, qui sont des composés extrêmement stables. Le silicium (Si) est le deuxième élément du groupe IVA du tableau périodique. Il s'agit d'un semi-conducteur avec un gap indirect de 1.12 eV. Ses caractéristiques spécifiques ainsi que son abondance (deuxième élément de la croûte terrestre 28%), en font l'élément par excellence de la microélectronique ainsi que dans la fabrication des cellules photovoltaïques. Il se présente sous différentes structures selon la méthode utilisée pour sa production, les états extrêmes étant l'état amorphe et l'état cristallin. Ses propriétés physiques et électriques dépendent de la structure du matériau et des défauts structuraux et/ou chimiques. Pour bien exploiter ce matériau, il est nécessaire de présenter son processus de fabrication.

Dans la première partie de ce chapitre, nous passerons en revue les différents états du silicium et rappellerons les performances exigées pour une conversion photovoltaïque efficace en fonction des différents états.

Dans une seconde partie, nous rappellerons les propriétés optoélectroniques du silicium monocristallin et polycristallin.

## I- Structures Cristallines

### I.1. Les différents états du silicium

Le silicium existe sous différentes formes:

- sous forme monocristalline (c-Si), multicristalline (mc-Si) et mono-like (ml-Si) (**quasi-mono**) pour les couches massives,
- sous forme amorphe et polycristalline pour les couches minces.

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

### I.1.1. Les couches massives

Le semi-conducteur (Silicium) possède 4 électrons sur sa couche périphérique car il appartient à la 4<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique des éléments.

Le Silicium cristallise dans la structure **diamant**, chaque atome est entouré de 4 atomes plus proches voisins, ce qui permet de former des liaisons covalentes. Elle peut être décrite comme étant formée de 2 structures c.f.c (cubique face centré) déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale comme c'est montré sur la figure I.1. La position de l'origine de la seconde structure c.f.c par rapport à l'origine de la première est (1/4, 1/4, 1/4).

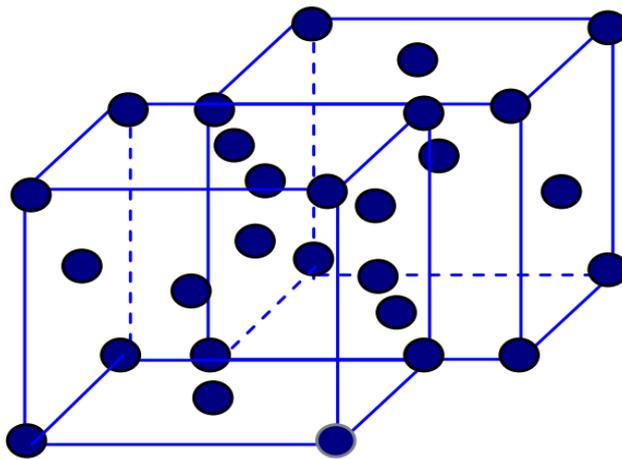


Figure I.1. La structure diamant du silicium monocristallin [8].

#### a) Le silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est le matériau qui présente les meilleures propriétés électroniques grâce à sa grande pureté et à sa structure composée d'un seul grain monocristallin, ce qui présente deux principaux avantages : l'absence des joints de grains qui permet d'éviter la recombinaison des porteurs et la présence d'une seule orientation cristallographique. Il correspond à la structure idéale de ce cristal. Les atomes sont arrangés de façon périodique dans la structure diamant avec une distance interatomique  $d=2.35\text{Å}$  [9]. Le gap de ce matériau est **indirect**, il est de l'ordre de 1.12 eV à la température ambiante. La figure I.2 représente un lingot du silicium monocristallin.

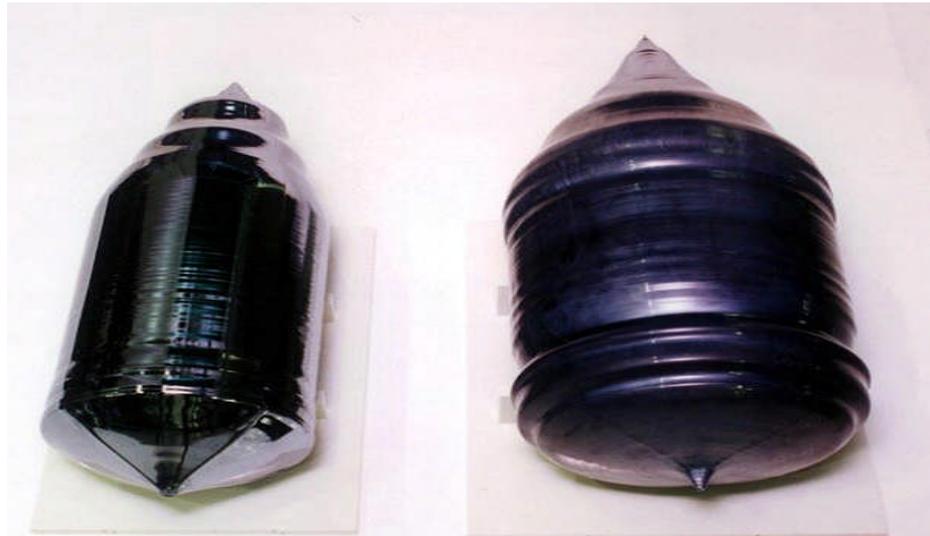


Figure I.2. Lingots du silicium monocristallin.

### b) Le silicium multicristallin

Le silicium multicristallin est moins performant que le silicium monocristallin, mais beaucoup moins cher grâce à son coût avantageux et son efficacité qui n'est pas des moindres (jusqu'à 15-16 % de rendement pour un module à base de silicium multicristallin contre 19-20 % pour un module de silicium monocristallin). Il a été introduit dans l'industrie photovoltaïque à partir des années 1970, il est fabriqué à partir des résidus provenant de la fabrication du silicium monocristallin. Malgré sa pureté moindre par rapport au silicium monocristallin, ce matériau a été pendant longtemps le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque. Ce dernier étant d'une structure **colonnaire** est constitué de la **juxtaposition de plusieurs grains** figure I.3 différents par leur taille qui varient entre le millimètre et quelques centimètres et surtout par leur orientation cristallographique. Les monocristaux sont séparés les uns des autres par des zones perturbées appelées **joints de grains**.

La méthode utilisée dans son élaboration est la **solidification directionnelle** qui assure la formation d'une **structure colonnaire** avec de gros cristaux, qui limitent les effets néfastes des joints de grains.

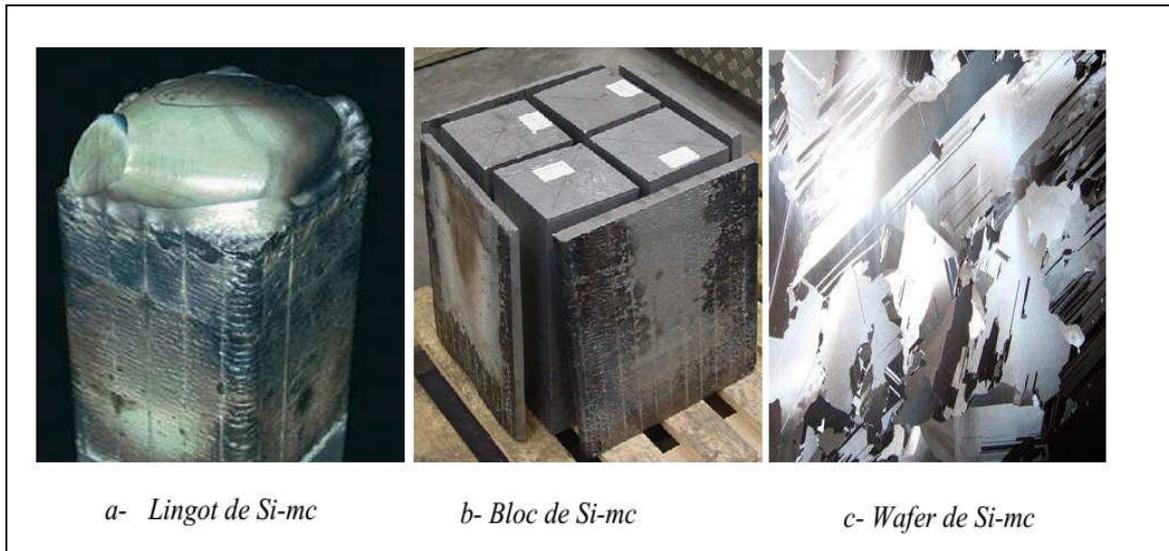


Figure I. 3. Obtention d'une plaquette de silicium à partir d'un sciage du lingot.

### c) Silicium mono-like (ml-Si) ou quasi-mono

En 2006, BP Solar a annoncé la production de leur procédé qui est la combinaison des étapes de processus et propriétés finales des deux technologies standards actuelles pour le silicium photovoltaïque (multicristallin et monocristallin) qui apporte des avantages uniques à ce procédé avec un taux d'efficacité de 18% et avec un coût de fabrication réduit [10].

En travaillant avec l'IMEC, un centre de recherche qui se concentre sur une technologie de pointe nano-électronique et nanotechnologies, BP Solar a pu mettre sur le marché cette technique révolutionnaire. Cette route à haute efficacité et à faible coût est ce que croit BP Solar, la clé à généraliser pour la technologie de cellule solaire.

#### Quasi-mono, c'est quoi?

Elle est connue sous le nom «**mono-like**», «**quasi-mono**», «**cast-mono**» ou «**near-mono**» résulte en des cellules qui ressemblent à du **mono**, ont presque le rendement du **mono** mais avec un coût de fabrication plus faible. Elle est basée sur le principe de la solidification dirigée (comme pour les lingots multicristallin) du silicium en creusets sur germes.

La principal avantage du **quasi-mono** par rapport au procédé multicristallin est l'augmentation de rendement final. Cette augmentation de rendement observée sur les cellules **quasi-mono** est expliquée par la diminution considérable de la réflectivité, la presque inexistence des joints des grains et la moindre concentration d'impuretés dans le lingot.

La figure suivante (photographies prises au cours de ce travail de thèse extraite du lingot silicium mono-like qui a servi de base pour nos études) représente la plaquette de silicium mono-like fabriqué par le procédé DSS.

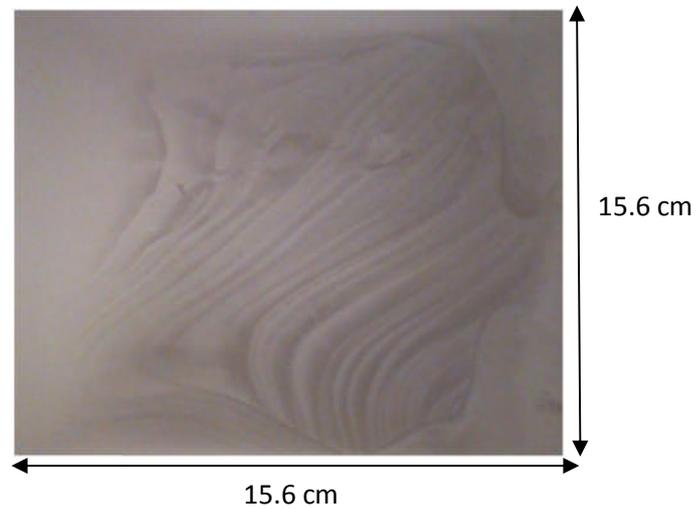


Figure I. 4. Plaquette de silicium mono-like (ml-Si) ou quasi-mono de 15.6x15.6 (cm<sup>2</sup>).

➤ **Comparatif des différentes technologies**

Le tableau I.1 nous montre les différentes technologies de silicium dans l'industrie photovoltaïque.

Types de silicium	Rendement	Longévité	Caractéristique	Domaines d'application
Si - Monocristallin	20 à 25 % selon les structures	20 à 30 ans	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très performant</li> <li>• Stabilité de production de Watt.</li> <li>• Méthode de production coûteuse et laborieuse.</li> </ul>	Aérospatiale, modules pour toits, façades,...
Si-Multicristallin	18 à 21% selon les structures: Al-BSF, PERC	20 à 30 ans	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adapté à la production à grande échelle.</li> <li>• Stabilité de production de Watt.</li> <li>• Plus de 50% du marché mondial.</li> </ul>	Modules pour toits, générateurs...
Si- Amorphe	8 à 12% actuellement		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut fonctionner sous la lumière fluorescente.</li> <li>• Fonctionnement par temps couvert.</li> <li>• Fonctionnement si ombrage partiel.</li> <li>• La puissance de sortie varie dans le temps. En début de vie, la puissance délivrée est de 15 à 20% supérieur à la valeur nominale et se stabilise après quelques mois.</li> </ul>	Appareils électroniques (montres, calculatrices ...) ,intégration dans le bâtiment.

Tableau. I.1. Efficacité des modules solaires commercialisés. Les mesures de rendement sont basées sur des conditions standard.

### I.1.2. Différents procédés d'élaboration du silicium cristallin :

La réalisation de cellules à base de silicium cristallin reste la filière la plus avancée sur le plan technologique et industriel. En effet, le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur terre sous forme de silice, parfaitement stable et non toxique.

La technologie microélectronique met en œuvre un grand nombre d'étapes élémentaires nécessaires à la fabrication d'un lingot du silicium. Ces étapes permettent de faire transformer la matière première depuis son état naturel et désordonné (silice, sable) vers une structure de grande complexité et la mieux ordonnée possible.

Les principales étapes qui seront abordées sont :

- 1- La purification du silicium ;
- 2- La fabrication des plaquettes du silicium.

### I.1.3. La purification du silicium

**a)-Réaction de carbo-réduction:** Le silicium métallurgique (MG-Si), première étape commune à tous les procédés de purification de silicium, est obtenu par carbo-réduction du quartz dans des fours à arc figure I.5. Ce dernier consiste essentiellement en un creuset rempli du quartz et de carbone. La température requise pour la réduction de l'oxyde de silicium nécessite un apport de chaleur réalisé par un arc électrique à l'extrémité d'électrodes en graphite. Le silicium est libéré à partir de la silice sous atmosphère carbonée de haute température à 1600°C, selon les réactions chimiques suivantes [11]:

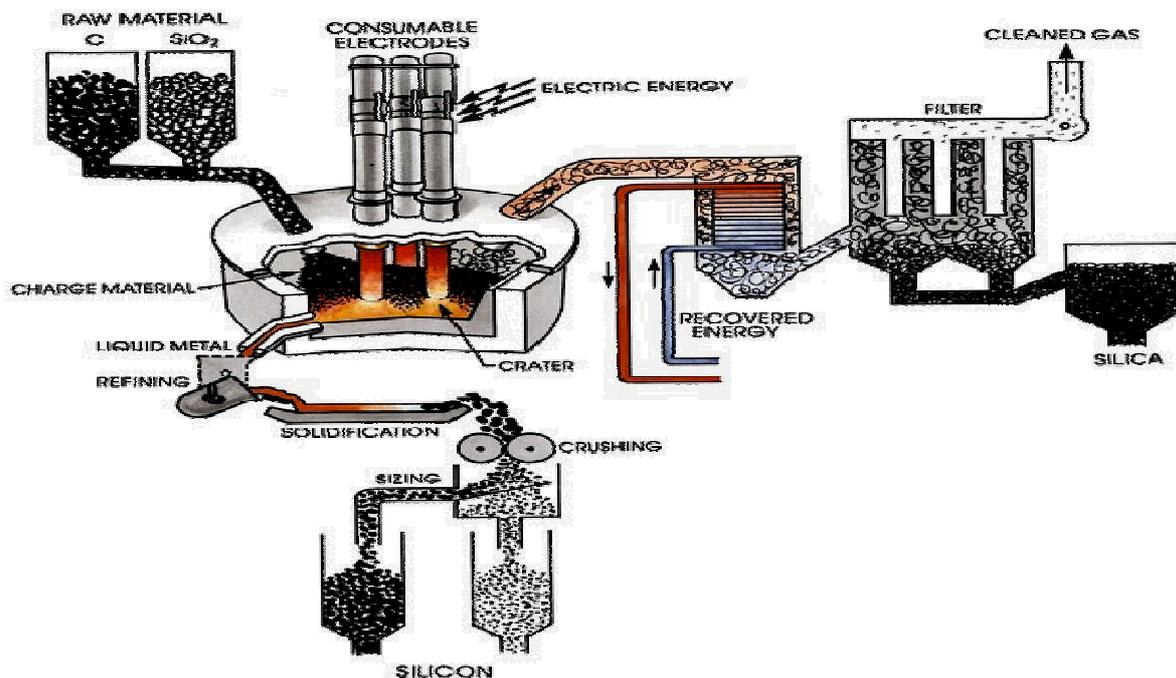
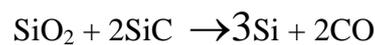
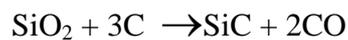
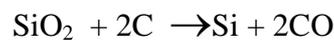


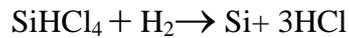
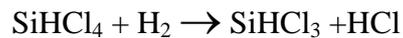
Figure I.5. Représentation schématique du four de production du MG-Si [12].

Le MG-Si contient environ 1-2% d'impuretés (Carbone, oxygène et métaux ...), ce qui le rend impropre à la fabrication de dispositifs photovoltaïques.

**b)- La purification du silicium métallurgique:**

Pour mieux purifier le silicium, on le traite avec du HCl anhydre (sans eau) vers 250°C pour obtenir un composé gazeux plus facile à purifier : Trichlorosilane SiHCl<sub>3</sub>. Après une distillation fractionnée, ce dernier est réduit par H<sub>2</sub> vers 1000<sup>0</sup>C pour former du Silicium polycristallin en lingot.

**Les réactions sont les suivantes [11] :**



Le matériau obtenu est de qualité électronique, appelé silicium polycristallin, il sert de produit de départ pour la croissance du silicium massif. Le Si monocristallin et multicristallin sont élaborés à partir du silicium polycristallin comme l'indique l'organigramme ci-dessous figure I.6 [13].

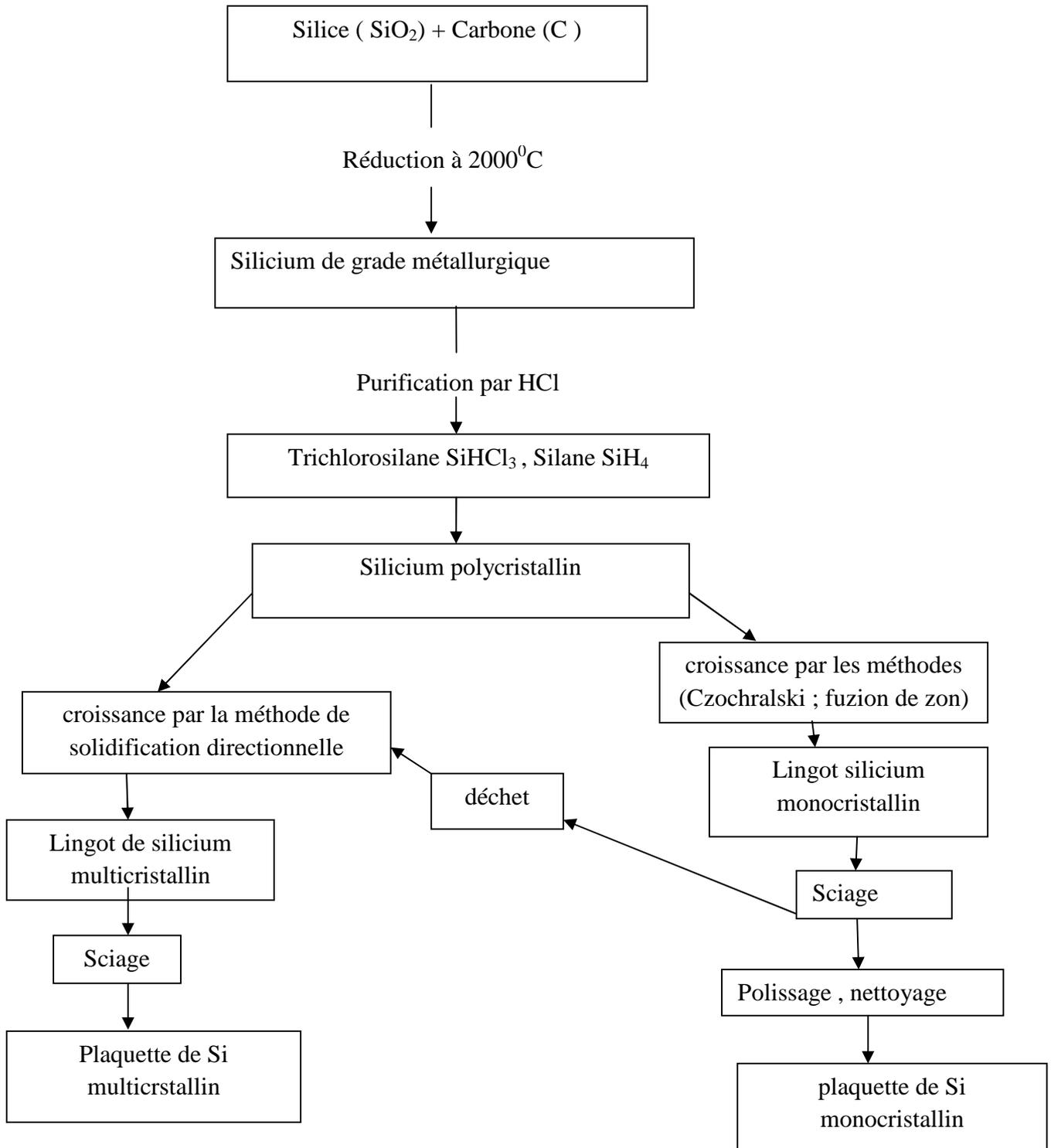


Figure I.6. Diagramme représentant les étapes de fabrication du silicium monocristallin et multicristallin [13].

La part du matériau de silicium dans le prix global du module pour 2019 est de 14% quant au wafer, passage du lingot à la plaquette de silicium, sa part s'élève aussi à 14% en utilisant la technique de découpe au fil diamanté DWS (diamond Wire Saw) [14]. Ceci porte à 28 % la part du matériau de Si dans le prix global du module.

## I.2.Fabrication des plaquettes du silicium :

La fabrication des plaquettes à partir du silicium purifié nécessite un grand nombre d'étapes, il faudra tout d'abord réaliser un cristal sous forme de lingot qui est une étape importante car la qualité cristalline du silicium en dépend. On distingue les procédés de solidification selon qu'ils conduisent à des lingots monocristallins ou multicristallins qui seront ensuite découpés en Wafer pour constituer les plaquettes.

### I.2.1. Techniques de croissance du silicium :

#### I.2.1.1. Croissance du silicium monocristallin :

##### a) La méthode Czochralski :

La technique la plus utilisée aujourd'hui pour la production des monocristaux est la technique de tirage Czochralski figure I.7.a. Elle consiste à obtenir un lingot de silicium monocristallin de forme cylindrique comme le montre la figure I.7.b.

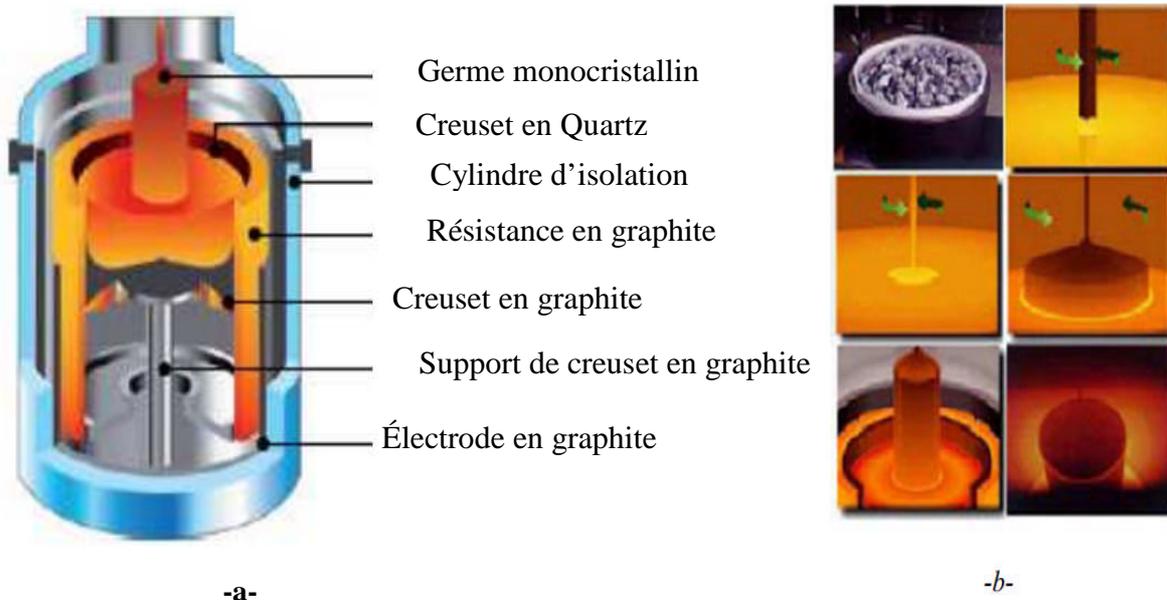


Figure I.7: a- Dispositif expérimental de la méthode CZ [15].

b- Etapes de la croissance du silicium monocristallin par la méthode CZ.

Un four de croissance cristalline Cz (Czochralski) est généralement composé de deux parties: une partie supérieure supportant la tête de tirage comportant le germe monocristallin et une partie inférieure où se trouve le creuset calorifugé, chauffé par induction à haute fréquence. Pour le silicium, par exemple, un chauffage résistif est utilisé. L'ensemble doit pouvoir travailler aussi bien à l'air ambiant que sous gaz inerte ou sous vide. La perfection du

cristal est souvent liée à la précision mécanique du procédé de tirage (vitesse de croissance), à la sensibilité de la pesée et au dispositif thermique entourant le creuset.

**Le principe de base de cette technique est simple, il peut être décrit selon les étapes suivantes [16] :**

- 1- Le silicium fondu est monté à une température un peu supérieure à la température de fusion.
- 2- Le germe animé d'une faible vitesse de rotation, est amené lentement en contact avec la surface fondue. Si la température de fusion est à sa valeur optimale, le germe commence à fondre, il reste ainsi en contact avec l'alliage fondu.
- 3- Après un instant (1 à 3 mn), le tirage du lingot commence à vitesse réduite. Le nouveau cristal doit croître selon le diamètre du germe jusqu'au diamètre final (qui peut atteindre 300mm).
- 4- La vitesse de croissance et la vitesse de rotation doivent augmenter jusqu'à leur valeur finale.
- 5- La température de silicium fondue diminue lentement et le diamètre du cristal augmente. A un point déterminé expérimentalement, la température de silicium fondue est stabilisée et après un court instant, le cristal doit atteindre son diamètre final.
- 6- La croissance à un diamètre constant est maintenue jusqu'à la longueur désirée.
- 7- La croissance est terminée et le système refroidi lentement.

Une autre technique dite de **BRIDGEMAN** peut être utilisée pour le tirage des lingots de silicium monocristallin. Elle consiste à la solidification de la phase liquide contenue dans le creuset par le refroidissement progressif à partir d'un germe. L'appareillage consiste essentiellement en un creuset en silice mobile dans l'enceinte d'un four à gradient de température. Le déplacement progressif du creuset dans le sens des températures décroissantes induit la cristallisation du bain à partir du germe. La cristallisation s'effectue progressivement depuis une extrémité.

Le refroidissement peut s'effectuer de différentes façons :

- le creuset se déplace dans un gradient de température.
- four ou la spire haute fréquence se déplace et le creuset reste fixe.
- le creuset est positionné dans une zone de gradient thermique du four et le gradient de température se déplace à l'aide d'un abaissement programmé de la température de consigne.

➤ déplacement d'écrans avec la fixation de four et de creuset.

La figure I.8 montre deux variantes de la méthode BRIDGEMAN que sont la disposition horizontale et verticale de l'appareillage figure I.8 [17].

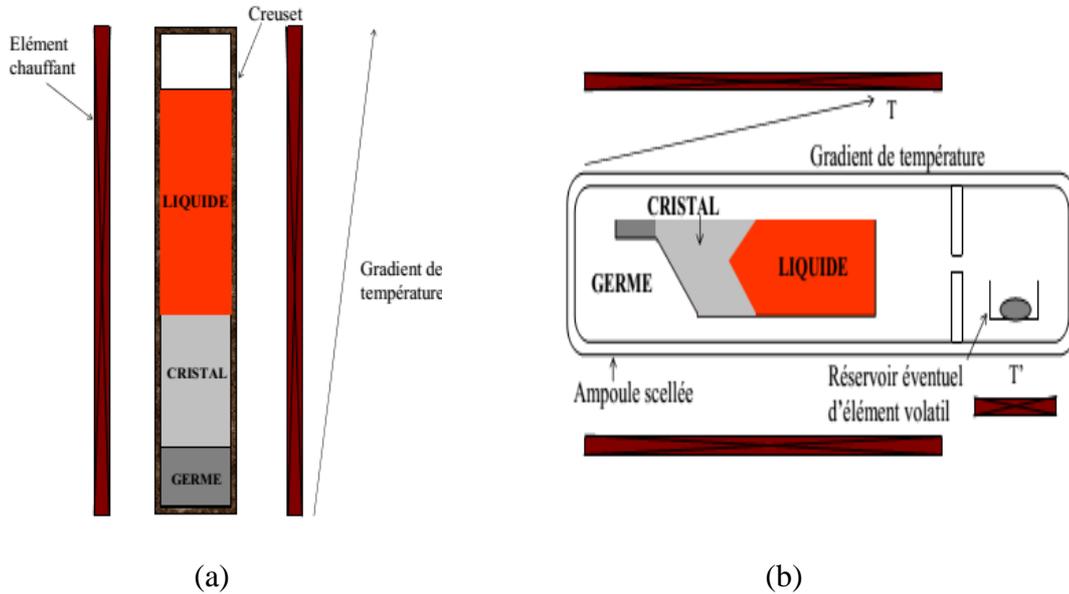


Figure I.8. (a) Méthode d'élaboration de Bridgman verticale (VB)  
 (b) Méthode d'élaboration de Bridgman horizontale (HB).

**b) La méthode de la zone flottante:**

La technique de la zone flottante permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté en comparaison avec les autres méthodes. La méthode de cristallisation par zone flottante 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 I.9.

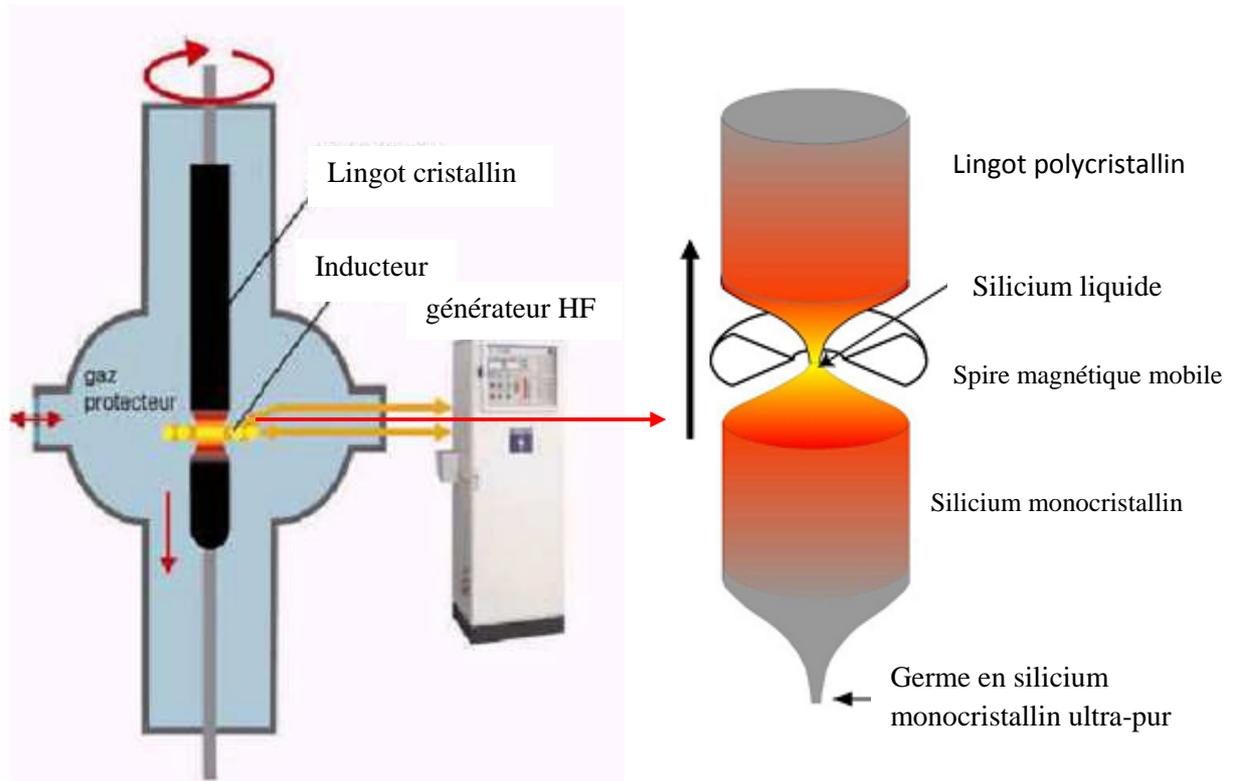


Figure I.9. Schéma de principe de la méthode de la Zone Flottante (FZ) [18].

Le système inducteur générateur à haute fréquence fonctionne à une fréquence comprise entre 1 et 3 MHz.

Le courant alternatif dans le lingot cristallin, chauffe la zone du lingot située à l'intérieur de l'inducteur au-delà de sa température de fusion, ce qui le fait fondre. Selon la taille du lingot la puissance du générateur HF est de l'ordre de 10 à 100 kW. La recristallisation en un lingot monocristallin de même diamètre a lieu sous la zone de fusion.

Le lingot effectue un mouvement de rotation afin que la matière fondue ne converge pas au milieu mais qu'elle se répartisse uniformément vers l'extérieur. Lors de la fusion, les matières étrangères diffusent vers le haut, ce qui donne sa grande pureté au monocristal.

La vitesse de déplacement du lingot cristallin est de l'ordre du millimètre par minute, la fabrication du lingot monocristallin dure plusieurs heures.

Du point de vue des réglages, la fusion de zone est un mécanisme extrêmement complexe: la vitesse d'avancée, la vitesse de fusion, le volume de fusion, les forces centrifuges et la puissance du générateur HF sont des paramètres dépendants les uns des

autres et qui doivent être accordés avec une extrême précision pendant toute la durée du processus [19].

### **I.2.1.2. Techniques de croissance silicium multicristallin par solidification directionnelle [20] :**

Les orientations actuelles des recherches et de développement dans le domaine du photovoltaïque sont basées sur le développement de nouveaux procédés de croissance de silicium telle que la technique par solidification directionnelle.

Cette technique par solidification directionnelle, où des blocs de plus de 800 kg peuvent être obtenus par la croissance des monocristaux du bas vers le haut du lingot. Ceci est basé sur la création d'un gradient de température à l'intérieur d'un four où se trouve un creuset qui contient un bain de silicium fondu appelé feedstock et composé de Silicium polycristallin et de chutes de silicium monocristallin.

A noter que si la croissance du lingot est amorcée sur un germe monocristallin, il est théoriquement possible d'obtenir presque un monocristal (silicium « **mono-like** »).

#### **➤ Description du four HEM ( Heat Exchange Method) :**

Le silicium multicristallin est connu sous plusieurs appellations, dérivant des techniques et compagnies de fabrication: Le Silso de Waker en Allemagne, le Semix de Solarex, le HEM ( Heat Exchange Method) de Crystal Systems aux USA et le EMC (ElectroMagnetic Casting) de Sumitomo au Japon.

En Algérie, le silicium multicristallin est mis au point par le CRTSE (Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique) par le procédé HEM figure I.10.

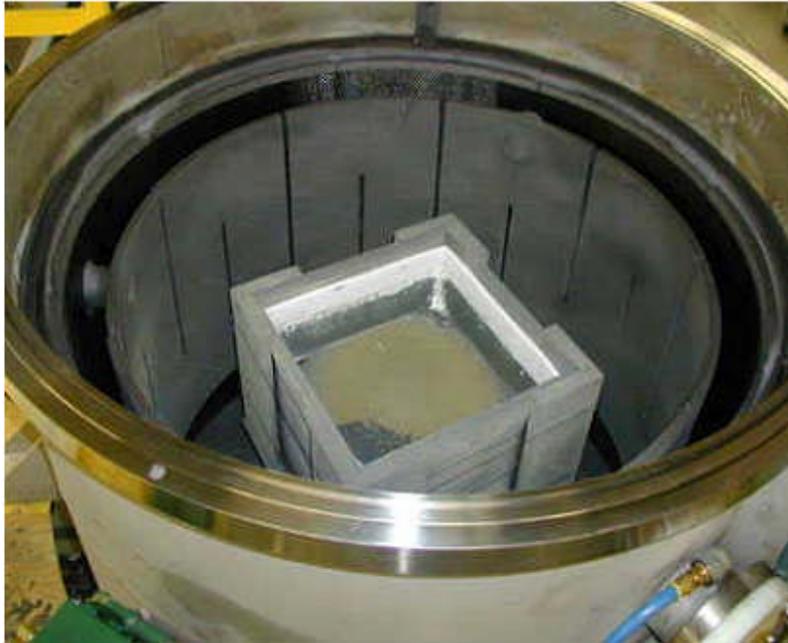


Figure I.10. L'intérieur du four HEM du CRTSE.

Le four HEM figure I.11 est composé d'une grande enceinte à l'intérieur de laquelle se trouvent des résistances chauffantes en graphite, cette enceinte est couverte à l'intérieur d'une couche isolante en graphite. L'enceinte est composée d'un porte creuset qui peut effectuer un déplacement vers le bas.

Le creuset en silice repose sur un bloc en graphite appelé Hex (Heat-exchanger) qui se déplace verticalement pendant le cycle de croissance du lingot. Un système de pompage permet d'obtenir une certaine pression de l'ordre de  $10^{-2}$  (Vide primaire) à l'intérieur de l'enceinte pendant le chauffage et assure une pression contrôlée pendant la suite du processus.

Le four est lié à un système de refroidissement et de contrôle de la température et de pression. Pour pouvoir contrôler les différentes étapes de la croissance, tout le dispositif est relié à un système de contrôle automatique.

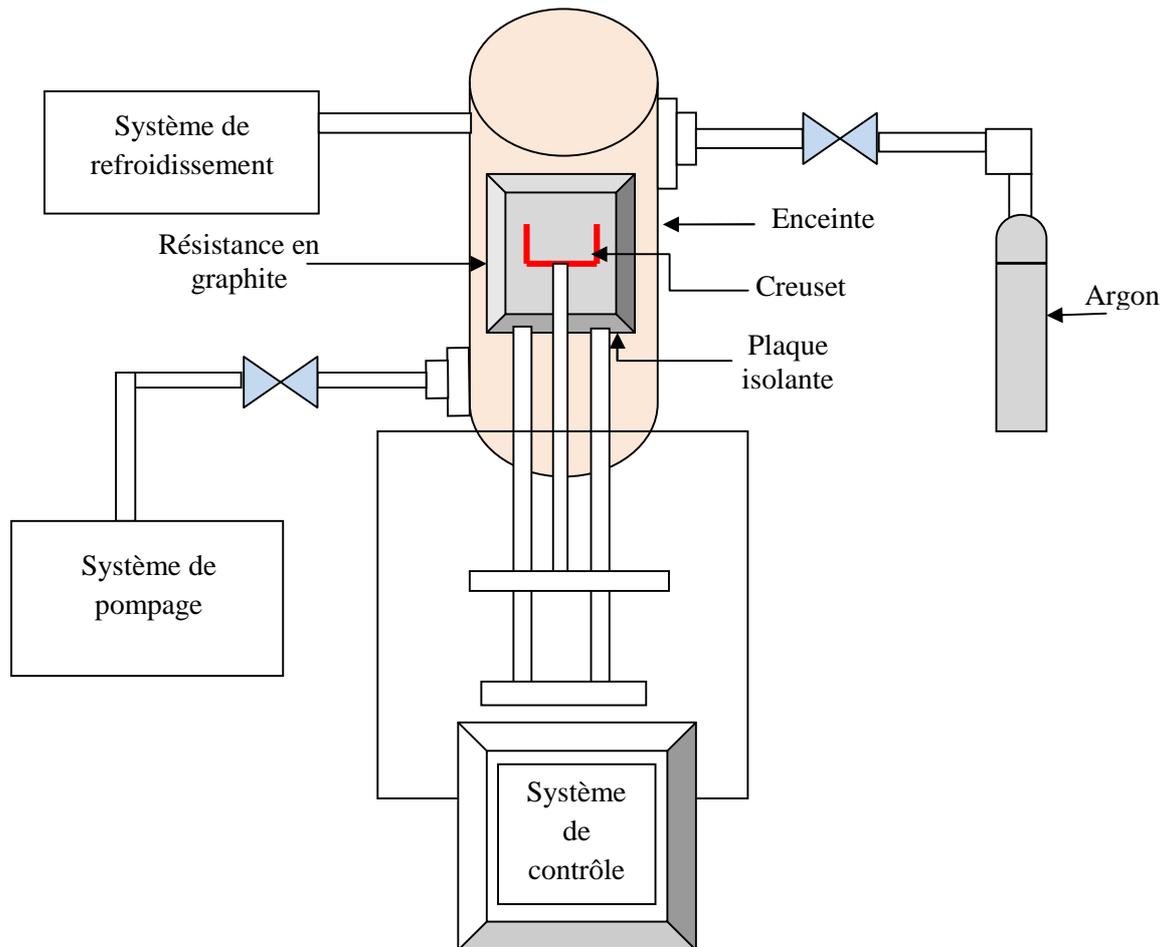


Figure I.11. Description du four HEM [20].

### ➤ Croissance d'un lingot du silicium multicristallin:

Un gradient de température est créé par le mouvement de la plaque isolante vers le bas. Le silicium liquide est solidifié de manière contrôlée en descendant lentement le creuset vers le bas. Par ce procédé une interface plane solide-liquide se déplace du bas vers le haut du creuset (croissance directionnelle). Ce mouvement permet d'avoir une croissance colonnaire de gros grains et la ségrégation des impuretés métalliques vers la couche supérieure du lingot [21].

A la fin de la croissance le lingot subit un recuit sous vide. En fin de cristallisation, les lingots sont éboutés: la partie basse et les côtés du lingot sont éliminés car contaminés par diffusion en phase solide des impuretés depuis le creuset (« red zone »). La partie haute est également écartée à cause de ses fortes concentrations en impuretés, dues aux mécanismes de ségrégation à la cristallisation puis de rétro-diffusion à l'état solide.

L'amélioration du fonctionnement de la technique étudiée précédemment et la solidification directionnelle multiple, on peut utiliser pour son fonctionnement plusieurs

sources de chaleur espacées de façon égale, la distance entre les sources de chaleur doit être déterminée en fonction de la qualité d'impuretés présentes initialement dans l'élément, les sources de chaleur peuvent être constituées de lampes infrarouges, de bobines d'induction, de laser, d'impulsion de courant longitudinal ou transversal ... etc.

Chaque source de chaleur fait subir une solidification directionnelle à une longueur prédéterminée du conducteur. Au fur et à mesure que l'élément se déplace lentement, préférablement sous contrôle d'un ordinateur, ces zones de microstructures orientées deviennent de plus en plus longues jusqu'à ce qu'elles se rejoignent.

Ainsi, la vitesse moyenne de production se trouve multipliée par un coefficient sensiblement identique au nombre de sources de chaleur.

➤ **Procédé EMC ( ElectroMagnetic Cold crucible Casting):**

Afin de s'affranchir des contraintes dues au creuset, la technique de solidification à creuset froid permet de réaliser la croissance de lingots de silicium multi-cristallins sans contact avec les parois du creuset [22-23]. En effet, des inductances sont traversées par un courant alternatif et produisent ainsi un champ magnétique qui permet au silicium de ne pas être en contact avec les parois du creuset. Les parois du creuset sont refroidies par une circulation d'eau en continu. Ce procédé est utilisé par l'entreprise Française EMIX [24-25], il est schématisé figure I.12.

Le grand avantage supplémentaire de cette technique est qu'elle permet de réaliser une coulée en continue. Suite à ce procédé, la structure de grains obtenue n'est pas uniforme. La figure I.12-b montre une plaquette coupée transversalement dans un quart de lingot. On observe deux zones principales dues à la forme particulière de l'interface due au champ électromagnétique :

- Des petits grains millimétriques périphériques.
- Des grains allongés qui croissent perpendiculairement à l'interface très concave.

Le contrôle de la croissance dans ce procédé est indispensable afin de contrôler les propriétés électriques des cellules solaires obtenues à partir de ces plaquettes.

