

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou
Faculté de Génie de la Construction
Département Génie Mécanique



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de master 2

FELIERE : Génie Mécanique

SPECIALITE : Fabrication mécanique et productique

**Étude des propriétés d'un matériau quasi-mono (mono-like) à
base de silicium pour application photovoltaïque**

Présentée par : HOCINE Abdelwahed

Encadré par : Mme BENSEBA Ghalia

Jury de soutenance :

M^r. OULD OUALI Mohand

Président

Mme. BENSEBA Ghalia

Encadrante

Mme. SI HADJ MOHAND Chafiaa

Examinatrice

Promotion : 2025-2026

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail, avant tout, à la mémoire de mon cher Père Mohamed, dont le souvenir m'accompagne chaque jour et m'inspire courage et persévérance. Puissent ces lignes être un hommage à son amour et à ses sacrifices. Ce travail se veut aussi une modeste excuse, même s'il arrive tardivement après son décès, pour lui témoigner la gratitude et la reconnaissance que je lui dois.

Je le dédie également à ma mère bien-aimée Souad, qui a toujours été un pilier de patience, d'affection et de sagesse.

À mes frères Billal et Hicham et à ma sœur Hanane, pour leur présence réconfortante.

À ma chère épouse Hayet, pour sa compréhension, sa patience et son soutien inestimable, ainsi qu'à mes deux fils Mohamed et Shahin, véritables sources de joie, de motivation et d'espérance en l'avenir.

À l'âme de mon beau-père Arezki.

À ma belle-mère Baya et mes belles sœurs Sarah, Nadjet et Ferial.

À mes chers collègues étudiants chrif, yanis, moussa, kamel, ryadh, abdelmoumen, et said, compagnons durant mon parcours d'études dont la camaraderie, le partage ont marqué mon chemin universitaire

Enfin, je dédie ce travail à mon ami sincère Abdellah, dont l'amitié, le soutien et les encouragements m'ont été d'un grand secours.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à madame BENSEBA Ghalia, mon encadrante, pour son suivi rigoureux, ses précieux conseils, sa patience et son soutien constant tout au long de l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie également les membres du jury qui me font l'honneur d'évaluer ce travail, ainsi que pour leurs remarques et suggestions enrichissantes.

Mes sincères remerciements vont aussi à l'équipe du laboratoire de l'Université de Boumerdes (Mohamed BOUGUERA), qui m'a accueilli et a mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce projet. Je leur suis particulièrement reconnaissant pour l'aide précieuse accordée lors de la réalisation des tests expérimentaux.

Enfin, j'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail.

Table des matières

I- Sommaire

II- Liste des figures

III- Liste des tableaux

IV- Symboles et abréviations

Introduction générale..... 10

Chapitre I : Recherche bibliographique approfondie sur le silicium cristallin

I. Silicium cristallin	5
I.2. Les types de silicium cristallin	11
I.3. Élaboration du silicium	14
I.4. La fabrication et purification du silicium métallurgique	15
I.5. Fabrication des plaquettes du silicium	20
I.6. Croissance du silicium monocristallin	20
I.7. Croissance du silicium multicristallin.....	24
I.8. Fabrication des lingots du silicium multicristallin	27
I.9. Principe de fabrication du silicium monolike	31
I.9. Découpage des plaquettes	32
I.10. Applications de silicium cristallin dans l'industrie	34
I.11. Etude comparative entre les différents types de silicium cristallin.....	35

Conclusion..... 38

Chapitre II : Les Semi-conducteurs

II.1. Généralités sur les semi-conducteurs.....	40
II.3. La jonction P-N	44
II.4. La Cellule solaire.....	47
II.5. Texturisation et passivation de la surface	52
II.6. Dépôt d'une couche antireflet.....	53
II.7. Réalisation des contacts métalliques	53