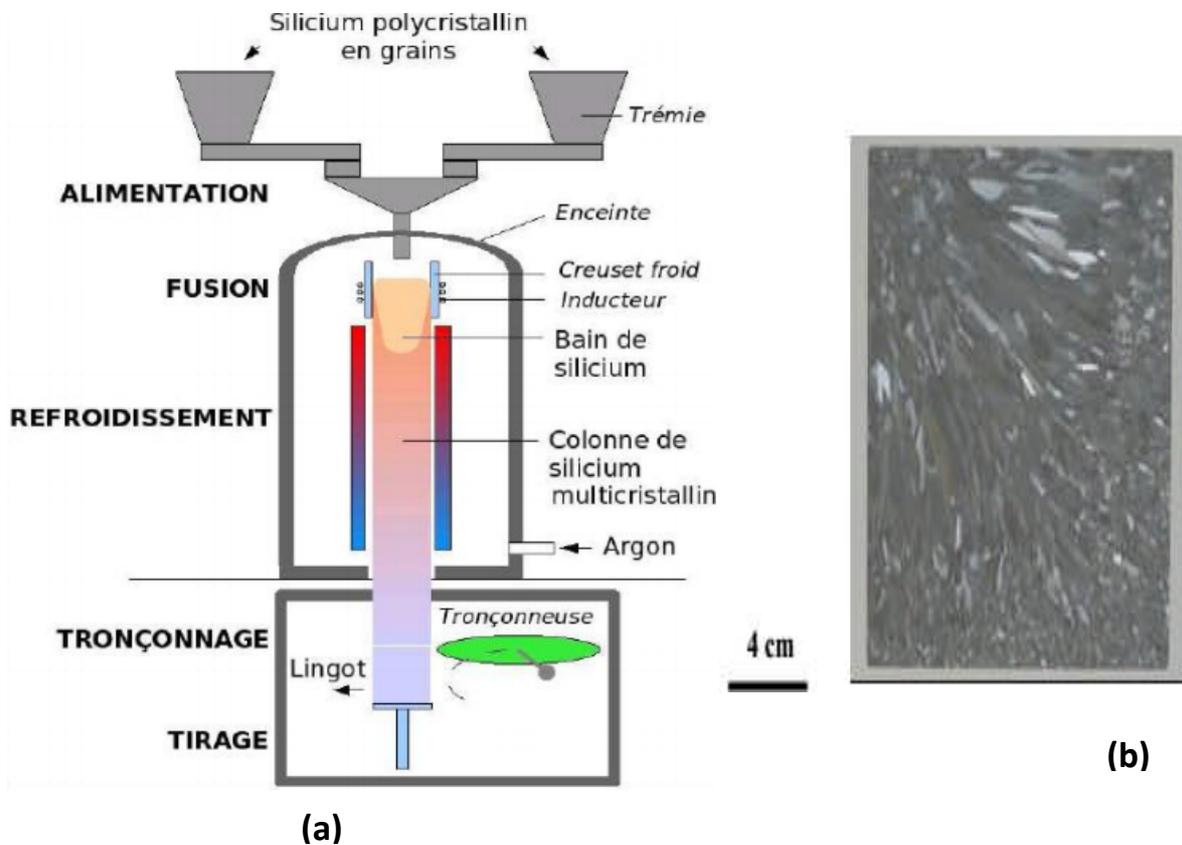


Figure I.12. a) Schéma du dispositif pour la technique EMC ; b) Image d'une plaquette de silicium multi-cristallin découpée à partir d'un quart de lingot issu du procédé EMIX [24].

D'autres méthodes de production se développent, tel que le silicium en ruban, cette solution consiste à produire directement des plaques minces ( $< 200 \mu\text{m}$ ) de silicium multicristallin en utilisant un ruban de carbone qui passe dans un bain de silicium fondu. Par adhérence, un film de silicium se dépose figure I.13. Il suffit ensuite de brûler le carbone et on se retrouve avec du ruban fin de silicium prêt à être découpé en plaquettes, permettant ainsi d'éviter l'étape de découpe très préjudiciable. Cependant cette technique n'a pas réussi à s'imposer, en raison notamment de la moins bonne qualité du silicium obtenu (purification moins poussée, cristallisation moins bonne, ainsi que l'uniformité et l'état de surface) et des vitesses de tirage trop faible (quelques cm/min). Ces raisons ont pratiquement condamné à ce jour les rubans (2 % de la production mondiale), sauf aux Etats Unis où les rubans du type EFG de la Société Mobil Solar (actuellement ASE Americas) subsistent. Les meilleurs rendements de conversion de cette filière tournent autour des 15% [26].

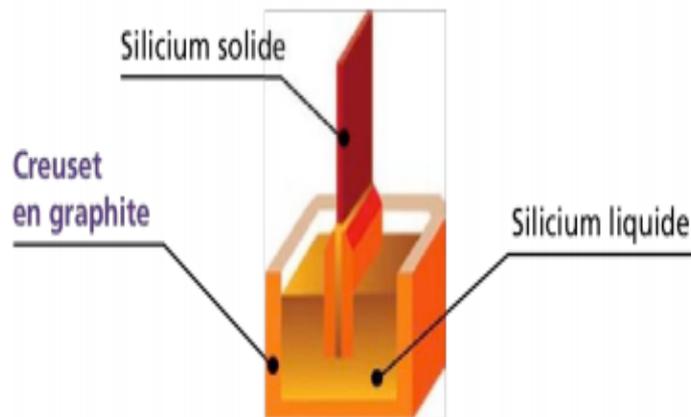


Figure. I. 13. Procédé de croissance de silicium en ruban [27].

### I.2.3. Principe de fabrication du silicium monolike

#### I.2.3.1. Solidification dirigée avec germe(s)

Une alternative de croissance cristalline qui permet la texturisation aisée et la compatibilité avec les technologies de cellules à haut rendement est de réaliser la solidification dirigée par reprise sur un pavage de germes Cz d'orientation  $\langle 100 \rangle$  [28-29-30].

#### I.2.3.2. Techniques de croissance monogerme

La première approche consiste à introduire un germe central dans le creuset. La reprise de croissance est faite sur ce germe unique d'orientation  $\langle 001 \rangle$ , de 200 mm de diamètre et de 20 mm d'épaisseur. Durant la solidification, la forme du front solide-liquide est contrôlée par des zones de chauffage et de refroidissement, qui permettent une croissance à la fois latérale et verticale. Ceci conduit à un cristal en forme de champignon figure I.14 [31]. Les lingots obtenus présentent des zones monocristallines dont la largeur augmente avec la hauteur.

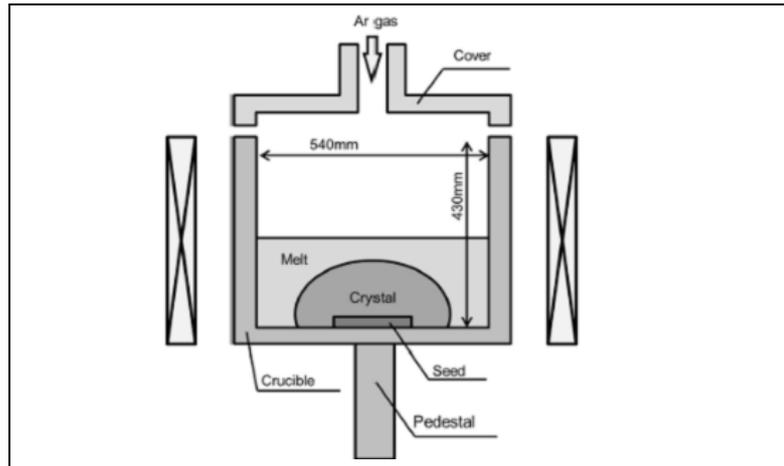


Figure I. 14. Schéma du four utilisé par Miyamura pour avoir une interface solide liquide en forme de champignon [31].

### I.2.3.2.1. Solidification dirigée multi germes

Cette technique a été développée par Stoddard [30] et améliorée [32-33-34-35] pour la production de lingots mono-like. Elle consiste à faire croître du silicium par épitaxie sur des germes monocristallins (obtenus par croissance CZ) disposés au fond du creuset. Le creuset utilisé est en silice, il est préalablement recouvert d'un dépôt de poudre micrométrique de nitrure de silicium oxydé ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:O}$ ) qui assure une fonction de démoulant. Les germes de silicium monocristallins sont des tranches de silicium CZ d'orientation verticale  $\langle 001 \rangle$ , de mêmes dimensions latérales que les plaquettes utilisées pour les panneaux solaires ( $15.6 \times 15.6 \text{ cm}^2$ ). Ils sont posés en fond de creuset pour en recouvrir la surface, c'est ce qu'on appelle le pavage.

Après introduction de la charge de silicium au-dessus des germes, l'ensemble est inséré dans le four et subit un cycle thermique figure 1.15-a. Les étapes du cycle thermique sont :

- Une étape de fusion de la charge qui est dirigée du haut vers le bas et qui est contrôlée pour s'arrêter au niveau des germes ;
- Une étape de solidification (ou cristallisation) du silicium fondu à partir des germes, par épitaxie.
- Une étape de refroidissement

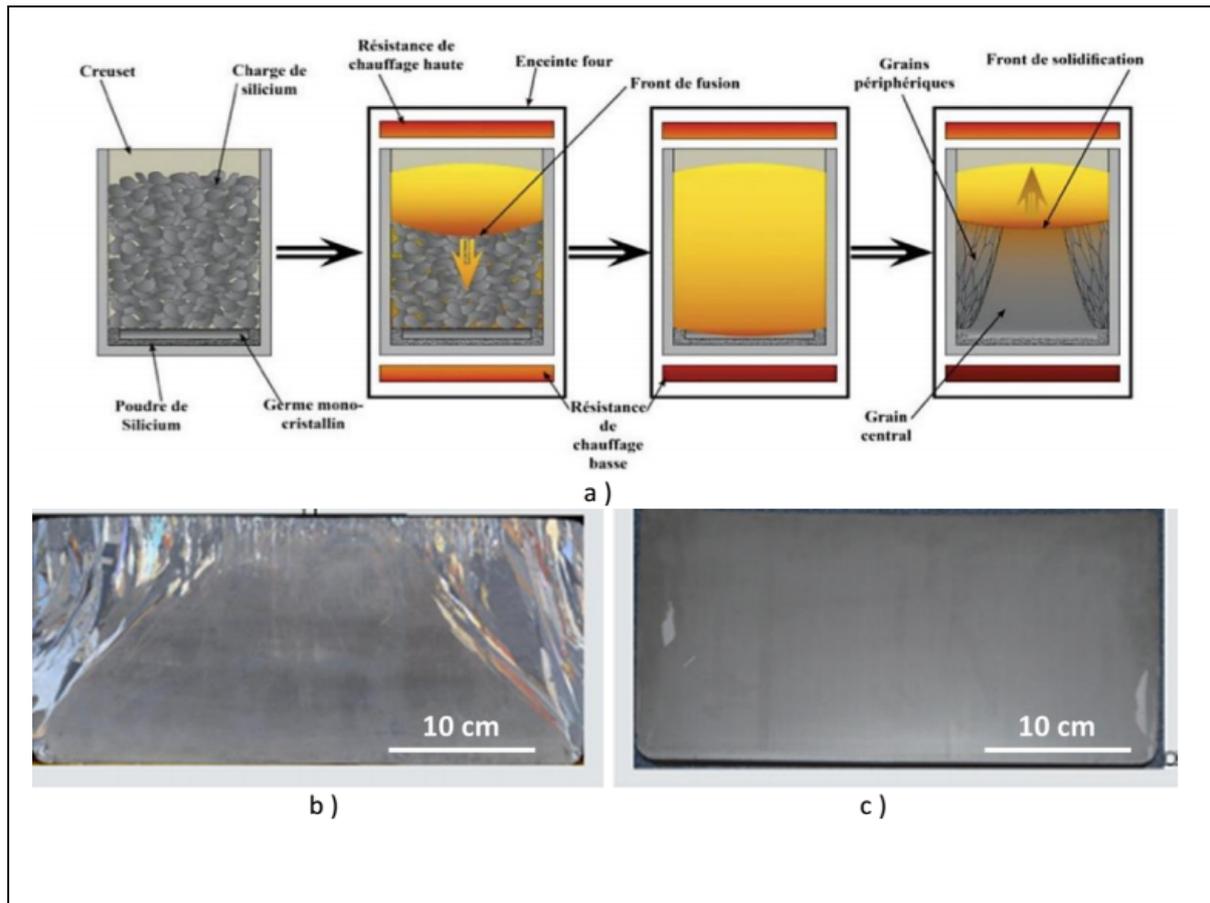


Figure I.15. Schéma de la technique de solidification dirigée avec reprise sur germe a) et photographie optique d'une coupe verticale de lingot avec interface de croissance concave b) et convexe c) (photos extraites de [36]. La dernière étape, à droite sur le schéma a) correspond à une interface concave.

Un paramètre crucial pour éviter la formation des grains parasites lors de la solidification est la forme de l'interface solide-liquide (concavité ou convexité de la phase solidifiée) [37]. Un front de solidification plan est la signature d'une répartition plane de la température et donc à priori d'une absence de contraintes thermomécaniques, notamment des contraintes de cisaillement qui favorisent la nucléation et le mouvement de dislocations [38]. En pratique, les dispositifs réels ne permettent que d'obtenir une interface plane, qui est soit concave, soit convexe. Une interface concave mène à des lingots dont les bords sont envahis par les cristaux issus de la nucléation sur les parois figure I.15-b). Une interface convexe figure I.15-c) mène à des lingots dont l'orientation cristalline est stable en empêchant ces cristaux « parasites » (ou périphériques) de se propager à partir des faces latérales du creuset. La structure cristalline de deux lingots obtenus par ces deux types d'interface est visible sur la Figure I.15-b) et -c), qui représentent une coupe longitudinale le long de la hauteur du

lingot. Ainsi, ce sont les interfaces convexes qui permettent de minimiser la formation de grains périphériques lors de la solidification. La maîtrise de ce paramètre « forme de front strictement convexe » est une spécificité du laboratoire LMPS/INES et de son partenaire ECM Green Tech. Ces grains périphériques sont les défauts les plus évidents, mais lors de l'étape de solidification, d'autres défauts cristallins tels que les dislocations et les sous-joints, se multiplient et se propagent dans le lingot. Les dislocations sont extrêmement sensibles aux contraintes thermomécaniques qui apparaissent derrière l'interface liquide/solide et dans le cristal massif en cours de refroidissement. Elles sont capables de relaxer une partie de ces contraintes, mais comme leur mobilité diminue au cours du refroidissement, cette capacité de relaxation de la structure cristalline diminue et les contraintes se figent, avec la structure de défauts. Cela signifie que d'autres paramètres que la forme de l'interface influent sur cette structure finale. La manière initiale dont sont disposés les germes, leur désorientation, la présence d'espaces entre ces germes, etc... impactent également la qualité cristalline finale du lingot, en orientant la croissance selon certaines directions cristallographiques.

### **I.3. Découpage et traitement des plaquettes :**

#### **I.3.1. Découpage des plaquettes :**

Après la croissance des cristaux de silicium, les lingots sont découpés dans un premier temps par une scie diamantée en briques avec une section transversale, qui est déterminée par la taille finale des plaquettes. Les tailles ciblées sont de  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ , mais des plaquettes de plus grandes tailles jusqu'à  $15.6 \times 15.6 \text{ cm}^2$  (**6inchs** de côté) sont utilisées dans l'industrie photovoltaïque.

Les briques sont alors collées sur un support de substrat et placées dans une scie multi-fils. Les fils qui sont habituellement en acier inoxydable, servent de véhicule à un mélange abrasif à base de SiC (appelé «slurry») qui coule en continu durant la découpe de la brique de silicium en plaquettes d'une épaisseur de  $300 \mu\text{m}$ . Le principe de la technologie multi-fils est représenté dans la figure I.16.

La technologie de découpe du silicium multicristallin au fil diamanté (diamond wire saw) prendra l'avantage sur le « slurry » à partir de 2021 selon la roadmap de 2018 8<sup>th</sup> édition ITRPV.

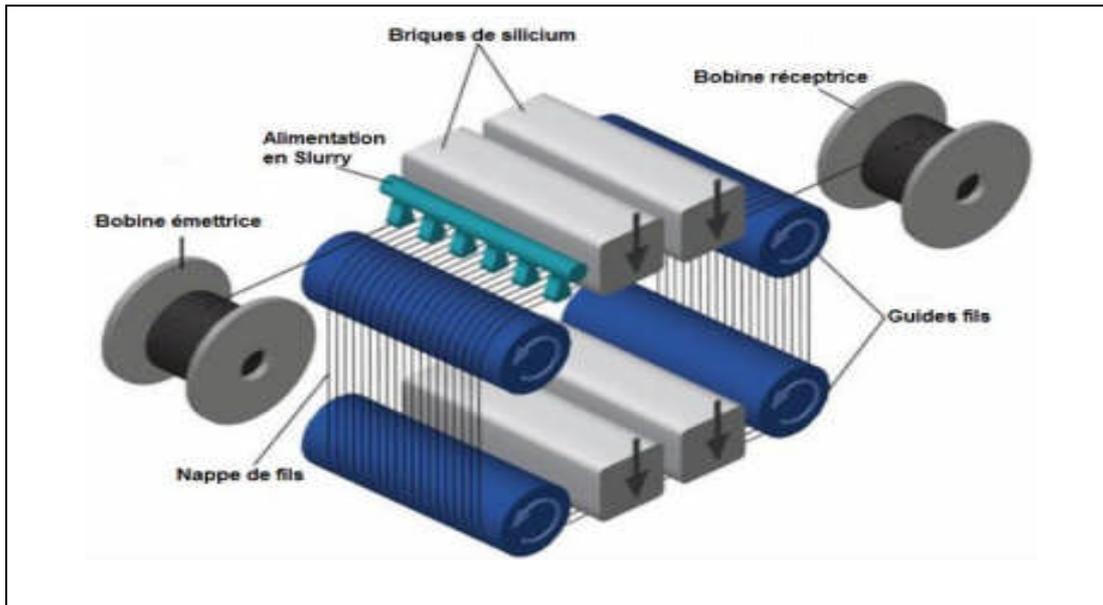


Figure I.16. Principe d'une scie à multi-fils [39].

Le silicium multicristallin est découpé en tranches de forme carrée, tandis que le monocristallin est découpé en rondelles, dont le diamètre varie de (100 à 150 mm) figure I.17.

Il arrive aussi qu'on fasse des bords droits sur les rondelles de Si-mono pour optimiser la densité d'intégration dans les modules de capteurs.

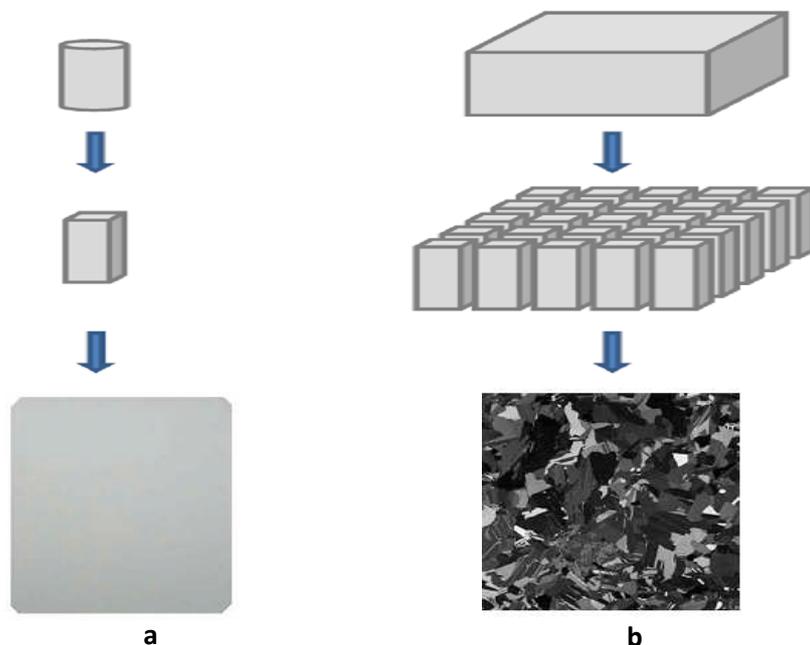


Figure I.17. Schéma représentant le processus d'obtention

a) wafer de silicium multicristallin

b) Wafer silicium monocristallin.

#### I.4. Etude comparative entre les différents types de silicium cristallin

L'industrie photovoltaïque (PV) à base du silicium cristallin a pour stratégie depuis quatre décennies, la réduction du coût du générateur PV à travers l'amélioration du rendement de la cellule solaire et la réduction de son prix de revient. Cet objectif est réalisable par la réduction du nombre des étapes technologiques de fabrication de la cellule, et aussi par la diminution du coût du matériau de base utilisé qui est le silicium. Pour cela, les plaquettes de silicium monocristallin élaborées par la technique Czochralski CZ ont été remplacées par celles élaborées par des techniques moins onéreuses, telles que le HEM (Heat Exchanger Method) et EFG (Edge-defined Film-fed Growth). Néanmoins, le matériau (silicium multicristallin) obtenu par ces dernières présente des qualités optoélectroniques moindres par rapport à celles du silicium monocristallin dues à la présence des joints de grains, densité des grains, densité élevée de défauts cristallins, importante densité d'impuretés métalliques et autres précipités; ce qui résulte en une forte densité de recombinaison des porteurs de charges électriques et enfin une faible durée de vie de ces derniers. Comme le coût des piles solaires photovoltaïques est identifié pour être la barrière principale empêchant leur large diffusion, des technologies alternatives ont été souvent étudiées pour optimiser le rapport **coût/rendement**.

Récemment, un nouveau type de matériau à base de silicium appelé le Silicium **mono-like** ou **quasi mono**, est introduit dans la technologie photovoltaïque. L'utilisation des plaquettes de silicium **mono-like** pour la fabrication des cellules solaires est une nouvelle approche qui combine la qualité du silicium monocristallin et les faibles coûts de fabrication du multicristallin. Le silicium « **mono-like** » représente un très bon compromis idéal entre rendement et coûts de fabrication qui est représenté par la figure I.18. De plus, les plaquettes sont **carrées**, donc mieux adaptées au remplissage géométrique des modules.

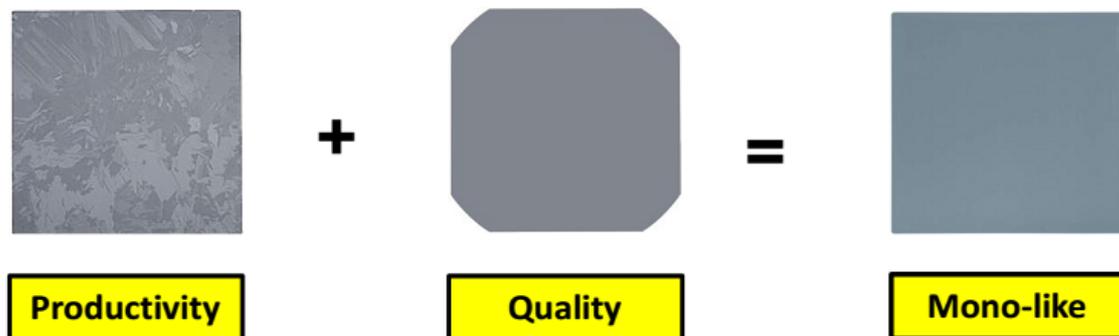


Figure .I.18. Le Silicium mono-like: combine la qualité du (Silicium monocristallin) / Coûts de (fabrication du multi cristallin).

### I.4.1. Traitement de la surface des plaquettes :

Afin d'éliminer les défauts superficiels créés par le sciage les plaques sont préalablement séparées et lavées.

Pour éliminer les différents contaminants recouvrant la surface des plaquettes, il faut procéder à leur nettoyage selon les opérations suivantes :

- 1. Désoxydation de la surface de silicium:** pour éliminer la couche d'oxyde natif  $\text{SiO}_2$  sur la surface du silicium les plaquettes sont attaquées par l'acide fluorhydrique (HF à 10%) puis rincées à l'EDI et séchées.
- 2. Elimination des éléments organiques:** pour enlever les impuretés organiques résiduelles, les substrats sont traités par une solution de  $(\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O})$  pendant 10 minutes à une température de  $80^\circ\text{C}$ . Ensuite, ils sont rincés à l'eau désionisée puis séchés.
- 3. Décontamination des éléments métalliques:** pour l'élimination des contaminants métalliques, les substrats sont attaqués par une solution de  $(\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})$  pendant 5 minutes à une température de  $75^\circ\text{C}$ .

Les plaquettes sont alors prêtes à suivre les étapes de réalisation de cellules photovoltaïques.

### I.4.2. Texturisation

La texturisation est une technique utilisée pour diminuer la réflectivité de la cellule solaire. Cette opération consiste en une **attaque chimique** de la surface du silicium. Cette attaque est sélective en ce qui concerne les plans cristallographiques du matériau et conduit alors à la création de **pyramides** de quelques **microns** de **hauteur** figure I.19.

Pour la texturisation du **wafer monocristallin** on utilise la texturation **alcaline** en trempant les plaquettes dans la solution de **KOH** hydroxyde de potassium.

Pour les **wafer multicristallin** on utilise la texturisation **acide** en trempant la plaquette dans une solution **HF** acide fluorhydrique et **HNO<sub>3</sub>** acide nitrique.

Cette différence du choix de la solution utilisé pour la texturisation revient au fait que la vitesse de gravure diffère suivant les plans cristallographiques, par exemple une solution de 19% de KOH dans de l'eau désionisée à  $80^\circ\text{C}$ , élimine le plan  $\langle 100 \rangle$  plus vite que le plan  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ .

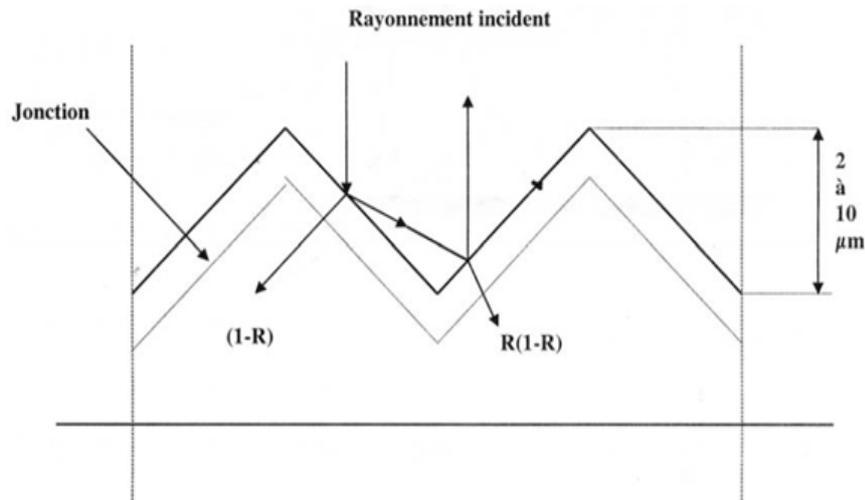


Figure I.19. Texturisation de la surface de wafer

### I.4.2.3. Propriétés physicochimique du Silicium cristallin

Dans cette deuxième partie, nous présentons les généralités sur les propriétés physicochimiques du silicium monocristallin puis celles du silicium multicristallin; l'objectif est de rappeler les conséquences de la présence de **défauts cristallographiques** (joints de grains, macles, dislocations) et **chimiques** (hydrogène, oxygène, etc...) sur les propriétés électriques du silicium cristallin.

#### a) Les défauts Les défauts cristallins dans le silicium

Ils sont d'ordre structural et au rang de ces imperfections cristallographiques nous distinguerons les défauts étendus tels que les dislocations, les joints de grains, les sous-joints, les macles, les défauts d'empilement, mais également les surfaces délimitant le volume du cristal et les défauts ponctuels dont les lacunes et les liaisons pendantes. Ces défauts résultent d'une croissance rapide du cristal et trouvent leur origine de situations accidentelles survenues durant la recristallisation du matériau. Les défauts cristallins sont généralement classés en fonction de leurs dimensions comme suit :

- Défauts sans dimension (0D): comme les défauts ponctuels (atome interstitiel, lacunes et impuretés...).
- Défauts à une dimension (1D: linéaires): les dislocations.
- Défauts à deux dimensions (2D: surfaciques): les joints de grains et les joints de macles.
- Défauts à trois dimensions (3D : volumiques) : les précipités ou inclusions.

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux défauts les plus répandus pendant la croissance des lingots de silicium et les plus nocifs pour les applications photovoltaïques c'est-à-dire: les défauts 1D, 2D et 3D.

### a) Défauts sans dimension (0D):

On définit par défauts ponctuels, les défauts sans dimensions, leur taille est de l'ordre interatomique. On peut citer trois types de défauts ponctuels figure I.20:

- Les lacunes
- Les atomes étrangers interstitiels
- Les auto-interstitiels
- Les atomes étrangers en substitution

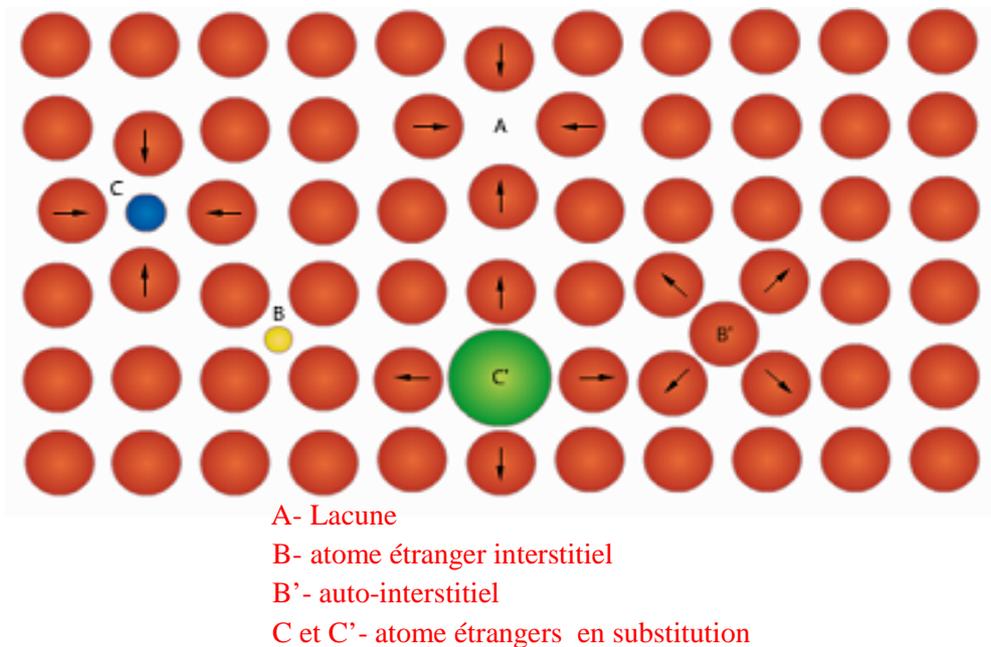


Figure I.20. Exemple de défauts ponctuels dans les cristaux.

### b) Défauts linéaires (1D): les dislocations:

Les dislocations, défauts linéaires, sont créées par les distorsions du réseau cristallin produites par le glissement de certaines parties du cristal par rapport à d'autres. On distingue les dislocations «coin» (frontière d'un demi-plan «supplémentaire» de l'espace), les dislocations «vis» et les dislocations mixtes (caractère à la fois coin et vis) figure I.21. Les dislocations apparaissent à la suite des contraintes que subit le cristal lors de sa croissance (gradient thermique, refroidissement, concentration d'impuretés hétérogènes).

Outre la fragilisation du matériau, les dislocations sont particulièrement néfastes si elles sont localisées dans les zones utiles du composant. Ces dislocations sont énergétiquement

favorables à leur occupation par des impuretés. On dit qu'elles sont décorées et deviennent recombinantes pour les porteurs minoritaires donc nocifs pour les propriétés électriques du composant.

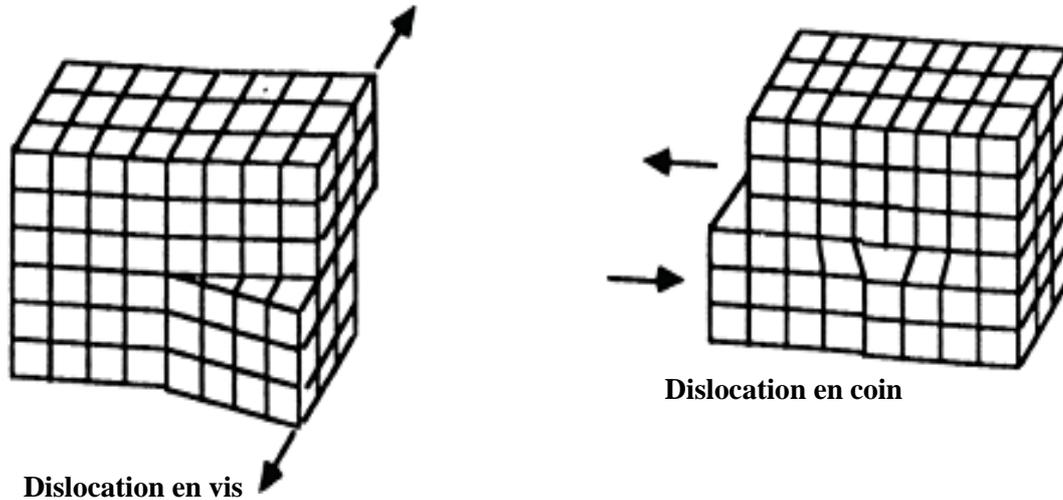


Figure I.21. Dislocations. Ligne de dislocation présentant un caractère vis et coin.

### c) Défauts (2D) : les joints de grains et les joints de macles:

Les défauts de surface à deux dimensions peuvent être divisés en joints de grains et en macles.

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. Ces joints contiennent beaucoup de liaisons pendantes et facilitent la ségrégation des impuretés, ils ont généralement une activité électrique recombinante.

La figure I.22 représente un joint de grains entre les cristaux. Dans les joints, les atomes occupent des positions intermédiaires entre les nœuds des réseaux adjacents, sans que les liaisons atomiques soient rompues.



Figure I.22. Représentation bidimensionnelle d'un joint de grains dans un réseau de bulles. Les bulles ont un diamètre 0.5 mm et forment un réseau cristallin plan [40].

Les **macles** sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses d'atomes. Au cours de cristallisation d'un solide dans un réseau C.F.C, l'ordre d'empilement des plans compacts qui été théoriquement ABC-ABC, peut s'inverser, ce qui produit une faute d'empilement. La figure I.23 représente deux plans de maclage (A1 et A2) délimitant une zone maclée (région 2) dans une structure C.F.C.

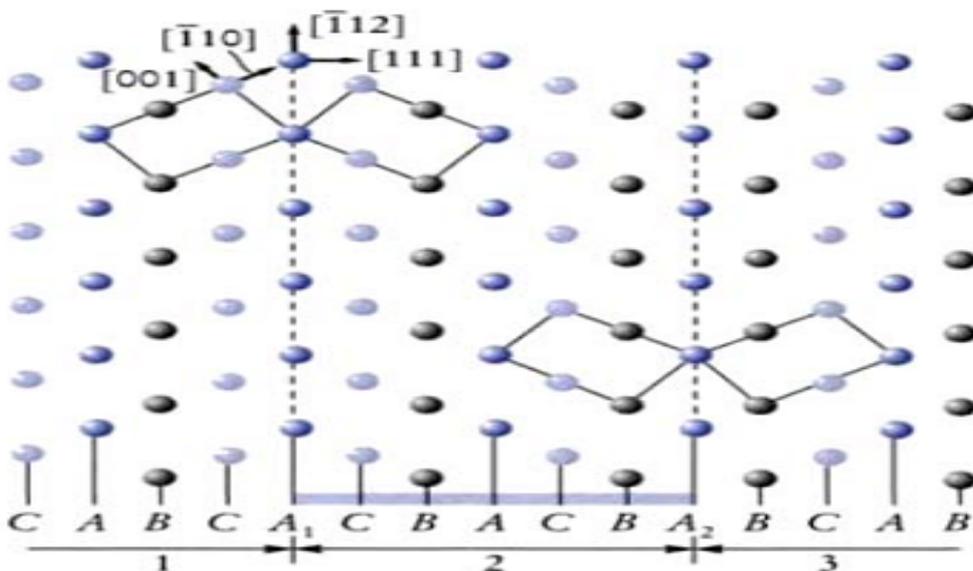


Figure I.23. Représentation schématique de la macle dans le réseau CFC le plan de la figure est Le plan (110), les plans A1 et A2 sont les plans de maclages [41].

**d) Défauts à trois dimensions (3D : volumiques): les précipités ou inclusions.**

Le remplacement d'une partie du cristal par un volume d'un composé différent est un défaut tridimensionnel appelé précipité. Le précipité peut être différent du cristal chimiquement ou cristallographiquement, on classe les précipités en deux groupes : cohérents et incohérents.

Le précipité cohérent a un réseau identique à celui de la matrice mais un paramètre de maille différent figure I.24.

Le précipité incohérent n'a aucune relation cristallographique avec la matrice. Et un précipité semi-cohérent présente une cohérence avec la matrice sur certains plans cristallins uniquement.

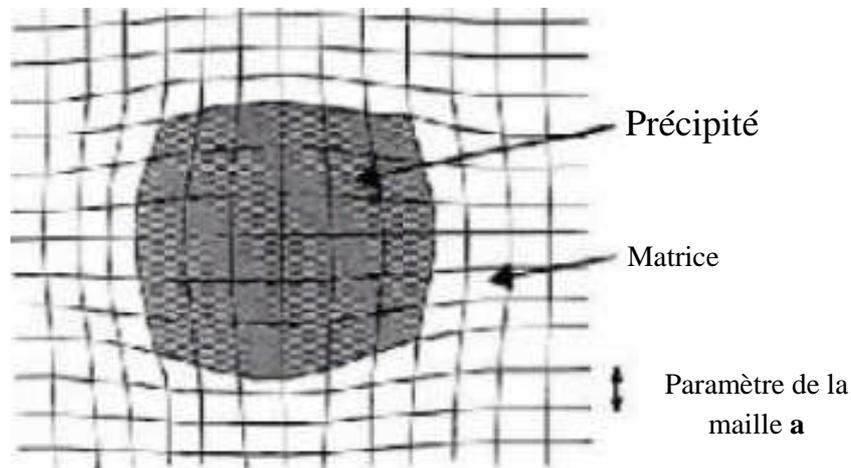


Figure I.24. Schéma descriptif de d'un précipité cohérent dans la matrice du matériau.

Le tableau I.2 donne la nature des différents défauts, leur origine et les paramètres qui influent sur leur occurrence. La plupart des défauts cristallins ont pour origine la thermique et la vitesse de tirage [42].

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

Tableau I.2. La plupart des défauts cristallins et leur origine.

### b) Les défauts chimiques:

Par défauts chimiques, nous entendons les impuretés incorporées dans le silicium. Il existe différents types d'impuretés dans le silicium photovoltaïque. Elles peuvent se placer sur des sites interstitiels ou sur des sites substitutionnels au sein du réseau cristallin.

Suivant leur concentration par rapport à la limite de solubilité, elles peuvent former soit des complexes soit des précipités. Leur influence sur les caractéristiques des cellules, permet de les classer en dopants (Bore, Phosphore,...), impuretés métalliques (Fer, Cuivre, ...) et non métalliques éléments légers (Carbone, Oxygène, Azote, ...) le terme « éléments légers » étant dû à leur faible masse atomique. L'origine de ces impuretés est multiple. Elles peuvent provenir de la charge de silicium, de l'environnement ou de la manipulation.

#### ➤ *impuretés non métalliques (oxygène et carbone):*

Le carbone et l'oxygène agissent indirectement sur les propriétés photoélectriques du matériau en se précipitant dans les zones très disloquées ou en s'associant à d'autres impuretés [43].

L'oxygène est introduit dans le silicium du creuset en quartz. Une grande fraction de l'oxygène interstitiel incorporé au cristal précipite durant le refroidissement du lingot ou durant les traitements thermiques ultérieurs des échantillons. Les concentrations de **l'oxygène** sont à peu près comparables à ceux dans le silicium monocristallin, alors que les concentrations du **carbone** sont assez fortes dans le silicium multicristallin. En plus l'oxygène

et le carbone peuvent précipités au niveau des joints de grains et des dislocations et ainsi changé leurs comportements électriques. Ces impuretés peuvent aussi avoir un impact sur les recombinaisons en volume et sur les propriétés de la jonction PN s'il y'a une large concentration qui peut atteindre la zone de charge d'espace. L'oxygène peut former une large variété de défauts qui affectent le comportement électrique différemment, la figure I.25 (a) et (b) montrent respectivement les précipités d'oxygène et du carbone au niveau des défauts [44-45].

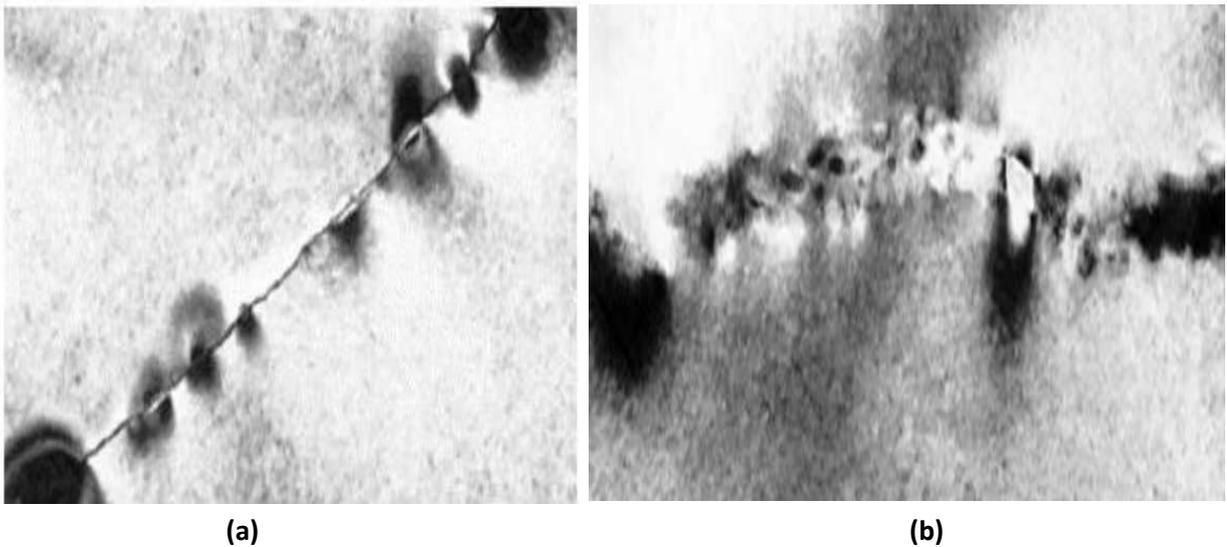


Figure I.25. (a) : Image TEM des précipités SiO<sub>2</sub> et SiC le long du joint de grain.  
 (b) : Image TEM des précipités SiO<sub>2</sub> et SiC au niveau d'une dislocation [44].

Le tableau I.3 présente la concentration de différentes impuretés non métalliques fréquemment détectées dans des plaquettes de silicium, tel que l'oxygène présente une forte concentration dans les lingots mc-Si et Si-Cz et plus faible dans le si-mono-like. La concentration en carbone est plus importante dans le silicium multicristallin.

Impureté ( non métallique) atom/cm <sup>3</sup>	Si-monocristallin (cz-Si) at/ cm <sup>3</sup>	Si-multicristallin (mc-Si) at/ cm <sup>3</sup>	Si-mono-like at/ cm <sup>3</sup>
Oxygène (O)	< 1 x 10 <sup>18</sup> [39]	< 8 x 10 <sup>17</sup> [39]	~ 2 x 10 <sup>17</sup> [46]
Carbone (C)	< 2 x 10 <sup>17</sup> [39]	< 1 x 10 <sup>18</sup> [39]	3 x 10 <sup>17</sup> [46]

Tableau I.3. Concentration de différentes impuretés non métalliques.

➤ **Impuretés métalliques:**

Les impuretés métalliques peuvent agir comme centre de recombinaison puissant où peuvent précipiter au niveau des défauts cristallographiques. Les propriétés de recombinaison des défauts étendus sont définies par le taux de décoration de ces défauts par les métaux de transitions.

Les éléments métalliques des groupes de la classification périodique inférieure ou égale à 8 viennent en général se placer en position interstitielle et introduisent des niveaux d'énergie donneur dans la bande interdite du silicium (cas du fer, du titane, du vanadium par exemple) Figure I. 26.

Pour les impuretés dont la position dans le tableau périodique des éléments est supérieure à 8, elles viennent en général se placer en position substitutionnelle. Ces impuretés ont un comportement accepteur et leur section efficace de capture des électrons est à peu près la même que pour les trous figure I.26.

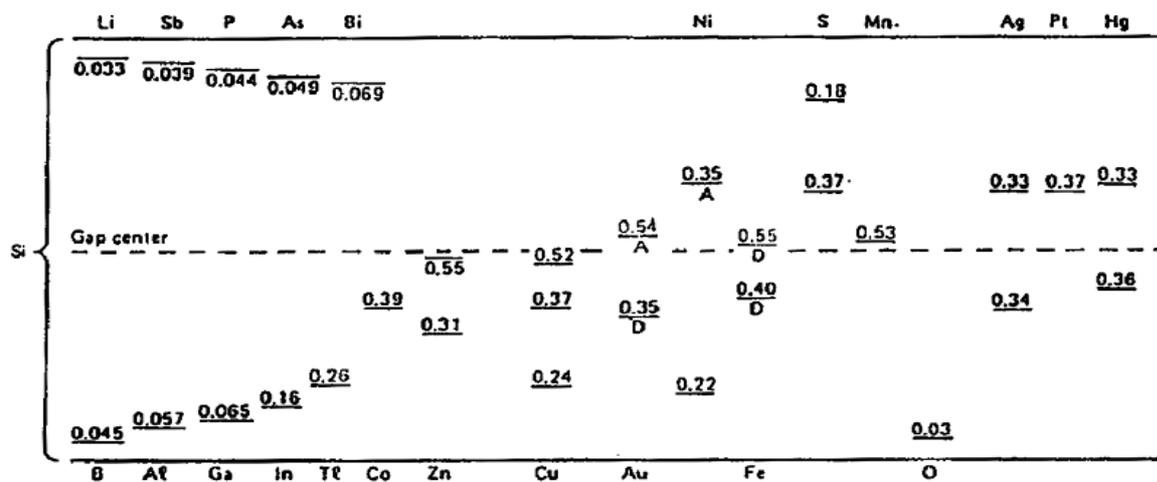


Figure I.26. Les impuretés métalliques et leurs niveaux d'énergie dans la bande interdite de silicium [47].

Le tableau I.4 présente la concentration de différentes impuretés métalliques fréquemment détectées dans des plaquettes de silicium cristallin.

Impureté (métallique)	Si-monocristallin (cz-Si) ppma [48]	Si-multicristallin (mc-Si) ppma [39]	Si-monolike ppma
Fe	<0.005	<0.1	/
Al	< 0.005	0.5-2	/
Cu	< 0.001	< 0.1	/
Mn	< 0.001	< 0.1	/
Cr	< 0.001	< 0.1	/
Mg	< 0.001	< 0.1	/
Sr	< 0.0003	< 0.1	/

Tableau I.4. Concentration de différentes impuretés métalliques.

Le tableau I.4 présente la concentration de différentes impuretés métalliques fréquemment détectées dans des plaquettes de silicium, tel que la concentration d'impuretés métalliques présente une forte concentration dans les lingots mc-Si.

➤ **Les impuretés dopantes:**

Les impuretés dopantes tout d'abord sont très solubles dans le silicium, elles se positionnent presque exclusivement en position substitutionnelle (c'est-à-dire qu'elles occupent la place d'un atome de silicium du réseau), et elles sont facilement ionisées. Elles introduisent un niveau d'énergie peu profond dans la bande interdite du silicium.

Ces impuretés appartiennent aux colonnes III (B, Al, Ga...) ou V (P, As, Sb...) de la classification périodique des éléments. Ce sont ces impuretés qui confèrent au silicium sa conductibilité électrique extrinsèque (dopage). La tétravalence du silicium, offre un caractère accepteur (niveau d'énergie proche de la bande de valence) aux atomes de la colonne III et un caractère donneur (niveau d'énergie proche de la bande de conduction) aux atomes de la colonne V voire figure I.27.

Colonne

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

Figure I.27. Principales impuretés dopantes à caractère accepteur (en bleu) et donneur (en rouge) dans le silicium (en noir).

Les niveaux d'énergie introduits par différentes impuretés dopantes dans le gap du silicium (en eV) sont regroupés sur la figure I.28.

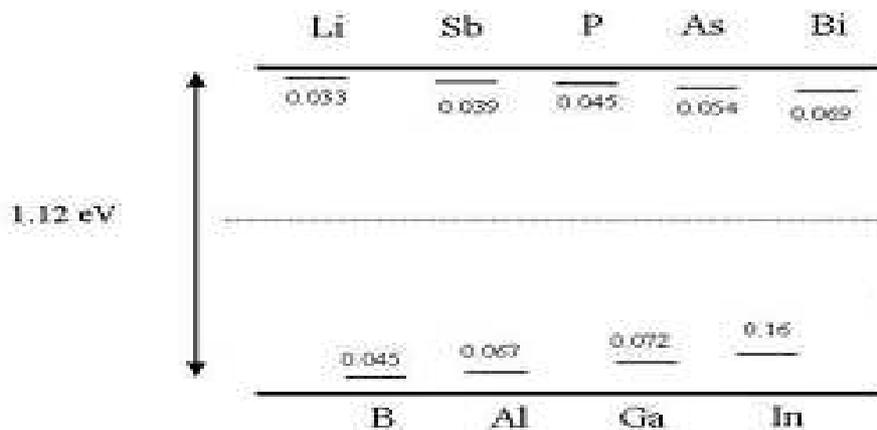


Figure I.28. Niveaux d'énergie introduits par différentes impuretés dopantes dans le silicium (en eV).

Les configurations électroniques de ces deux impuretés en position substitutionnelle dans la maille de silicium sont présentées sur la figure I.29 cas du Bore et Phosphore.

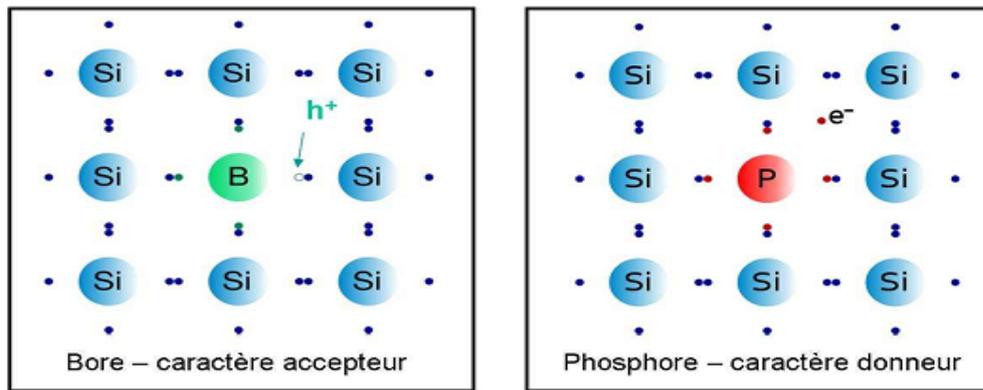


Figure I.29. Comportement dopant du bore (B) et du phosphore (P) dans le silicium.

### I.5. Propriétés électriques des plaquettes de silicium

Les lingots de silicium issus de la purification par voie métallurgique présentent des grandes concentrations en impuretés dopantes et métalliques. Cette partie présente l'influence de ces différentes impuretés sur les propriétés électriques du matériau.

La qualité du silicium utilisé pour la fabrication des cellules conditionne fortement les performances photovoltaïques finales. C'est pourquoi il est important de connaître les propriétés électriques des plaquettes de silicium. Plusieurs paramètres permettent d'en rendre compte. Nous allons présenter ici la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, ainsi que la durée de vie et la mobilité des porteurs de charge.

#### I.5.1. Longueur de diffusion des porteurs minoritaires ( $L_n$ )

La longueur de diffusion des porteurs minoritaires ( $L_n$ ) est une grandeur qui nous renseigne sur la distance moyenne parcourue par ces porteurs (les électrons dans le cas d'un silicium de type p) entre la position où ils ont été photo-générés et la position où ils se recombinent. Idéalement, il est préférable que cette grandeur soit supérieure à l'épaisseur de la cellule de façon à ce que les porteurs de charge puissent atteindre la jonction avant qu'il y ait recombinaison. Ainsi, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires influence fortement le rendement de conversion des cellules photovoltaïques.

$L_n$  s'exprime en fonction du coefficient de diffusion des porteurs minoritaires ( $D_n$ ) et de la durée de vie effective des porteurs de charge ( $\tau_{eff}$ ) de la façon suivante:

$$L_n = \sqrt{D_n \times \tau_{eff}} \dots\dots\dots(I.1)$$

Le coefficient  $D_n$  est relié à la mobilité des porteurs minoritaires par la relation d'Einstein :

$$D_n = \frac{kT}{q} \mu_{min} \dots\dots\dots(I.2)$$

Où k est la constante de Boltzmann, T la température, q la charge élémentaire et  $\mu_{min}$  la mobilité des porteurs minoritaires.

La durée de vie effective des porteurs de charge ( $\tau_{eff}$ ) est une grandeur très importante. Il s'agit de l'intervalle de temps qui sépare la génération d'un porteur de sa recombinaison. Elle dépend des recombinaisons qui ont lieu au niveau des surfaces de la plaquette, mais également de celles qui ont lieu dans le volume , comme le montre la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S_{eff}}{d} \dots\dots\dots(I.3)$$

Où  $\tau_b$ : représente la durée de vie volumique des porteurs de charge,  $S_{eff}$ : la vitesse de recombinaison surfacique des porteurs (en considérant que les vitesses de recombinaison sur les faces avant et arrière sont toutes les deux égales à  $S_{eff}$ ), et d l'épaisseur de l'échantillon.

**I.5.2. Mobilité des porteurs minoritaires ( $\mu_n$ ) et des porteurs majoritaires ( $\mu_p$ )**

La mobilité des porteurs de charge est un paramètre qui traduit la facilité avec laquelle les porteurs des charges se déplacent dans le matériau. Elle n'a pas la même valeur pour les électrons (porteurs minoritaires dans le silicium de type p) et pour les trous (porteurs majoritaires dans le silicium de type p). Leur mobilité sera donc notée différemment:

$\mu_{min}$  pour les porteurs minoritaires, et  $\mu_{maj}$  pour les porteurs majoritaires. Plusieurs mécanismes limitent la mobilité des porteurs dans le silicium, comme la diffusion (de l'anglais « scattering ») par les phonons, la diffusion par les impuretés ionisées ou la diffusion par les porteurs de charge [49].

**I.5.3. Durée de vie volumique des porteurs de charge ( $\tau_b$ )**

La durée de vie volumique des porteurs de charge ( $\tau_b$ ) dépend de trois principaux mécanismes: les **recombinaisons radiatives**, les **recombinaisons Auger** et les **recombinaisons** via des **défauts dans la bande interdite** (mécanisme de **Schockley-Read-Hall**). Elle s'exprime en fonction des trois durées de vie associées aux différents mécanismes [50].

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \dots\dots\dots(I.4)$$

La figure I.30 représente les durées de vie radiative Auger, SRH et volumique globale en fonction du niveau d'injection pour une plaquette de silicium type p de 1  $\Omega$ .cm. Le comportement de  $\tau_{\text{SRH}}$ , différent de  $\tau_{\text{Auger}}$  et  $\tau_{\text{rad}}$ , implique que ce mécanisme est dominant pour les faibles niveaux d'injection. A partir de  $\Delta n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , la durée de vie globale est limitée par les recombinaisons Auger.

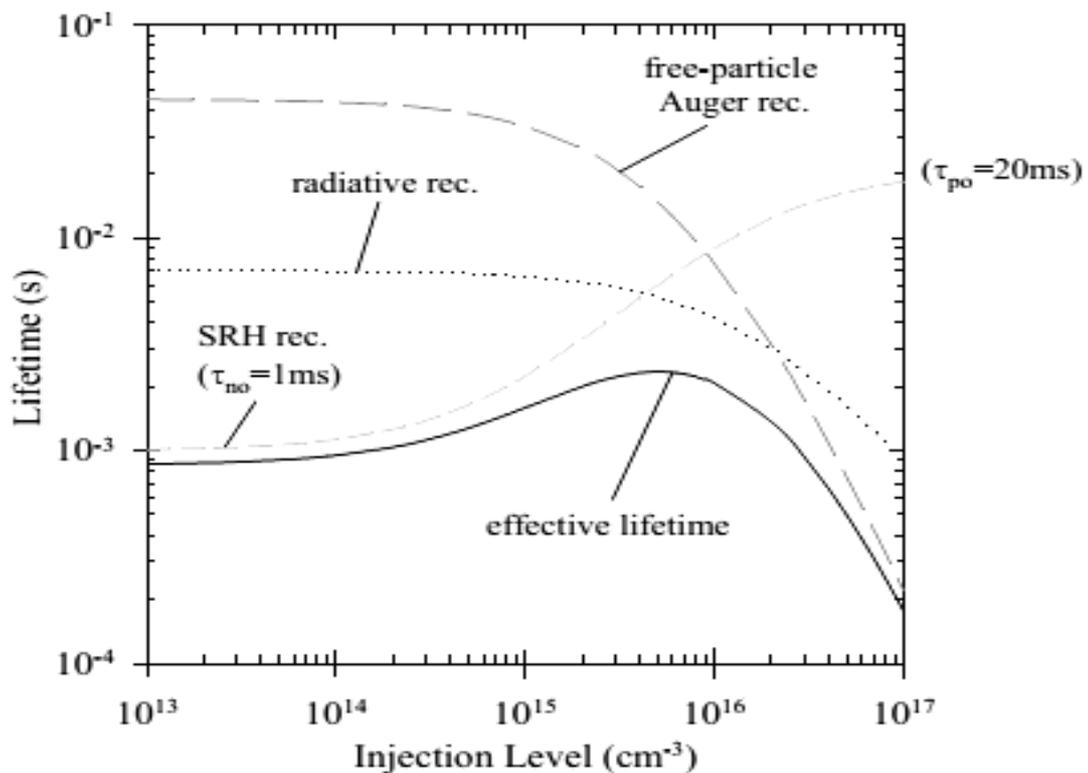


Figure I.30. Evolution des durées de vie SRH, Auger, radiative et effective en fonction du niveau d'injection [50].

### 1. Recombinaisons radiatives

Les recombinaisons radiatives correspondent aux recombinaisons qui ont lieu spontanément entre un électron et un trou grâce au mécanisme inverse de celui de la photogénération. L'énergie associée est libérée principalement sous la forme d'un photon figure I.31. Celui-ci peut être ensuite éventuellement absorbé par le matériau. La durée de vie limitée par les recombinaisons radiatives ( $\tau_{\text{rad}}$ ) est définie par la relation suivante [51] :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B (p_0 + n_0 + \Delta n)} \dots\dots\dots(I.5)$$

Où  $p_0$  et  $n_0$  sont les concentrations respectives en trous et en électrons à l'équilibre,  $B$  le coefficient de recombinaison radiative ( $B \sim 2 \times 10^{-15} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à 300 K pour le silicium) [52], et  $\Delta n$  le niveau d'injection (densité de porteurs en excès). Ce type de recombinaisons est la plupart du temps négligé dans le silicium en raison de son gap indirect.

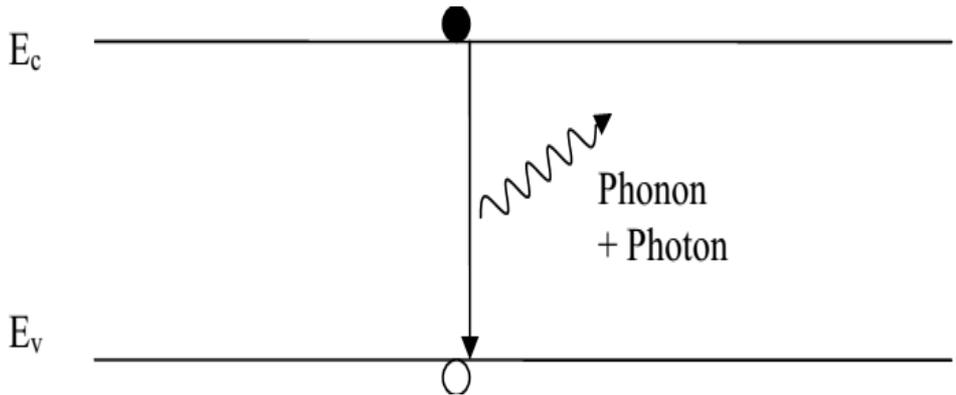


Figure I.31. Schéma illustrant la recombinaison radiative.

2. Recombinaisons Auger

Les recombinaisons Auger font intervenir un troisième porteur de charge libre, qui absorbe l'énergie issue de la recombinaison de deux porteurs sous forme d'énergie cinétique. Celle-ci est finalement dissipée par interaction avec les phonons figure I.32. Ce mécanisme est donc particulièrement important lorsque la concentration en porteurs libres est élevée.

La durée de vie Auger ( $\tau_{Auger}$ ) est définie pour le silicium (exemple de type p) par la relation suivante [50] :

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_p (p_0^2 + 2 p_0 \Delta n + \Delta n^2)} \dots\dots\dots(I.6)$$

Où  $C_p$  est le coefficient des recombinaisons Auger ; pour le silicium de type p :  $C_p \sim 1.1 \times 10^{-30} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  [39].  $\tau_{Auger}$  diminue lorsque le niveau d'injection augmente.

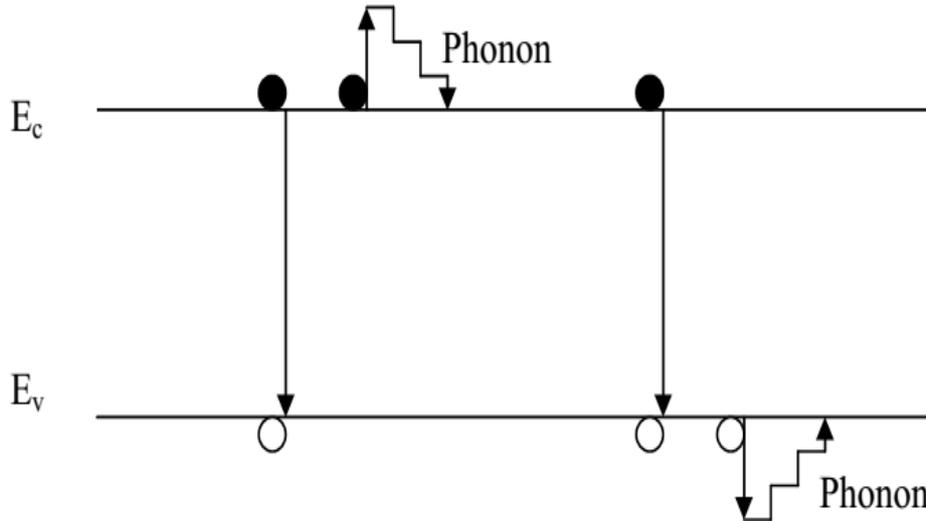


Figure I.32. Schéma illustrant la recombinaison Auger.

**3. Recombinaisons via des défauts (statistique SRH)**

Les recombinaisons via des défauts sont dues à la présence de niveaux en énergie dans la bande interdite du silicium, introduits généralement par des défauts au sens large (étendus ou ponctuels et les impuretés métalliques de transitions telles que le Fe, Cr, Mn, Cu, ...etc.). Ce mécanisme est décrit par la statistique de Shockley-Read-Hall (SRH) figure I.33. Plusieurs paramètres sont introduits pour caractériser ces défauts: leur densité ( $N_t$ ), la position en énergie qu'ils occupent dans la bande interdite du silicium par rapport à la bande de valence ( $E_t$ ), ainsi que leurs sections efficaces de capture des électrons ( $\sigma_n$ ) et des trous ( $\sigma_p$ ).  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  représentent l'aptitude des défauts à capturer chacun des deux types de porteurs.

La durée de vie limitée par ce mécanisme dans le silicium de type p ( $\tau_{SRH}$ ) est définie par l'expression simplifiée suivante:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0} (p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0} (n_1 + \Delta n)}{p_0 + \Delta n} \dots\dots\dots(I.7)$$

Où  $\tau_{n0}$  et  $\tau_{p0}$  sont des grandeurs définies par les relations suivantes (avec  $\gamma_{th}$  la vitesse thermique des porteurs) :

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p N_t \gamma_{th}} \quad et \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n N_t \gamma_{th}} \dots\dots\dots(I.8)$$

Les termes  $n_1$  et  $p_1$  de l'Equation ( I.7) sont les densités respectives d'électrons et de trous lorsque le niveau de Fermi correspond au niveau en énergie profond  $E_t$ :

$$n_1 = N_c \exp\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right) \quad \text{et} \quad p_1 = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_t}{kt}\right) \quad \dots\dots\dots(I.9)$$

Notons que la durée de vie SRH dépend du niveau d'injection  $\Delta n$ . Dans le silicium de type p dopé au bore et contenant de l'oxygène, il existe des complexes bore-oxygène qui introduisent un niveau en énergie dans la bande interdite du silicium. Ces derniers se forment (ou s'activent) sous éclaircissement et deviennent alors des centres recombinants (ils ont donc des caractéristiques  $N_t$ ,  $E_t$ ,  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  qui leur sont propres). Ces défauts associant du bore et de l'oxygène sont particulièrement néfastes pour les cellules photovoltaïques puisqu'ils vont contribuer à faire chuter leur rendement sous éclaircissement.

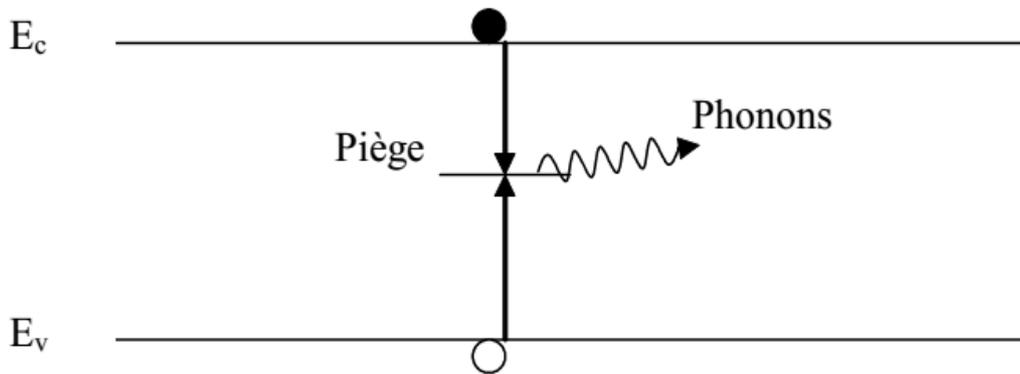


Figure I.33. Schéma illustrant la recombinaison SRH.

**Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons décrit les procédés de fabrications de silicium cristallin avec ses trois types et leurs propriétés physicochimiques et électriques. Dans le prochain chapitre nous nous intéresserons aux techniques de caractérisations utilisées de notre travail.

## *Chapitre II:*

---

---

### *Techniques de caractérisations*

---

---

**Introduction:**

Dans ce chapitre nous présentons les méthodes de caractérisation qui seront utilisées au cours de notre étude.

**II. Techniques de caractérisations**

Les dispositifs expérimentaux qui seront utilisés pour la caractérisation des échantillons au cours de notre étude sont les:

➤ Mesure des propriétés structurelles et morphologiques :

- *DRX, MEB et AFM*, la diffraction par rayons X (DRX) sera utilisé pour l'identification de l'orientation cristallographique des échantillons. La deuxième technique qui est le microscope électronique à balayage (MEB) et le Microscopie à force atomique (AFM) sera utilisée afin d'analyser la morphologie de la surface des échantillons avant et après traitement chimique.

➤ *Mesure des propriétés électrique et optiques :*

- Réflectivité.
- Méthode 4 pointes pour la mesure de la résistivité ( $\rho$ ) électrique.
- Mesures de durée de vie ( $\mu W$  -PCD)

➤ Analyse de la composition chimique des échantillons

- La spectroscopie à dispersion d'énergie (Energie Dispersion Spectroscopie ou EDS).
- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).
- spectrométrie Raman.

**II.1. Mesure des propriétés morphologiques****II.1.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)**

Un microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme de contraste d'images, résultat d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié figure II.1.

Le principe général de fonctionnement d'un MEB consiste à balayer successivement, ligne par ligne, la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.



Figure II.1. Dispositif MEB [53]

- *Description du système MEB :*

Le système est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où les électrons sont émis par un filament de tungstène porté à une température élevée (200°C).

1. Dans un canon les électrons sont accélérés par un potentiel de l'ordre de 0,5 à 30 KeV.
2. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide de différentes lentilles électromagnétiques sous forme d'une tache.
3. Des bobines défectrices en X et Y permettent de déplacer le pinceau électrique à la surface de l'échantillon (Plan XY)

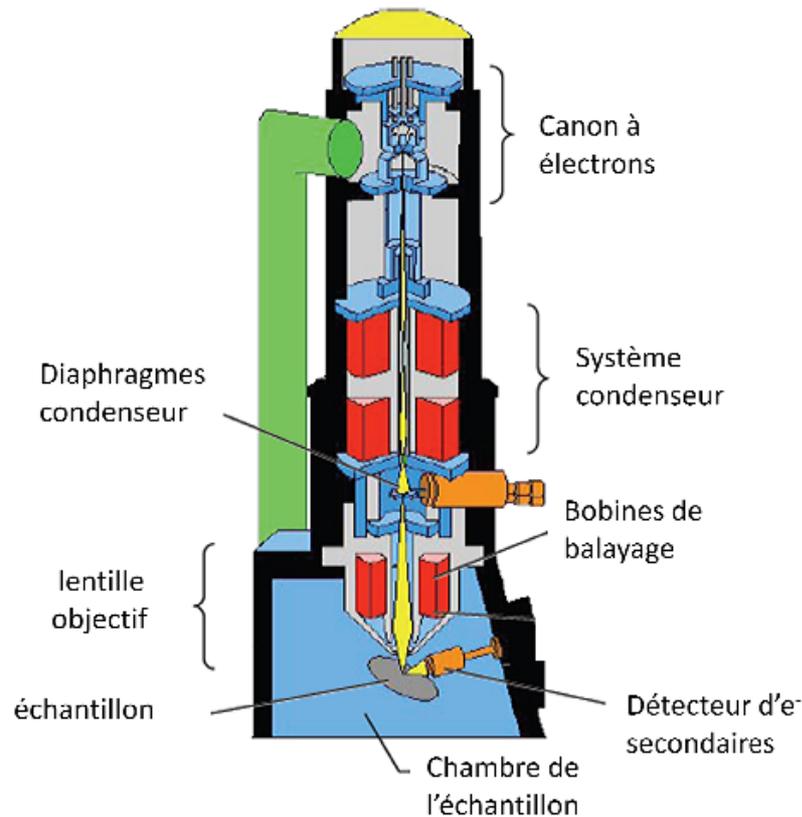


Figure II.2. Représentation schématique d'un MEB [54]

### II.1.2. Description du procédé d'analyse MEB

Les électrons primaires, issus du canon à électron, frappent la surface de l'échantillon. Certains électrons sont rétrodiffusés d'autres transmettent une partie de leur énergie ce qui va donner naissance à des électrons dits secondaires et à des rayons X voir la figure II.3.

#### ➤ *Électrons secondaires*

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (<10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

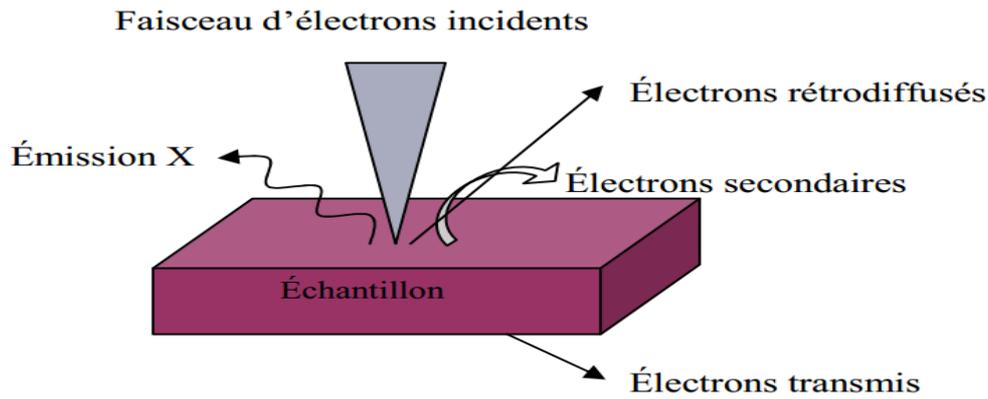


Figure II.3. Différentes particules qui résultent de l'impact d'un faisceau électrique sur une surface solide [55].

➤ *Les électrons rétrodiffusés*

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

➤ *Les Rayons X (ou photons X)*

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X (émission secondaire) soit d'un électron Auger.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Le taux d'électrons arrivant au détecteur dépend de la morphologie de la surface. La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface.

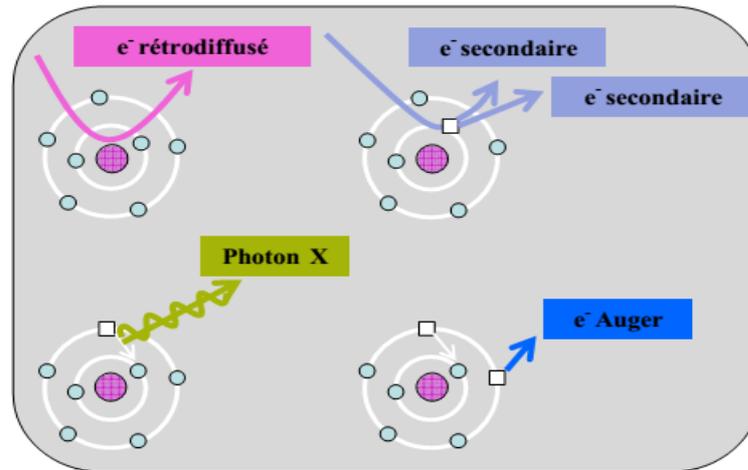


Figure II.4. Schéma des phénomènes qui se produisent durant la caractérisation MEB[56].

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie. Utilisé en mode EDS (Electron Dispersion Spectroscopy), il permet de déterminer la composition chimique d'un objet solide voir (paragraphe II.5.1).

## II.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon. Elle permet d'analyser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns de côté et de mesurer des forces de l'ordre du nano newton. Le microscope à force atomique permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface, l'AFM est dans ce cas assimilable à un profilomètre [56- 57].

### II.2.1. Description:

Le laboratoire de l'université Bourgogne de Dijon dispose d'un microscope AFM du type JSPM-5200. Nous allons expliquer en général les différents modes de la pointe AFM voir figure II.5.

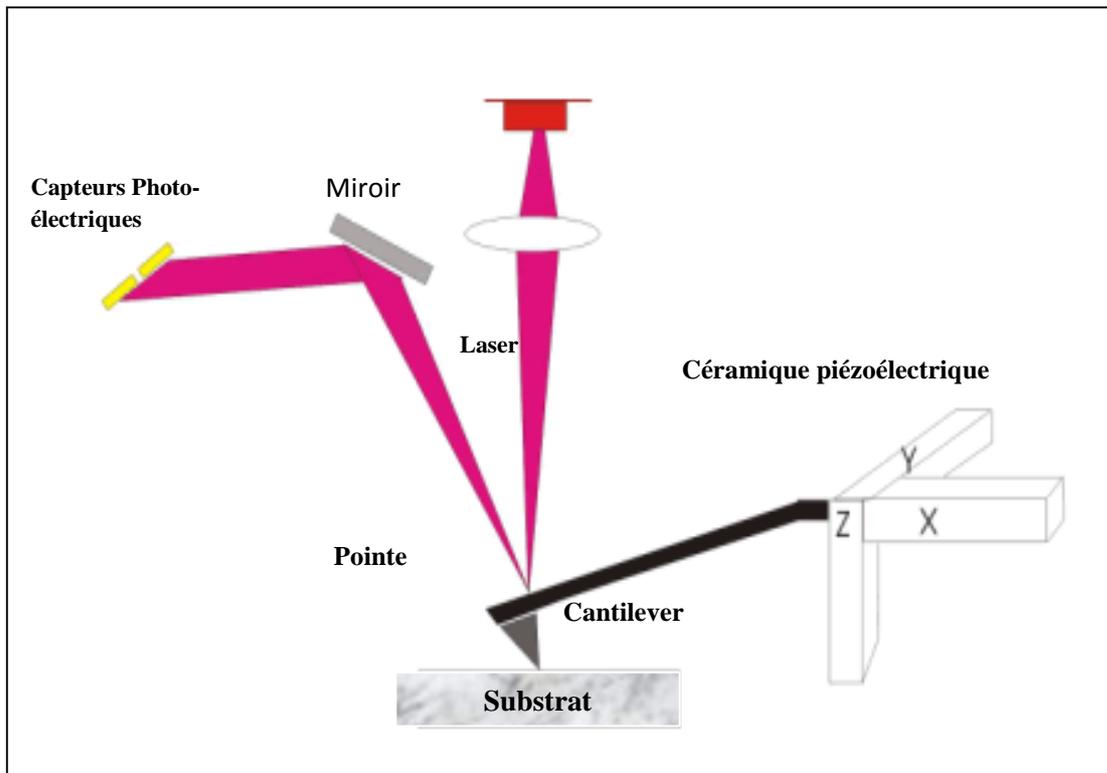


Figure II.5. Principe général du microscope à force atomique [58]

Il y a trois façons d'utiliser la pointe de l'AFM :

- Dans le mode contact, la pointe appuie sur la surface. Les cortèges électroniques des atomes se repoussent. Le levier est dévié ;
- Dans le mode contact intermittent (tapping), de loin le plus utilisé, le levier vibre à une centaine de kHz. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude de la vibration décroît parce que la fréquence s'éloigne de la résonance ;
- Dans le mode non-contact, la pointe est attirée. Les forces attractives étant très faibles, il faut travailler au froid et sous vide pour éviter l'humidité et l'agitation thermique [59].

Les images associées aux films déposés possédant une altitude  $Z(\text{nm})$ , permettent par traitement statique d'obtenir des informations sur la rugosité des films. La rugosité RMS (Root Mean square) est définie par [60] :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2} \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Avec :

$Z_i$  la hauteur mesurée et  $Z$  est la hauteur moyenne du relief.

$N$  est le nombre de point enregistrés sur un balayage  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ .

Le RMS est donc le paramètre qui fournira la valeur calculée de la rugosité de chaque échantillon.

### II.3. Techniques de caractérisation optiques

#### II.3.1. spectrophotomètre (UV-Vis-NIR)

La mesure de la réflectivité sert à évaluer la qualité de la texturisation .Pour cela nous avons utilisé un spectrophotomètre de type VARIAN (Cary 500) disponible au sein du CRTSE, Alger. Il est doté d'un double faisceau et d'un double monochromateur. Il est équipé de deux sources lumineuses; une lampe à arc au Deutérium (UV) et une lampe Halogène de Tungstène (Vis-PIR). La mesure consiste à éclairer un échantillon avec une lumière monochromatique et à mesurer l'intensité réfléchi sur tout le spectre solaire utilisé pour la conversion photovoltaïque (300 à 1200 nm). La figure II.6 présente le dispositif expérimental de la mesure de réflectivité.

##### *a. Appareillage expérimental*

Les mesures de transmissions et de réflexions sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre (UV-Vis-NIR) équipé d'une sphère intégrante voir la figure II.6.



Figure II.6.Spectromètre UV-Vis Cary 5000

### b. Principe de fonctionnement

L'échantillon est placé sur une ouverture de la sphère intégrante située à l'opposé du faisceau incident monochromatique (incidence de  $9^\circ$ ). La source lumineuse filtrée par le monochromateur qui permet de sélectionner la longueur d'onde de 300 à 1200 nm avec une résolution allant jusqu'à 0.01nm. A chaque longueur d'onde, l'intensité réfléchie est mesurée par un détecteur type photomultiplicateur jusqu'à 800nm ou PbS pour le proche infrarouge. La mesure est établie en deux étapes, un premier balayage du spectre est effectué sur l'échantillon enregistrant les valeurs du signal mesuré, puis un deuxième est effectué sur un étalon, dont la réflectivité est connue. Par corrélation entre les deux spectres mesurés, la réflectivité de l'échantillon est déduite.

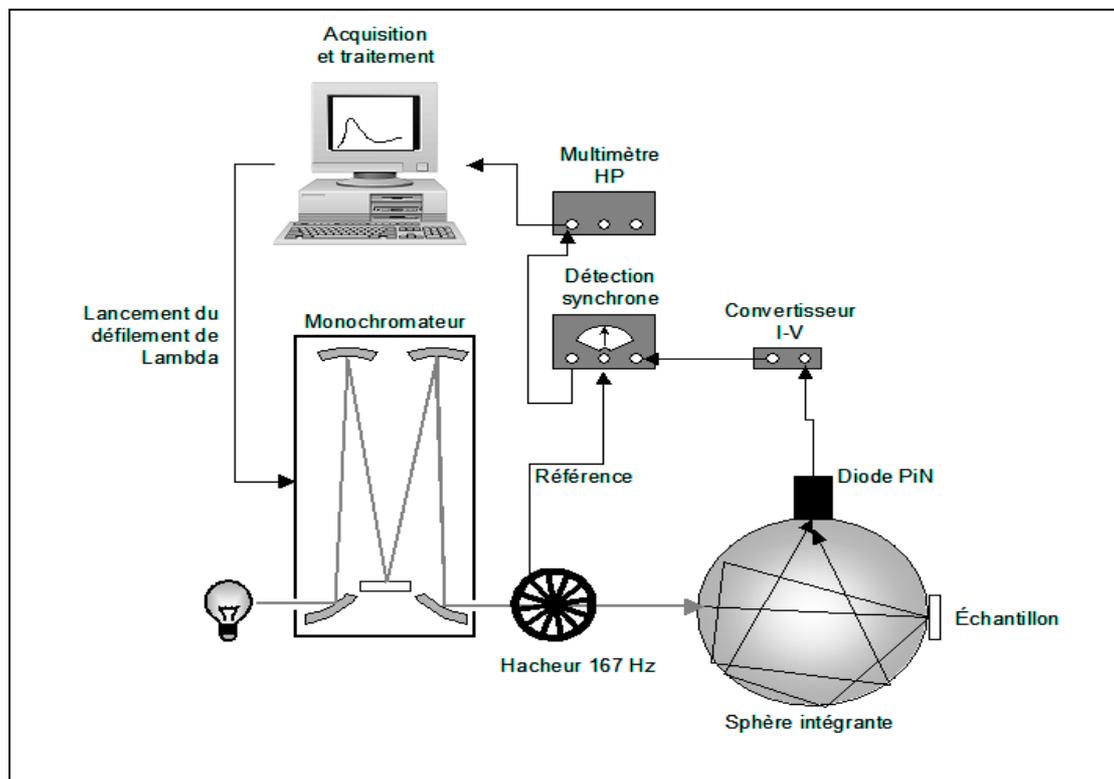


Figure II.7. Schéma de fonctionnement du dispositif mesurant la réflectivité [61].

### II.3.2. Photoluminescence (PL)

La Photoluminescence (PL) utilisé de Laboratoire des Matériaux et Procédés (LMP) à l'INES est une méthode de caractérisation spectroscopique permettant d'observer la position de défauts dans une plaquette de silicium. Un flux lumineux provenant d'un laser vient exciter les électrons du silicium. Lors de leur excitation, les électrons retournent à leur état fondamental de façon non radiative, avec des recombinaisons de type SRH (surfactive ou

volumique) ou de type Auger ou radiative, avec une émission de photons. Ces photons sont captés grâce à une caméra CCD permettant d'obtenir une image spatiale de la qualité du matériau. Il est ainsi possible d'observer les défauts cristallins, les impuretés dans le volume de la plaquette [59] ainsi que les défauts surfaciques [62]. Pour la première catégorie de défauts, les plaquettes pourront être mesurées sans préparation spécifique, après la découpe des lingots, en supposant que la surface est homogène avec un taux de recombinaisons élevé dû à la zone écrouie. Si, toutefois, le contraste entre les défauts surfaciques et volumiques n'est pas suffisant, la surface des plaquettes doit être passivée ce qui permettra d'observer uniquement les défauts volumiques.

La Photoluminescence est un outil permettant de faire une cartographie rapide des zones défectueuses dans le silicium. Cependant, la taille des pixels de la caméra CCD limite la résolution de l'image obtenue et ne permet pas d'observer des défauts ponctuels de quelques microns [63].



Figure II.8. Photographie la photoluminescence (PL).

## II.4. Caractérisations structurales

### II.4.1. Diffraction des rayons-X (*X-Rays Diffraction, XRD*)

En général, la structure cristalline est étudiée par la diffraction des ondes : rayons X ou électrons. La diffraction dépend de la structure étudiée ainsi que de la longueur d'onde des radiations utilisées. En effet, aux longueurs d'ondes optiques la superposition des ondes diffusées élastiquement par les atomes du cristal étudié produit la réfraction optique classique.

Lorsque celle-ci est comparable aux paramètres du réseau cristallin, on observe plusieurs faisceaux diffusés dans des directions différentes de celle du faisceau incident [64-65].

➤ *Principe de fonctionnement*

Parmi les interactions du rayonnement X avec la matière on peut citer l'importance de la diffusion cohérente. L'origine de ce phénomène est que le champ électromagnétique fait vibrer les atomes du cristal; ainsi chaque atome va se comporter comme une source d'ondes de même longueur que celle du faisceau incident. Du fait du grand nombre d'atomes, on est en présence d'une infinité de sources cohérentes. Les interférences des ondes émises par ces sources peuvent conduire, par addition, dans certaines directions à un rayonnement intense pour qu'il puisse être observable. Ce phénomène est appelé diffraction. Pour qu'il y ait diffraction, interférences additives, il faut que la différence de marche entre deux rayons diffractés par deux plans distants de  $d_{hkl}$  soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Elle est donnée par la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Où :

- $\theta$  est l'angle de diffraction
- $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident
- $d_{hkl}$  distance entre réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h, k, l.
- n est un entier.

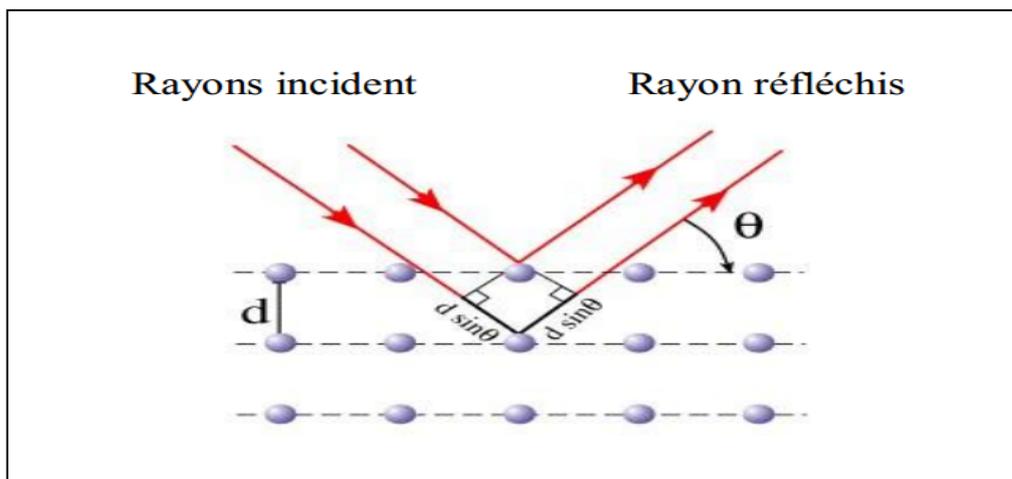


Figure II.9. Représentation schématique de plans atomiques en positions de diffractions.

### II.4.2. Appareillage

Les structures cristallines sont caractérisées par diffraction X (XRD) obtenue à partir d'un diffractomètre D8-Advance Bruker axs. Ce système est constitué d'un goniomètre  $\theta$ - $2\theta$  totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur (voir schéma de principe figure II.10) [66]. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $\theta$ , tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de  $2\theta$ . La radiation X utilisée est la raie  $\text{Cu K}\alpha$  de longueur d'onde  $1.5403 \text{ \AA}$ .

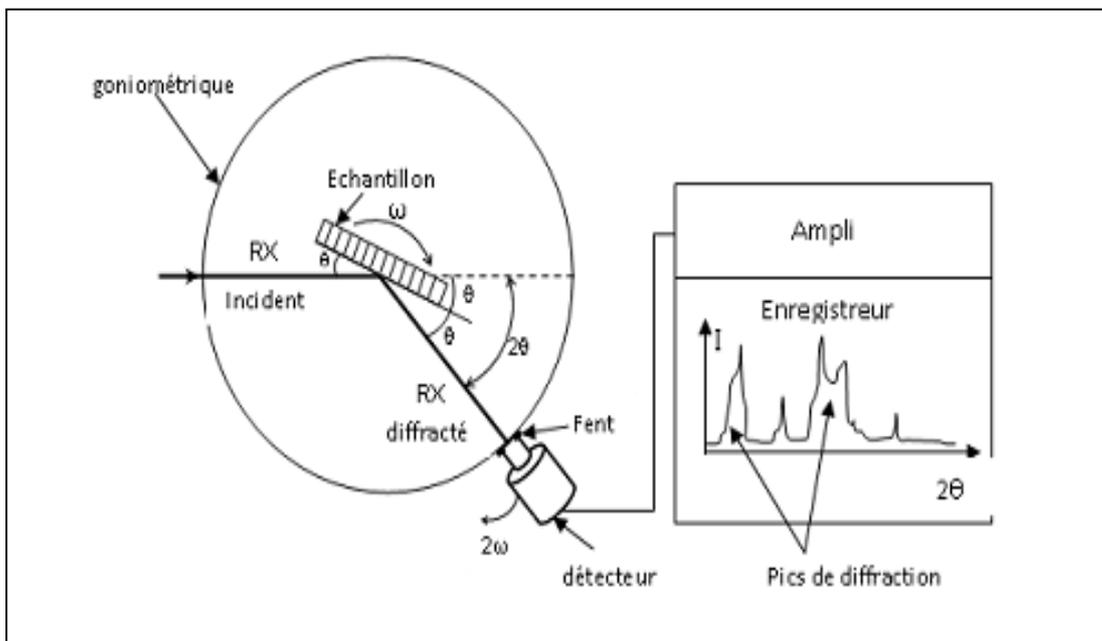


Figure II. 10. Schéma de principe d'un diffractomètre de rayons X.

Les positions et les intensités des pics de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X permet d'obtenir les informations suivantes :

- c. Les phases cristallines (positions des pics)
- d. La finesse du pic renseigne sur la qualité cristalline.
- e. Le nombre de pics donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin.
- f. La largeur à mi-hauteur des pics permet de mesurer la taille des grains.

## II.5. Analyse de la composition chimique

### II.5.1. La spectroscopie à dispersion d'énergie (Energie Dispersion Spectroscopie ou EDS)

#### *a. Appareillage expérimental*

L'analyse de la composition chimique des échantillons déposées dans ce travail a été réalisée grâce à un détecteur du type: «Oxford instruments X-Max detector » intégré dans le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé «ZEISS Ultra-55 scanning électron microscope ».

#### *b. Principe de fonctionnement*

Le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé possède un détecteur de rayons X qui permet de récolter les photons produits par le faisceau d'électron primaire. La zone analysée sera donc celle qui est parcourue par le faisceau. Si l'on est en mode balayage (formation d'une image) alors l'analyse sera celle de toute la surface de l'image. Il est possible de stopper le balayage et d'analyser en un point de l'image de son choix dans un volume bien déterminé et ainsi déduire la quantité et la nature des éléments chimiques contenus. Le volume analysé dépend des conditions expérimentales utilisées. Le détecteur est capable de déterminer l'énergie des photons qu'il reçoit. Il va donc être possible de tracer un histogramme voir la figure II.11 avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. Le temps nécessaire pour acquérir un spectre de bonne qualité est d'environ 2 minutes.