Chapitre III : Techniques de caractérisation

III.1. Caractérisation des Matériaux	56
III.2. Micro-optique.....	57

III.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	59
III.4. Diffraction des Rayons X (DRX).....	62
III.5. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	67
III.6. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	70
III.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	72
Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussion	
IV.1. Résultats expérimentaux et discussion	80
IV.2. Résultats et discussions de la microscopie électronique à balayage (MEB).....	82
IV.3. Résultats et discussions de ATG/DSC du silicium mono-like.....	90
IV.4. Résultats et discussions de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	95
IV.7. Résultats et discussions de la diffraction des rayons X (DRX).....	100
IV.8. Synthèse des Résultats.....	102
Conclusion générale	105
Références bibliographiques	107
Résumé	112

Liste des figures

Chapitre I : Recherche bibliographique approfondie sur le silicium cristallin

Figure I-1 : Structure cristalline de type diamant 5

Figure I-2 : Structure de bande du silicium..... 10

Figure I-3 : Lingots de silicium monocristallin..... 11

Figure I-4 : Lingot rectangulaire de silicium multicristallin 12

Figure I-5 : Four de production de silicium par voie carbothermique 16

Figure I-6 : Four de production de silicium métallurgique 16

Figure I-7 : Procédé par voie chimique (traitement avec du HCl). 17

Figure I-8 : Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium..... 18

Figure I-9 : Procédé par voie métallurgique (ELKEM) 18

Figure I-10 : Dispositif expérimental de traitement du silicium métallurgique par plasma thermique..... 19

Figure I-11 : Technique de tirage Czochralski 21

Figure I-12 : Dispositifs expérimentaux de la méthode de Czochralski 22

Figure I-13 : Schéma de principe de la méthode Bridgman horizontale..... 23

Figure I-14 : Schéma de principe de la méthode Bridgman verticale..... 23

Figure I-15 : Technique de tirage float zone 24

Figure I-16 : Cristallisation d'un lingot multicristallin par solidification dirigée 25

Figure I-17 : Description du four HEM 26

Figure I-18 : Procédé HEM..... 27

Figure I-19 : Représentation schématique de la fabrication des lingots de silicium..... 28

Figure I-20 : Les étapes de fabrication de silicium polycristallin avec les conditions optimisées 28

Figure I-21 : Schéma du dispositif pour la technique EMC 29

Figure I-22 : Schéma d'un four de croissance de lingot POLIX	30
Figure I-23 : Procédé de production du silicium en ruban.....	31
Figure I-24 : Cristallisation d'un lingot quasi-mono dans un four avec thermique concave ..	32
Figure I-25 : Procédé de découpage de silicium par sciage a fil.....	33
Figure I-26 : Découpage d'un lingot monocristallin.....	33
Figure I-27 : Schéma représentant le processus d'obtention des wafers	34
Figure I-28 : Le Silicium mono-like: combine la qualité du (Silicium monocristallin) / Coûts de (fabrication du multi cristallin).....	36
Figure I-29 : Texturisation de la surface de wafer.....	37

Chapitre II : Les semi-conducteurs

Figure II-1 : Conductivités des isolants, conducteurs et semi-conducteurs [1, 2]	41
Figure II-2 : Structure électronique du Métal, Isolant et du Semi-conducteur	42
Figure II-3 : Représentation des niveaux de Fermi pour les trois types de S-C [3].....	44
Figure II-4 : Caractéristique courant-tension d'une jonction PN. [5].....	46
Figure II-5 : Jonction PN polarisée en directe. [5]	46
Figure II-6 : Diagramme énergétique d'une jonction PN polarisée en inverse [6].....	47
Figure II-7 : Schéma d'une cellule solaire.....	48
Figure II-8 : Mouvement des porteurs créé dans la cellule Photovoltaïque.	49
Figure II-9 : Cellule solaire à base de silicium cristallin.	50
Figure II-10 : Diffusion du phosphore à partir d'une source liquide POC13 [126].	51
Figure II-11 : Système de diffusion.	52
Figure II-12 : Structure standard à gauche : Photographie de la surface avant (Wafer rond et Carré représente deux sortes de grilles collectrices de porteurs photo générés) ;.....	53