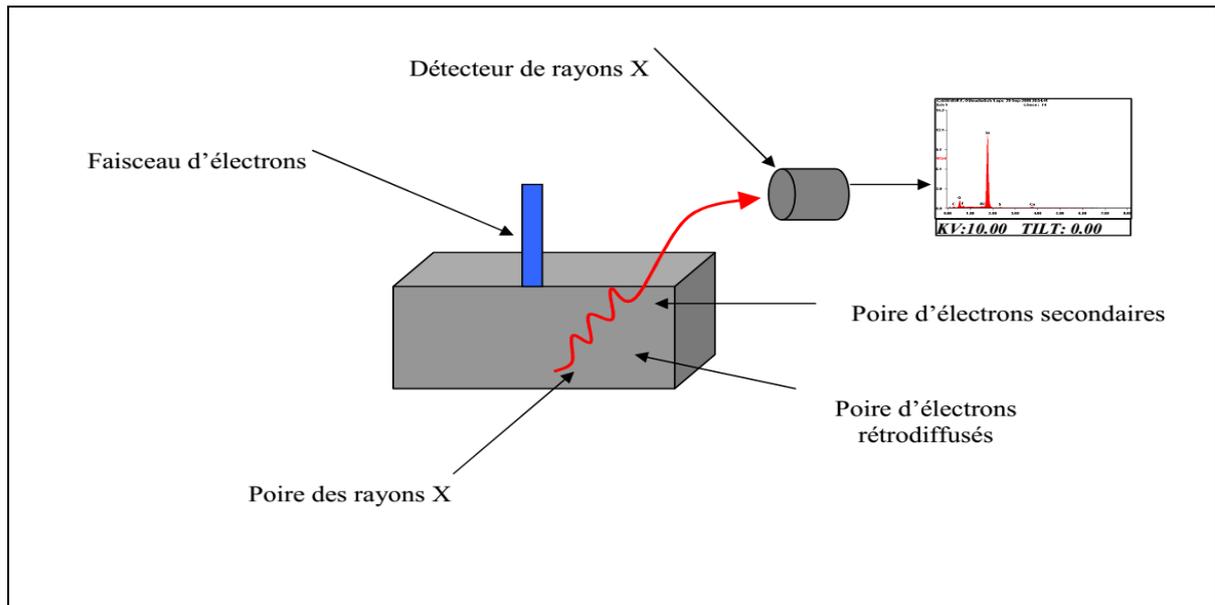


Figure II.11. Principe de l'EDS [67].

En analyse qualitative, il faut extraire le pic d'émission du fond continu et mesurer l'intégrale qui est proportionnelle à la concentration de l'élément considéré. Ce qui se fait par un microordinateur qui prend en compte les paramètres de corrections telle que: l'effet du numéro atomique  $Z$  (rétrodiffusion et ralentissement par diffusion), l'absorption  $A$  (en fonction de la répartition des rayons X en profondeur), et de la fluorescence  $F$ . Cette correction est appelée ZAF.

### II.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La microscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : *Fourier Transform Infra Red spectroscopy*) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Le microscope FTIR que nous avons utilisé est de marque Bruker montré sur la figure II.12.

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique d'analyse non destructive. Elle détermine les liaisons chimiques existantes dans l'échantillon à analyser par la détection des longueurs d'ondes infrarouge qu'il absorbe [68- 69].



Figure II.12. Microscope FTIR.

La gamme des longueurs d'ondes infrarouges envoyées sur l'échantillon est comprise entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$ , soit des fréquences qui varient entre 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette gamme de fréquences correspond au domaine des vibrations des molécules. L'enregistrement des longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon nous renseigne sur les molécules qu'il contient, ceci se fait par l'identification des atomes appartenant à l'échantillon et ceux des atomes étrangers.

La source délivre un faisceau infrarouge figure II.13 qui se dirige vers l'interféromètre de Michelson qui sert à moduler les longueurs d'onde du faisceau. La séparatrice qui se trouve à l'intérieur de cet interféromètre envoie la moitié du faisceau vers le miroir mobile et le reste vers le miroir fixe. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon qui l'absorbe. Par la suite le faisceau arrive sur le détecteur pour être transformé en un signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme qui traduit l'intensité absorbée en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme est converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Les pics du spectre obtenu représentent les fréquences absorbées par les molécules présentes dans l'échantillon.

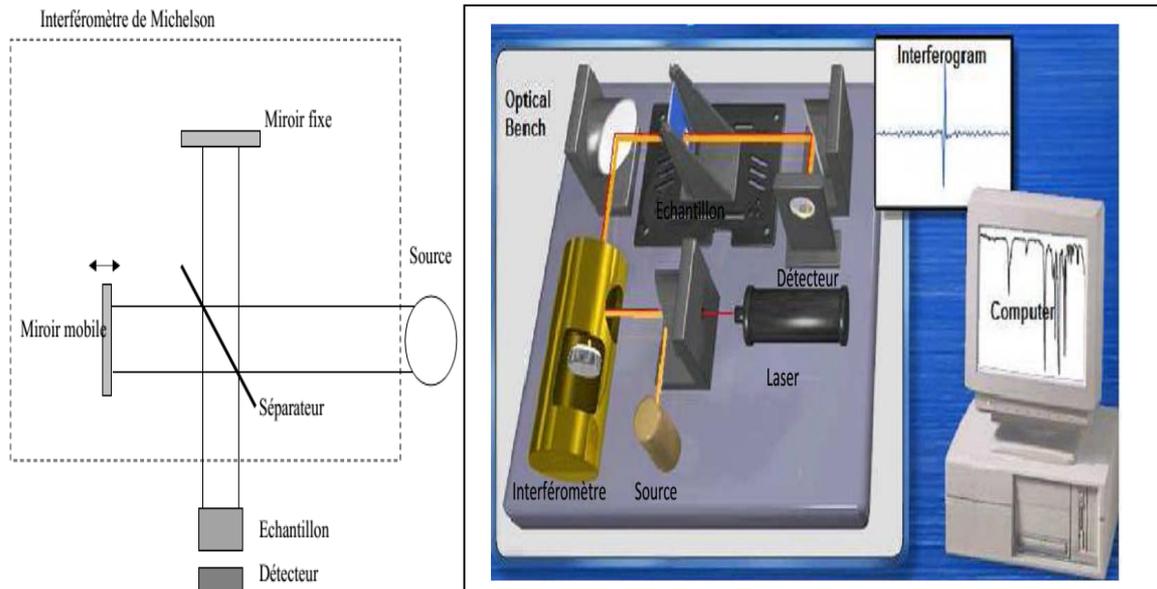


Figure II.13. Fonctionnement d'un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier.

### II.5.3. Spectrométrie Raman

Le phénomène physique intervenant en spectrométrie Raman est la diffusion inélastique de photons par la matière [70]. En contraste avec la diffusion Rayleigh où les photons incidents sont réémis à la même longueur d'onde, lors de la diffusion Raman les photons incidents interagissent avec les modes de vibration moléculaire ou du réseau et sont réémis à des longueurs d'onde différentes de celles du rayonnement incident. Ce changement de longueur d'onde, dit déplacement Raman, est caractéristique de la fréquence de vibration des liaisons chimiques présentes dans le matériau analysé.

La figure II.14(a) schématise le système (en configuration de microscopie de rétrodiffusion Raman) que nous avons utilisé. Ce système est constitué :

- d'une source d'excitation de type laser dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon par l'objectif d'un microscope ;
- d'une optique de collection de la lumière rétrodiffusée par le même objectif;
- d'un système de dispersion de la lumière collectée après réjection de la diffusion de Rayleigh (spectromètre) ;
- d'une matrice de détecteurs (CCD « Charge Coupled Device » en anglais, détecteur à transfert de charges qui assure la conversion d'un signal lumineux en un signal électrique) permettant la mesure de l'intensité de la lumière en sortie du spectromètre dispersée sur une gamme spectrale spécifiée;

– d’une électronique d’acquisition et de traitement des données spectrales.

De façon générale, les spectres Raman sont constitués de raies qui correspondent aux modes de vibration propres des liaisons chimiques présentes dans l’échantillon. La position spectrale de ces raies est exprimée en déplacement Raman par rapport à la longueur d’onde du laser d’excitation. L’unité de ce déplacement est le  $\text{cm}^{-1}$  car il est adapté au domaine spectral des vibrations moléculaires. Cette unité est analogue à l’unité du nombre d’onde en spectroscopie infra-rouge. La figure II.14(b) présente l’exemple de la raie typique du silicium cristallin correspondant à un déplacement Raman de  $521 \text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre Raman d’un échantillon est caractéristique de la nature chimique (états de liaisons) mais aussi de l’arrangement atomique dans le matériau. Ainsi, l’identification des phases cristallines présentes est possible comme avec les techniques de diffractions ou électroniques. L’intérêt de la spectrométrie Raman par rapport aux techniques de DRX réside dans la possibilité de faire des analyses locales sans préparation d’échantillon. Ainsi le choix d’une longueur d’onde d’excitation et d’un objectif de microscope adaptés peut limiter le volume d’analyse sur le silicium à  $1\mu\text{m}^3$ . Cela permet d’envisager d’effectuer des cartographies de spectres Raman à la surface des tranches de silicium.

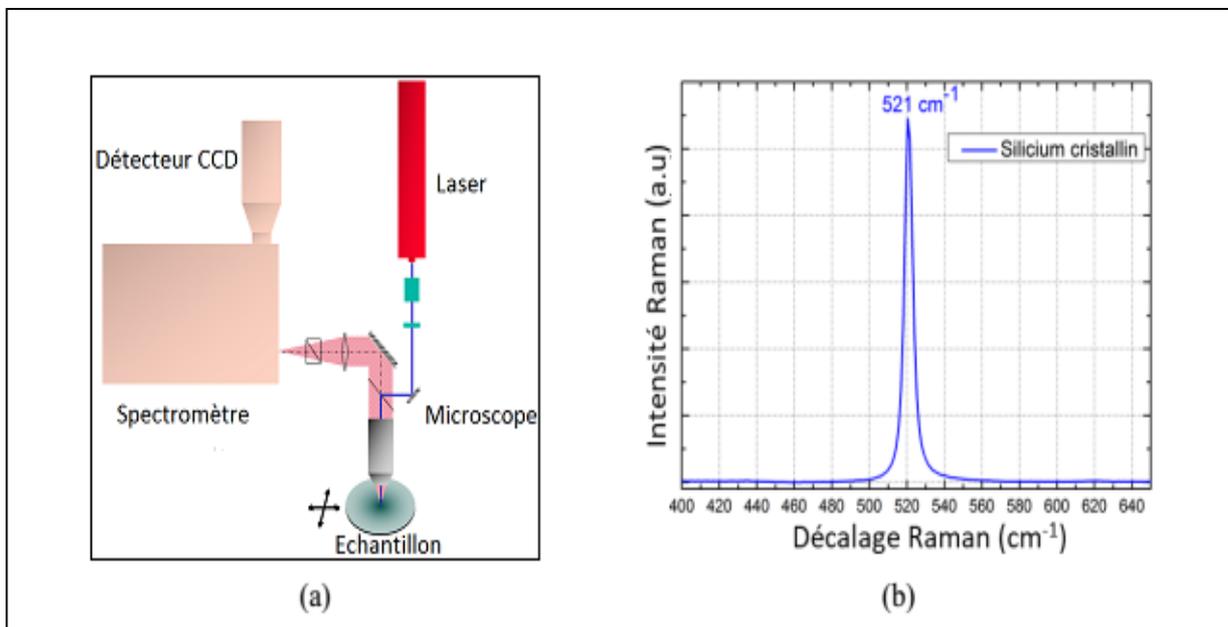


Figure II.14. Schéma de principe (a) du mode de microscopie de rétrodiffusion Raman (d’après [71]) et l’exemple d’un spectre Raman (b) du silicium cristallin (excitation laser 532 nm à 1 mW ; temps d’intégration = 0.2 s et nombre d’accumulations = 20).

## II.6. Caractérisation électro-optique

### II.6.1. Détermination du type de dopage par la technique de la pointe chaude

La technique de la pointe chaude consiste à déterminer le type du semi-conducteur. Elle est rapide, fiable et efficace pour déterminer le type de sa conductivité. Le principe est simple, il suffit d'appliquer une source de chaleur (exemple: fer à souder) et de relier la couche mince du semi-conducteur à un milliampèremètre. Le fer à souder va jouer le rôle d'une source de chaleur pour l'une des électrodes du milliampèremètre qui va indiquer une valeur positive ou négative ; ce qui permet d'en déduire le type des porteurs majoritaires (sens positif (type n), sens négatif (type p)). La figure II.15 montre le principe de la technique de pointe chaude [72].

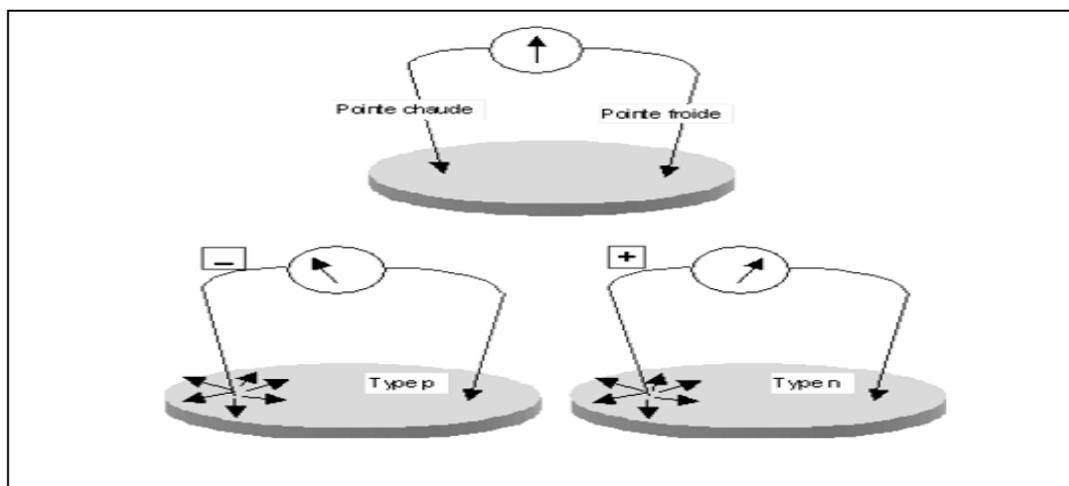


Figure II.15. Principe de la technique de pointe chaude.

### II.6.2. Méthode de la quatre pointes alignées

Pour rappel, la résistivité ( $\rho$ ) est liée à la densité de porteurs de charge majoritaires ( $p_0$ ) et à leur mobilité ( $\mu_{maj}$ ) via l'expression :

$$\rho = \frac{1}{p_0 \times q \times \mu_{maj}} \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Dans la méthode 4 pointes, la mesure de  $\rho$  s'effectue à l'aide de quatre pointes équidistantes (espacement  $s$ ) en tungstène. Un courant électrique d'intensité  $I$  est créé entre les pointes extérieures et la valeur de tension  $V$  est mesurée entre les pointes centrales figure II.16. L'utilisation de 4 pointes permet de s'affranchir des résistances de contact avec le substrat. La résistivité  $\rho$  (en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) d'une couche d'épaisseur  $d$  (en  $\text{cm}$ ) est obtenue via

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} \times d = 4.53 \times \frac{V}{I} \times d \quad \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Pour que cette mesure soit valable, il est nécessaire que la couche mesurée soit considérée comme infinie (largeur  $> 10 \times s$ ) et suffisamment fine ( $< 0,4 \times s$ ). Si ces conditions ne sont pas respectées, il sera alors nécessaire d'introduire des facteurs correctifs de géométrie ou d'épaisseur. Dans le cas de l'équipement Napson disponible au laboratoire, la valeur mesurée de  $\rho$  devra être multipliée par un facteur de correction lié à l'épaisseur dès lors que l'épaisseur de la couche mesurée dépasse  $500 \mu\text{m}$  (espacement inter-pointes est de  $1 \text{ mm}$ ). Les valeurs de ce coefficient correctif sont tabulées par l'American Society for Testing and Materials.

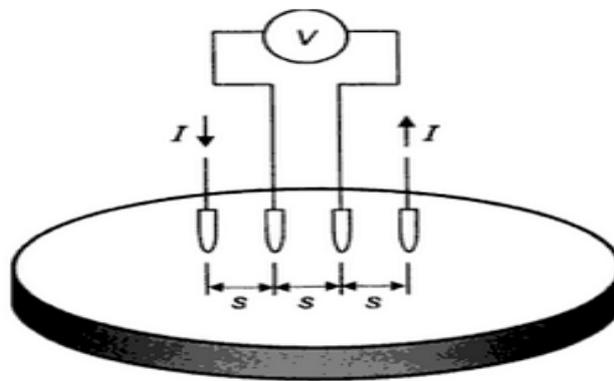


Figure II. 16. Schéma de fonctionnement de la technique de mesure 4 points [73].

### II.6.3. Technique de caractérisation par Effet Hall :

L'appareil utilisé pour les mesures par effet Hall est de Modèle ECOPIA-AHT55 TS. L'effet Hall est une technique de caractérisation électrique très utilisée pour analyser les films semi-conducteurs.

Cette technique détermine le type du semi-conducteur, sa résistivité, sa mobilité et sa concentration en porteurs libres. Le motif utilisé celui de Van Der Paw représenté à la figure II.17(a) ; il comporte quatre contacts électriques réalisés sur l'échantillon. Le courant électrique est injecté entre deux contacts et la tension est mesurée aux périphéries des deux autres. Les mesures se répètent sur les quatre contacts formés dans les quatre coins à l'aide d'une pointe diamant. Ces mesures seront réalisées lorsqu'un champ magnétique est appliqué à l'échantillon voir la figure II.17 (b).

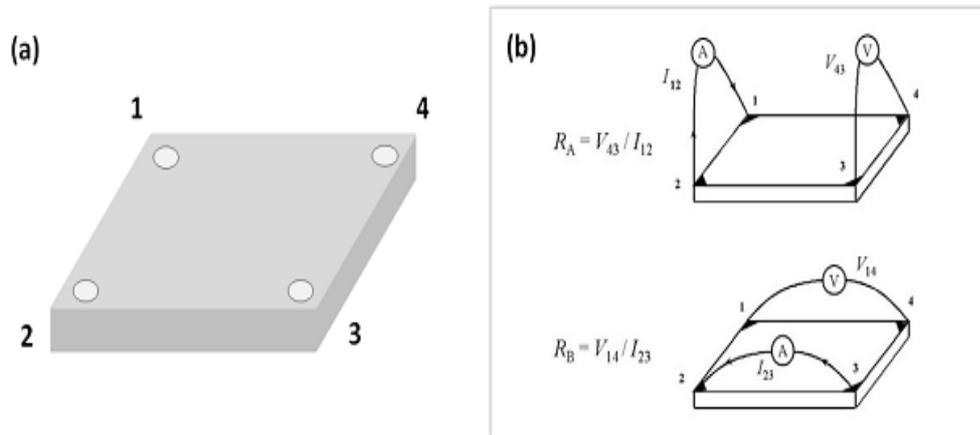


Figure II.17. (a) Configuration d'un échantillon préparé pour une mesure de la résistivité par la méthode de Van der Pauw – (b) Principe de la mesure.

Une fois que l'échantillon a été préparé, quatre pointes sont positionnées au niveau des contacts ohmiques. Puis un courant électrique est envoyé d'abord entre les contacts un(1) et deux (2) ( $I_{12}$ ), et la différence de potentiel est mesurée entre les contacts 3 et 4 ( $V_{43}$ ) voir la figure II.17 (b).

La résistance  $R_A$  est alors définie par la relation :

$$R_A = V_{43} / I_{12} \dots\dots\dots(II.5)$$

- Principe de l'effet Hall

Le principe de l'effet Hall (figure rectangulaire. Les grandeurs vectorielles sont orientées suivant les axes x, y et z, le courant électrique I est orienté suivant l'axe x Les porteurs de charges subissent alors une force magnétique appelée force de Lorentz [74].



Figure II.18. Illustration de l'Effet Hall

Le signe de la tension de Hall dépend du signe de la charge des porteurs majoritaires et permet de déterminer le type de dopage (n ou p) du matériau et aussi on peut déterminer le type de dopage manuellement à l'aide d'un « stylo pn ».

- Préparation des échantillons :

La résistivité, la mobilité, la conductivité et le dopage sont mesurés sur :

- 1- Un échantillon monocristallin fabriqué par la méthode Czochralski (Mono).
- 2- Des échantillons de silicium mono-like fabriqués par solidification directionnelle avec Germe (ML).

#### **II.6.4. Mesure de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires**

La grandeur physique primordiale qui caractérise les performances électriques des cellules solaires est la durée de vie des porteurs de charges. Les défauts et les impuretés peuvent introduire des niveaux d'énergie, plus ou moins profonds dans la bande interdite du semi-conducteur. Ils peuvent alors fortement diminuer la durée de vie du matériau en favorisant les recombinaisons. Ces niveaux d'énergie profonds sont caractérisés par leur densité, leur position dans la bande interdite, et leurs sections efficaces de capture pour les électrons et les trous (leur facilité à capturer respectivement chacun des deux types de porteurs).

La technique de mesure de durée de vie est réalisée par Microwave Photoconductance Decay ( $\mu$ W-PCD) avec l'équipement Semilab WT2010-D voir la figure II.19. Cette technique consiste à envoyer tout d'abord, une impulsion laser qui va créer des porteurs de charges en excès dans le matériau, puis des micro-ondes [75]. La réflexion de ces micro-ondes est mesurée car celle-ci est modifiée par l'excès des porteurs de charges. La profondeur atteinte par le laser peut être de 30 ou 100  $\mu$ m.

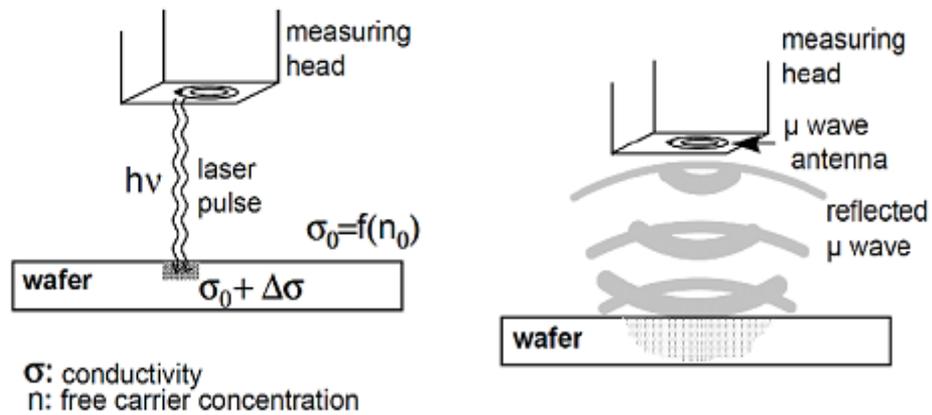


Figure II.19. Schéma de fonctionnement  $\mu$ W-PCD.

### II.7. Mesure des caractéristiques électriques I-V d'une cellule solaire

Les caractérisations I-V sous éclairage permettent de déterminer les paramètres  $I_{cc}$ ,  $V_{oc}$  et FF indispensables pour l'évaluation du rendement final. Les caractérisations sous obscurité permettront de calculer les résistances parallèles. La figure II.20 montre le dispositif expérimental utilisé.



Figure II.20. Schéma du simulateur solaire.

La source de la lumière c'est un simulateur solaire oriel  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  avec un filtre AM1.5G, les bornes de la cellule sont reliées directement avec un ordinateur (accessoire avec le simulateur), les points de mesure sont stockés sous forme de vecteurs de points, obtenus avec le logiciel de simulateur solaire lui-même (Expérience réalisée au centre CRTSE).

### 1) Principe de la technique $I(V)$

Pour connaître les caractéristiques d'une pile solaire on doit la mettre sous un éclairage artificiel uniforme qui simule l'éclairage du soleil (simulateur solaire). Si on relie les extrémités de la cellule solaire à une résistance de charge, celle-ci va fonctionner comme un générateur de puissance électrique, selon que la résistance de charge soit nulle ou infiniment grande.

Les deux régimes extrêmes de fonctionnement de la cellule donnent respectivement un courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ) et une tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ).

**La mesure Suns-Voc** est une caractéristique  $I=f(V)$  obtenue grâce à la mesure du  $V_{co}$  de la cellule en fonction de l'intensité lumineuse. La densité de courant de court-circuit  $J_{cc}$  est indiquée grâce aux caractérisations  $I=f(V)$  réalisées sous éclairage. La méthode permet, entre autres, de déterminer la tension de circuit ouvert  $V_{co}$ , un pseudo facteur de forme et un pseudo rendement sous éclairage  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ , en ne prenant pas en compte de résistance série  $R_s$ .  $R_s$  sera déterminée par comparaison avec les courbes de  $I=f(V)$  mesurées sous éclairage. La réalisation expérimentale du Suns-Voc est présentée sur la figure suivant :

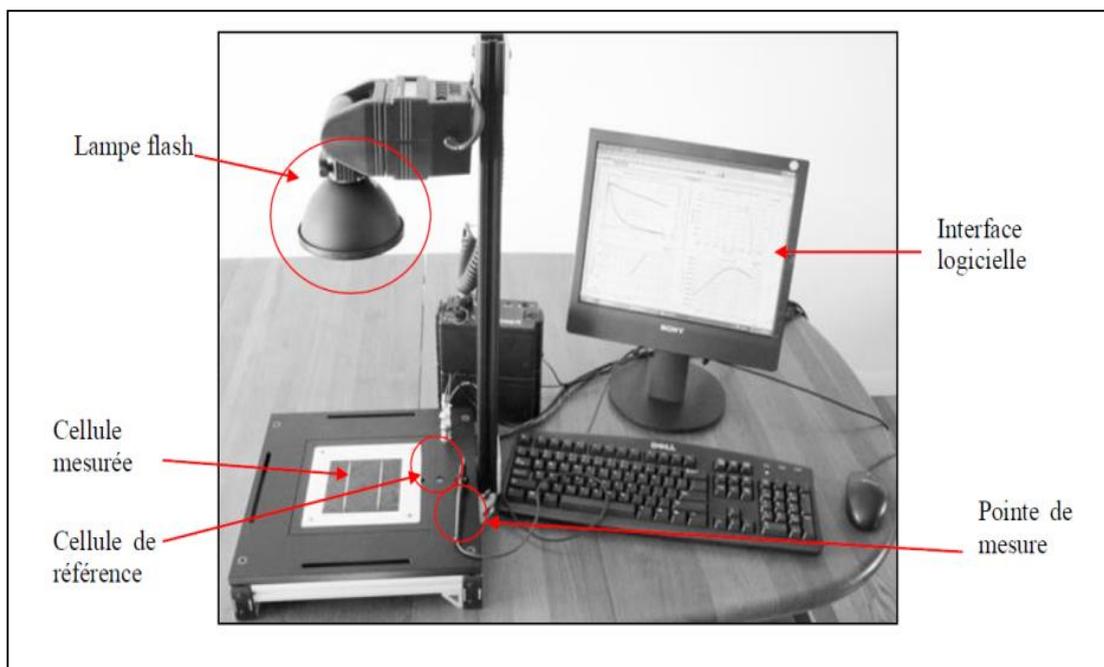


Figure II.21. Banc de mesure, Suns-Voc.

La cellule est placée sur un support métallique permettant le contact électrique de la face arrière. Une pointe assure le contact face avant pendant la mesure. Une impulsion lumineuse est alors produite par une lampe flash. Son intensité est mesurée grâce une cellule de référence placée près de la cellule à étudier. Simultanément, la tension aux bornes de la cellule étudiée est alors mesurée pour différentes intensités lumineuses. Une interface logicielle permet d'enregistrer les mesures. Le courant de court-circuit  $I_{cc}$ , mesuré auparavant sous éclairage, et la résistivité du matériau sont indiqués dans la feuille de calcul avant le début de la mesure. La pseudo-courbe  $I=f(V)$  est calculée à partir de ces données. Les mesures obtenus par Suns-Voc illustrent bien les performances des cellules élaborées avec l'avantage que dans le cas de cette mesure, la résistance série est nulle (cas idéal).

### **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques des substrats.

## *Chapitre III :*

---

---

### *Traitement chimique de la surface du silicium cristallin*

---

---

## **Introduction**

Comme nous l'avons brièvement présenté dans le premier chapitre, la texturisation, permet d'augmenter la collection de la lumière dans la cellule solaire et ainsi d'accroître son rendement. La rugosité de surface peut être réalisée par différents moyens, soit par texturisation soit par formation du silicium poreux. Le chapitre suivant est consacré pour présenter les méthodes de texturisation mécanique et chimique du silicium cristallin.

### **III. Techniques de texturisation du silicium cristallin**

La réflexion est à l'origine de pertes importantes pour la cellule PV. Une surface de silicium poli réfléchit jusqu'à 40% du rayonnement incident. La texturisation est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale pour le silicium Cz-Si et ML-Si. Le relief créé permet d'augmenter la surface et induit des réflexions multiples sur les facettes des pyramides. La texturisation assure ainsi le piégeage d'un maximum de lumière réduisant les pertes liées à la réflectivité.

Différents procédés sont utilisés pour réaliser la texturisation: attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH, acides), texturisation mécanique, plasma ou laser. Ces méthodes peuvent faire passer la réflectivité effective de 40% à moins de 10%. Certains auteurs considèrent que la porosification de la surface de l'émetteur de la cellule est un autre moyen de texturisation de la surface, pouvant contribuer efficacement à la réduction de la réflectivité [76].

#### **III. 1. Techniques de texturisation non conventionnelle du silicium multicristallin**

Avant de texturiser et de transformer les wafers en cellules solaires, les dommages causés par le sciage doivent être éliminés par voie chimique (amincissement) comme décrit dans le paragraphe (I.4.1).

##### **1. Texturisation mécanique**

La texturisation mécanique par scie multi-fils permet la production régulière de canaux alignés en forme de V, qui abaisse de manière efficace la réflectivité à une valeur de  $RE = 8.6\%$  [77]. Le problème de cette texturisation est qu'elle crée une quantité importante de défauts sur une grande profondeur près de la surface, ce qui nécessite de décaper chimiquement la surface plus en profondeur. Plusieurs conséquences actuellement non

résolues rendent ce traitement moins efficace du point de vue d'une application industrielle. Citons entre autres le besoin d'utiliser des plaquettes de plus grande épaisseur, la dégradation de la structure géométrique idéale au cours du décapage et la fragilité des plaquettes résultant en une casse importante [77].

## 2. Texturisation par laser

Afin de minimiser les pertes par réflexion à la surface d'une cellule solaire à base de silicium multicristallin, l'utilisation d'un laser peut être envisagée. Le principe de cette méthode est basé sur l'utilisation d'un faisceau de laser pour créer des rainures (c-à-d faire tailler en longueur des conduites) à la surface de la plaquette du Si-mc, avec des espaces de séparation équidistant entre les rainures [78]. Une analyse MEB de la surface texturisé par laser, révèle des résidus du silicium qu'on peut bien observer sur la figure III.1. Ces résidus du silicium solidifié sont dus à l'interaction du faisceau du laser avec la surface traitée. Le principe est le suivant: l'absorption de l'énergie du laser par la matière (silicium) provoque l'échauffement de ce dernier, ce qui peut causer une fusion partielle de la surface du silicium, une absorption suffisamment élevé du laser par la matière provoque l'évaporation de la couche fondue. D'après ce processus, la baisse de la pression du silicium évaporé et la formation du plasma, permet l'éjection d'une partie du liquide formé. Il résulte de cette éjection violente de la matière fondue, la formation et la déposition des gouttelettes du silicium liquide solidifié à l'intérieur et à l'extérieur des rainures [79] ; ce qui est montré sur la figure III.1.

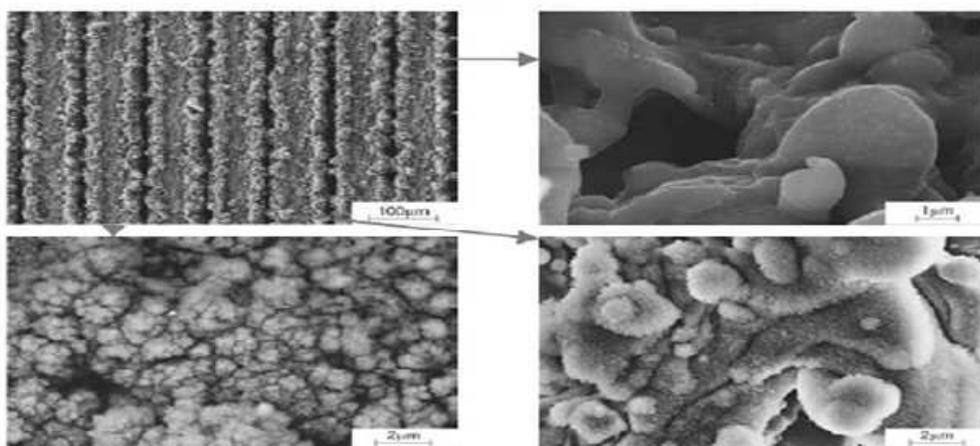


Figure III.1. Images MEB d'une texturisation par laser qui correspond à des rainures parallèles produites avec une vitesse de balayage du faisceau de laser égale à 20 mm/s et un espacement de 0.09 mm [78].

La texturisation par laser, est suivie d'un décapage chimique. Cette étape est indispensable, car elle permet l'élimination de la couche défectueuse de la surface, laissant une surface régulière et lisse. Après décapage, on peut avoir l'angle entre les rainures qui augmente et qui permet la formation de ce qu'on appelle V- grooves (ou bien des rainures en forme de V), c'est ce qui est montré sur la figure III.2. Avec ces images MEB, on peut observer des zones avec des formes régulières qui se forment indépendamment de l'orientation cristallographique du substrat.

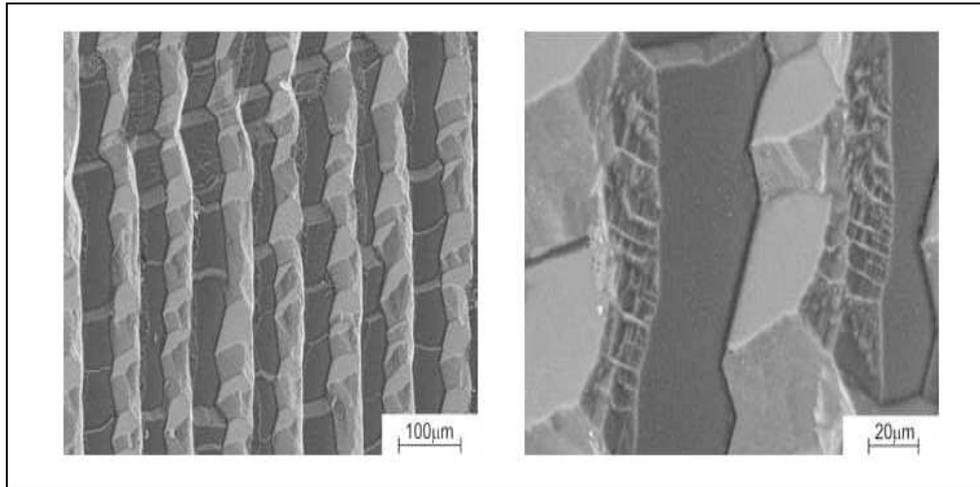


Figure III.2. Images MEB d'une texturisation par laser qui correspond à des rainures parallèles produites avec une vitesse de balayage du faisceau de laser égale à 20 mm/s et un espacement de 90  $\mu\text{m}$ , après élimination de 80  $\mu\text{m}$  de la couche défectueuse [78].

Après les deux étapes de texturisation par laser et le décapage de la surface, une structure uniforme et régulière peut être obtenue, ce qui est montré sur la figure III.2, cette structure uniforme permet d'améliorer l'efficacité de conversion de la cellule solaire à base du silicium multicristallin.

### 3. Texturisation par gravure ionique réactive RIE (Réactive Ion Etching)

Un réacteur de RIE montré sur la figure III.3, comprend une enceinte basse pression équipée d'un système d'introduction de gaz avec le contrôle de débit, et d'un dispositif de génération du plasma [80]. Dans la chambre de RIE, le plasma est excité par une décharge électrique entre 2 électrodes asymétriques: l'une est couplée, via une capacité, à un générateur de radio-fréquence (RF), l'autre est constituée par la paroi de l'enceinte qui est reliée à la masse.

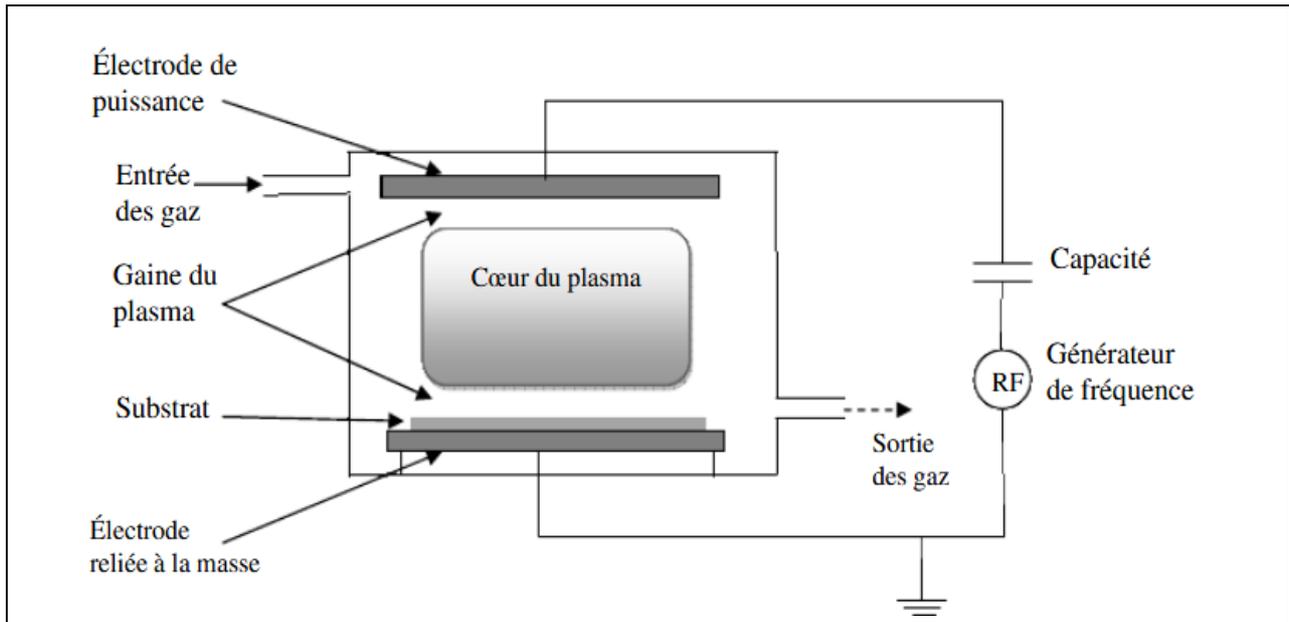


Figure III.3. Schéma du réacteur RIE [81].

Pour la technique de la gravure ionique réactive (ou RIE pour "Reactive Ion Etching"), l'échantillon est bombardé par un plasma qui réagit en surface pour former un composé volatil avec les atomes arrachés. Les paramètres du réacteur sont modifiés, afin de s'adapter à la gravure profonde des plaquettes de silicium. Ainsi, le gaz  $CF_6$  à l'origine du plasma réagit avec le silicium et produit le  $SiF_4$  qui est évacué par pompage [81]. En résumé, le principe de base de la texturisation par RIE est de mettre en contact les plaquettes de silicium avec le plasma à ions hautement réactif, afin de produire sous certaines conditions la gravure des échantillons. La gravure ionique RIE a la particularité d'être très uniforme et est isotropique.

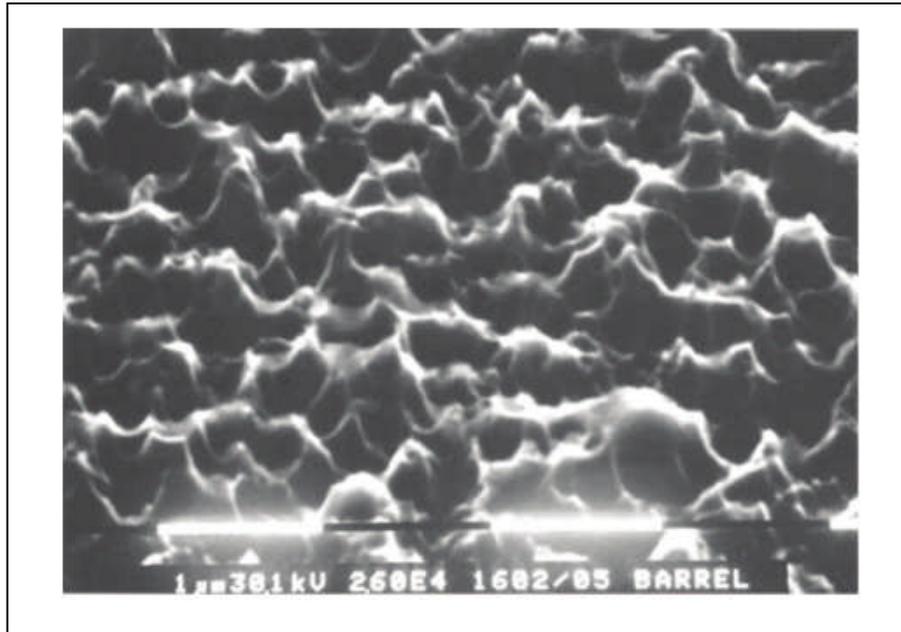


Figure III.4 .Images MEB d'une texturisation par gravure ionique réactive RIE [82]

### III.2. La texturisation chimique

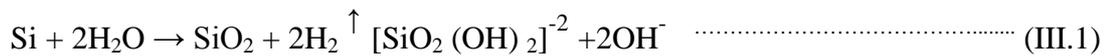
Il y'a principalement deux approches dans la texturisation chimique, l'attaque alcaline (**anisotrope**) et l'attaque acide (**isotrope**)[83-84]. La première est particulièrement adaptée au traitement du silicium monocristallin alors que la seconde est adéquate pour le silicium multicristallin.

#### 1. Attaque anisotrope

Afin d'améliorer les performances, et en particulier le courant de sortie, des dispositifs photovoltaïques à base de silicium cristallin, il est connu de modifier la morphologie de la surface de silicium cristallin en formant de nombreuses sections irrégulières de forme pyramidale par un procédé de gravure anisotrope dans le but de créer un confinement optique des photons incidents et augmenter leur absorption par les substrat de silicium. Le procédé de gravure chimique humide anisotrope en milieu alcalin utilisé pour former les pyramides qui a pour conséquence de produire des vallées dont le fond présente des arêtes vives. On appelle vallée la zone reliant la base des pyramides. Une géométrie exemplaire est une surface constituée de pyramides tétraogonales. La méthode classique est le traitement dans une solution à base de soude (NaOH) ou de potasse (KOH) chaude, basée sur la dissolution chimique du **Si**

(Silicium) avec formation d'oxyde suivie de celle d'un silicate décrite dans l'équation (III.1) [85].

La Gravure du silicium dans une solution d'hydroxyde de potassium présente les avantages de simplicité, de facilité de manipulation, de son faible coût et sa vitesse de gravure homogène du plan cristallin (100) [86].



La solution d'attaque anisotrope est composée d'un élément oxydant, d'eau et d'un agent qui solubilise le silicate formé au cours de la réalisation [87].

L'attaque anisotrope s'effectue dans un **milieu alcalin**, les solutions les plus utilisées sont les solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium (KOH) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH). Ces solutions sont habituellement employées dans deux opérations technologiques: le **polissage** des plaquettes brutes de sciage et la **texturisation** de la surface qui donne des pyramides pour l'orientation (100) comme c'est montré sur la figure III.5. Cette attaque est sélective en ce qui concerne les plans cristallographiques <100>, <110>, <111> [88], et la vitesse d'attaque chimique diffère d'une orientation cristallographique à une autre, la vitesse d'attaque ( $v$ ) décroît dans l'ordre suivant:  $v(100)$ ,  $v(110)$ ,  $v(111)$  [87].

Le temps d'attaque a une incidence sur la taille finale des pyramides. Celle-ci varie de 5 à 10 $\mu\text{m}$ . lorsque le temps d'attaque est trop long, les pyramides formées commencent à disparaître en générant de nouvelles petites pyramides.

La concentration du NaOH quand elle est importante supérieure à 20%, induit un polissage de la surface et non pas une texturisation. Dans ce cas on parle d'amincissement de plaquettes de silicium.

Les plans d'orientation cristallographique <100> sont attaqués plus rapidement [88-89]. Les plans orientés <111> sont ainsi révélés. Partant d'une surface plane orientée <100>, ce traitement fait apparaître des pyramides tétraogonales, dont les faces sont orientées <111>. Leurs hauteurs et largeur sont limitées par les lignes d'intersection des plans <111>. Grâce à ces pyramides la réflectivité effective ( $RE$ ), diminue de 34.9% (face polie) à 12%. Ce simple traitement est extrêmement efficace sur une surface orientée <100>. Mis à part la surface orientée <110>, pour laquelle ce traitement conduit à des canaux alignés en forme de 'V'

appelés 'V groove', le traitement alcalin ne conduit pas à une texturisation satisfaisante pour toute autre orientation cristallographique [90]. Il faut considérer que sur une plaquette de Si multicristallin obtenue par solidification directionnelle, les grains d'orientation  $\langle 100 \rangle$  ne représentent qu'un pourcentage de 10% - 15% [91], pendant que ceux des autres orientations (excepté  $\langle 110 \rangle$ ) constituent environ 50%. La réflectivité effective d'une telle plaquette texturisée à la soude est en moyenne de 30% [92], ce qui ne fait qu'une réduction de 5% par rapport à une plaquette non texturisée. La vitesse de dissolution chimique est différente entre les différentes orientations et cause une marche de 20  $\mu\text{m}$  en hauteur entre les grains d'orientation  $\langle 100 \rangle$  et les autres orientations, ce qui nuit à la bonne qualité du matériau qui le rend fragile et au dépôt du contact électrique par screen printing sur la face avant.

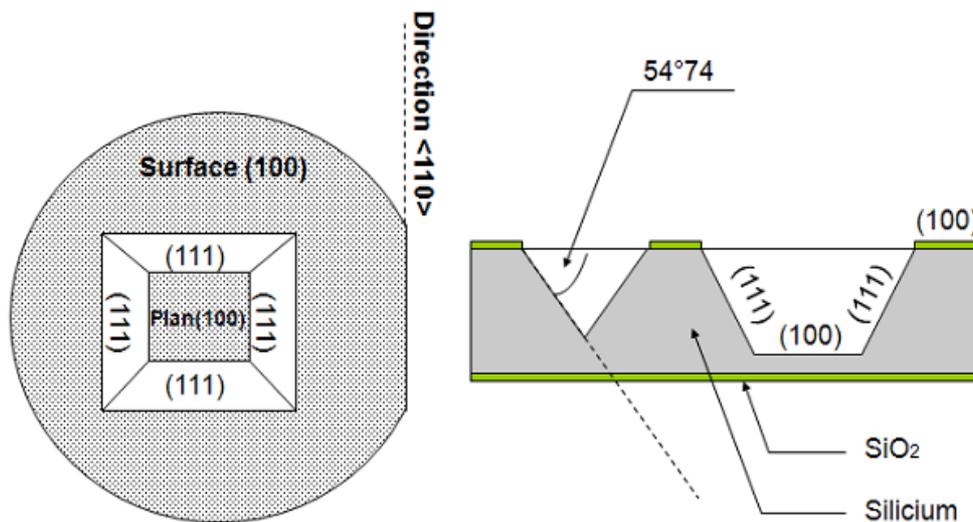


Figure III.5. Exemple de cavité obtenue par gravure anisotrope [93].

- **Texturisation Alcaline : Cas du silicium Monocristallin**

La morphologie dominante de la surface est les pyramides données pour l'orientation cristallographique (100), des pyramides bien régulières et bien élevées qui permettront une double incidence du rayonnement dans l'air, comme c'est schématisé sur la figure III.6.b).

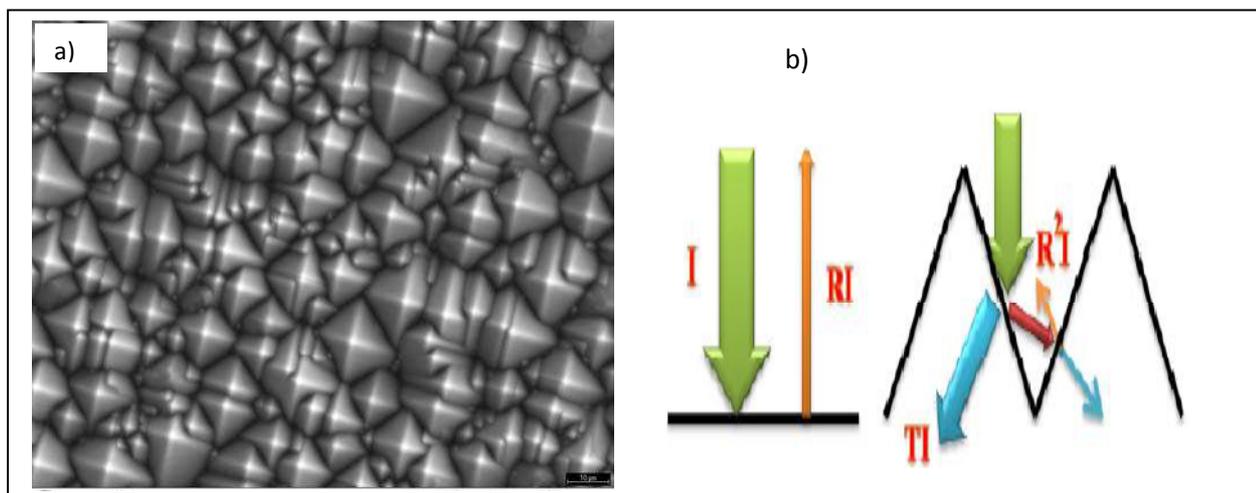


Figure III.6. a) Texturation alcaline [94] b) Trajectoire d'un rayon lumineux arrivant sur une surface texturée

L'initiation de ces pyramides est favorisée par l'ajout de surfactant permettant d'augmenter la mouillabilité de la surface des plaquettes. Le mouillant qui a été le plus utilisé est l'Isopropanol (IPA) mais il est peu à peu remplacé dans l'industrie photovoltaïque par des composés avec des températures d'ébullition plus élevées et donc moins volatils [95-96]. Les texturations se faisant en milieu basique, elles favorisent l'adsorption d'atomes métalliques à la surface des plaquettes.

Les premières expériences de textures pour la formation pyramidales pour les cellules solaires ont utilisé des hydroxydes alcalins, à savoir KOH ou NaOH (par exemple [97]). Un alcool tel que l'éthylèneglycol [98] ou l'IPA [99] a été fréquemment utilisé, en partant de l'hypothèse que sa teneur en carbone "sensibiliserait" la gravure, assurant ainsi son uniformité.



Plusieurs autres solutions aqueuses alcalines organiques et inorganiques ont également été étudiées pour la texturation pyramidale anisotrope, par exemple le mélange organique (toxique) EDP (éthylènediamine  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ , pyrocatechol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  qui agit comme sensibilisateur et de l'eau, et les agents de gravure tels que l'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Les pyramides formées dans ces cas sont cependant mal définies avec des sommets arrondis et ont une plus grande tendance à donner une couverture incomplète de la plaquette, ce qui donne une réduction de la réflectance plus faible que pour KOH ou NaOH.

Afin d'observer l'effet de l'évolution des conditions de gravure alcaline sur l'anisotropie de la gravure et les géométries de texture résultantes sur le silicium, des expériences ont été réalisées où la morphologie de surface est analysée pour déterminer les différents paramètres de gravure des agents de gravure alcaline.

Les recherches expérimentales de Sedat Bilgen [100] ont porté sur trois questions: la variation de la morphologie de surface avec *les paramètres de concentration* et de *température de la gravure*, *l'influence de l'IPA* et les *exigences d'une formation pyramidale uniforme sur les plaques monocristallines (100)*.

Les plaquettes de Si monocristallin de type p de 1-10  $\Omega$ .cm avec l'orientation (100), (110) et (111) sont gravées dans des solutions alcalines de NaOH ou KOH. Des températures de 70 ou 90°C et des concentrations comprises entre 0,2 et 10 M ont été utilisées. Pour les études sur l'influence de l'IPA, il a été ajouté de 0 à 10 % en volume d'IPA à des solutions contenant de 2 à 4 % en poids de NaOH. Les plaquettes, qui sont d'abord polis/recouverts, sont d'abord sablés avec de la poudre d' $Al_2O_3$ , afin d'obtenir une surface de départ équivalente en rugosité à une plaquette telle que découpée (as-cut). Cette étape de "sablage" permet d'éliminer environ 8 à 10  $\mu$ m de l'épaisseur totale du silicium. Après le sablage, les particules en poudre sont éliminées des échantillons par vibration dans l'eau EDI à l'aide d'un bain à ultrasons, puis rincées/agitées dans de l'eau désionisée. Avant la gravure, les wafers reçoivent une immersion d'une minute dans HF 5 % afin d'éliminer l'oxyde natif, suivie d'un rinçage à l'eau EDI.

#### Morphologie de surface:

La morphologie de surface résultant de la gravure dépend fortement, comme prévu, de la concentration de la solution et de l'orientation de la plaquette étudiée. Aucune différence notable n'a été constatée dans la morphologie de surface où le KOH est utilisé à la place du NaOH aux mêmes concentrations et aux mêmes températures.

La gravure à une température plus élevée montre les mêmes morphologies pour ces concentrations, bien que les dimensions de la texture varient; les pyramides à 90°C sont plus grandes qu'à 70°C, avec des bases allant jusqu'à 10 $\mu$ m, tandis que les différences de hauteur entre les plateaux sont minimales à des concentrations plus élevées. La variation de la texture (100) illustrée dans la figure III.7 montre des pyramides rugueuses aux plateaux lisses illustrée ci-dessus à la figure III.8.

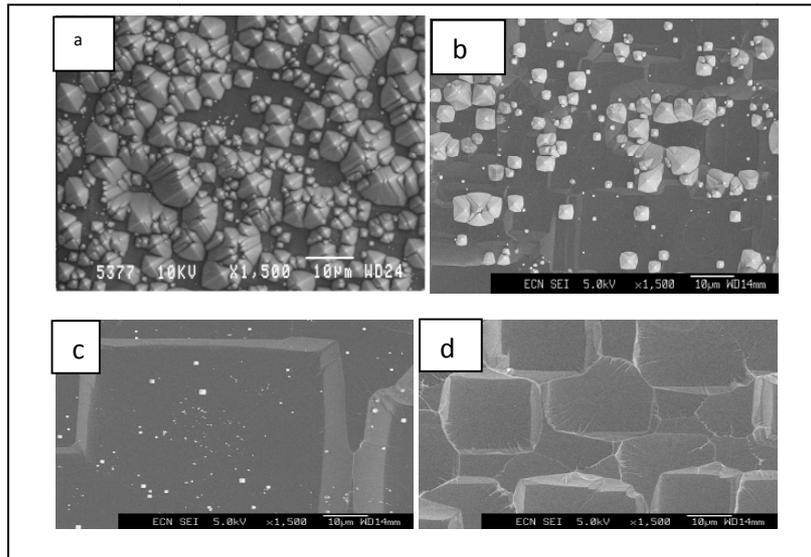


Figure III.7. Photographies MEB de la surface orientée (100) pour une gravure de 15 minutes à 70 °C pour a) 0.2 M à densité pyramidale élevée, b) 1.5 M à faible densité pyramidale, c) 2 M et d) 10 M augmentant les concentrations conduisant à une surface dominée par des plateaux carrés lisses [100].

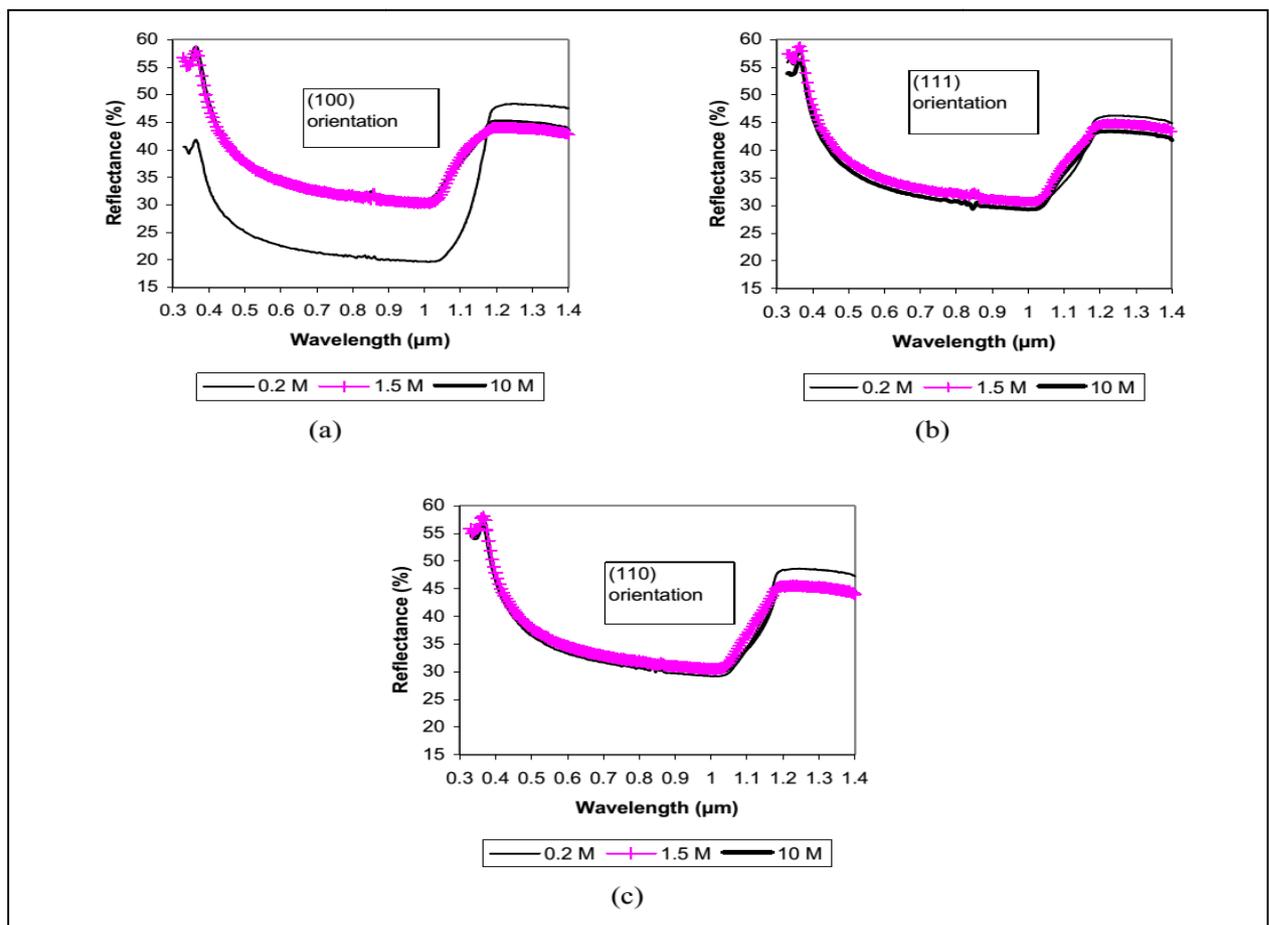


Figure III.8. Réflexions mesurées en fonction de la concentration pour une gravure de 15 minutes à 70 °C pour les orientations a) (100) b) (111) et c) (110) [100].

- **Texturisation Alcaline : Cas du silicium multicristallin**

La figure III.9 montre les images MEB des résultats de texturisation par décapage pour sept échantillons avec une solution alcaline qui contient NaOH-IPA-H<sub>2</sub>O de faible concentration. Les sept échantillons représentent sept grains avec sept orientations cristallographiques différentes comme montre sur la figure III.9. Ces grains sont découpés d'une même plaquette du silicium multicristallin.

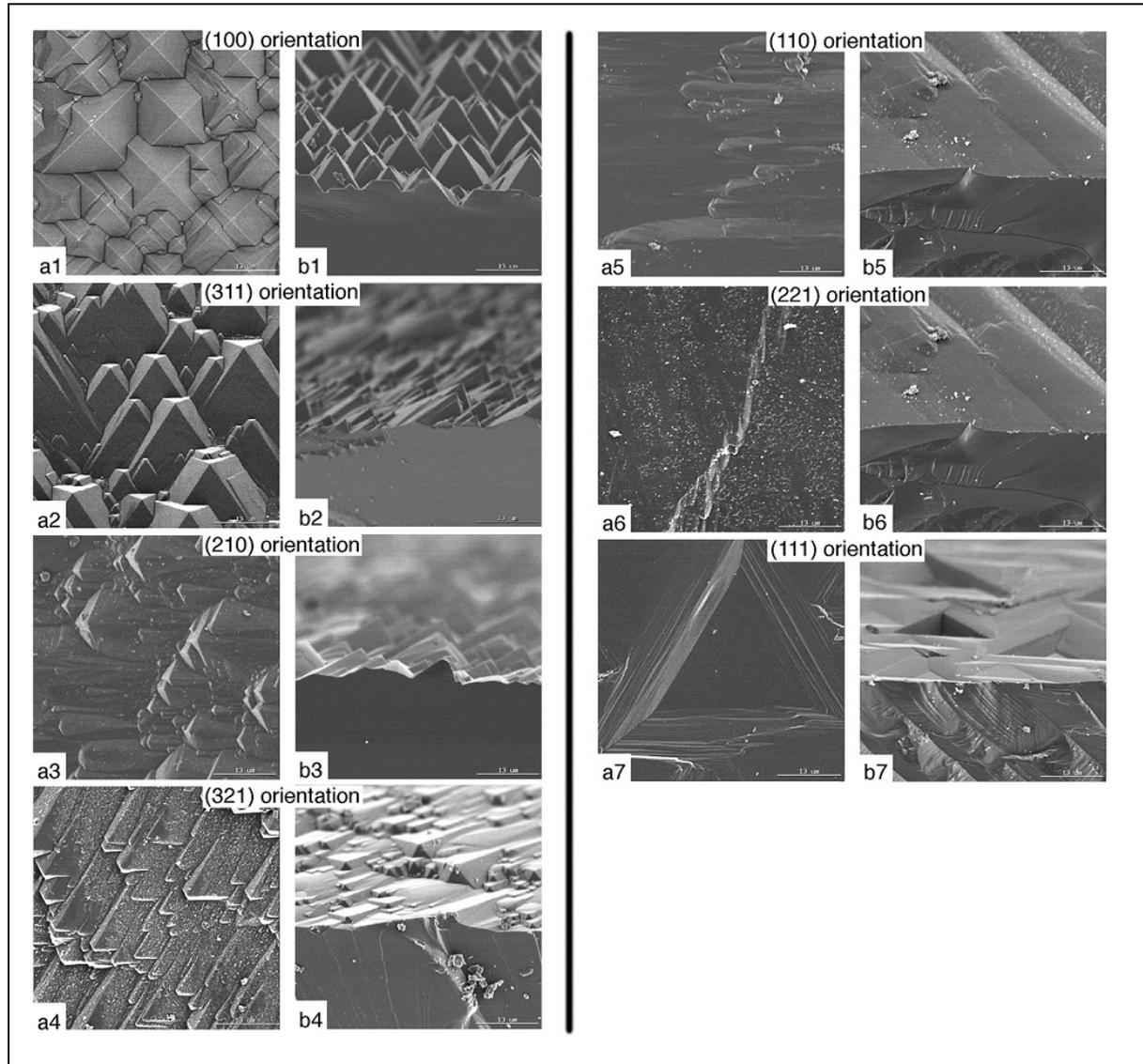


Figure III.9. Images MEB de la morphologie de la surface pour la texturisation par décapage des plaquettes a- vue de dessus, b- vue de profil [101].

On observe selon ces images MEB, une large variation de la morphologie et de la rugosité de la surface d'un grain à un autre c'est-à-dire d'une orientation à une autre.

La texturisation alcaline (exemple KOH/ NaOH) est bien adaptée au silicium monocristallin voir la figure III.9 a1), par contre, pour le silicium multicristallin, il sera préférable d'utiliser une texturation acide (exemple: Attaque isotrope avec HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O) plus homogène où la vitesse d'attaque chimique est presque la même indépendante de l'orientation cristallographique des grains..

La texturisation est suivie d'un nettoyage à l'acide fluorhydrique (HF) afin de neutraliser l'effet de la réaction chimique, éliminer d'éventuelles traces d'impuretés et de désoxyder la surface du substrat.

- *Effet de l'IPA (alcool isopropylique)*

Plusieurs auteurs, dont Jessica Davina Hylton [102-103] a traité les caractéristiques morphologiques des surfaces de silicium gravées avec des concentrations variables de substance alcaline et d'alcool ainsi que le facteur de réflexion moyen pour évaluer les effets de texturisation de surface.

La texturisation a été étudiée en utilisant de l'hydroxyde de potassium (KOH), comme agent de gravure alcalin et d'alcool isopropylique (iso-2-propylique (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, également connu sous le nom d'IPA)) [104-105], comme agent tensio-actif. L'étude vise à optimiser le processus de texturisation de surface pour obtenir une réflectance aussi basse que possible.

L'IPA améliore le mouillage de la surface tel que montré dans [106]. En variant les concentrations de substance alcaline et d'alcool pour réduire le facteur de réflexion moyen. Il a été démontré que l'addition d'IPA aux solutions KOH inverse le rapport de gravure entre (100) et (110) de la même manière que celle indiquée pour des températures de gravure plus élevées, avec (100) gravure plus rapide que (110) avec des solutions contenant de l'IPA, mais plus lente que (110) dans KOH sans additifs [107].

L'addition d'IPA entraîne une réduction de la vitesse de gravure pour une concentration particulière, mais aussi une augmentation de la densité des éléments de texture et une réduction de la taille de texture, comme le montre la figure III.10. Cependant, un problème avec les gravures contenant de l'IPA est son point d'ébullition bas de 80°C, qui est une température typique pour laquelle la gravure de texture est effectuée.

Ceci conduit à l'évaporation de l'alcool pendant la texturisation, ce qui donne un système de gravure chimique instable et réduit la reproductibilité de la gravure.

Il peut être possible de contrôler les conditions de texturisation en utilisant un système de gravure fermé, tel que celui proposé dans [101].

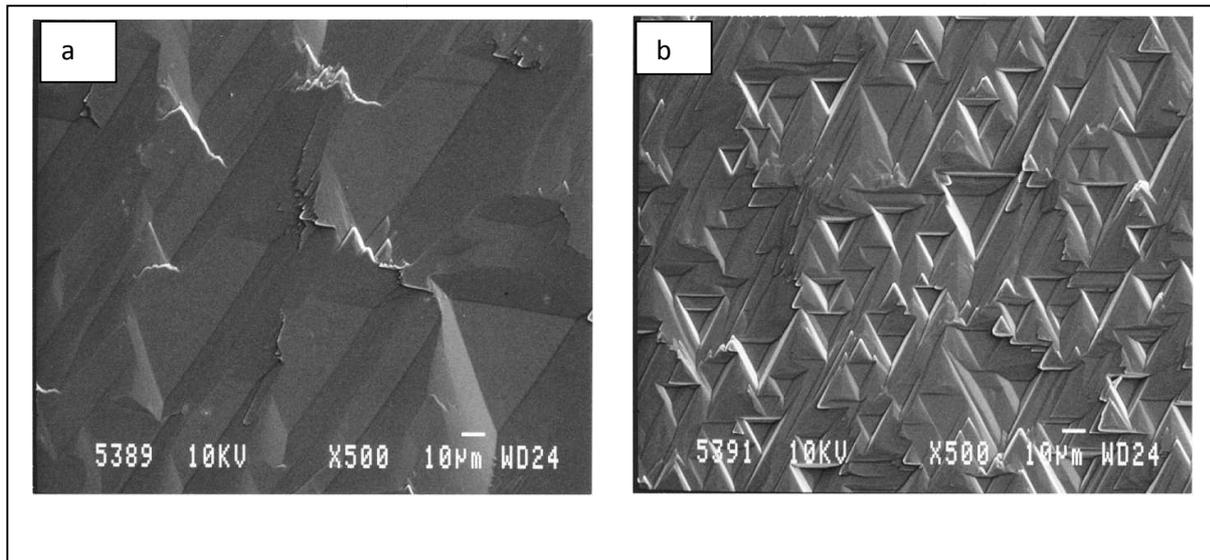


Figure III.10. Photographies MEB de l'orientation (111) dans des solutions contenant a) 0% et b) 10% d'IPA, montrant la plus petite taille et la plus grande densité des caractéristiques de texture pour une gravure de 15 minutes [102].

## 2. Attaque isotrope

Le décapage isotrope d'un matériau, attaque toutes les directions cristallographiques avec la même vitesse. Pour cela, la solution acide la plus utilisée est le mélange de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , et l'acide fluorhydrique HF.

Cette solution, selon sa composition est appelée, CP4, CPX, Planar etch [108]. Elle permet d'obtenir une surface avec un polissage de meilleure qualité que le polissage basique (NaOH) qu'on appelle poli-miroir.

Dans le cas du silicium, le  $\text{HNO}_3$  fait oxyder la surface du silicium, les ions de fluorures de l'HF produit du silicium soluble qui contient  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . **L'acide acétique** aide la formation des espèces d'oxydation par l'empêchement de la dissolution du  $\text{HNO}_3$  en  $\text{NO}_3^-$  ou en  $\text{NO}_2^-$  [109]. Les surfaces du silicium attaquées par des solutions isotropes sont très lisses. Toutefois, ces solutions attaquent le dioxyde de silicium plus rapidement que le silicium à savoir que la vitesse d'attaque du silicium varie de 0.7 à 7  $\mu\text{m}/\text{min}$  [110].

- **Attaque acide:** *Cas du silicium Multicristallin*

La texturisation acide est un processus isotrope. Il ne dépend pas de l'orientation cristallographique et convient donc à l'enlèvement des dommages dus à la scie et à la texturisation du silicium multicristallin. Une solution de HF, d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et d'eau

a été introduite pour éliminer les dommages dus à la scie et pour texturer les tranches de silicium multicristallin [111]. La réaction se déroule en deux étapes:

- (i) une oxydation donnée sous forme de  $3\text{Si} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$
- (ii) gravure d'oxyde de silicium, donnée par  $3\text{SiO}_2 + 18\text{HF} \rightarrow 3\text{H}_2\text{SiF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$

La vitesse de gravure est d'environ  $3 \mu\text{m}/\text{min}$ . Parce que les solutions produisent simultanément une couche nano-poreuse défavorable à la fabrication de cellules solaires (résistivité élevée, absorption et recombinaison élevées), elle est éliminée dans une solution de KOH. La texturisation obtenue après le processus de gravure a une dimension comprise entre  $5$  et  $10 \mu\text{m}$  et une profondeur d'application.  $4-5 \mu\text{m}$  [112].

La figure III.11 montre la morphologie de la surface après attaque acide. Si le temps de gravure est trop long, la texturisation disparaît et les factures de dislocations et de joints de grains apparaissent. Ceci peut provoquer un affaiblissement mécanique des plaquettes et peut également causer des problèmes de dérivation de la jonction des cellules solaires.

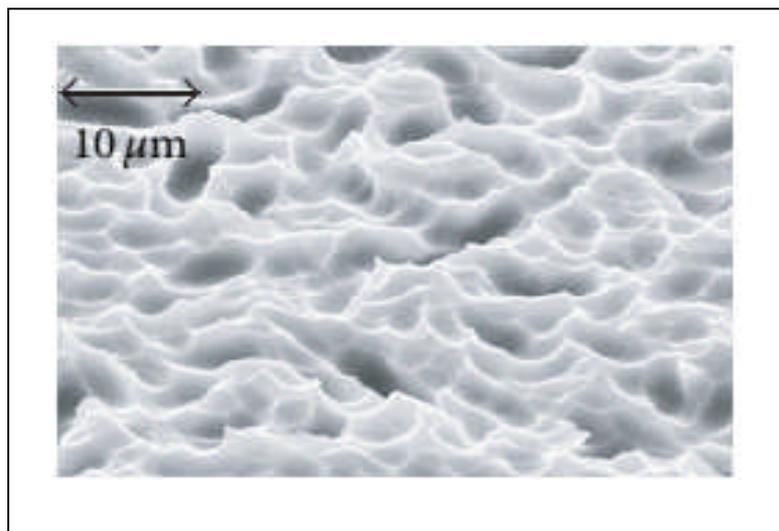


Figure III.11. Image microscopique SEM des surfaces d'une plaquette de silicium multicristallin à texture acide.

*Intérêt de la texturisation:*

- ✓ provoque des réflexions multiples à la surface de la cellule
- ✓ augmente le trajet parcouru par le faisceau optique avant de ressortir de la cellule

**Conclusion**

Nous avons vu que la morphologie finale de la surface traitée par des solutions chimiques est en relation directe avec l'orientation cristallographique du matériau de silicium utilisé, ces solutions chimiques qui peuvent être aussi utilisées afin de réduire la réflectance des cellules solaires. D'autres techniques non chimiques peuvent réduire aussi la réflexion de façon très efficace mais la méthode chimique reste la plus utilisée car elle présente un bon compromis entre le coût et la facilité de réalisation, ainsi que l'efficacité de ses résultats.

Dans le prochain chapitre nous allons expliquer le fonctionnement des cellules photovoltaïques standard en silicium cristallin, leurs caractéristiques et le principe de fabrication d'une cellule solaire.

## *Chapitre IV:*

---

---

### *Physique des cellules solaires*

---

---

## Introduction

Dans cette partie, nous allons décrire brièvement les aspects physiques des cellules conventionnelles au silicium cristallin sous toutes ses formes (mono et multicristallin), leur fonctionnement, ainsi que les grandeurs caractéristiques.

### IV. La Cellule Solaire Conventionnelle

#### IV.1. L'effet Photovoltaïque

L'effet photovoltaïque découvert par Becquerel en 1839 [113], est la transformation d'une énergie solaire en énergie électrique ou dit d'une autre façon: convertir l'énergie cinétique de photons en énergie électrique. Cet effet met en jeu trois phénomènes physiques, intimement liés et simultanés [114]:

1. L'absorption de la lumière dans le matériau.
2. Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement.
3. La collecte des charges.

#### IV.1.2. Définition d'une cellule solaire photovoltaïque

Une cellule solaire photovoltaïque est un dispositif électronique actif à semi-conducteurs qui est exposé à la lumière et génère une tension continue.

#### IV.1.3. Principe des cellules solaires

La lumière est composée de photons d'énergie  $E = h \nu$  (avec  $E$ : énergie en Joules,  $h$ : constante de Planck:  $6.626 \times 10^{-34}$  J.S, et  $\nu$ : fréquence du Rayonnement en  $S^{-1}$ ). Si les photons possèdent une énergie suffisante (Supérieure à la bande interdite du matériau semi-conducteur), ils sont absorbés créant ainsi des paires électron-trou [115]. S'il existe un champ électrique local suffisant pour dissocier cette paire, les porteurs peuvent être collectés par un circuit extérieur et la lumière est alors transformée en électricité [116].

Les matériaux pour fabriquer des cellules solaires sont choisis en fonction de leurs coût et de leur spectre d'absorption, qui doit se rapprocher le plus possible du spectre solaire.

Le silicium, en plus de son abondance, est un matériau de choix puisque ses caractéristiques d'absorption sont proches du spectre solaire et sa technologie d'élaboration (synthèse, purification,.. etc.) est bien maîtrisée et développée par l'industrie électronique.

#### IV.1.4. Le schéma de principe d'une cellule Photovoltaïque

Un cristal semi-conducteur dopé **P** est recouvert d'une zone très mince dopée **N** et d'épaisseur **e** inférieure au micron. Entre les deux zones se trouve une jonction **J**. La zone **N** est recouverte par une grille métallique qui sert de cathode **K** tandis qu'une plaque métallique **a** recouvre l'autre face du cristal pour constituer l'anode comme présenté en figure IV. 1:

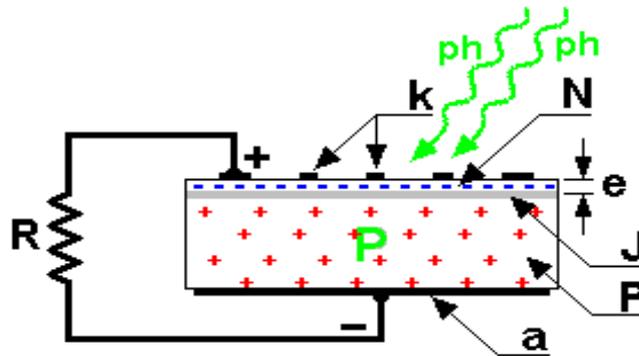


Figure IV.1. Schéma d'une cellule solaire.

#### IV.1.5. Cellule solaire sous éclaircissement

Un rayon lumineux qui frappe la cellule peut pénétrer dans le cristal au travers des doigts de la grille et provoque l'apparition d'une tension entre la cathode et l'anode. En général, le semi-conducteur de base est du silicium (Si).

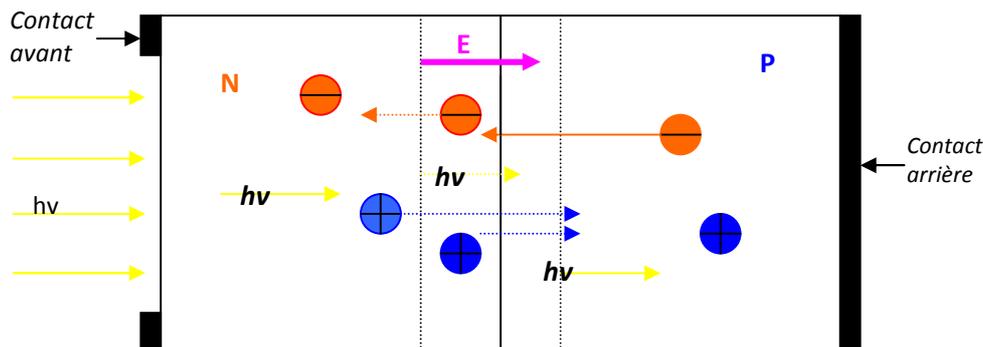


Figure IV.2. Mouvement des porteurs créés dans la cellule PV

- Les photons incidents créent des porteurs dans les trois régions de la cellule PV (région N, région P, dans la zone de charge d'espace), le comportement de ces porteurs diffère suivant le lieu de leur création, comme le montre la figure IV.2.

- Si la paire ( $e^-$ ,  $e^+$ ) est créée dans la région P, les  $e^-$  qui sont des porteurs minoritaires traversent la jonction et vont du côté N.
- Si la paire ( $e^-$ ,  $e^+$ ) est créée dans la région N, les trous qui sont des porteurs minoritaires traversent la jonction et vont du côté P.
- Si la paire ( $e^-$ ,  $e^+$ ) est créée dans la Zone de Charge d'Espèce (ZCE), elle va être dissociée sous l'influence du champ électrique interne qui règne dans cette zone où l'électron est propulsé vers la zone N et le trou vers la zone P [117].

Après l'éclairage de la cellule photovoltaïque, le dispositif devient un générateur électrique sous l'effet de la lumière.

La diffusion des porteurs minoritaires créés dans les régions N et P donne naissance au photocourant de diffusion et les porteurs créés dans la ZCE donnent naissance à un photocourant de génération. Le courant total est donné alors par la relation suivante :

$$I_{ph} = I_{ph} \text{ diffusion} + I_{ph} \text{ génération} \dots\dots\dots(\text{IV.1})$$

**IV.2. Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire**

**IV.2.1. cellule idéale**

Le modèle électronique de la cellule idéale comporte un générateur de courant de valeur  $I_{ph}$  qui modélise l'éclairement et une diode en parallèle qui modélise la jonction PN [118].

Le schéma équivalent de la cellule solaire idéale est représenté comme suit:

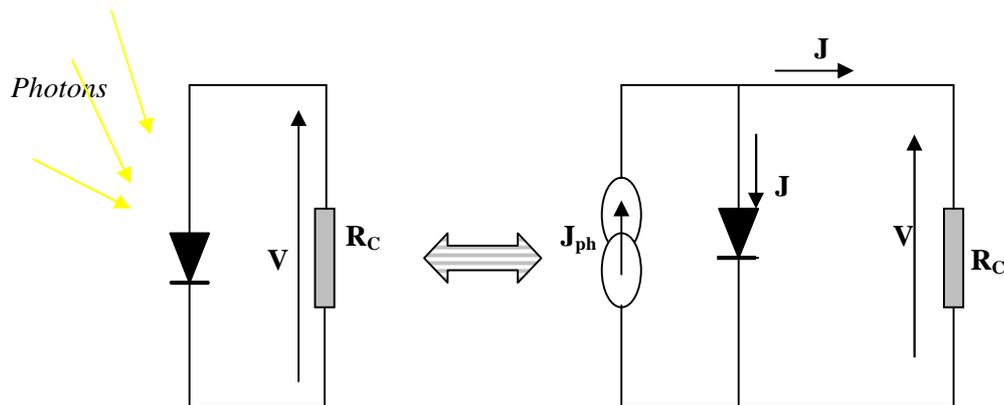


Figure IV.3. Schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous éclairage.

**IV.2.2. La caractéristique courant-tension I (V)**

Comme il a déjà été cité précédemment, une cellule photovoltaïque est un photogénérateur [119-120].

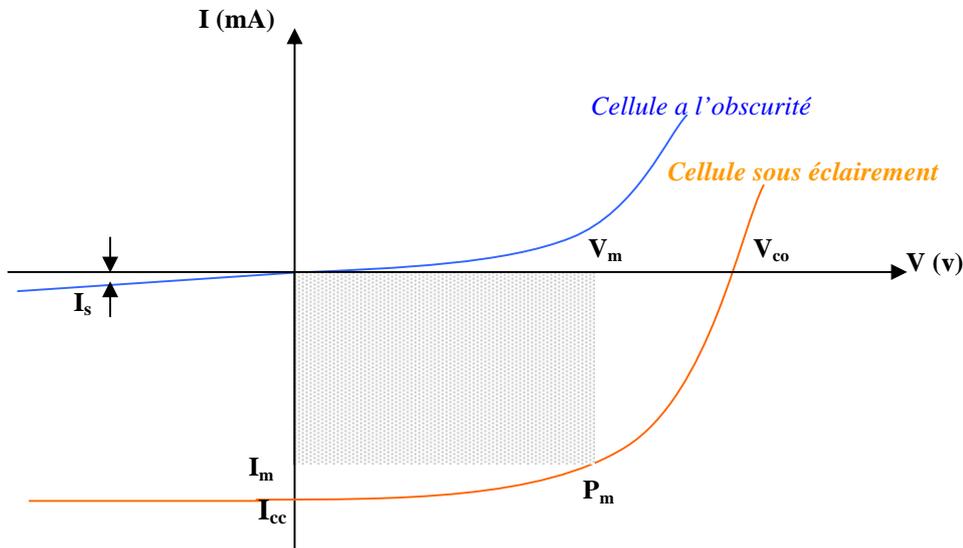


Figure IV.4. Caractéristique courant tension **I(V)** d’une cellule **PV**.

- Pour la jonction **PN** à l’obscurité, la caractéristique **I(V)** passe par l’origine. Le produit **V · I > 0**. Donc elle absorbe tout le temps de l’énergie.
- Pour la cellule solaire sous éclairement, la caractéristique **I(V)** ne passe pas par l’origine. Dans la région colorée le produit **VI < 0** donc la cellule fournit de l’énergie. Le courant **I** d’une cellule solaire sous éclairement est la somme du courant de la jonction **PN** et du photocourant **I<sub>ph</sub>**.

La caractéristique courant - tension est donnée par la relation suivante :

$$I = I_s \left[ \exp \left( \frac{qV}{KT} \right) - 1 \right] - I_{ph} \dots\dots\dots(IV.2)$$

*I<sub>ph</sub>* : Le photocourant crée par la cellule

*I<sub>s</sub>* : Courant de saturation.

*T* : Température de la jonction.

*V* : Tension de polarisation.

### IV.3. Paramètres caractérisant les cellules solaires : ( $I_{CC}$ , $V_{CO}$ , $FF$ , $\eta$ )

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres extraits de la caractéristique courant – tension qui sont :

- Le courant du court-circuit ( $I_{CC}$ ).
- La tension de circuit ouvert ( $V_{CO}$ ).
- Le facteur de forme ( $FF$ ).
- Le rendement de conversion ( $\eta$ ).

#### a)- Le courant de court-circuit

C'est le courant qui circule dans une cellule soumise à un flux de photons  $F(\lambda)$  sans application de tension. Il est proportionnel à l'éclairement. On le mesure en branchant les bornes de la cellule directement à un ampèremètre et il s'exprime par la relation suivante:

$$I_{cc} = q \int_0^{\infty} F(\lambda)[1 - R(\lambda)] R_s d\lambda \dots\dots\dots(IV.3)$$

La réponse spectrale  $R_s$  ou le rendement quantique de la cellule dépend de la longueur d'onde. Il exprime le nombre de porteurs créés pour chaque photon incident, il est donné par la relation :

$$R_s = \frac{j_{ph}}{qF(\lambda)[1-R(\lambda)]} \dots\dots\dots(IV.4)$$

$j_{ph}$  : Densité de photo courant Fournie par la cellule (courant  $I_{cc}$  par unité de surface)

$F(\lambda)$  : Le flux de photons reçu par la cellule.

$R(\lambda)$  : Le coefficient de réflexion de la surface de la cellule.

$F(\lambda) [1-R(\lambda)]$  : Le flux de photons qui participent à l'effet photovoltaïque.

#### b) -Tension de circuit ouvert

Si on place une photopile sous une source lumineuse constante, sans aucun récepteur, on obtient une tension continue dite tension à circuit ouvert  $V_{co}$  [121].

On la mesure à l'aide d'un voltmètre. Cette tension est de l'ordre de 0,5 à 0,7V pour les cellules élémentaires; elle varie avec la technologie et l'éclairement.

On obtient cette tension en annulant le courant.

$$I = 0 \Rightarrow I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] - I_{ph} = 0 \dots\dots\dots(IV.5)$$

$$\Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} L_n \left( \frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \dots\dots\dots (IV.6)$$

Pour un fort éclairement :

$$\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1 \Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} \left( \frac{I_{ph}}{I_s} \right) \dots\dots\dots (IV.7)$$

**c) - La puissance maximale**

Suivant la formule  $P=V.I$ , pour que P soit maximale, il faut que le produit  $V.I$  soit maximal, c'est le point de charge idéal de la photopile

**d) - Le facteur de forme FF**

Il caractérise la qualité de la cellule. Il est défini par le rapport de la puissance maximale générée à la puissance optimisée.

$$FF = \frac{P_m}{p_0} = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{cc}} \dots\dots\dots(IV.8)$$

On a  $I_c = I_{cc} - I_d$  avec :

$$I_d = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \dots\dots\dots (IV.9)$$

Ce qui permet d'écrire:

$$FF = \frac{V_m}{V_{co}} \frac{1}{I_{cc}} \left[ I_{cc} - I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) \right] \dots\dots\dots (IV.10)$$

L'expression de  $V_{co}$  donne :

$$\frac{I_{cc}}{I_s} = \exp\left(\frac{qV_{co}}{KT}\right) - 1 \dots\dots\dots(IV.11)$$

$$FF = \frac{V_m}{V_{co}} \left[ 1 - \frac{\exp\left(\frac{qV_m}{KT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{qV_{co}}{KT}\right) - 1} \right] \dots\dots\dots(IV.12)$$

**e) - Le rendement de conversion**

La puissance du rayonnement solaire reçu à la surface de la terre (donc l'éclairement en w/m<sup>2</sup>) est normalisée à 1000 W/m<sup>2</sup>, valeur dépendant de la latitude, de la saison, des conditions météorologiques donc on peut donner l'expression du rendement qui est : le rapport de la puissance maximale fournie par la cellule à la puissance incidente sur sa surface [120]:

$$\eta = \frac{P_m}{p_i} = \frac{I_m V_m}{p_i} FF \dots\dots\dots(IV.13)$$

**IV.3.1. La cellule solaire réelle**

La cellule réelle à un comportement similaire à celui de la cellule idéale mais modifié par certains paramètres tels que le facteur d'idéalité de la diode (n qui est supérieur à un dans le cas de la cellule réelle), de plus nous devons tenir compte des pertes d'énergie en introduisant une résistance série (  $R_s$  ) et une résistance de fuite parallèle (  $R_{sh}$  ) au circuit équivalent [122-123].

Tel que :

- D: c'est une diode matérialisant le fait que le courant ne circule que dans un seul sens.
- $R_{sh}$ : est une résistance shunt qui dépend en compte les fuites inévitables de courant (pertes dues aux impuretés et aux défauts).
- $R_s$ : est une résistance série qui est due aux différentes résistances électriques que le courant rencontre sur son parcours.
- $R_C$ : est l'impédance du récepteur qui impose le point de fonctionnement de la photopile en fonction de sa caractéristique I (V) sous éclairage considéré.

**a) Cellule solaire à l'obscurité**

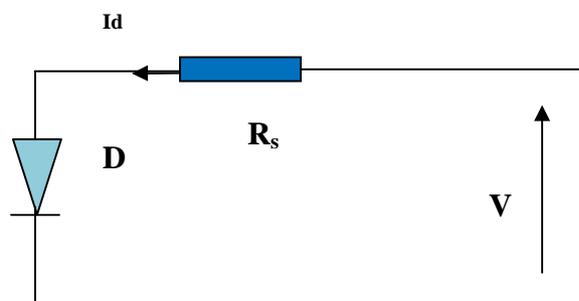


Figure IV.5. Schéma équivalent d'une cellule PV à l'obscurité [123].

$$I(V) = -I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV - R_s I_d}{nKT}\right) - 1 \right] \dots\dots\dots (IV.14)$$

### b) Cellule solaire sous éclairement

Dans ce cas-là  $I(V)$  devient:

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V + R_s I + V R_s / R_{sh})}{nKT}\right) - 1 \right] \dots\dots\dots (IV.15)$$

$q$ : charge de l'électron ;

$V$  : tension ;

$K$  : constante de Boltzmann ;

$T$  : température (en K).

$R_s$  : résistance série

$R_{sh}$  : résistance shunt

$n$  : facteur d'idéalité ; il dépend des propriétés physiques et technologiques de la cellule.

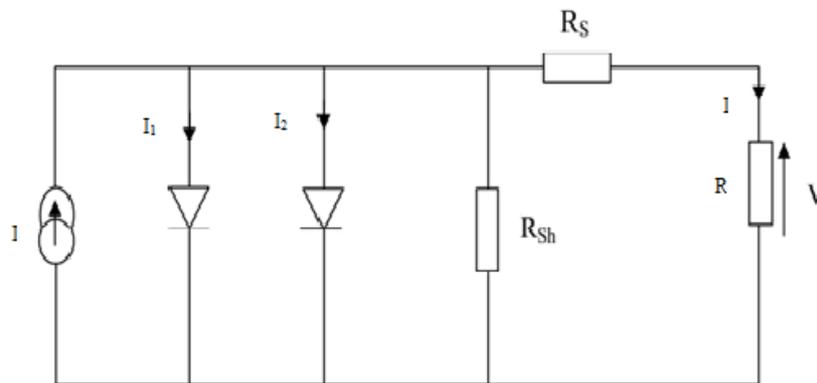


Figure IV.6. Schéma équivalent d'une cellule PV sous éclairement.

La source de courant  $I$  modélise le courant photo généré,  $I_1$  et  $I_2$  représentent respectivement le courant de diffusion dans la base et l'émetteur et le courant de génération-recombinaison dans la ZCE de la jonction pn.

À partir des notions de base que nous avons étudiées précédemment sur la cellule solaire PV nous nous intéresserons par la suite à la réalisation d'une cellule solaire à base du matériau de silicium quasi-mono (mono-like).

#### IV.4. Fabrication de cellules solaires à base de Silicium cristallin

Les techniques de fabrication des cellules solaires sont différentes d'un fabricant à un autre. Les principales étapes suivies pour élaborer une cellule solaire fonctionnelle sont :

- préparation du substrat
- formation de la jonction PN

- texturisation et passivation de la surface de l'émetteur
- dépôt d'une couche antireflet
- réalisation des contacts métalliques.

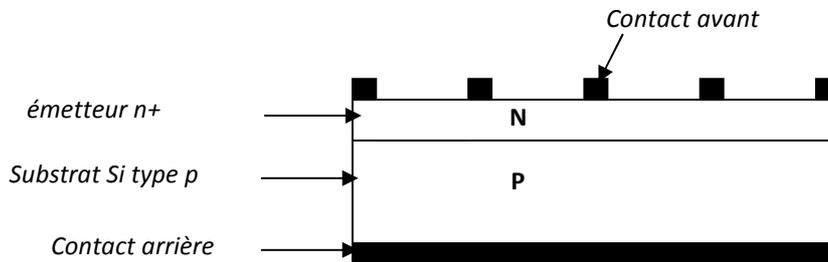


Figure IV.7. Cellule solaire à base de silicium cristallin

#### IV.4.1. Préparation du substrat

Cette étape consiste à éliminer les effets de découpe ou résidus créés au cours de l'usinage du silicium, ceci est effectué par les traitements de décapage chimique et la texturisation de la surface.

#### IV.4.2. Formation de la jonction PN

L'étape la plus importante de la fabrication de la photopile est la réalisation de la jonction PN. Cette dernière est réalisée par l'incorporation de dopants (du bore pour le dopage type P et du phosphore pour le dopage type N) par des techniques de diffusion où le dopage par voie chimique.

En général le matériau de départ est de type P (silicium dopé bore) et pour former une jonction n+ on le dope avec le phosphore, deux techniques sont utilisées [124]:

1. *Le dopage par voie chimique* par barbotage d'un gaz neutre dans du chlorure de phosphoryle  $\text{POCl}_3$  (ou oxychlorure de phosphore) dans un four à haute température (800 à 900°C), des impuretés dopantes d'atomes de bore B pour les structures p+n ou de phosphore P pour les structures n+p, dans un four à tube de quartz [125]. La figure IV. 8 représente un schéma décrivant les principes de ce procédé et les paramètres technologiques influençant les caractéristiques de l'émetteur formé dans le cas de la diffusion du phosphore dans le silicium (Jonction n+p).

2. Le dépôt par centrifugation d'un film de silice polymérique contenant du phosphore et la diffusion par traitement thermique. Les résidus du film devront être ensuite enlevés.

La réalisation de l'émetteur se décompose en deux étapes [126]:

- La première étape dite de pré-dépôt consiste à faire croître une couche de dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , fortement dopé en phosphore à la surface du silicium. Cette étape est réalisée à une température supérieure à  $850^\circ\text{C}$  sous flux d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et d'azote ( $\text{N}_2$ ).

Durant cette étape les molécules  $\text{P}_2\text{O}_5$  se formeront dans la couche d'oxyde à l'interface du silicium selon la réaction chimique suivante :



- La seconde étape dite de redistribution, consiste à faire diffuser le phosphore de l'interface vers le volume de la plaquette et les caractéristiques de la jonction dépendront de la température, du temps et des flux des gaz utilisés dans le tube.

Durant cette étape les molécules  $\text{P}_2\text{O}_5$  se décomposent selon la réaction:

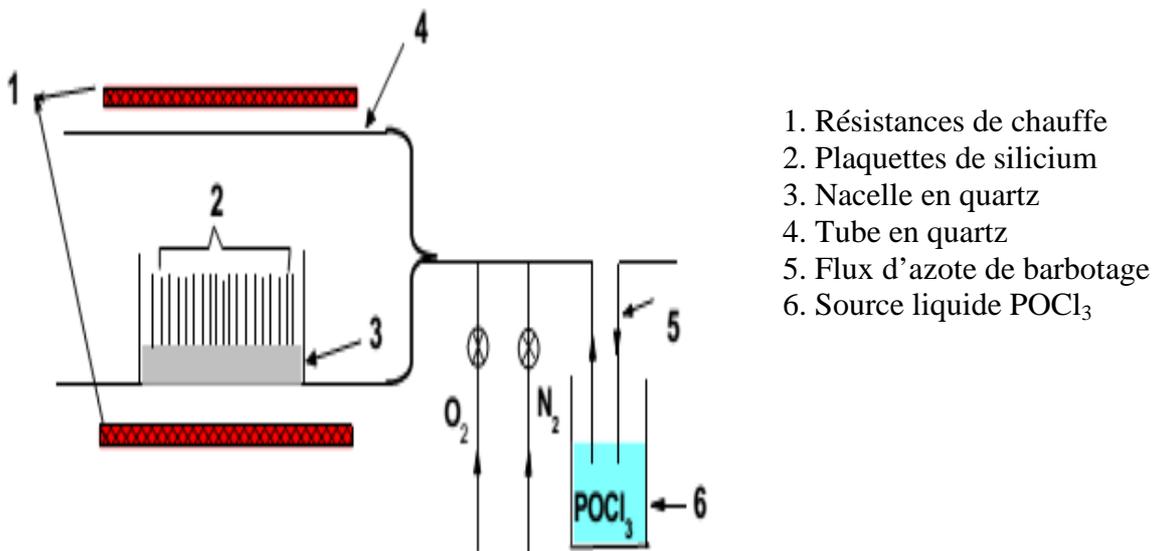


Figure IV.8. Diffusion du phosphore à partir d'une source liquide  $\text{POCl}_3$  [126].

La diffusion en lots (batch) en utilisant l'oxychlorure de phosphore  $\text{POCl}_3$  dans un four de tube à quartz est fréquemment employée pour la formation de jonctions dans l'industrie photovoltaïque parce qu'elle est moins contaminante et elle profite aussi de la disponibilité des équipements de l'industrie microélectronique. Cependant, le coût et la masse de production du système de diffusion par  $\text{POCl}_3$  ne sont pas satisfaisants en raison du traitement thermique prolongé et de la manipulation excessive des plaquettes, incluant l'insertion des plaquettes dans les nacelles en quartz et leur déchargement.



Figure IV.9. Système de diffusion

Les plaquettes de silicium traitées sont de type P de  $5 \times 5$ ,  $10 \times 10$  et  $15.2 \times 15.2 \text{ cm}^2$  de dimension. Les émetteurs obtenus présentent des résistivités superficielles de 13 et  $85 \Omega/\square$  selon l'application désirée.

#### **IV.5. Texturisation et passivation de la surface**

Après l'élimination des effets de découpe, la surface du substrat devient plus lisse et elle réfléchit 35% de la lumière incidente et afin de diminuer cet effet de réflexion, on rend la surface moins lisse par des procédés chimiques qui sont utilisés pour texturer la surface du silicium: solutions (KOH, NaOH, acides) [127].

Pour passiver la surface du silicium, on fait croître une couche de SiO<sub>2</sub> thermique de quelques nm d'épaisseur [128-129].

#### **IV.6. Dépôt d'une couche antireflet**

Afin de minimiser la réflexion des photons on dépose une couche antireflet sur la face avant de la surface du silicium on procède au dépôt d'une couche antireflet, qui réduit à moins de 20% les pertes par réflexion de la lumière incidente, et qui lui donne une couleur bleutée, caractéristique des photo-générateurs au silicium cristallin.

Cette couche antireflet est déposée par **PECVD** (Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) plus de détail voir la référence [130].

#### **III. 7. Réalisation des contacts métalliques**

Les faces avant et arrière de la plaquette doivent ensuite être recouvertes par des contacts métalliques pour la collecte des porteurs de photo-courant généré.

Pour laisser passer la lumière l'électrode avant (contact avant) est déposée sous forme de grille, l'arrière étant simplement recouverte d'une couche métallique continue. Les contacts métalliques sont appliqués selon une technique de sérigraphie, avec une pâte métallique sur les faces avant et arrière. Les contacts avant sont déposés par sérigraphie avec une pâte à l'argent au travers d'une grille.

Une pâte en aluminium est ensuite déposée sur le quasi totalité de la face arrière

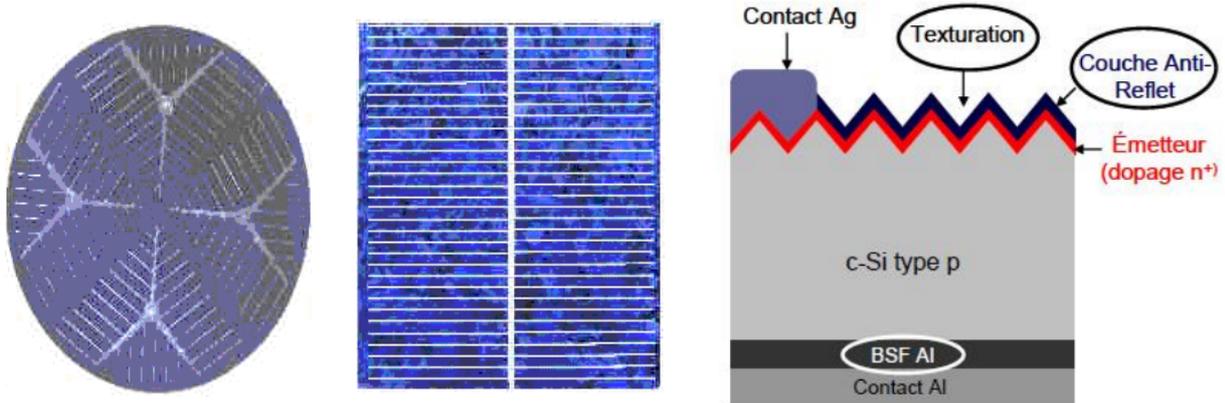


Figure IV.10. Structure standard à gauche: Photographie de la surface avant (Wafer rond et Carré représente deux sortes de grilles collectrices de porteurs photogénérés) ; à droite: Schéma vue de coupe.

Il existe de nombreuses technologies de cellules solaires photovoltaïques qui diffèrent de par les matériaux qui les composent et par leur conception. Dans ce manuscrit nous nous intéressons plus particulièrement aux cellules solaires à base de silicium cristallin, c'est la technologie la plus ancienne et elle représente 90% des ventes.

La majorité du marché des cellules solaires de silicium est détenue par les Al-BSF (ou cellules standards)[131]. Elle est composée d'un wafer dopé p et d'un émetteur de type n diffusé en face avant. La passivation est assurée par une couche de  $\text{SiN}_x$ , qui sert également de couche anti reflet) [130]. En face arrière une couche d'Al permet de récupérer les charges, en diffusant dans le c-Si (p) l'Al forme un Back Surface Field (BSF).

## Conclusion

Nous avons présenté les propriétés fondamentales des cellules et leurs étapes de réalisation. Le prochain chapitre est divisé en deux grandes parties les résultats de la partie expérimentale de notre travail et des caractérisations telles que celle portant sur la présentation des différents procédés expérimentaux utilisés pour la texturisation des différents substrats de silicium. L'autre partie de ce travail, portera sur la présentation des résultats de la caractérisation de la surface de ces substrats après traitement chimique, et l'interprétation des résultats obtenus.

## *Chapitre V:*

---

---

### *Résultats et interprétations*

---

---

## **Introduction**

La texturisation consiste à créer une rugosité à la surface du matériau afin de permettre une multi-réflexion de la lumière incidente sur sa surface, conduisant à une absorption plus importante de la lumière à l'intérieur du matériau. La rugosité ainsi obtenue a deux effets complémentaires. Le premier effet est une réduction du pouvoir réfléchissant ou réflectivité optique de la surface; le deuxième est un accroissement du chemin optique parcouru par la lumière incidente à l'intérieur du matériau. Dans le cas d'une photopile, l'augmentation de l'absorption de la lumière dans le silicium se traduit par une augmentation de l'efficacité de la transformation de la lumière en courant électrique.

La partie expérimentale de notre travail porte sur la présentation des différents procédés expérimentaux utilisés pour la texturisation des différents substrats de silicium, L'autre partie de ce travail, portera sur la présentation des résultats de la caractérisation de la surface de ces substrats après traitement chimique, et l'interprétation des résultats obtenus. Enfin, le procédé de fabrication des cellules photovoltaïques employé est décrit, ainsi que les caractérisations électriques qui permettent l'évaluation des performances électriques des cellules.

## **V. Préparation des échantillons**

Nous avons utilisé dans nos expériences trois types de plaquettes : Cz-Si obtenues par la méthode de tirage Czochralski d'orientation  $\langle 100 \rangle$ , silicium ML-Si (mono-like commercial) et silicium mc-Si (multicristallin) produit par la méthode de solidification directionnelle dans un four HEM au CRTSE qui permet l'élaboration du lingot par cristallisation et refroidissement directionnel.

### **V.1. La texturisation chimique**

La texture de surface de la plaquette de silicium cristallin améliore les propriétés de surface et le piégeage de la lumière. La texture de surface a été produite avec succès par des solutions chimiques anisotropes de KOH ou NaOH [132-133]. On sait que la texturation implique l'exposition de plans cristallographiques (111), qui forment les facettes des pyramides sur la surface d'orientation  $\langle 100 \rangle$ .

La première étape consiste à texturer les échantillons du silicium :

➤ *Découpe et nettoyage des échantillons*

Les plaquettes du silicium (Mono, Multi, Mono-like) sont d'abord découpées en petites échantillons (de dimension environ  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ). Ensuite, les échantillons sont soumis à un nettoyage afin d'éliminer les impuretés organiques en surface.

L'opération de nettoyage consiste en :

(1) Un dégraissage dans des solutions à base de TCE (Trichloroéthane) chaud pendant 10 min ensuite dans l'acétone utilisée à froid puis rinçage à l'eau DI (dionisée) et séchage à l'azote.

(2) Une désoxydation dans HF dilué à 10% pendant 2min puis rinçage à l'eau DI et séchage à l'azote.

• *Polissage chimique du Silicium*

La découpe des substrats de silicium à l'aide d'une scie crée des dommages superficiels de quelques  $\mu\text{m}$  à  $30 \mu\text{m}$  de profondeur qu'il faut dissoudre chimiquement. Le polissage chimique constitue une étape importante dans la préparation de la surface du silicium ; il permet l'élimination des défauts d'usinage et de sciage des plaquettes.

On peut utiliser deux procédés :

1. L'attaque acide

L'attaque du silicium par des solutions acides a été utilisée pendant des années. Cette attaque est isotropique et rapide. La surface résultante est très lisse. Cependant ces solutions sont coûteuses et quand elles sont utilisées en grandes quantités, elles présentent plusieurs risques environnementaux et un danger lors de la manipulation [134].

Pour les applications solaires l'attaque est typiquement composée d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), d'acide fluorhydrique (HF) et d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ou bien d'eau. L'attaque est isotropique et donne de bons résultats à la fois dans le silicium monocristallin et multicristallin. La solution contient des composants à pourcentage volumique suivants : 75%  $\text{HNO}_3$ , 15% HF et 10%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Cette solution donne une surface lisse après 5 min d'attaque.

## 2. L'attaque basique

Les solutions à base d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou de potassium (KOH) sont les plus utilisées pour l'amincissement du silicium. Ces produits bon marché et moins dangereux que les acides ont contribué largement à la simplification de l'étape et à la réduction du coût du dispositif tout en permettant à la fois l'amincissement de la plaquette et/ou la croissance de micropyramides à la surface ou texturation [134].

La solution à base de NaOH est composée en pourcentage massique de 33% NaOH et de 67% H<sub>2</sub>O. Cette solution est chauffée à 90<sup>0</sup>C pour éliminer 100µm en 10min. La réaction est très exothermique, et rapide. Les plaquettes sont ensuite rincées dans l'eau puis dans du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré pour neutraliser les ions d'hydroxydes résiduels.

L'attaque du silicium dans des solutions basiques est très intéressante car celles-ci sont peu onéreuses et moins dangereuses à manipuler.

L'intérêt du polissage réside dans :

- L'amélioration de l'état de la surface (c.-à-d. avoir une surface bien polie) par l'élimination de la couche superficielle (1 à 10µm de la matière) qui contient les perturbations générées lors du sciage du lingot en plaquettes.

Après polissage, on procède à une découpe manuelle des plaquettes à l'aide d'un stylo à pointe diamantée.

Chaque substrat est découpé en petits échantillons un parmi chaque type de substrat est destiné pour l'analyse DRX (Diffraction de Rayons X) afin d'identifier l'orientation cristallographique ; les autres échantillons sont destinés pour l'attaque chimique.

L'étape suivante est la caractérisation de ces échantillons

### **V.1.1. Caractérisation du silicium cristallin**

Trois types de caractérisation ont été utilisés pour évaluer la qualité du silicium cristallin :

- *Une caractérisation de la composition chimique des plaquettes*

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour déterminer la concentration en oxygène (oxygène O<sub>i</sub> interstitiel), le carbone de substitution (C<sub>s</sub>), L'analyse EDX (Energy Dispersive Xray

Spectrometry) permet de déterminer la composition chimique et la spectroscopie RAMAN qui renseigne sur la nature chimique.

- *Une caractérisation structurale*

La morphologie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB), (AFM), photoluminescence (PL) et diffraction des rayons X (XRD).

- *La caractérisation électrique* des matériaux a également été réalisée par mesure de résistivité et de la durée de vie des porteurs de charge  $\mu$ W-PCD.

## V.2. Résultats et discussion

### V.2.1. Réduction de la réflexion par gravure de texture alcaline

Afin d'améliorer les performances et en particulier le courant de sortie des dispositifs photovoltaïques à base de silicium cristallin, il est connu pour modifier la texturation de la surface du silicium cristallin en formant de nombreuses sections irrégulières de forme pyramidale par un procédé de gravure anisotrope [135].

Le processus de gravure chimique humide anisotrope en milieu alcalin utilisé pour former des pyramides a pour conséquence de produire des vallées dont le fond présente des arêtes vives [136]. La vallée est la zone reliant la base des pyramides.

Cette expérience est réalisée sur des substrats en silicium Cz-Si, ML-Si et mc-Si de 2.5 cm×2.5 cm.

Ces substrats de silicium utilisés contiennent une couche endommagée par la scie à proximité de la surface qui doit être enlevée. Une couche d'une épaisseur d'environ 10  $\mu$ m doit être décapée des deux côtés des wafers découpés à la scie à fil. La gravure d'élimination des dommages est typiquement basée sur une solution aqueuse de (NaOH / KOH) de 20 à 30 % en masses chauffée à 80-90°C. Il faut noter que les plaquettes de ML-Si sont tellement fines (170 $\mu$ m) qu'une couche très fine de 1 à 2 $\mu$ m seulement est décapée.

Dans notre travail, nous avons utilisé la texturation de base (NaOH). La figure V.1 montre la réflexion caractéristique de ML-Si, Cz-Si et mc-Si silicium avec une surface texturée par traitement chimique en solution aqueuse alcaline (NaOH).

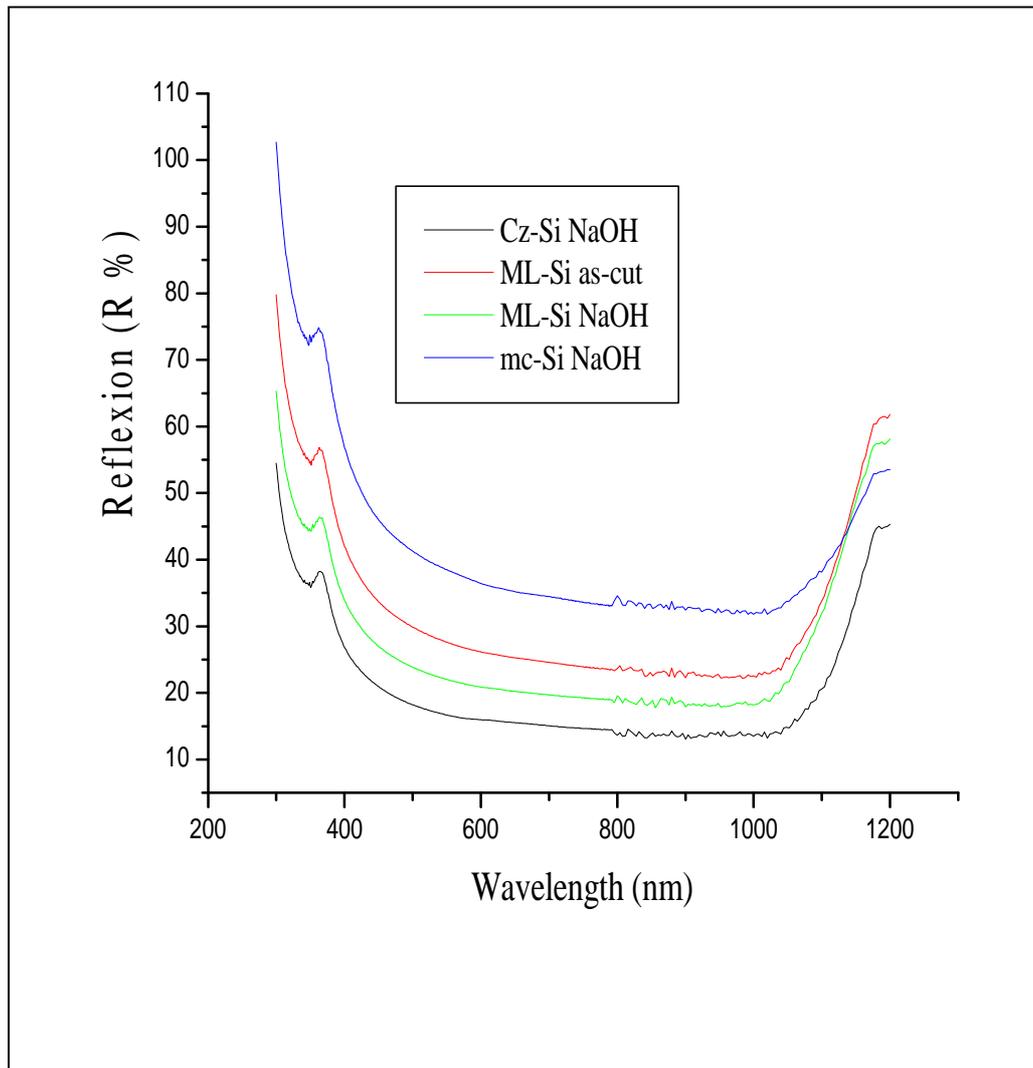


Figure V.1. Spectre de réflectance des substrats de silicium cristallin mono, multi et mono-like après texturisation basique dans la solution NaOH.

Le procédé de gravure doit être légèrement modifié lorsqu'il est appliqué sur des substrats multi-cristallins. Une gravure trop rapide ou prolongée peut approfondir les joints des grains. Cela peut entraîner des problèmes d'interruption des contacts métalliques.

La surface de silicium après la gravure est brillante et réfléchit plus de 35% de la lumière incidente [137].

Le résultat du traitement chimique a permis de réduire la réflexion de 6% après la texturation. Le spectre mesuré dans la gamme de longueurs d'onde de 300-1200 nm, montre que la réflectivité de ML-Si est supérieure de 5% par rapport à celui de Cz-Si. Ceci indique que la surface du ML-Si et du CZ-Si est assez similaire car composée d'un seul grain. La réflexion de la surface mc-Si est beaucoup plus élevée en raison de la présence de différentes orientations cristallographiques dans leurs grains.

Cette différence entre les trois types de matériaux mono / Mono-like /multi s'explique par l'orientation cristallographique qui sera confirmée par la caractérisation DRX figure V.4 et (MEB) figure V.2.

Cette étape importante dans le traitement des plaquettes de silicium consiste donc à texturer la surface avant pour créer une structure qui permet au rayon réfléchi d'obtenir une seconde chance d'être couplé dans la cellule. Une telle texture de surface peut réduire la réflexion optique de plus de 35 à moins de 15 % [137].

En plus du fait que la réflexion est réduite, la texture de la surface avant assure que les rayons lumineux réfléchis dans la cellule solaire sous un angle oblique, ce qui rend moins probable leurs échappements de la surface avant après réflexion à l'arrière. Cet effet de piégeage de la lumière se traduit par une amélioration de l'efficacité quantique interne dans la gamme de longueurs d'onde de 750-1000 nm. L'effet est très important lorsque des substrats minces en silicium (<200  $\mu\text{m}$ ) sont utilisés pour économiser la matière.

### **V.2.2. Morphologie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Le microscope électronique à balayage permet de visualiser l'état de la surface, ce qui nous renseigne sur la rugosité et la morphologie de surface.

Après les étapes de dégraissage et de polissage, les échantillons obtenus après la découpe sont analysés à l'aide du MEB, afin d'observer la morphologie de la surface qu'on va obtenir après attaque chimique.

La densité des pyramides a tendance de varier considérablement sur la surface de la plaquette. Des taches foncées sont visibles là où la densité pyramidale est élevée, couvrant environ 80-90% de la surface du silicium (ML-Si, Cz-Si) et des taches claires d'aspect brillants où la densité pyramidale est faible.

En général, on peut dire que la rugosité de surface est observée pour tous les échantillons et aussi une certaine similitude de la morphologie de la surface est observée entre le silicium Cz-Si et ML-Si.

La morphologie de la figure V. 2 (b et c) suggère une gravure uniforme, une distribution dense des pyramides et une taille de pyramide raisonnable pour les échantillons Cz-Si et ML-

Si. Nous distinguons également que les pyramides sont droites indiquant que les substrats du Cz-Si et ML-Si ont une orientation  $\langle 100 \rangle$ . La figure V.2(a) de l'échantillon mc-Si montre des textures non uniformes en raison de présence de différente orientation dans l'échantillon mc-Si.

Le processus de texturation alcaline n'est pas efficace sur les matériaux multi-cristallins en raison de sa nature anisotrope.

L'analyse MEB pour les trois types de silicium (Mono, Mono-Like et Multi) est représentés par les images ci-dessous avec un agrandissement **X 30  $\mu\text{m}$**  et de **X 100  $\mu\text{m}$**  :

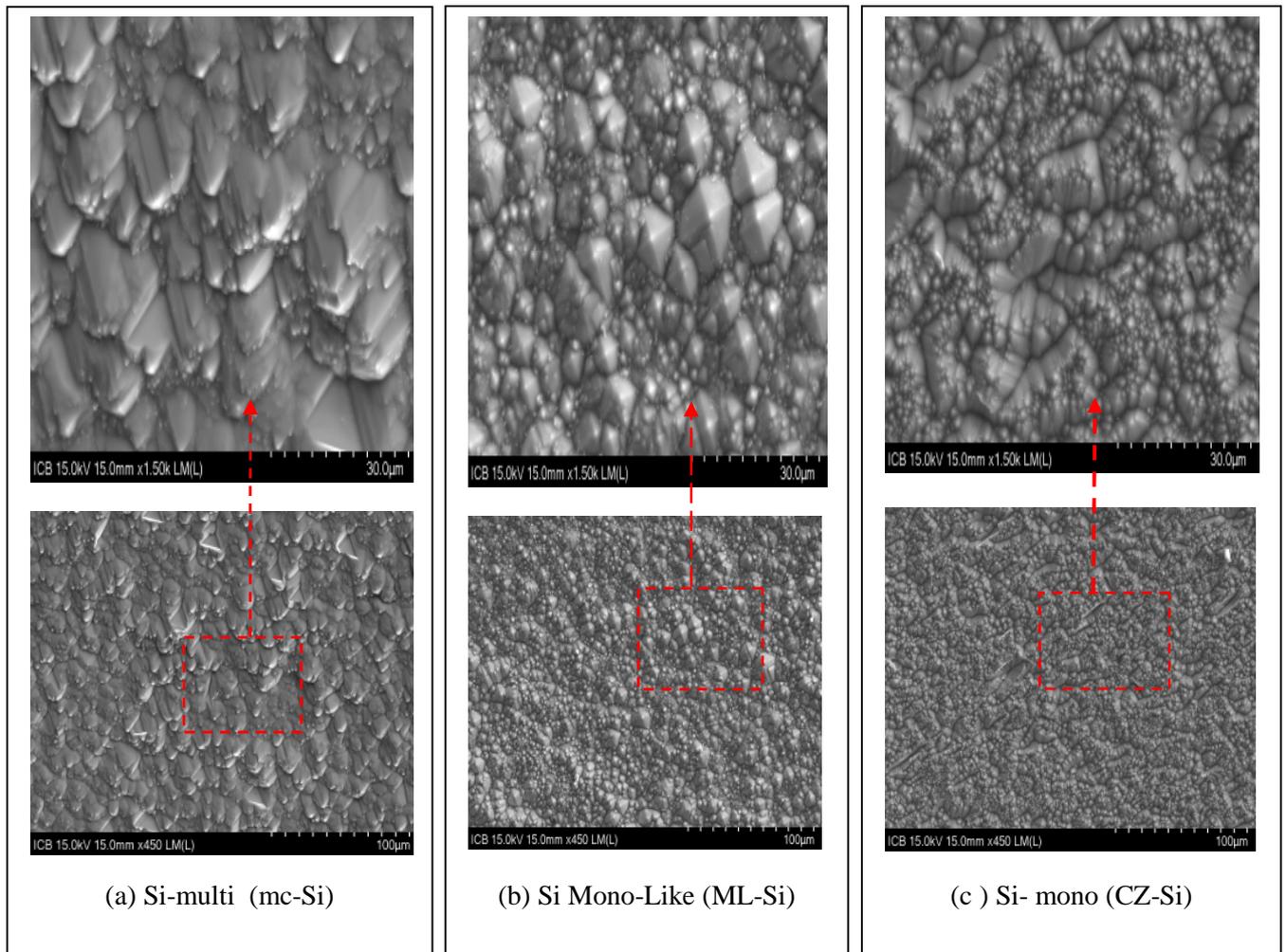


Figure V.2. Images MEB à 100 et 30.0 $\mu\text{m}$  du silicium (Mono, Multi et Mono-Like) texturé avec NaOH.

La structure dominante pour Cz-Si et ML-Si est une forme de pyramide ayant une base carrée et des arêtes orientées  $\langle 111 \rangle$ . Ces pyramides sont de tailles variables ; petites pyramides de 1 à 2 $\mu\text{m}$  de hauteur et autres pyramides en début de formation entre quelques grandes

pyramides qui sont déjà formées. La taille de la gravure (texturation) dépend de la durée de la gravure.

La texturisation consiste à créer une rugosité à la surface du matériau afin de permettre une réflexion multiple de la lumière incidente sur sa surface comme le montre la figure V.3, conduisant à une absorption plus importante de la lumière à l'intérieur du matériau (silicium). La rugosité ainsi obtenue a deux effets complémentaires. Le premier effet est une réduction du pouvoir réfléchissant ou réflectivité optique de la surface; le deuxième est un accroissement du chemin optique parcouru par la lumière incidente à l'intérieur du substrat de silicium. Dans le cas d'une photopile, l'augmentation de l'absorption de la lumière dans le silicium se traduit par une augmentation de l'efficacité de la transformation de la lumière en courant électrique.

### V.3 .Microscope à force atomique (AFM)

La figure. V.3 montre les images AFM des échantillons du silicium (Mono, Multi et Mono-Like). A partir des images de la morphologie de surface, on remarque que la surface de Si-Mono-Like (ML-Si) est plus rugueuse que le Si-Multi (mc-Si).

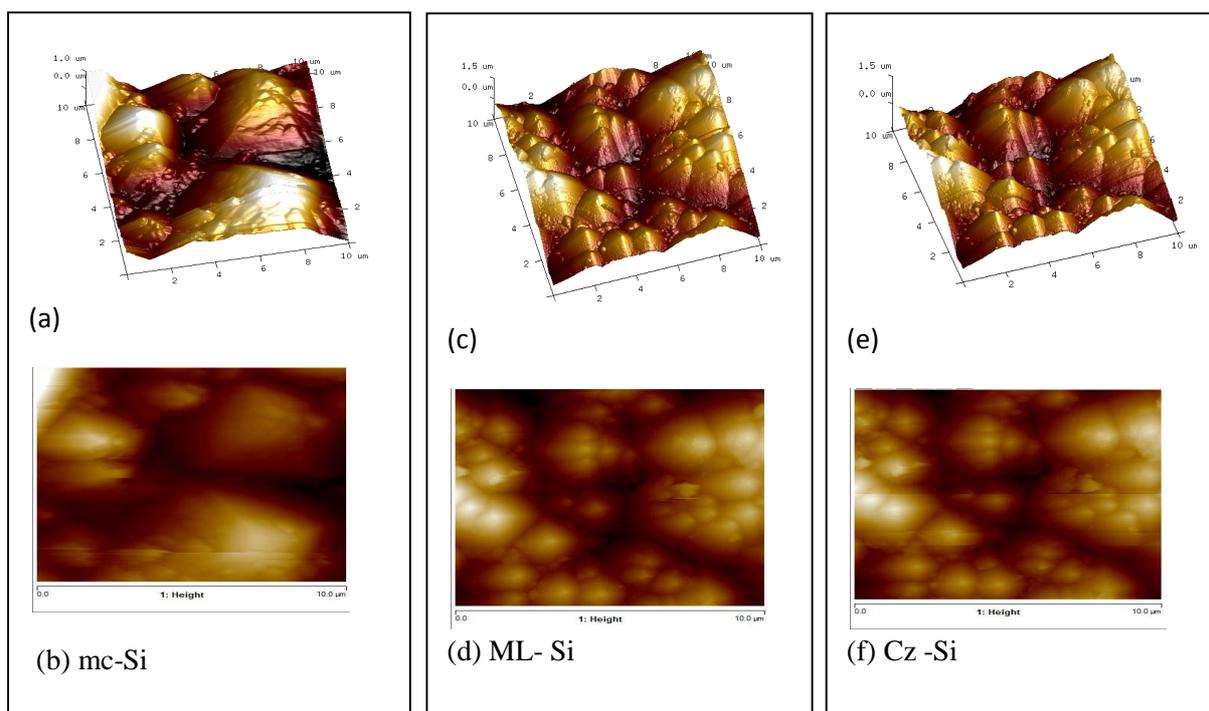


Figure V.3. Images de l'AFM des trois types de silicium texturisés dans NaOH: (a) à 3D, (b) vu de dessus de mc-si, (c) à 3 D et (d) vu de dessus de ML-Si et (e) à 3 D et (f) vu de dessus de Cz-Si.

Le programme de traitement d'image permet de calculer la rugosité de surface RMS (Root Mean Square) mais aussi d'obtenir le profil d'amplitude de la structuration de surface observée. Lorsque la surface présente une structuration de surface 3D avec par exemple la formation de pyramides, la géométrie moyenne et la densité surfacique des pyramides peuvent être obtenues.

**Les paramètres AFM** qu'on peut extraire du logiciel (NanoScope Analysis 1.7) est : la rugosités (RMS) de la surface des échantillons analysés.

La moyenne quadratique de la rugosité RMS (the root-mean-squared roughness) de cette surface est donnée par la relation suivante :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2} \dots\dots\dots(V.1)$$

Où  $Z_i$  est la hauteur d'un point sur la surface et  $Z$  est la hauteur moyenne du relief.

**1 - mc-Si**: - RMS Roughness  $R_q = 430$  nm  
 - Average Roughness  $R_a = 348$  nm

**2- ML-Si**: - RMS Roughness  $R_q = 447$  nm  
 - Average Roughness  $R_a = 362$  nm

**3 - Cz-Si**: - RMS Roughness  $R_q = 439$  nm  
 - Average Roughness  $R_a = 356$  nm

Ces résultats montrent que la surface du Si-ML est plus rugueuse que celle du mc-Si.

#### **V.4. La diffraction des rayons X (XRD)**

Nous présentons dans la figure V.4, les spectres de diffraction des rayons X obtenus pour les trois types de silicium. Le ML-Si et le Cz-Si présentent la même orientation cristallographique à  $69.17^\circ$ , ce qui correspond à l'orientation (100), mais le mc-Si a des pics différents avec une orientation prédominante (111) et (220) pour les angles  $28.42^\circ$  et  $47.30^\circ$ .

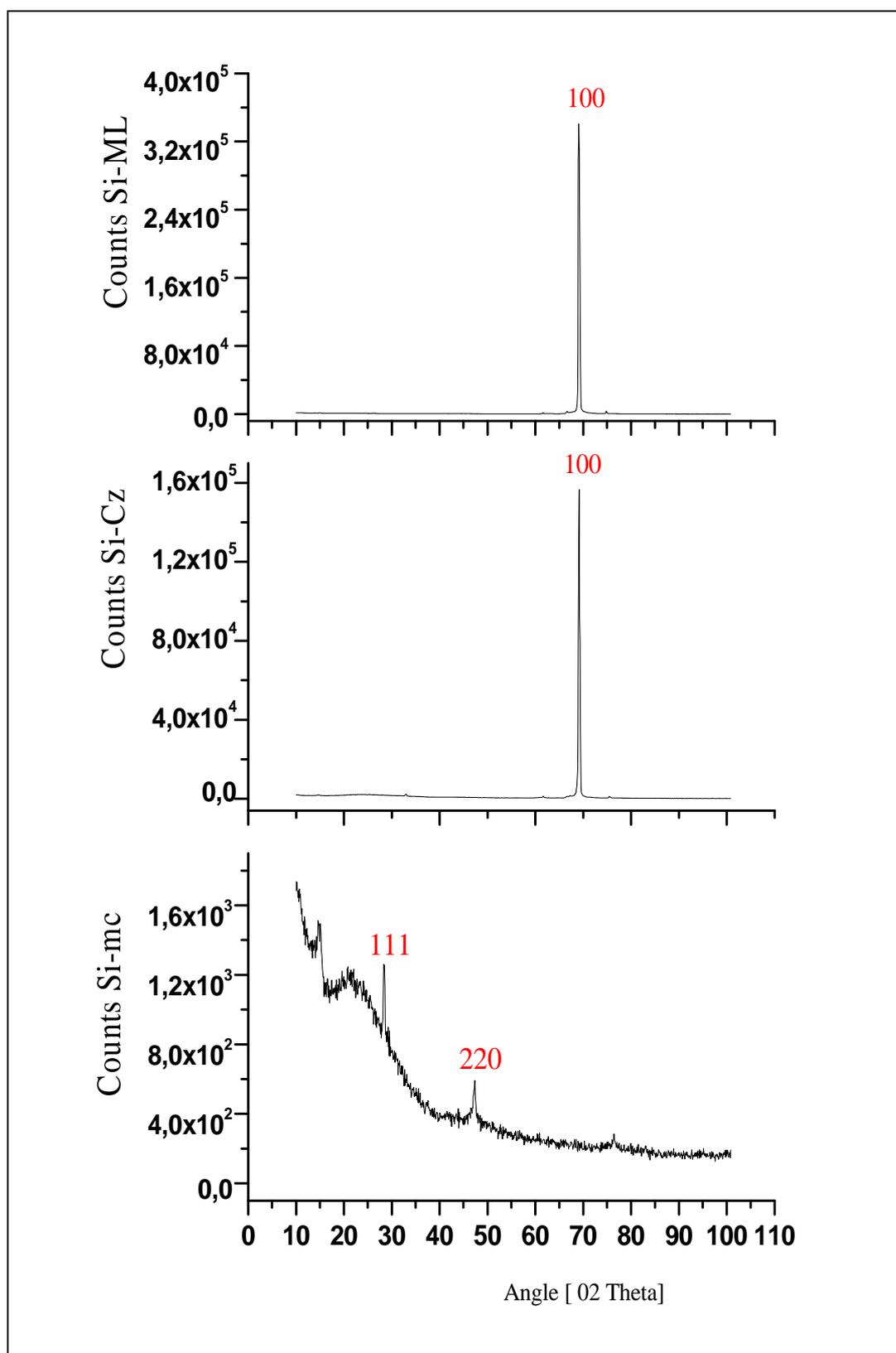


Figure V.4. Spectre DRX des échantillons de silicium mono, multi et mono-like.

### V.5. La photoluminescence (PL)

La Photoluminescence (PL) utilisée est une méthode de caractérisation spectroscopique permettant d'observer la position de défauts dans une plaquette du silicium.

La photoluminescence est un outil de cartographie rapide des zones défectueuses du silicium. Cependant, la taille des pixels de la caméra CCD limite la résolution de l'image obtenue et ne permet pas d'observer des défauts de points de l'ordre du micron.

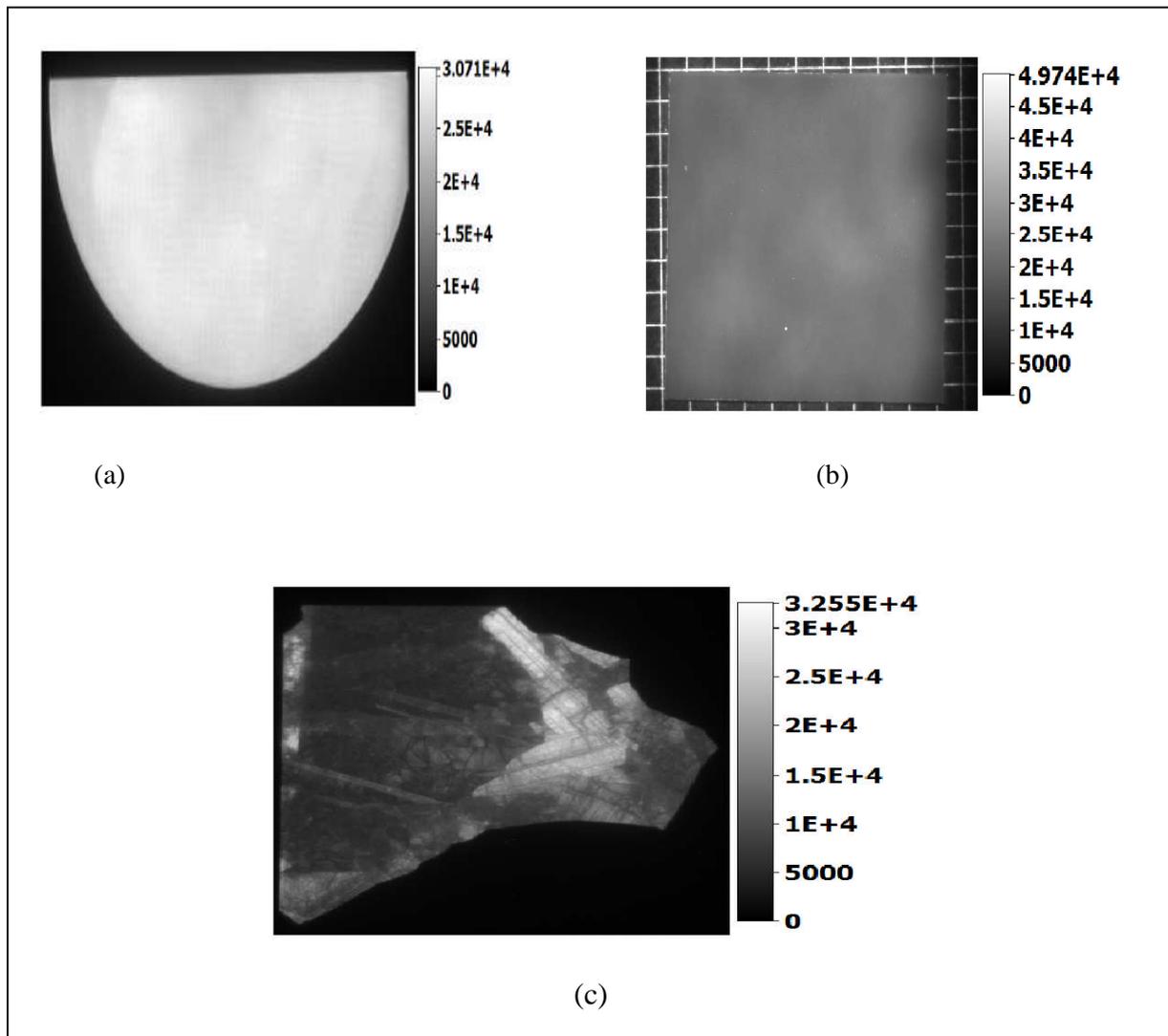


Figure V.5. Cartographie par photoluminescence d'échantillons de silicium (a): Cz-Si, (b): ML-Si et (c): mc-Si.

D'après les cartographies obtenues par la photoluminescence, nous remarquons l'homogénéité de la surface du Si-Cz Figure V.5 (a) et du Si-ML figure.V.5 (b). Aucune trace

de fissure n'est observée. Au contraire, nous observons un contraste élevé entre les grains dans la figure V.5(c) de mc-Si. Les lignes révèlent les joints entre les grains, ce qui réduit la durée de vie des porteurs.

## V.6. Caractérisation de la composition chimique du silicium cristallin

### V.6.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour Fourier Transform Infra Red Spectroscopy) permet d'observer les liaisons chimiques présentes dans un matériau. L'absorption du matériau est déterminée grâce à l'intensité réfléchie ou transmise d'un faisceau infrarouge. Chaque longueur d'onde du faisceau est modulée en fréquence grâce à un interféromètre de Michelson. Dans le cas de l'oxygène présent dans le silicium cristallin, les liaisons Si-O sont visibles à différentes longueurs d'onde (ou nombre d'onde) pouvant révéler la présence de: l'oxygène interstitiel (O<sub>i</sub>) et de carbone de substitution figure V.6.

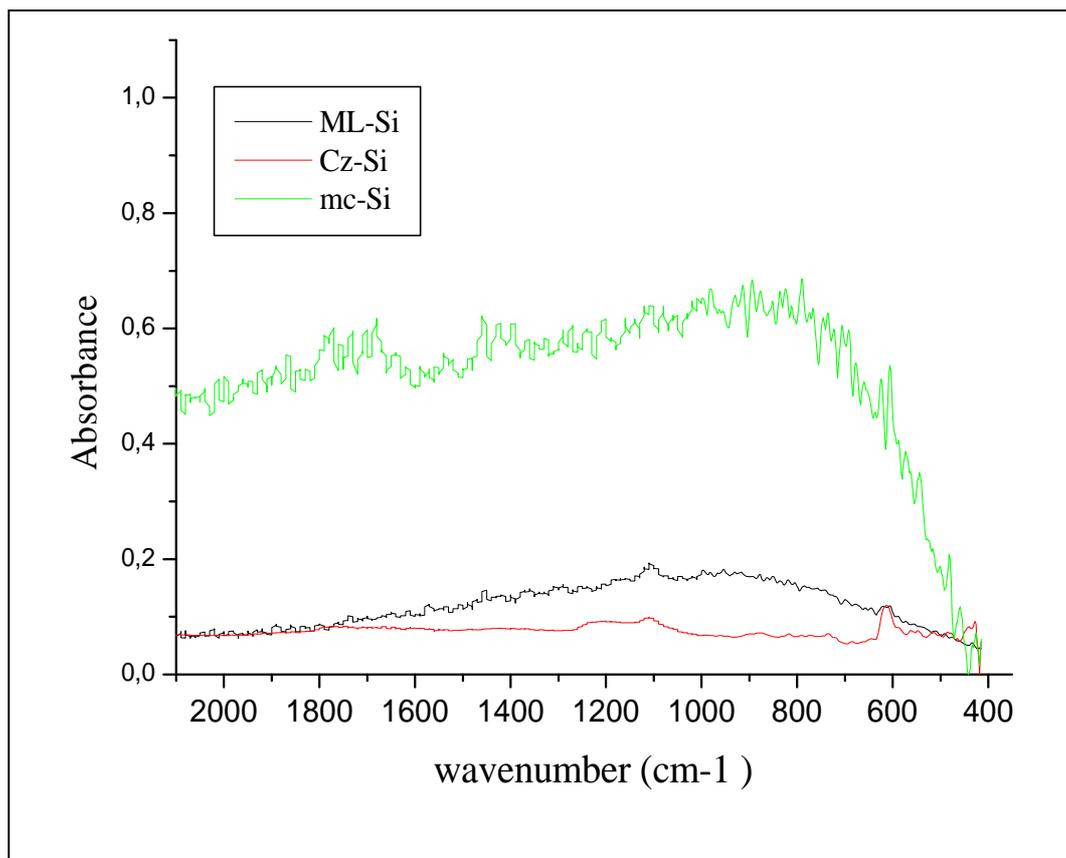


Figure V.6. Spectres FTIR de silicium Mono (Cz-Si), Mono-Like (ML-Si) et multi (mc-Si).

Nous avons aussi mesuré les concentrations de carbone substitutionnel et d'oxygène interstitiel à l'aide de la méthode FTIR (Fourier Transform Infrared), en utilisant la relation (v.2). Pour quantifier  $[O_i]$  et  $[C_s]$ , nous avons utilisé les pics d'absorption de carbone et d'oxygène à  $609\text{ cm}^{-1}$  et  $1107\text{ cm}^{-1}$ , respectivement [138] :

$$N = K \cdot \gamma, \quad K = (1/d) \cdot \ln(T_{\max}/T_{\min}) \dots\dots\dots(V.2)$$

Avec :

$d$  : L'épaisseur de l'échantillon en cm.

$T_{\max}$  : Le pic du mode d'absorption.

$T_{\min}$  : La valeur de la ligne de base du pic en mode absorption.

$\gamma$  : Le facteur de conversion pour  $O_i$  et  $C_s$

$O_i$  :  $\gamma_{O_i} = 2.45 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$  et pour les  $C_s$  :  $\gamma_{C_s} = 1.1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$

Comme le montre le tableau V.1, le ML-Si présente une faible teneur en oxygène par rapport à Cz-Si, alors que nous avons obtenu une valeur dans la même gamme pour mc-Si. On constate également que la concentration du carbone dans le ML-Si se rapproche approximativement à celle du Cz-Si, mais est inférieure à celle du mc-Si. Ces résultats montrent les bonnes caractéristiques du ML-Si par rapport au mc-Si. Ainsi, le ML-Si offre un grand potentiel en tant que matériau prometteur pour les applications photovoltaïques.

Wafers	Multi (mc-Si)	Mono ( Cz-Si)	Mono-like ( ML-Si)
$[O_i]$ ( $\text{Cm}^{-3}$ )	$3.76 \times 10^{17}$	$6.31 \times 10^{17}$	$3.36 \times 10^{17}$
$[C_s]$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Élevée $9.53 \times 10^{17}$	Moyenne $3.78 \times 10^{17}$	Moyenne $1.2 \times 10^{17}$

Tableau V.1. Mesure des concentrations d'oxygène et de carbone.

Les atomes d'oxygène en solution solide sont électriquement inactifs et pénètrent principalement les sites interstitiels. La valeur d'équilibre de la solubilité solide au point de fusion généralement acceptée est de  $1 \times 10^{18}$  atome /  $\text{cm}^3$ .

Une source importante d'oxygène est le creuset. Le silicium est normalement fondu à haute température dans des creusets en quartz fondu ( $\text{SiO}_2$ ) (monocristaux) ou creusets en quartz revêtus de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de haute pureté (lingots multicristallins). Si des trous apparaissent dans le revêtement, le quartz se dissout dans la masse fondue et augmente le niveau d'oxygène dans le solide. La teneur en oxygène mesurée dans ML-Si et mc-Si sont similaires étant donné que les deux lingots sont tirés dans des creusets de grande taille et revêtus de nitrure de silicium.

Le carbone est une impureté de substitution courante. Comme le silicium, il a quatre électrons de valence et est donc électriquement neutre. L'atome de carbone est plus petit que l'atome de silicium et peut donc être impliqué dans la précipitation d'espèces dilatant le réseau comme l'oxyde de silicium. La limite de solubilité solide est  $C_S = 3.5 \times 10^{17}$  atome /  $\text{cm}^3$  au point de fusion ou dans le silicium de qualité métallurgique (MG), le carbone est présent à des niveaux supérieurs à la solubilité limite et les précipités de SiC sont couramment présents. Dans le grade électronique (EG), la concentration de carbone est faible. Mais au contact du creuset en graphite et de l'atmosphère riche en carbone, il est difficile d'éviter la contamination de la masse fondue. La teneur en carbone dans Cz-Si et ML-Si sont dans notre cas similaire et plus basse que celle dans le mc-Si.

Les concentrations en Oxygène interstitiel et carbone substitutionnel dans ML-Si sont dans les gammes les plus favorables par rapport au Cz-Si et mc-Si.

### **V.6.2. Analyse EDX effectuée au MEB**

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est équipé d'un détecteur de rayon X pour l'analyse EDX. L'appareil est piloté par deux microordinateurs, l'un est utilisé pour l'acquisition et la visualisation de l'image de la partie analysée, alors que l'autre est utilisé pour le traitement et l'enregistrement des spectres (EDX) de cette partie.

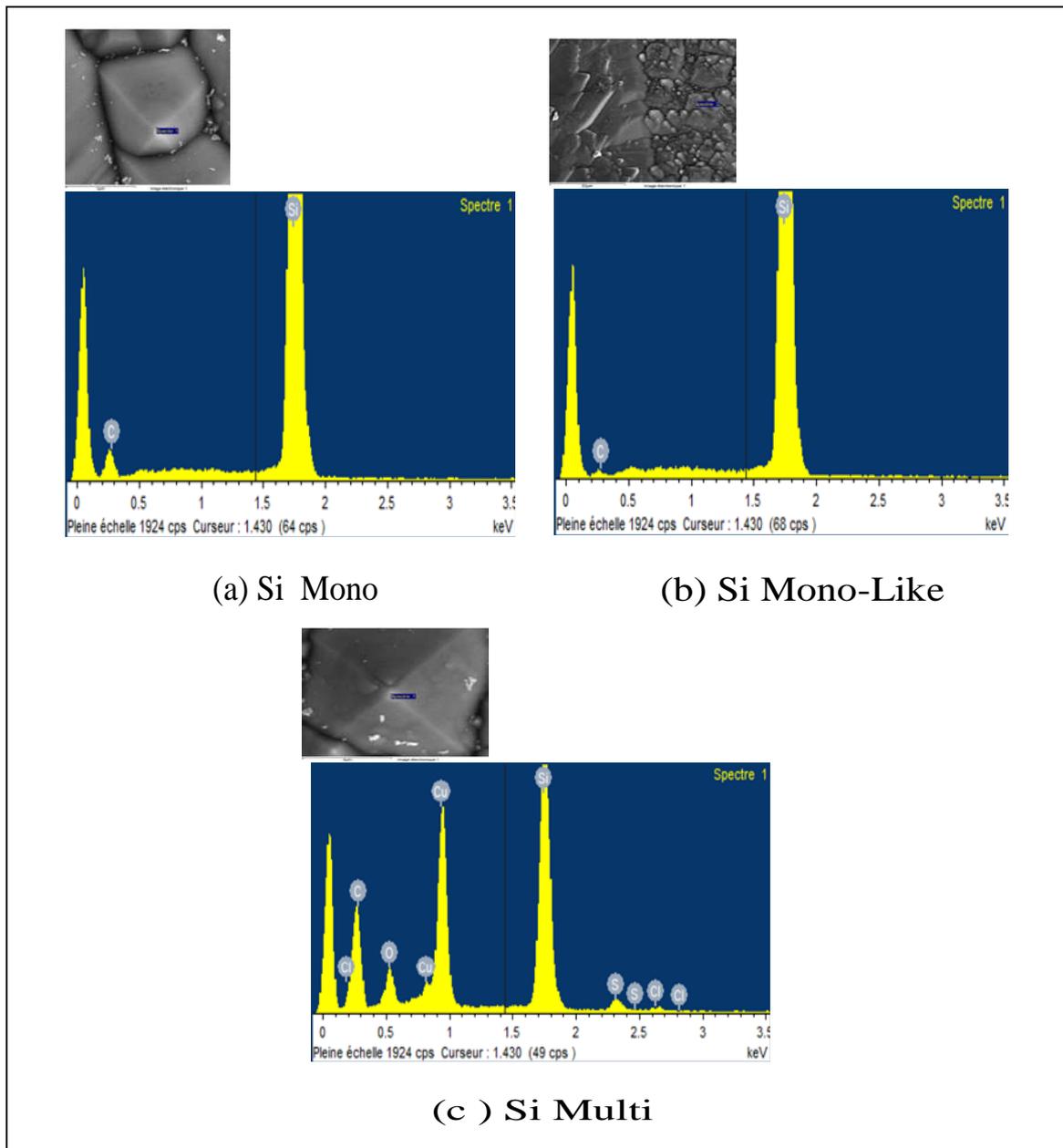
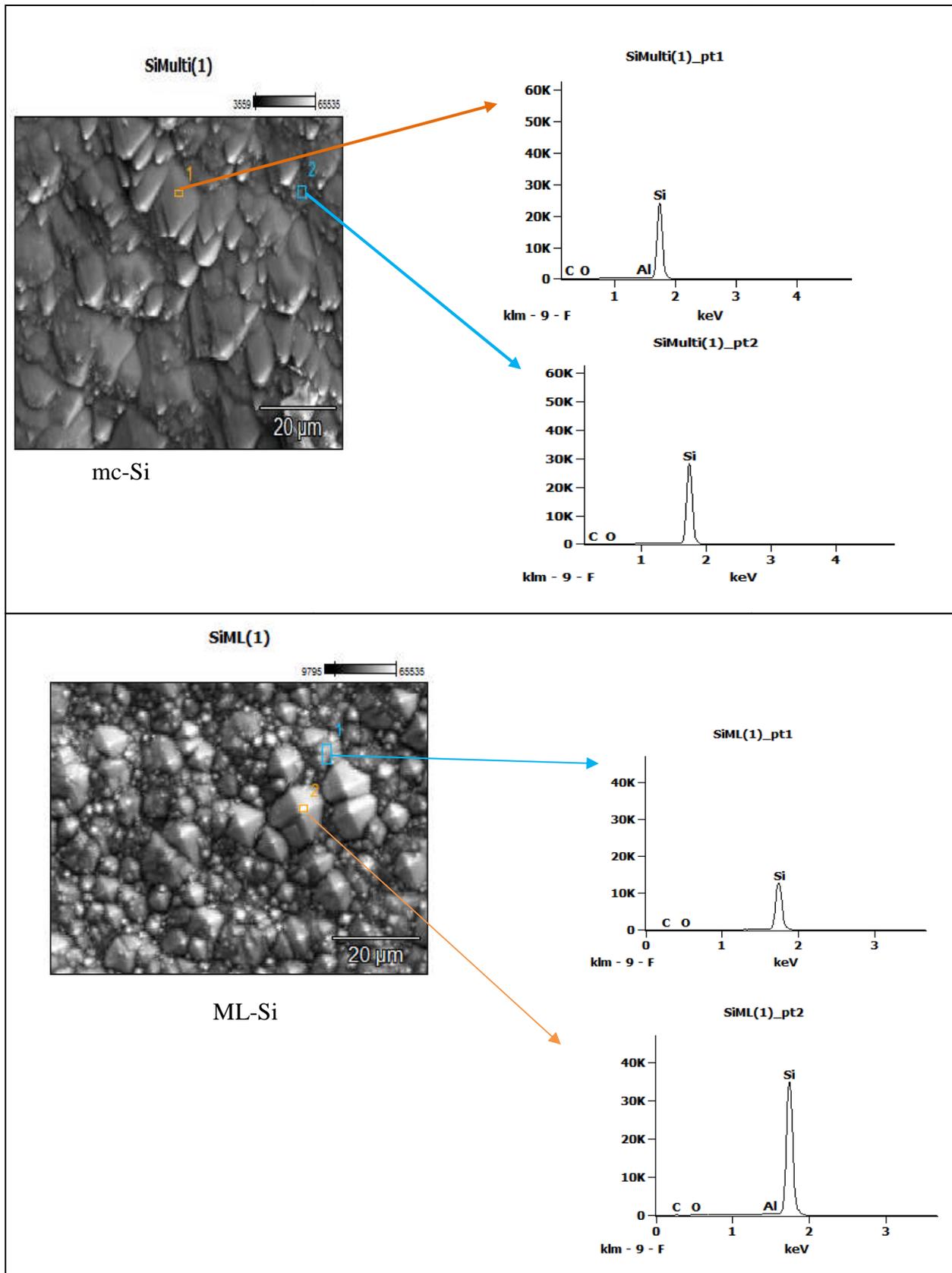


Figure V.7. Analyse EDX par MEB : Micrographie MEB des zones analysées et leurs spectres respectifs

Tous les spectres EDX des échantillons du Silicium montrent des pics de silicium très intenses alors que ceux de l'oxygène et du, carbone sont faibles, sauf dans le cas du silicium multicristallin où on observe plusieurs pics d'intensité équivalente. Ceci indique qu'il n'y a que le silicium et l'oxygène venant probablement de l'oxyde de silicium formé sur la surface de l'échantillon et aussi du mauvais nettoyage des échantillons ce qui est cohérent avec l'observation réalisée par FTIR.

Une autre analyse est faite à l'aide d'un autre microscope électronique à balayage (MEB) (Modèle JEOL JSM 7600F) Cet appareil aussi équipé d'un détecteur de rayon X pour l'analyse EDX comme indiqué sur la figure V.8.



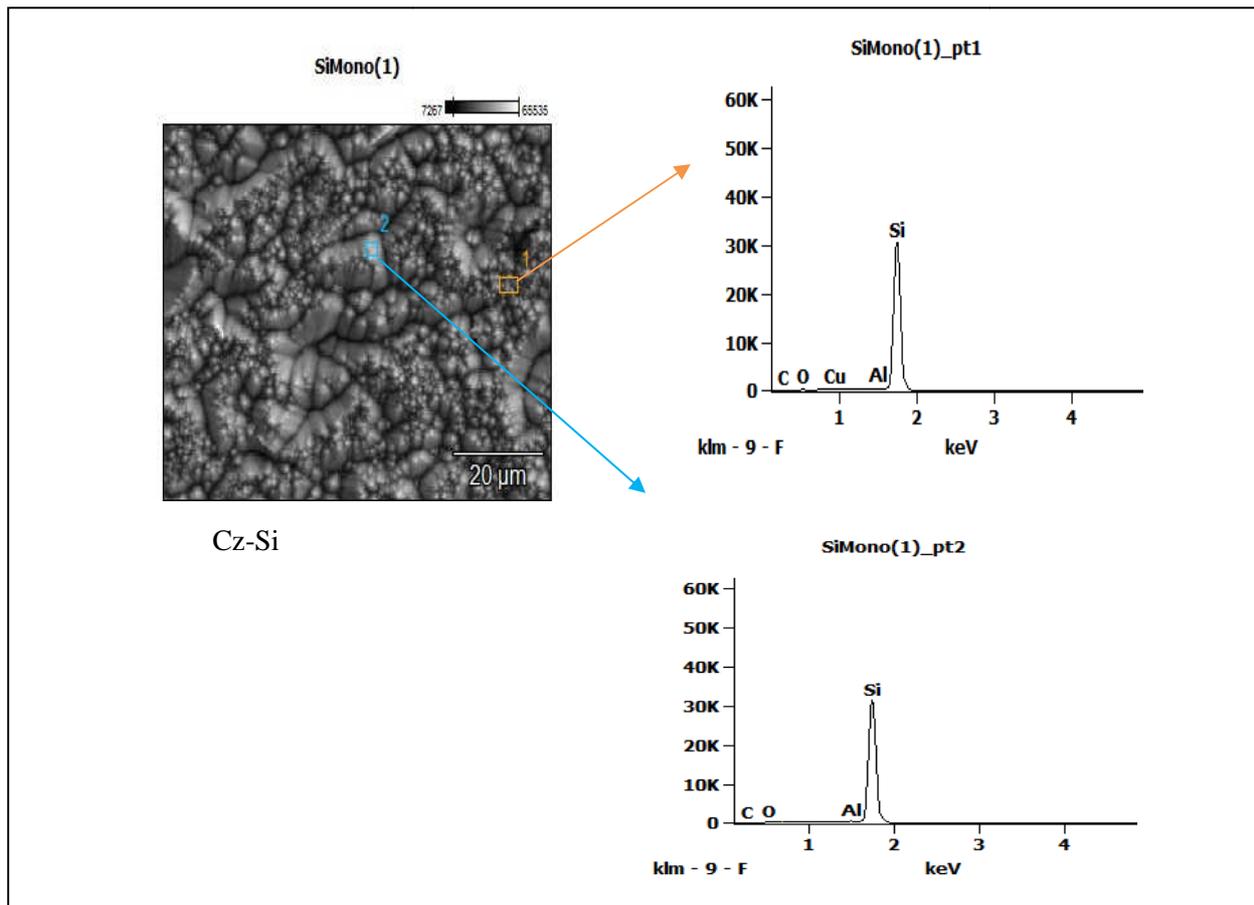


Figure V.8. Analyse EDX par MEB : Micrographie MEB des zones analysées et leurs spectres respectifs.

Tous les spectres EDX des échantillons montrent un seul pic de silicium très intense et des résidus autres (O, C, Al), celui de l'oxygène, très faible. Ceci indique qu'il n'y a que le silicium et l'oxygène venant probablement de l'oxyde de silicium formé sur la surface de l'échantillon, ce qui est cohérent avec l'observation réalisée par FTIR

Al est une impureté métallique et le carbone peut provenir du creuset

### V.6.3. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

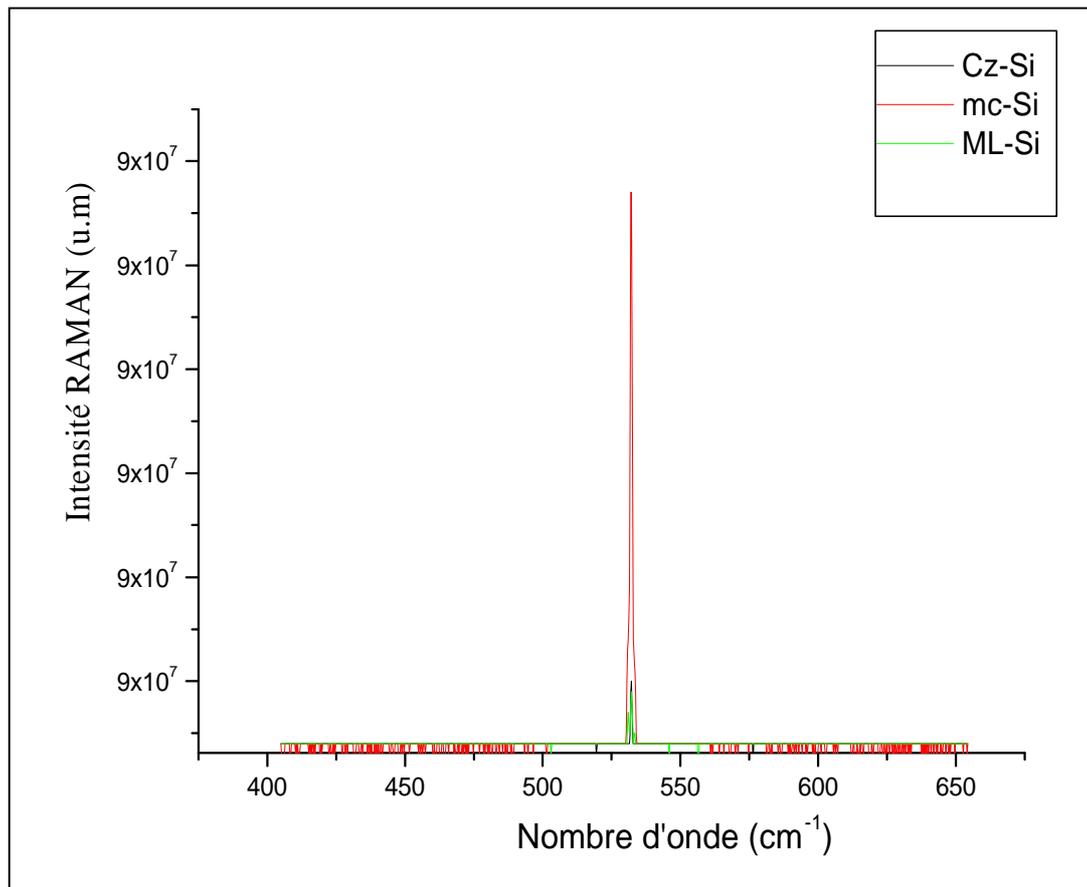


Figure V.9. Spectre Raman

Les informations tirées du spectre Raman pour les trois types de silicium indiquent qu'il y a un seul pic et qui correspond au silicium à  $521 \text{ cm}^{-1}$ .

Ceci indique et en l'absence de shift qu'il n'y a que du silicium.

## V.7. Caractérisation Electrique

### V.7.1. Technique de caractérisation de 4-pointes

Nous avons mesuré la résistivité électrique de trois types de silicium avec une technique à quatre points. La résistivité des plaquettes de silicium est un paramètre important qui peut affecter les caractéristiques du dispositif telles que la largeur de la zone de déplétion et la tension de claquage d'une jonction p-n.

Le tableau V.2 suivant montre les valeurs de la résistivité des trois types de silicium.

Ces valeurs nous montrent que les trois types d'échantillons ont une faible résistivité, ce qui explique leur bonne conductivité électrique.

	épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Moyenne R ( $\Omega/\square$ )	Résistivité moyenne $\rho$ ( $\Omega.\text{Cm}$ )
<b>Cz-Si</b>	357	20.5	0.73
<b>ML-Si</b>	170	50.3	0.85
<b>mc-Si</b>	350	25.6	0.89

Tableau V.2. Mesure de la résistivité moyenne électrique.

A partir de ces résultats, nous pouvons confirmer que les valeurs de résistivité du matériau sont dans le même ordre et adéquates pour le traitement des cellules solaires. Le matériau utilisé en photovoltaïque présente généralement une résistivité dans la gamme de 0.5 à 3  $\Omega.\text{Cm}$ . Par contre pour les épaisseurs, le standard international est de 200 $\mu\text{m}$ . Nos plaquettes ont par contre une épaisseur allant de 170 à 357 $\mu\text{m}$ . La faible épaisseur de 170 $\mu\text{m}$  nous pose des problèmes technologiques lors des étapes de fabrication de la cellule solaire engendrant un taux de casse très important.

### **V.7.2.Détermination du type du semi-conducteur par la technique de la pointe chaude**

La technique de la pointe chaude consiste à déterminer le type du semi-conducteur.

Le principe est simple, il suffit d'appliquer une source de chaleur (exemple: fer à souder) et de relier la surface du semi-conducteur à un milliampèremètre. Le fer à souder va jouer le rôle d'une source de chaleur pour l'une des électrodes du milliampèremètre qui va indiquer une valeur positive ou négative ; ce qui permet d'en déduire le type des porteurs majoritaires (sens positif (type n), sens négatif (type p)).

### V.7.3. Technique de caractérisation par Effet Hall

L'appareil utilisé pour les mesures par effet Hall est de Modèle ECOPIA-AHT 55 TS. L'effet Hall est une technique de caractérisation électrique très utilisée pour analyser les films semi-conducteurs.

Cette technique détermine le type du semi-conducteur, sa résistivité, sa mobilité et sa concentration en porteurs libres.

- **Préparation des échantillons**

La résistivité, la mobilité, la conductivité et le dopage sont mesurés sur :

- 1- Un échantillon monocristallin fabriqué par la méthode Czochralski (Mono).
- 2- Des échantillons de silicium Mono-like fabriqués par solidification directionnelle avec Germe (ML).

Ces échantillons sont ensuite découpés au laser en carré de 1.5 cm de côté pour la mesure de l'effet Hall. Les résultats présentés dans le tableau suivant :

Type de silicium	Bulk .con (concentration des porteurs majoritaires) ( $\text{cm}^{-3}$ )	Type de dopage (N/ p)	La résistivité $\rho$ ( $\Omega \text{ cm}$ )	La conductivité $\sigma$ ( $\Omega \text{ cm}$ ) <sup>-1</sup>	La mobilité $\mu$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
<b>Cz- Si</b>	$3.6235 \times 10^{+15}$	p	$6.0985 \times 10^{-1}$	1.6397	$2.828321 \times 10^{+2}$
<b>ML-Si</b>	$1.4207 \times 10^{+16}$	P	1.4949	$6.6895 \times 10^{-1}$	$2.9428 \times 10^{+2}$

Tableau V.3. Mesure de l'effet Hall : résistivité, conductivité et mobilité.

Ces résultats montrent que les deux échantillons de silicium Mono (Si-Cz) et Mono-like (Si-ML) sont de type P. On note aussi qu'ils ont la même mobilité. La résistivité du matériau ML-Si est cette fois de 1.49  $\Omega \cdot \text{cm}$  supérieure à celle mesurée à l'aide de la 4-pointe (0.85  $\Omega \cdot \text{cm}$ ). Ceci peut s'expliquer par la disparité entre les plaquettes de ML-Si mais qui rentre toujours dans la gamme 0.5 à 3  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

Le ML-Si avec ces propriétés est un matériau répondant aux applications photovoltaïques.

#### V.7.4. Mesure de la durée de vie des porteurs de charge par la technique $\mu$ W-PCD

La durée de vie effective des porteurs minoritaires ( $\tau_{\text{eff}}$ ) est un paramètre très important car elle nous renseigne sur la qualité du matériau étudié et influence fortement les performances des cellules photovoltaïques. Cette technique de mesure permet de faire une très bonne cartographie de la durée de vie effective avec une résolution spatiale proche de 100  $\mu\text{m}$ . La durée de vie effective des porteurs minoritaires ( $\tau_{\text{eff}}$ ) a été mesurée en utilisant  $\mu$ W-PCD (Photo Conductance Decay) 2010D les mesures sont présentées ci-dessous (Figure V.10).

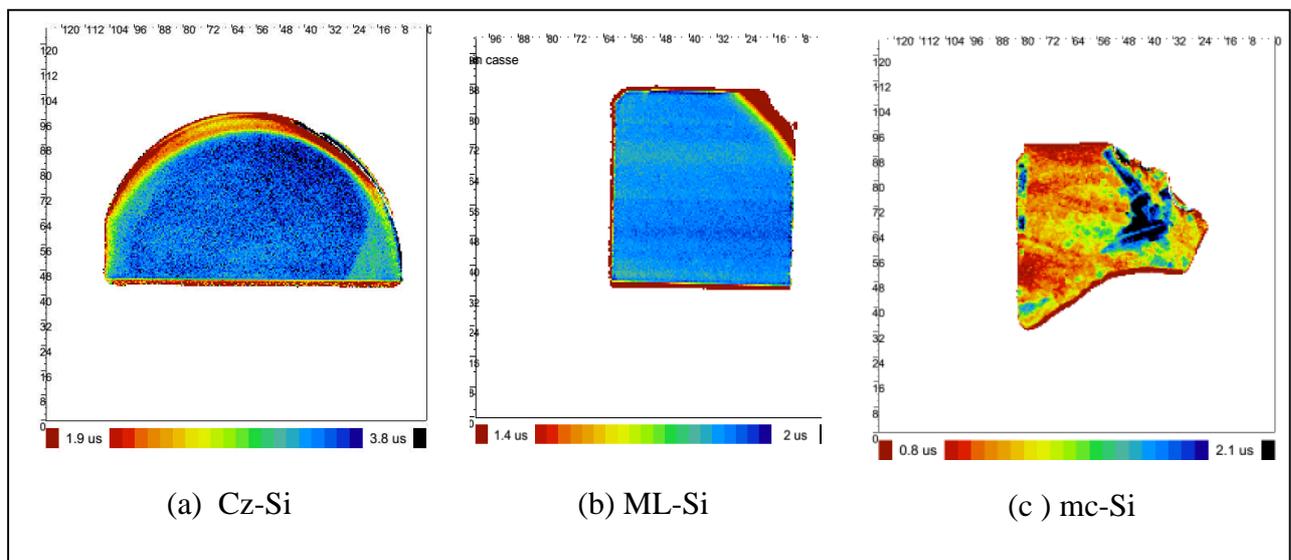


Figure V.10. Cartographies de durée de vie effective dans les différents échantillons de silicium

On observe une régularité de couleur (bleu) dans le silicium mon et mon-like par contre le multi on observe de couleur irrégulier et cela à cause des défauts et de joints des grains dans leur structure ce qui signifie une durée de vie effective très faible.

Le tableau V.4 suivant montre les valeurs de résistivité et de durée de vie effective des trois types de silicium:

	Durée de vie ( $\mu\text{s}$ )	Résistivité moyenne ( $\Omega\cdot\text{Cm}$ )
<b>Cz-Si</b>	3.261	2.094
<b>ML-Si</b>	1.804	2.713
<b>mc-Si</b>	1.236	2.03

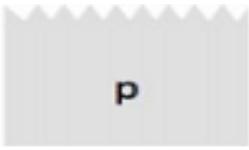
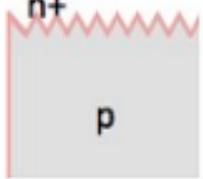
Tableau V.4. Mesure de durées de vies et de résistivités moyennes

La durée de vie des porteurs minoritaires qui en résulte est supérieure à  $1\mu\text{s}$  pour les trois types de matériaux. ML-Si présente une  $\tau_{\text{eff}}$  supérieur à celle du mc-Si.

Le ML-Si avec cette propriété intéressante est un bon matériau pour les applications photovoltaïques.

### V.8. Procédé de fabrication des cellules solaires

Dans cette partie on présente le procédé de fabrication de cellules photovoltaïques utilisé dans notre travail. Il comprend notamment les étapes de texturation de surface, de formation de l'émetteur par diffusion phosphore, le dépôt de la couche antireflet, et la formation des contacts métalliques par sérigraphie et recuit haute température, pendant lequel est formé un champ répulsif arrière (« back surface field », BSF). Ce procédé présente la particularité d'être très proche de celui utilisé pour l'élaboration industrielle de cellules photovoltaïques sur silicium cristallin. Afin de réduire le coût du processus, la plupart des industries photovoltaïques utilisent le processus de fabrication fondamental. Ce protocole de réalisation (procédé de fabrication des cellules solaires) est brièvement décrit par le tableau le tableau V.5.

Etapes	Techniques d'élaboration	Rôle
<p><b>Décapage</b></p> 	<p>Les plaques découpées par sciage, dopées p au bore lors de la cristallisation sont décapées dans un bain chimique</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Bain acide à base d'acide fluorhydrique HF, d'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH et d'acide nitrique HNO<sub>3</sub></li> <li>✓ Ou dans un bain basique de NaOH</li> </ul>	<p>Eliminer les défauts superficiels créés par le sciage</p>
<p><b>Texturisation</b></p> 	<p>La texturation de la surface en petites pyramides. On parle aussi de confinement optique</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Gravure sélective par un bain alcalin de soude NaOH ou de potasse KOH avec des additifs organiques (IPA)</li> </ul>	<p>Réduire la réflexion en améliorant la collecte des photons</p>
<p><b>Dopage</b></p> 	<p>La zone dopée n est formée par diffusion de phosphore : couche n<sup>+</sup> en surface (0.3-0.5μm)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Diffusion thermique de phosphore P à partir de trichlorure de phosphore POC<sub>3</sub> dans un four à tube en</li> </ul>	<p>Réalisation de la jonction PN du dispositif</p>

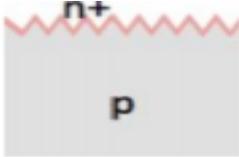
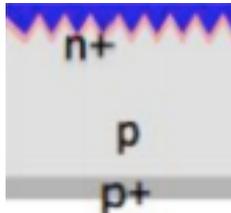
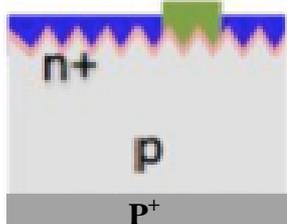
	quartz ( $800^{\circ}\text{C} < T < 900^{\circ}\text{C}$ ), suivi d'une redistribution	
<b>Isolation de la jonction</b> 	<p>La couche n+ est retirée des bords de la plaque</p> <p>✓ Gravure plasma avec un mélange gazeux tétrafluorométhane <math>\text{CF}_4</math> et oxygène <math>\text{O}_2</math> soumis à un champ de radiofréquences</p>	Séparer l'émetteur de la face arrière
<b>CAR</b> 	<p>Une couche antireflet à base d'oxydes ou de nitrure de silicium ou d'oxydes métalliques est déposée en face avant.</p> <p>✓ Dépôt chimique en phase gazeuse d'une couche de <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> via un plasma (PECVD par exemple) d'une couche de <math>\text{SiH}_4</math> et d'ammoniac <math>\text{NH}_3</math></p>	Passiver la surface en limitant les recombinaisons des porteurs
<b>BSF (Back Surface Field)</b> 	<p>La face arrière est dopée p+ par diffusion d'aluminium</p> <p>✓ Diffusion thermique d'aluminium Al à <math>850^{\circ}\text{C}</math> à partir d'une pâte d'aluminium déposée sur toute la face arrière</p>	Joue le rôle de conducteur ohmique avec l'électrode arrière
<b>Métallisation</b> 	<p>Les contacts électriques sont des métaux déposés sur la face avant (électrode-) et en face arrière (électrode+)</p> <p>✓ Dépôt d'argent: face avant et Aluminium face arrière suivie d'une recuit simultané dans un four de frittage.</p>	Servent à collecter le courant de porteurs photo générés
<b>Caractérisation I-V par un simulateur solaire</b>	<p>Les cellules sont mesurées électriquement puis triées selon leurs caractéristiques afin d'optimiser leur association ultérieure.</p>	

Tableau V.5. Procédé de fabrication des cellules solaires

Notre cellule solaire montrée sur la figure V.11 se compose d'une diode avec une jonction n+p peu profonde (à environ  $0.3\mu\text{m}$  de la surface) pour une épaisseur moyenne allant de  $170\mu\text{m}$  à  $300\mu\text{m}$ . Afin de réduire les pertes par réflexion, une couche antireflet est déposée sur la face avant de la cellule. Enfin, le courant électrique est collecté au moyen de contacts en face avant et arrière. Ces contacts n'occupent qu'une faible partie de la surface éclairée. Par contre, ceux de la surface arrière recouvrent toute la surface.

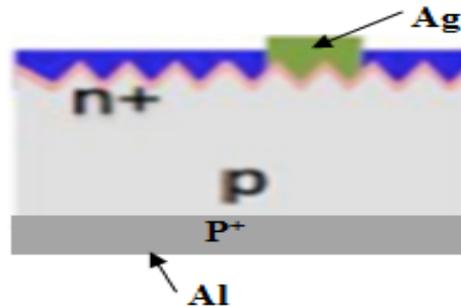


Figure V.11. Structure d'une cellule photovoltaïque à base de silicium

### V.9. La mesure I(V) sous éclairement

La mesure de courant-tension (I(V)) permet d'avoir accès aux paramètres caractéristiques des cellules solaires : le courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ), le facteur de forme (FF) et, finalement le rendement de conversion de la cellule ( $\eta$ ).

Afin d'obtenir des courbes I(V), les cellules sont éclairées sous un spot lumineux simulant le spectre solaire (AM1.5). L'intensité du faisceau lumineux est fixée à  $1000\text{W}/\text{m}^2$  sous une température de  $25^\circ\text{C}$ . Une tension est ensuite imposée à la cellule afin de mesurer un courant.

A partir de la caractéristique I(V) de la cellule photovoltaïque, on déduit les caractéristiques propres de la cellule figure V.12.

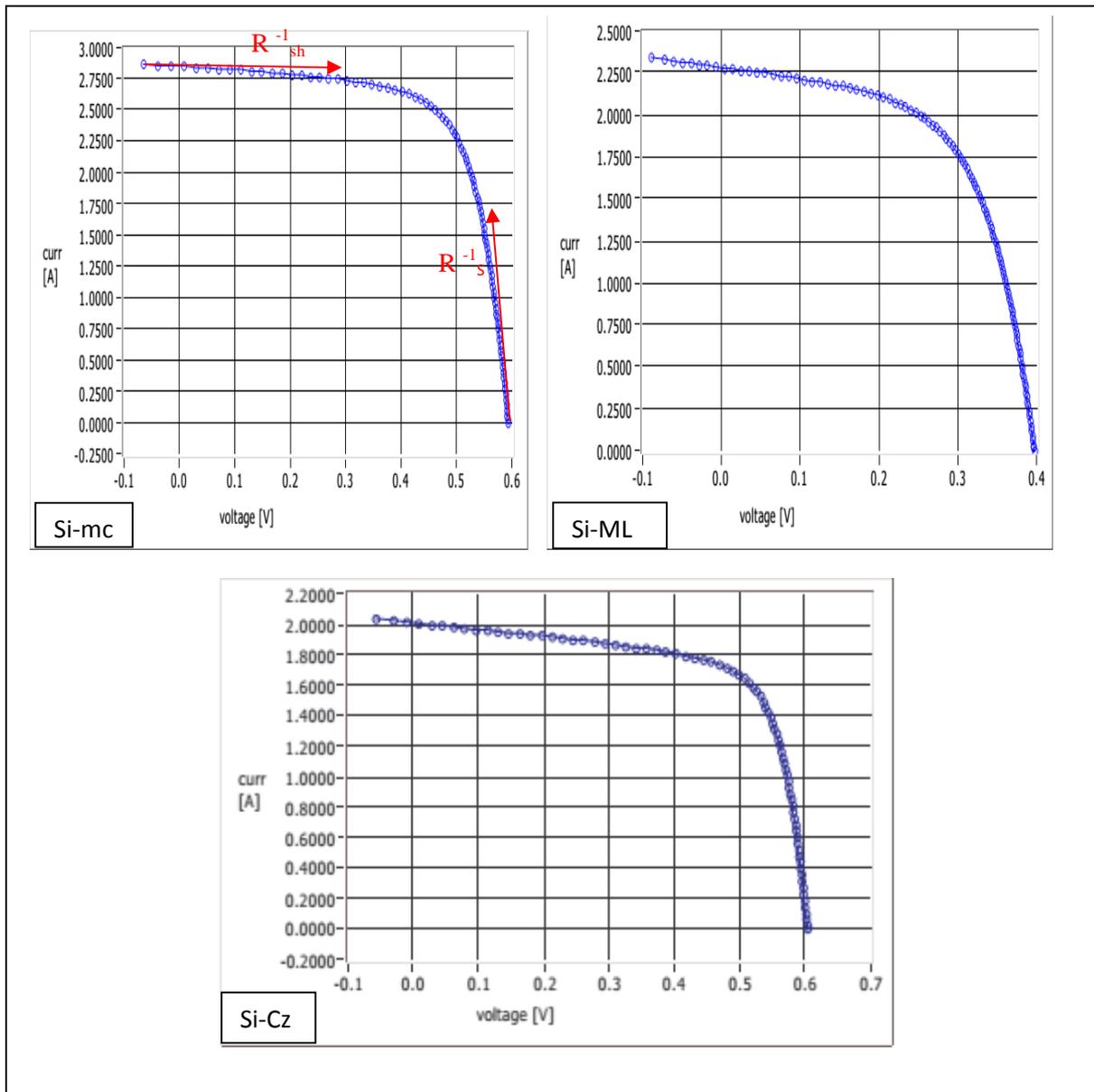


Figure V .12 . Mesure I-V des cellules photovoltaïques ML-Si, mc-Si et Cz-Si.

Le tableau V.6 suivant montre les valeurs des caractérisations électriques obtenues :

	Courant de court circuit $I_{cc}$ (A)	Tension de circuit ouvert $V_{co}$ (mV)	Facteur de forme FF (%)	Rendement $\eta$ (%)
<b>Si-ML</b>	2.374	393	58.1	5.4
<b>Si-mc</b>	2.851	592	68.9	11.6
<b>Si-Cz</b>	2.0092	603	68.9	10.7

Tableau V.6. Paramètres des performances électriques, sous éclairement, des trois cellules ( $I_{cc}$ ), ( $\eta$ ), ( $V_{co}$ ) et (FF).

Il faut noter que la surface de la cellule au Si-mc et Si-ML est de  $100\text{cm}^2$  alors celle de la cellule au Si-mono est de  $78\text{cm}^2$ . D'autre part les cellules n'ont pas été réalisées dans le même lot lors de la diffusion de phosphore. En effet leur géométrie diffère, les premières sont carrés et la dernière est ronde. Pour réussir un process de diffusion avec une résistivité uniforme, il y'a lieu de ne pas diffuser les plaquettes dans le même process. Tous ces détails peuvent expliquer le faible rendement obtenu sur la cellule de Si-mono, alors qu'il est supposé être plus élevé.

Les différentes pertes résistives ( $R_s$  et  $R_{sh}$ ) vont principalement influencer le FF, tout comme le rendement des cellules.

- La résistance série  $R_s$  influe largement sur la pente de la courbe des caractéristiques I (V) au voisinage de  $V_{co}$ .
- La résistance shunt  $R_{sh}$  influe largement sur la pente de la courbe des caractéristiques I (V) au voisinage de  $I_{cc}$ .

Les contributions majeures à la résistance séries ( $R_s$ ) sont la résistance bulk du matériau semiconducteur, les contacts métalliques et les interconnexions, le transport de porteur de charge à travers la couche diffusée et la résistance de contact entre les contacts métalliques et le semiconducteur.

La résistance shunt ( $R_{sh}$ ) est due à la non-idealité de la jonction p-n et aux impuretés près de la jonction, qui cause des court-circuits partiels de la jonction, particulièrement aux bords de la cellule.

Les mesures de rendement de conversion des différentes cellules solaires fabriquées ont été faites au simulateur solaire. Nous présentons, dans le tableau V.6, les résultats obtenus sur les trois plaquettes de Cz-Si-, ML-Si et mc-Si. On relève la forte densité de courant de court-circuit  $I_{cc}$  sur la cellule au mc-Si  $28.51\text{ mA/cm}^2$  par rapport à celle du Cz-Si qui est égale à  $25.75\text{ mA/cm}^2$  et celle de ML-Si qui atteint  $24.5\text{ mA/cm}^2$ . Cependant l'existence de shunts aux bords de la jonction, comme le montre la valeur de tension de circuit ouvert  $V_{co}$  de  $393\text{mV}$ , a dégradé la caractéristique I-V de la cellule au ML-Si.

Les pentes de la caractéristique  $I(V)$  sous illumination, calculées en  $I = 0$  (circuit ouvert) et  $V = 0$  (court-circuit) donnent respectivement les valeurs inverses des résistances série et shunt

$$R_s^{-1} = \left[ \frac{dI}{dV} \right]_{I=0} \quad \text{et} \quad R_{sh}^{-1} = \left[ \frac{dI}{dV} \right]_{V=0}$$

Les valeurs calculées obtenues de la caractéristique  $I(V)$  sont données dans le tableau V.7 :

Cellule	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{Sh}$ ( $\Omega$ )
<b>ML-Si</b>	0.047	0.794
<b>mc-Si</b>	0.033	0.420
<b>Cz-Si</b>	0.320	1.910

Tableau V.7. Les valeurs résistances  $R_s$  et  $R_{Sh}$  des trois cellules (Cz-Si, ML-Si et mc-Si).

À travers cette étude, nous avons constaté que la résistance  $R_{sh}$  de Cz-Si et ML-Si est plus élevée que celle de mc-Si. Pour un bon rendement  $R_{sh}$  doit être élevé (plusieurs Ohm) et  $R_s$  doit être très faible (quelque mOhm). Ceci veut dire que la cellule mc-Si a moins de shunts sur les bords et à travers la jonction. Ces shunts se traduisent par une baisse drastique de la tension de circuit-ouvert  $V_{co}$ .

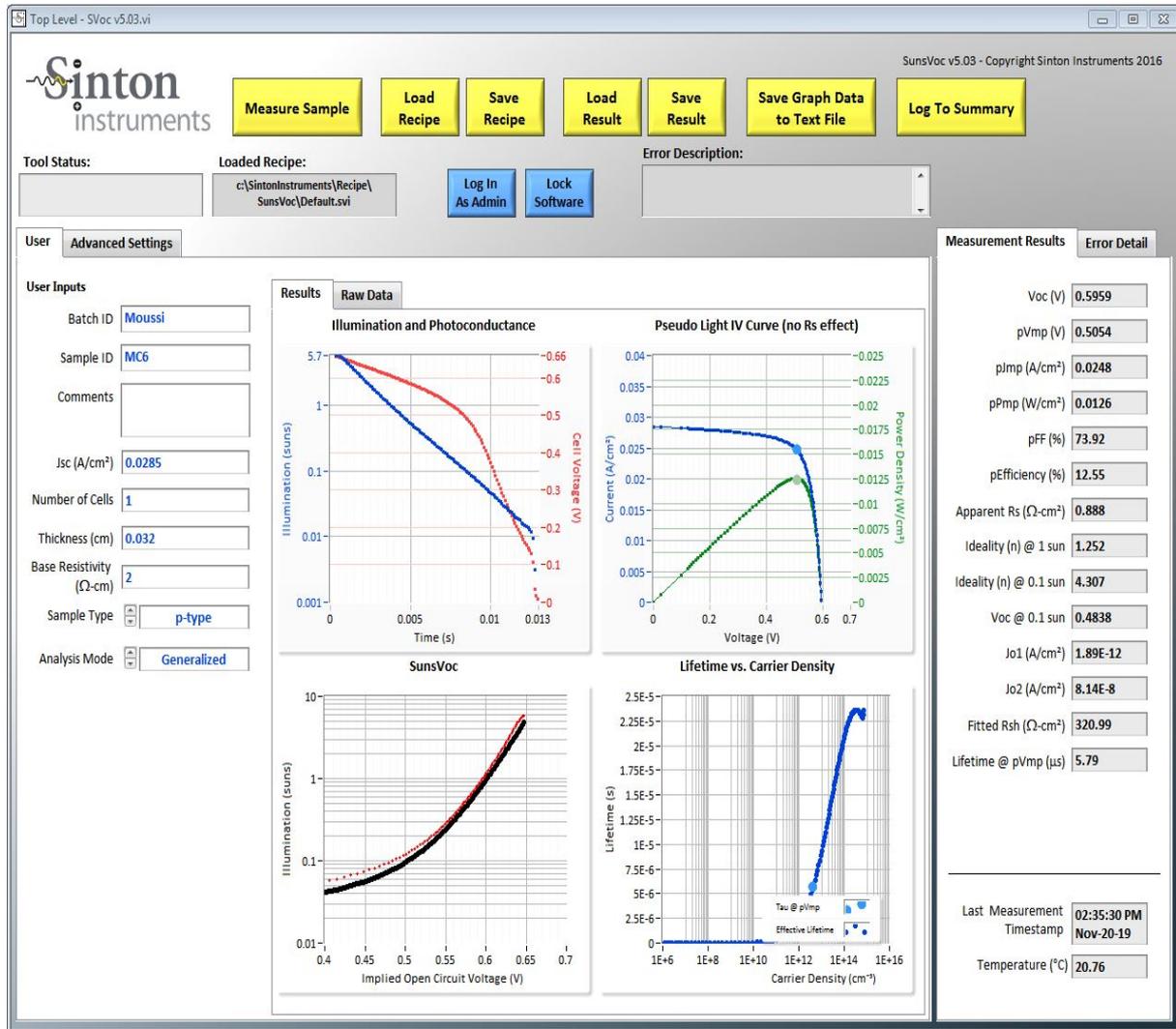


Figure V.13. Mesure I-V de la cellule photovoltaïque mc-Si par SunSoc.

La mesure au QSSPC est effectuée en introduisant la vraie valeur de la densité du courant de court-circuit. La mesure est faite dans un cas idéal où la cellule ne présente pas de résistance série. Le tracé de la caractéristique permet d’extraire le pseudo facteur de forme pFF et le pseudo rendement (pEfficiency). Il permet aussi d’extraire la résistance série apparente et la résistance shunt interpolée. Enfin avec le pseudo-rendement, on peut estimer la valeur de la durée de vie des porteurs.

Les mesures au QSSPC dans ces cellules ont donné les résultats suivants des paramètres de la cellule:

Cellule	Densité Courant $J_{cc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Tension de circuit ouvert $V_{co}$ (mV)	pseudo FF (%)	Pseudo Rendement $\eta$ (%)	Résistance série apparente ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	Résistance shunt apparente ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	Durée de vie (sec)
<b>ML-Si</b>	24.5	398	60.33	5.88	0.5	43.07	$\tau=0$
<b>mc6-Si</b>	28.51	596	73.92	12.55	0.888	320.99	$\tau=5.79$
<b>mc2-Si</b>	27.4	595.2	77.1	12.57	0.944	669.88	$\tau=4.08$
<b>Cz-Si</b>	25.66	454	70.7	8.23	0.776	0.776	$\tau=0.02$

Tableau V.8. Les paramètres des trois cellules (Cz-Si, ML-Si et mc-Si) extraits par la mesure SunsVoc.

On relève du tableau V.8 que la valeur de la résistance shunt est bonne pour la cellule Si-mc (320 à 666  $\Omega$ cm<sup>2</sup>) alors que pour les cellules ML-Si et Cz-Si elle est faible (43 et 0.7  $\Omega$ cm<sup>2</sup> respectivement). La valeur de la durée de vie déduite va dans le même sens 4 à 6  $\mu$ sec pour mc-Si contre 0 et 0.02  $\mu$ sec pour ML-Si et Cz-Si. Ceci indique qu'il y'a clairement un problème dans le process et non pas dans le matériau. Le process est plus adapté à du silicium multicristallin que pour le mono-like et le monocristallin. En effet, le process PECVD de dépôt de nitrure, à travers l'insertion d'hydrogène permet de passiver efficacement le mc-Si en surface et en volume ce qui lui donne l'avantage sur le rendement final.

## Conclusion

Les techniques de texturisation chimique humide répondent à la demande d'un haut débit, d'une stabilité supérieure et de qualités de traitement certifiées. Ces produits peu coûteux et à faible risque ont grandement contribué à la simplification des étapes et à la réduction du coût de l'appareil tout en permettant simultanément l'amincissement des plaquettes et la croissance de pyramides en surface ou en texture.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet du traitement chimique sur les propriétés morphologiques, optiques et électriques des trois types de silicium: Cz-Si, Si-mc et ML-Si dédiés aux applications photovoltaïques.

Les caractérisations MEB révèlent l'aspect dense et compact des plaquettes de silicium ML-Si après gravure chimique.

De la caractérisation optique, on peut déduire que le traitement chimique a réduit la réflectance de surface du silicium mono-like comparativement à celle du mc-Si. Comme on le

sait, la réduction de la réflectivité améliore la densité de courant photogénérée des cellules solaires.

Les teneurs en éléments produits chimiques, avec une concentration en  $O_i$  plus faible, indiquent que le ML-Si a de meilleures spécifications que le mc-Si.

La caractérisation électrique révèle la résistivité plus faible des trois types de plaquettes de silicium d'environ  $1 \Omega\text{-cm}$  qui confirment leurs bonnes propriétés électriques.

La méthode de gravure chimique à base d'alcaline anisotrope est couramment utilisée pour les substrats de silicium monocristallines orientées(100), permet de réaliser des texturations de surface avec des pyramides aléatoires.

Dans le cas du Si multicristallin, cette méthode n'est pas efficace car il y a peu de grains orientés (100) sur la plaquette de mc-Si, mais elle est généralement utilisée pour éliminer les dommages causés par la scie.

Par contre ces résultats montrent que le silicium mono-like comme un très bon candidat de grand potentiel prometteur et intéressant pour une application photovoltaïque.

Les structures des surfaces texturisées rapportées ici sont indépendantes de l'orientation cristallographique des grains de mc-Si.

Ces résultats de caractérisations nous ont permis de construire une fiche identificatrice du matériau de silicium mono-like. On constate que :

- L'orientation cristallographique: (100) majoritaire sur toute la surface d'un même échantillon.
- On a trouvé que le type de silicium mono-like est (P).
- La résistivité de Si-ML:
  - type P  $\rightarrow \rho=1.4949 \Omega\text{-cm}$
- La conductivité :
  - type P  $\rightarrow \sigma \sim 6.6895 \times 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$
- concentration des porteurs majoritaires ( $\text{cm}^{-3}$ ):
  - type P  $\rightarrow 1.4207 \times 10^{16}(\text{cm}^{-3})$
- La mobilité :
  - type P  $\rightarrow \mu=2.9428 \times 10^{+2} (\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$

Enfin d'après ces résultats morphologiques, structurelles et électriques nous remarquons que le silicium mono-like est presque identique au silicium monocristallin.

Les cellules solaires réalisées sur le matériau de Si-ML indiquent des résultats prometteurs.

En adaptant le process de fabrication de la cellule au matériau de silicium mono-like, nous pourrions obtenir des résultats intéressants.

---

---

## *Conclusion générale*

---

---

## Conclusion générale

### Conclusion générale

Le silicium Mono-Like ou Quasi-Mono est un nouveau type de matériau introduit dans la technologie photovoltaïque. Son utilisation pour la fabrication des cellules solaires est une approche innovante qui combine la qualité du silicium monocristallin et les faibles coûts de fabrication du silicium multicristallin.

Le but de ce travail de thèse comprend l'élaboration d'une fiche identificatrice du matériau de silicium mono-like identifiant ses caractéristiques à savoir : la caractérisation de la surface du silicium mono-like par les traitements chimiques (amincissement, texturisation, révélation des défauts et identification des impuretés) et la mesure des paramètres physiques (résistivité et orientation cristallographique etc.....).

Le traitement chimique humide des plaquettes de silicium a été utilisé pour l'élimination des dommages causés par la scie, le nettoyage des surfaces, le polissage et la texturation des surfaces des plaquettes des matériaux en silicium. Les recettes utilisées ont été présentées et appliquées au silicium sous ses trois formes mono, multi et mono-like.

La texturisation est pertinente en photovoltaïque pour augmenter l'efficacité de piégeage de la lumière. Les techniques de texturisation chimique par voie humide répondent à la demande d'un haut débit, d'une stabilité supérieure et de qualités de traitement certifiées. Ces produits peu coûteux et à faible risque ont grandement contribué à la simplification des étapes et à la réduction du coût tout en permettant simultanément l'amincissement des plaquettes et la croissance de pyramides en surface ou en texture.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet du traitement chimique sur les propriétés morphologiques, optiques et électriques des trois types de silicium : Cz-Si, mc-Si et ML-Si dédiés aux applications photovoltaïques.

Les caractérisations MEB et AFM révèlent l'aspect dense et compact des substrats de silicium ML-Si après gravure chimique. Nous observons aussi que le Cz-Si et ML-Si présentent la même morphologie.

De la caractérisation optique, on a pu déduire que le traitement chimique réduit la réflectance de surface du silicium mono-like qui est proche de celle du Cz-Si et plus faible que celle du mc-Si. Ce résultat est très intéressant vu que l'absorption de la lumière est l'une des pivots dans l'amélioration de la réponse électrique de la cellule.

## Conclusion générale

Les teneurs en compositions chimiques, avec une concentration en oxygène  $O_i$  plus faible, indiquent que le ML-Si a de meilleures performances que le mc-Si.

La caractérisation électrique révèle que la résistivité des trois types de plaquettes de silicium est du même ordre d'environ  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  qui confirmant leurs bonnes propriétés électriques.

La méthode de gravure chimique à base de solution alcaline anisotrope est habituellement utilisée pour les substrats de silicium monocristallin orientées  $\langle 100 \rangle$ , permet de réaliser des texturations de surface avec des pyramides aléatoires.

Dans le cas du Silicium multicristallin, cette méthode n'est pas efficace car il y a peu de grains orientés  $\langle 100 \rangle$  sur la plaquette mc-Si, mais elle est généralement utilisée pour éliminer les dommages causés par la scie.

Ces résultats de caractérisations nous ont permis de construire une fiche identificatrice du matériau de silicium mono-like.

On constate que :

- L'orientation cristallographique: (100) majoritaire sur toute la surface d'un même échantillon.
- On a trouvé que le type de silicium Mono-Like est (P).
- La résistivité de Si ML est  $\rho = 1.4949 \Omega \cdot \text{cm}$ .
- La conductivité est  $\sigma \sim 6.6895 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
- concentration des porteurs majoritaires ( $\text{cm}^{-3}$ ) est  $1,4207 \times 10^{16} (\text{cm}^{-3})$
- La mobilité est  $\mu = 2.9428 \times 10^{2} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$

Enfin d'après les résultats des propriétés structurale, électrique et optique nous remarquons que le silicium mono-like est presque identique au silicium Monocristallin.

Nous avons ensuite expliqué la technique de fabrication de nos cellules photovoltaïques en silicium.

Pour la caractérisation des cellules solaires réalisées, nous avons utilisé une technique de caractérisation sous éclaircissement  $I(V)$ . Le simulateur utilisé pour fournir une insolation proche de l'éclaircissement normalisé a permis de mesurer les paramètres caractéristiques des cellules photovoltaïques: le courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ), le facteur de forme (FF) et, finalement le rendement de conversion de la cellule ( $\eta$ ).

Les résultats obtenus sur les trois cellules de Cz-Si-, ML-Si et mc-Si. On relève la forte densité de courant de court-circuit **J<sub>cc</sub>** sur la cellule au mc-Si **28.51** mA/cm<sup>2</sup> par rapport à

## Conclusion générale

celle du Cz-Si qui est égale à **25.75** mA/cm<sup>2</sup> et celle de ML-Si qui atteint **24.5** mA/cm<sup>2</sup>. Cependant l'existence de shunts aux bords de la jonction, comme le montre la valeur de tension de circuit ouvert  $V_{co}$  de **393** mV, a dégradé la caractéristique  $I(V)$  de la cellule au ML-Si.

Le meilleur rendement (11.6%) à été obtenu sur la cellule mc-Si car il a moins de shunt sur les bords et à travers la jonction. Aussi, le process est plus adapté au silicium multicristallin que pour le ML-Si et le Cz-Si. En effet, le process PECVD de dépôt de nitrure, à travers l'insertion d'hydrogène permet de passiver efficacement le mc-Si en surface et en volume ce qui lui donne l'avantage sur le rendement final.

Les cellules solaires réalisées sur le matériau de ML-Si indiquent des résultats prometteurs. Nous avons montré que le silicium monolike peut servir de matériau de base pour fabriquer une cellule solaire. Ses propriétés physico-chimiques ont similaires sinon meilleurs que celles du Silicium monocristallin et multicristallin.

En adaptant le process de fabrication de la cellule au matériau de silicium monolike, nous pourrions obtenir des résultats intéressants.

---

---

*Références bibliographiques*

---

---

- [1] Y.Da, Y.Xuan, Q.Li, "From light trapping to solar energy utilization: a novel photovoltaic-thermoelectric hybrid system to fully utilize solar spectrum", *Energy* 95:200-10. (2016).
- [2] B.Gao, S.Nakano, H.Harada, Y.Miyamura, T.Sekiguchi, K.Kakimoto, "Single-seed casting large-size monocrystalline silicon for high-efficiency and low-cost solar cells", *Engineering*, 1(3), 378-383. (2015).
- [3] V.Prakash, A.Agarwal,E. K.Mussada "Processing Methods of Silicon to its Ingot: a Review ". *Silicon*, 11(3), 1617-1634. (2019).
- [4] B.Schwartz, H.Robbins, "Chemical Etching of Silicon II. The System HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, and HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>", *Journal of the electrochemical society*, 107(2), 108. (1960).
- [5] K.P. Rola, I.Zubel, "Study on etching anisotropy of Si(hkl) planes in solutions with different KOH and isopropyl alcohol concentrations", *Materials Science-Poland* *Materials Science-Poland*, 29(4), 278-284. (2011).
- [6] K.P.Rola, K.Ptasinski, A.Zakrzewski, I.Zubel, "Silicon 45 micromirrors fabricated by etching in alkaline solutions with organic additives". *Microsyst. Technol.* 20(2), 221–226. (2014).
- [7] <http://www.goodfellow.com/F/Silicium-Cible-de-pulverisation.html>
- [8] H.Mthiew, « dispositifs électroniques à semi-conducteurs », (livre) édition Masson. (2001).
- [9] M.Sze, « Physics of semiconductors devices », 3rd edition, New-York, Wiley, (2007).
- [10] "Mono-like Silicon Processing as a Route to a Better Solar Cell\_EnergyTrend PV". <https://m.energytrend.com/knowledge/20110802-1759.html#top>.
- [11] M.S.Belkaïd, « contribution à la réalisation et l'optimisation d'hétérojonctions à semi-conducteurs de types silicium-oxyde d'étain », thèse de magister, U-S-T-H-B. (1984).
- [12] B.S.Xakalashé, M. Tangstad, «Silicon processing: from quartz to crystalline silicon solar cells» *Chem Technol*, (March), 6-9. (2012).
- [13] J.Harkonen, "processing of high efficiency silicon solar cells"; these doctorat; Helsinki University of technology, Espoo. (2001).
- [14] ITRPV 2019 tenth edition.
- [15] H. Kintz, « Réalisation de couches minces nanocomposites par un procédé original couplant la pyrolyse laser et la pulvérisation magnétron: application aux cellules solaires tout silicium de troisième génération », Doctoral dissertation, Université Paris Sud-Paris XI. (2013).
- [16] A.Hautcoeur, "Les monocristaux. Élaboration et mise en œuvre", *Journal de physique*. (1982).
- [17] P.Andonov, "Etude de l'orientation cristallographique dans un silicium polycristallin massif." *Revue de Physique Appliquée* 17(10), 657-679. (1982).
- [18] J.Vedde, T.Clausen, L.Jensen, "Float-zone silicon for high volume production of solar cells," in 3<sup>rd</sup> World conference on photovoltaic energy conversion, Osaka, 2003. *Proceedings of IEEE*. 1, 943-946. (2003).
- [19] P.H.Haumesser, « Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'Ytterbium », Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6. (2000).

## Références bibliographiques

- [20] D.Ouadjaout, Y.Gritli, L.Zair, M.Boumaour “Growth by the Heat Exchanger Method and Characterization of Multi-crystalline Silicon ingots for PV”, *Rev. Energ. Ren*, 8, 49-54. (2005).
- [21] K.LAGHA, « Etude et réalisation de semi-conducteur SnO<sub>2</sub> par CVD: application photovoltaïque » thèse magister UMMTO. (2005).
- [22] F.Huang, R.Chen, J.Guo, H.Ding, Y.Su, J.Yang, et al., “Feasibility of directional solidification of silicon ingot by electromagnetic casting”, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 15, 380–385. (2012).
- [23] R.Chen, F.Huang, J.Guo, H.Ding, Y.Su, J.Yang, H.Fu, “Effect of parameters on the grain growth of silicon ingots prepared by electromagnetic cold crucible continuous casting”, *J. Cryst. Growth.* 332, 68–74. (2011).
- [24] <http://www.emix.fr/index.php>, (n.d.).
- [25] I.Perichaud, S.Martinuzzi, F.Durand, “Multicrystalline silicon prepared by electromagnetic continuous pulling: recent results and comparison to directional solidification material”, *Sol. Energy Mater. Sol.Cells.* 72(1-4), 101–107. (2002)
- [26] W.Schmidt, B.Woesten, J.Kalejs, « Manufacturing technology for ribbon silicon (EFG) wafers and solar cells » *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 10 (2) 129-140.(2002).
- [27] [www.carbonelorraine.com](http://www.carbonelorraine.com)
- [28] T.Markvart, L.Castañer, "Solar cells: materials, manufacture and operation/edited by Tom Markvart and Luis Castañer." Elsevier Advanced Technology. (2010).
- [29] F.Jay, D.Muñoz, T.Desrues, E.Pihan, V.A.De Oliveira, N.Enjalbert, A.Jouini, “Advanced process for n-type mono-like silicon a-Si: H/c-Si heterojunction solar cells with 21.5% efficiency”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 690-695. (2014).
- [30] N. Stoddard, B. Wu, L.Maisano, R. Russell, J. Creager, et al, in: Proceedings of the 18<sup>th</sup> Workshop on “Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes”. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 7–14. (2008).
- [31] Y. Miyamura, H. Harada, K. Jiptner, J. Chen, R.R. Prakash, et al., “Crystal growth of 50 cm square mono-like Si by directional solidification and its characterization”, *J. Cryst. Growth* 401, 133–136. (2014).
- [32] A. Black, J. Medina, A. Piñeiro, E. Dieguez, “Optimizing seeded casting of mono-like silicon crystals through numerical simulation”. *Journal of Crystal Growth*, 353, 12–16 .(2012).
- [33] A.Jouini, D.Ponthenier, H.Lignier, N.Enjalbert, B.Marie, et al, “Improved multicrystalline silicon ingot crystal quality through seed growth for high efficiency solar cells” *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 20, 735–746. (2012).
- [34] K. Kutsukake, N. Usami, Y. Ohno, Y. Tokumoto, and I. Yonenaga, “Control of Grain Boundary Propagation in Mono-Like Si: Utilization of Functional Grain Boundaries”, *Appl. Phys. Express* 6, 025505. (2013).
- [35] W. Ma, G. Zhong, L. Sun, Q. Yu, X. Huang, et al, “Influence of an insulation partition on a seeded directional solidification process for quasi-single crystalline silicon ingot for high-efficiency solar cells”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 100, 231–238. (2012).

- [36] A.Lantreibecq, « *Détermination de la nature et de l'origine des défauts cristallins dans le silicium monolite* ». Diss. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier. (2018).
- [37] L.Liu, Q.Yu, X.Qi, W.Zhao, G.Zhong, « Controlling solidification front shape and thermal stress in growing quasi-single-crystal silicon ingots: Process design for seeded directional solidification », *J. Appl. Therm. Eng.* 91, 225–233. (2015).
- [38] J. P. Garandet, "On the thermal stresses in vertical gradient freeze furnaces." *Journal of crystal growth*, 96(3), 680-684. (1989).
- [39] J.G.Beesley, U.Schönholzer, "Slicing 80 micrometer wafers–process parameters in the lower dimensions," in proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 956-962. (2007).
- [40] C.Ngô, H.Ngô, « *Physique des semi-conducteurs* », 3. Dunod. (2012).
- [41] J. P. Bâillon, J. M.Dorlot, « Des matériaux », Presses inter Polytechnique, (2000).
- [42] T. Duffar, "Cristallogénèse", cours INPG-ENSEEG.
- [43] G.Mathian, H.Amzil, "Dependance electronic properties of polysilicon grain size intragrain defects", *solide sta. Elect.*26(2), 131-141. (1983).
- [44] H.J.Moller, L.Long, M.Werner, D.Yang, "Oxygen and Carbon Precipitation in Multicrystalline Solar Silicon", *phys. stat. sol. A*, 171(1), 175-189. (1999).
- [45] V.BORJANOVIC, M.JAKSIC, Ž.Pastuović, B.Pivac, E.Katz, "IBIC Studies of structural defect activity in different polycrystalline silicon material", *Vacuum*. 71(1-2), 117–122. (2003).
- [46] X.Gu, X.Yu, K.Guo, L.Chen, D.Wang, D.Yang, "Seed-assisted cast quasi single crystalline silicon for photovoltaic application: Towards high efficiency and low cost silicon solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 101, 95–101. (2012).
- [47] A.Goetzberger, V.U.Hoffmann, "photovoltaic solar energy generation", Springer Science & Business Media, 112. (2005).
- [48] T.F.Ciszek, T.H.Wang, M.R.Page, R.E.Bauer, M.D.Landry, "Solar-grade silicon from metallurgical-grade silicon via iodine chemical vapor transport purification", In Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 206-209. IEEE. (2002).
- [49] J.Veirman, « Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique », Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2011).
- [50] M.J.Kerr, "Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells". Ph.D. Australian National University. (2002).
- [51] D.K.Schroder, « Carrier Lifetimes in Silicon » *IEEE Transactions on Electron Devices* 44(1), 160-170. (1997).
- [52] W.Bardyszewski, D.Yevick, "Stimulated recombination in highly excited GaAs", *Physical Review B*, 39(15), 10839. (1989).
- [53] N.Menguy, « cours sur le microscope électronique à balayage (MEB) », Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés.
- [54] J.Faerber, « Microscopie Electronique à Balayage M.E.B. », Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, (2007).

## Références bibliographiques

- [55] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie\\_%C3%A9lectronique\\_%C3%A0\\_balayage](https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage).
- [56] T.Nychyporuk, thèse de doctorat, « Nouvelles morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques: Elaboration, propriétés Physico-chimiques et Applications», Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. (2006).
- [57] CEA, «Le microscope à force atomique (AFM)» de la recherche à l'industrie, France. (2008).
- [58] J.Haunschild, M.Glatthaar, M.Demant, J.Nievendick, M.Motzko, S.Rein, E.R.Weber, "Quality control of as-cut multicrystalline silicon wafers using photoluminescence imaging for solar cell production", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94(12), 2007–2012. (2010).
- [59] J.Haunschild, J.Broisch, I.Reiss, S.Rein, "Cz-Si wafers in solar cell production: Efficiency-limiting defects and material quality control", *Photovoltaics international* 15, 50 -59. (2012).
- [60] O.Nos, W.Favre, F.Jay, F.Ozanne, A.Valla, J.Alvarez, D.Muñoz, P.J.Ribeyron, "Quality control method based on photoluminescence imaging for the performance prediction of c-Si/a-Si:H heterojunction solar cells in industrial production lines", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 144,210–220. (2016).
- [61] P.Papet, "Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin", *L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Thèse de doctorat* Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. (2007).
- [62] M.Xu, A.Jaffré, J.Alvarez, J.P.Kleider, A.Jitrong, *et al*, "Temperature dependent photoluminescence and micro-mapping of multiple stacks In-As quantum dots". In *AIP Conference Proceedings* American Institute of Physics, 1649(1), 3-7. (2015)
- [63] M.Xu, "Photoluminescence techniques for the characterization of photovoltaic interfaces", Thèse de doctorat. Paris Saclay. (2016).
- [64] E.Defay, «Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> sur silicium pour applications aux microsystèmes », Thèse de Doctorat, Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon, INSA. (1999).
- [65] R.Guinebretière, "X-ray diffraction by polycrystalline materials". John Wiley & Sons. (2013).
- [66] M.N.Tabti, "Synthèse et caractérisation des silices mésoporeuses et application dans la photo-décomposition de l'eau", Mémoire de Master, U. Blida. (2012).
- [67] H.Tahi, "Etude et réalisation d'un bâti de recuit pour les couches minces semiconductrices transparentes (TCO)", Mémoire de magister, UMMTO, (2005).
- [68] M.Dalibart, S.Servant, « Spectroscopie dans l'infrarouge », *Techniques de l'Ingénieur*, *Citée aux pages: 77, 78 et, 80.* (2000).
- [69] M.Olivier, N.Rochat, A.Chabli, G.Lefeuvre, F.Conne, "Multiple internal reflection spectroscopy:a sensitive non-destructive probe for interfaces and nanometric layers" *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4(1-3),15-18. (2001).
- [70] C.V.Raman, « A Change of Wave-length in Light Scattering », *Nature*, (121), 619. (1928).

## Références bibliographiques

- [71] J.Yan, T.Asami, T.Kuriyagawa, « Nondestructive measurement of machining-induced amorphous layers in single-crystal silicon by laser micro-Raman spectroscopy », *Precis. Eng.*, 32(3), 186- 195. (2008).
- [72] M.Maoudj, A.Messaoud, S.Mezghiche, E.Mameri, M.Berouaken, « Conception et réalisation d'un testeur du type de conductivité du semiconducteur par la méthode de la pointe chaude » 2<sup>th</sup> International Conference On Electronics, Electrical And Automatic November 16-18, 2013, ENP, Oran, Algeria.
- [73] B. G. Yacobi, "Semiconductor materials: an introduction to basic principles", Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, p. 175 (2003).
- [74] E.H.Hall, "On a New Action of the Magnet on Electric Currents", The Johns Hopkins University Press, American Journal of Mathematics, 2(3), 287-292. (1879).
- [75] A.Cuevas, R.A.Sinton, M.Stuckings, "Determination of recombination parameters in semiconductors from photoconductance measurements", in IEEE, 16–19. (1996).
- [76] E. Yablonoitch and G. D. Cody, "Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells," IEEE Transactions on Electron Devices, 29(2), 300–305, (1982).
- [77] P.Fath, C.Marckmann, E.Bucher, G.Willeke, "Multicrystalline silicon solar cells using a new high throughput mechanical texturization technology and a roller printing metallization technique", Proceedings of the 13<sup>th</sup> European PV Solar Energy Conference, Nice, 23-27 Oct. 29-32.(1995).
- [78] L.A.Dobrzański, A.Drygała, "Surface texturing of multicrystalline silicon solar cells", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 31(1),77-82. (2008).
- [79] L.A.Dobrzański, A.rygała, K.Gołombek, P.Panek, E.Bielańska, P.Zieba, "Laser surface treatment of multicrystalline silicon for enhancing optical properties," Journal of Materials Processing Technology, 201(1–3), 291–296. (2008).
- [80] W.A.Nositschka, C.Beneking, O.Voigt, H.Kurz, "Texturisation of multicrystalline silicon wafers for solar cells by reactive ion etching through colloidal masks", Solar Energy Materials and Solar Cells, 76(2), 155–166. (2003).
- [81] D.S.Ruby, S.H.Zaidi, S.Narayanan, B.M.Damiani, A.Rohatgi, "RIE-texturing of multicrystalline silicon solar cells," Solar Energy Materials and Solar Cells, 74(1- 4), 133–137. (2002).
- [82] A.El amrani, R.Tadjine, F.Y.Moussa, "Microstructures formation by fluorocarbon barrel plasma etching." *International Journal of Plasma Science and Engineering*, 2008. (2008).
- [83] D.B. Lee, "Anisotropic Etching of Silicon", J. Appl. Phys. 40(11), 4569-4574. (1969)
- [84] R.Einhaus, E.Vazsony, J.Szlufcik, J.Nijs, R.Mertens, "Isotropic Texturing of Multicrystalline Silicon Wafers with Acid Texturing Solutions", Proceedings of the 26<sup>th</sup> IEEE PVSC, Anaheim, 167-170. (1997).
- [85] D.H.Neuhaus, A.Münzer, "Industrial Silicon Wafer Solar Cells", Advances in Opto Electronics, 10, 1115-24521. (2007).
- [86] C.Sethi, V.K.Anand, K.Walia, S.C.Sood, "Optimization of surface reflectance for alkaline textured monocrystalline silicon solar cell". Int. J. Comput. Sci. Commun. Technol, (IJCSCT), 5(1), 785-788. (2012).

- [87] E.Bassous, E.F.Baran, "The fabrication of high precision nozzles by the anisotropic etching of (100) silicon", *Journal of the Electrochemical Society* 125(8), 1321-1327. (1978).
- [88] C.Rongqiang, Q.Huilan, "An investigation of the texture surface silicon solar cell", *Foreign Technology Div Wright-Patterson Afb Oh*; Oct 6. (1983).
- [89] H.Seidel, L.Cespregi, A.Heuberger, H.Baumgartel, "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I. Orientation Dependence and Behaviour of Passivation Layers", *J. Electrochem. Soc.* 137(11), 3612-3626. (1990).
- [90] A.W.Nevin, "Application of bonded wafers to the fabrication of electronic devices." *Wafer Bonding*. Springer, Berlin, Heidelberg, 193-261. (2004).
- [91] O.BOUDIA, « Etude de l'effet couronne sur le silicium multicristallin », *Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), Faculté du Génie Electrique et d'Informatique*. (2009).
- [92] N.Sahouane, « Étude de l'apport des couches antireflets et de la texturisation aux performances des cellules solaires en silicium cristallin », *Diss. Université Ahmed Draïa-Adrar*. (2016).
- [93] Zhu, Xin, Lei Wang, and Deren Yang. "Investigations of Random Pyramid Texture on the Surface of Single-Crystalline Silicon for Solar Cells", *Proceedings of ISES World Congress 2007 (Vol. I–Vol. V)*. Springer, Berlin, Heidelberg. (2008).
- [94] I.Tobías, C.del Cañizo, J.Alonso, "Crystalline Silicon Solar Cells and Modules", In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 265–313. ( 2011).
- [95] I.Zubel, F.Granek, K.Rola, K.Banaszczyk, "Texturization of Si(100) substrates using tension active compounds", *Applied Surface Science*, 258, 9067– 9072. (2012).
- [96] J.Kegel, H.Angermann, U.Stürzebecher, B.Stegemann, "IPA-free texturization of nType Si wafers: correlation of optical, electronic and morphological surface properties", *Energy procedia* 38, 833-842. (2013) .
- [97] D.L.King, M.E.Buck, "Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells", in *Proc. 22<sup>nd</sup> IEEE PVSC*, 303-308. (1991).
- [98] F.Restrepo, C.E.Backus, "On Black Solar Cells or the Tetrahedral Texturing of a Silicon Surface", *IEEE Trans. Elec. Dev.* ED-23(10), 1193-1195. (1976).
- [99] S.R.Chitre, "A high volume cost efficient production macrostructuring process", in *Proc. 13<sup>th</sup> IEEE PVSC*, New York/ Washington, 152-154. (1978).
- [100] S.Bilgen, "Structuring of surface for light management in monocrystalline si solar cells" A Thesis Submitted To The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University, august. (2015).
- [101] I.Zubel, M.Kramkowska, "The Effect of Isopropyl Alcohol on Etching Rate and Roughness of (100) Si Surface Etched in KOH and TMAH Solutions", *Sens. Actuat. A93*, 138-147. (2001).
- [102] J.D.Hylton, A.R.Burgers, W.C. Sinke, "Alkaline Etching for Reflectance Reduction in Multicrystalline Silicon Solar Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 151(6), G408-G427. (2004).
- [103] J.D.Hylton, "Light coupling and light trapping in alkaline etched multicrystalline silicon wafers for solar cells", *Thesis, Netherlands*. (2006).

- [104] M.Xun, L.Zuming, L.Hua, L.Jintian, "Surface Texturisation of Monocrystalline Silicon Solar Cells", IEEE. (2011).
- [105] I.Zubel, M.Kramkowska, "Etch rates and morphology of silicon (h k l) surfaces etched in KOH and KOH saturated with isopropanol solutions", *Sens. Actuators A Phys.* 115, 549–556. (2004).
- [106] E.Demesmaeker, "Theoretical and experimental study of advanced concepts for high efficiency crystalline silicon solar cells", PhD thesis, Catholic University of Leuven, Belgium. (1993).
- [107] K.Rola, I.Zubel, "Impact of alcohol additives concentration on etch rate and surface morphology of (100) and (110) si substrates etched in koh solutions". *Microsyst. Technol.* 19, 635–643. (2013).
- [108] M.J.Stocks, A.J.Carr, A.W.Blakers, "Texturing of polycrystallinesilicon", in *Proc.1st WCPEC*, Hawaii, 1551-1554. (1994).
- [109] Y.T.Cheng, J.J.Ho, S.Y.Tsai, Z.Z.Ye, W.Lee, D.S.Hwang,... & Wang, K.L. "Efficiency improved by acid texturization for multi-crystalline silicon solar cells", *Solar Energy*, 85(1), 87-94. (2011).
- [110] A.Hauser, I.Melnyk, E.Wefringhaus, F.Delahaye, G.Vilsmeier, P.Fath, "Acidic texturisation of mc-si using a high throughput in-line prototype system with no organic chemistry", 19<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11, June, Paris, France, 1094-1097. (2004).
- [111] P.Panek, M.Lipiński, "Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells", *J. Dutkiewicz, Journal Of Materials Science*, 40, 1459-1463. (2005).
- [112] F.Abdo, "Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon. (2007).
- [113] A.E.Becquerel, "Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen des courants électriques", *Les Comptes Rendus de l'Académie des sciences CR Acad.Sci* 9, 145-149. (1839)
- [114] A.Green.Martin, "photovoltaic principles", *Physica E*, 14, 11-17. (2002).
- [115] S.M.Sze, "Physics of semiconductor Devices", Wiley, New York. (1969).
- [116] H.Benson, «*Physique III: Ondes, optique, et physique moderne*,» de Boeck supérieur, 3. (2016).
- [117] N.Oleksiy, Simulation, « fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrière interdites », Thèse de Doctorat. (2005).
- [118] Y.Veschetti, « Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince », Thèse de Doctorat, Physique des semi-conducteurs, Université Louis Pasteur Strasbourg, Octobre. (2005).
- [119] W.Schokey and W.T.Read, *Phys Rev.* 87, 835-842. (1952).
- [120] N.Sahouane, « Elaboration, Modélisation et Caractérisation des Cellules Solaires de type III<sup>ème</sup> Génération dotées de Couches Antireflets à Indice Graduel », Université Abou Bekr Belkaïd: Thèse de Doctorat. (2016).

## Références bibliographiques

- [121] Rohatgi, Ajeet, P.Rai-Choudhury, "Design, fabrication, and analysis of 17-18 percent efficient surface-passivated silicon solar cells." IEEE Transactions on Electron Devices 31(5), 596-601. (1984).
- [122] K.Bouzidi, M.Chegaar, A.Bouhemadou, "Solar cells parameters evaluation considering the series and shunt resistance", Solar Energy Materials & Solar Cells, 91, 1647–1651. (2007).
- [123] B.Thuillier, « Caractérisation structurale des contacts ohmiques réalisés à partir d'encre métalliques sur cellule photovoltaïques en silicium multicristallin », Thèse de Doctorat, INSA Lyon. (2001).
- [124] B.Benabadji née Benyelles, « Dimensionnement des émetteurs enterrés EWT des cellules solaires industrielles à base de silicium multicristallin ». Diss. 04-06-2018. (2018).
- [125] A.Bouyelfane, A.Zerga, « Effet de la résistance carrée de l'émetteur diffusé  $\text{POCl}_3$  et de la largeur des doigts sérigraphiés d'une cellule solaire conventionnelle au mc-Si », Journal of Scientific Research, 1(0). (2010).
- [126] D.Bouhafs, « Contribution au développement de cellules solaires au silicium multicristallin par gettering au phosphore et atomisation d'émulsions dopantes ». Thèse de doctorat. Université M'hamed Bougara, Boumerdés. Faculté des Sciences de l'Ingénieur. (2009).
- [127] H.Angermann, W.Henrion, A.Röseler, M.Rebien, "Wet-chemical passivation of Si(111)- and Si(100)-substrates", Mater. Sci. Eng. B, 73(1–3), 178–183. (2000).
- [128] B.Hoex, J.Schmidt, R.Bock, P.P.Altermatt, M.C.M.van de Sanden, W.M.M.Kessels, "Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Applied Physics Letters 91, 112107. (2007).
- [129] A.Defresne, « Amélioration de la passivation de cellules solaires de silicium à hétérojonction grâce à l'implantation ionique et aux recuits thermiques », Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay. (2016).
- [130] S.Meziani, « Etude de structures à gradient d'indice de réfraction élaborées à base de  $\text{SiN}_x$  et  $\text{O}_x \text{N}_y$  par PECVD pour des applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat USTHB. (2017).
- [131] G.Poulain, « Procédés laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement », Thèse de Doctorat: INSA de Lyon. (2014).
- [132] A.Hamdi, C.Amri, R.Ouertani, H.Ezzaouia, "Effect of etching time on morphological, optical and structural properties of silicon nanowire arrays etched on multi-crystalline silicon wafer", J Mater Sci-Mater El 28(6), 4807-4813. (2017).
- [133] A.J.Nijdam, "Anisotropic wet-chemical etching of silicon", PhD thesis, University of Twente, The Netherlands. (2001).
- [134] P.Allongue, V.Costa-Kieling, H. Gerischer, "Etching of Silicon in NaOH Solutions, II. Electrochemical Studies of n-Si(111) and (100) and Mechanism of the Dissolution", J. Electrochem. Soc. 140 (4), 1018-1026. (1993).
- [135] P.M.M.Bressers, J.J.Kelly, J.G.E.Gardeniers, M.Elwenspoek, "Surface morphology of p-type (100) silicon etched in aqueous alkaline solution", J. Electrochemical Society 143(5), 1744-1750. (1996).

## Références bibliographiques

- [136] M.j.Declercq, L.Gerzberg, J.D.Meindl, "Optimization of hydrazine-water solution for anisotropic etching of silicon in integrated circuit technology", J. Electrochem.Soc, 122(4), 545-552. (1975).
- [137] T.Markvart, L.Castañer, "Solar Cells: Materials Manufacture and Operation". (2005).
- [138] F.Boufelgha, Y.Chettate, S.Belhousse, "O<sub>i</sub> and C<sub>s</sub> Impurities Study on the Edge of Si mc Ingot for Photovoltaic Applications", Universal Journal of Physics and Application, 10(2), 40-42. (2016).

## Résumé:

Le silicium mono-like (Quasi-mono) est une nette amélioration de la qualité cristalline du silicium multicristallin. Un pavage de silicium au fond des fours de cristallisation (technique de la solidification dirigé) permet d'orienter la croissance du silicium afin d'obtenir un matériau quasi monocristallin. A partir de ce silicium, nous allons pouvoir obtenir une qualité cristallographique équivalente à celle du silicium Czochralski (Cz-Si). Le silicium mono-like (ML-Si) permet donc d'avoir une productivité proche de celle du silicium multicristallin (mc-Si) donc avec un faible coût et des rendements de conversion proche de ceux obtenus sur du silicium monocristallin matériau de qualité.

La réflexion est à l'origine de pertes importantes pour la cellule photovoltaïque (PV). La texturisation est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule.

Le but de ce travail est l'étude du matériau de silicium Mono-Like (ML-Si). Ses propriétés physiques et chimiques sont analysées et comparées à celles du silicium monocristallin obtenu par tirage Czochralski (Cz-Si) et du silicium multicristallin (mc-Si). Après traitement chimique de chaque matériau, la surface est analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX). On observe que le Cz-Si et le ML-Si présentent la même morphologie et la même orientation cristallographique. L'analyse FTIR montre une teneur en oxygène (interstitiel) du même ordre pour les trois matériaux, mais les valeurs de ML-Si plus proches de celles de mc-Si. La concentration de carbone substitutionnel du ML-Si est intermédiaire entre le Cz-Si et celles du mc-Si. La réflectivité de ML-Si est de 5 % supérieure à celle de Cz-Si et beaucoup plus faible que la surface de mc-Si après texture NaOH. L'analyse par photoluminescence indique que les matériaux ML-Si et Cz-Si présentent une meilleure homogénéité que le matériau mc-Si. Au final, nous présentons les avantages et les inconvénients du matériau ML-Si par rapport au Cz-Si et au mc-Si. Le ML-Si a de meilleures propriétés structurales, ayant moins de joints de grains et de dislocations que le mc-Si. De plus, le fait de contenir un seul grain permet d'obtenir une réflectance de surface plus faible en utilisant une texture alcaline. Nous avons également constaté que le ML-Si est presque identique au Cz-Si en orientation cristallographique. Nous avons pu réaliser une cellule solaire à base de silicium monolike. Des résultats obtenus sur les trois cellules de Cz-Si, ML-Si et mc-Si, on relève la forte densité de courant de court-circuit  $J_{cc}$  sur la cellule au mc-Si **28.51** mA/cm<sup>2</sup> par rapport à celle du Cz-Si qui est égale à **25.75** mA/cm<sup>2</sup> et celle de ML-Si qui atteint **24.5** mA/cm<sup>2</sup>. Cependant l'existence de shunts aux bords de la jonction, comme le montre la valeur de tension de circuit ouvert  $V_{co}$  de **393** mV, a dégradé la caractéristique I(V) de la cellule au ML-Si.

Les cellules solaires réalisées sur le matériau de Si-ML indiquent des résultats prometteurs. En adaptant le process de fabrication de la cellule au matériau de silicium mono-like, nous pourrions obtenir des résultats intéressants.

Ces résultats impliquent que le silicium Mono-Like est un très bon candidat avec un potentiel prometteur et intéressant pour une application photovoltaïque.

**MOTS CLES :** Silicium Mono-Like (Quasi-mono), Propriétés Physico-Chimiques, Traitements Chimique, Analyse

## **Abstract:**

Mono-like silicon (Quasi-mono) is a clear improvement in the crystal quality of multicrystalline silicon (mc-Si). By tiling the silicon at the bottom of the crystallization furnace (directed solidification technique), the growth of the silicon can be oriented to obtain a monocrystalline material. From this silicon, we will be able to obtain a crystallographic quality equivalent to that of Czochralski-monocrystalline (Cz-Si). Mono-like silicon therefore allows productivity close to that of mc-Si (low cost) and conversion yields close to those obtained on mono Cz-Si (quality).

Reflection causes significant losses for the photovoltaic (PV) cell. Texturing is used to decrease the reflectivity of the cell surface.

The aim of this work is the study of the mono-like material (ML-Si) of silicon. Its physical and chemical properties are analyzed and compared to those of Czochralski-monocrystalline silicon (Cz-Si) and multicrystalline silicon (mc-Si). After chemical treatment of each material, the surface is analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). We observe that Cz-Si and ML-Si present the same morphology and crystallographic orientation. FTIR analysis shows (interstitial) oxygen content of the same order for three materials but with values of ML-Si closer to that of mc-Si. Substitutional carbon concentration is intermediate for ML-Si between those of Cz-Si and mc-Si. Reflectivity of ML-Si is 5% higher than that of Cz-Si and much lower than mc-Si surface after NaOH texture. Photoluminescence analysis indicates that ML-Si and Cz-Si materials present better homogeneity than mc-Si material. At the final, we present the advantages and drawbacks of ML-Si material with regard to Cz-Si and mc-Si. ML-Si has better material properties, having fewer grain boundaries and dislocations compared to mc-Si. In addition, containing a single grain allows a lower surface reflectance to be obtained by using alkaline texturing.

We were able to make a solar cell based on mono-like silicon. From the results obtained on the three cells of Cz-Si, ML-Si and mc-Si, we note the high short circuit current density  $J_{sc}$  on the cell mc-Si at  $28.51 \text{ mA/cm}^2$  compared to that of Cz-Si which is equal to  $25.75 \text{ mA/cm}^2$  and that of ML-Si which reaches  $24.5 \text{ mA/cm}^2$ . However the existence of shunts at the edges of the junction, as indicated by the open circuit voltage value  $V_{oc}$  of  $393 \text{ mV}$ , has degraded the  $I(V)$  characteristic of the cell at ML-Si. Solar cells made of the Si-ML material show promising results. By adapting the manufacturing process of the cell to the mono-like silicon material, we will be able to obtain interesting results.

We also find that ML-Si is almost identical to Cz-Si. The ML-Si with this interesting property is a good material for PV applications.

**Keywords:** Mono-like (quasi-single crystalline) silicon, Physico-chemical properties, Chemical treatment, Analysis, Texturing.