Chapitre III : Techniques de caractérisation

Figure III-1 : Echelles spatiales et techniques d'observation	57
Figure III-2 : Schéma d'un microscope optique.....	58
Figure III-3 : Représentation schématique d'un MEB.	60

Figure III-4 : Schéma du principe d'analyse DRX.	63
Figure III-5 : Diffraction des rayons X sur poudre.	64
Figure III-6 : Méthode des poudres.	66
Figure III-7 : Mettler Toledo TGA/DSC 3+ STARe V16.10.	67
Figure III-8 : Schéma d'une DSC à flux de chaleur.	68
Figure III-9 : Schéma de principe de l'Analyse thermogravimétrique (ATG).	71
Figure II-10 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge.	73
Figure III-11 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) L'interféromètre de Michelson.	74

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussion

Figure IV-1 : Image en microscopie optique (×400) de la surface du silicium mono-like.	80
Figure IV-2 : Micrographie MEB du silicium mono-like [grossissement x100 (1mm)].	84
Figure IV-3 : Micrographie MEB du silicium mono-like [grossissement x400 (200 μm)]	85
Figure IV-4 : Micrographie MEB du silicium mono-like [grossissement x1000 (50 μm)]. ...	86
Figure IV-5 : Micrographie MEB du silicium mono-like [grossissement x3000 (30 μm)]. ...	87
Figure IV-6 : Micrographie MEB du silicium mono-like [grossissement x6000 (10 μm)]. ...	88
Figure IV-7 : Thermo-gramme ATG/DSC du silicium mono-like.	91
Figure IV-8 : Thermo-gramme ATG du silicium mono-like.	92
Figure IV-9 : Thermo-gramme DSC du silicium mono-like.	94
Figure IV-10 : Présente le spectre FTIR du silicium monocristallin.	96
Figure IV-11 : Présente le spectre FTIR du silicium multicristallin.	97
Figure IV-12 : Présente le spectre FTIR du silicium mono-like.	99
Figure IV-13 : Diffractogramme de rayons X du silicium mono-like.	100
Figure IV-14 : Répartition des éléments présents dans l'échantillon (analyse DRX).	101

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Caractéristique de l'atome de silicium..... 6

Tableau I-2 : Propriétés physiques du silicium 8

Tableau I-3 : Propriétés thermiques du silicium 8

Tableau I-4 : Classification du silicium selon la taille des grains 9

Symboles et abréviations

- **Si** : Silicium
- **PV** : Photovoltaïque
- **S-C** : Semi-conducteur
- **e-** : électron
- **p** : concentration des trous
- **n** : concentration des électrons
- **ND** : concentration des donneurs
- **NA** : concentration des accepteurs
- **Nc** : densité d'états dans la bande de conduction
- **Nv** : densité d'états dans la bande de valence
- **Eg** : énergie de gap (bande interdite)
- **Is** : courant de saturation de la jonction
- **K** : constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)
- **q** : charge élémentaire de l'électron ($1,6 \times 10^{-19}$ C)
- **h** : constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J·s)
- **v (nu)** : fréquence (Hz)
- **λ** : longueur d'onde (m)
- **C** : vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m/s)
- **Ln** : longueur de diffusion des électrons
- **Lp** : longueur de diffusion des trous
- **Dn** : coefficient de diffusion des électrons
- **Dp** : coefficient de diffusion des trous
- **Np0** : concentration des électrons minoritaires dans P à l'équilibre

- **Pn0** : concentration des trous minoritaires dans N à l'équilibre
- **ZCE** : Zone de charge d'espace (dans une jonction P-N)
- **V** : tension appliquée (V)
- **I** : courant (A)
- **I(V)** : caractéristique courant-tension d'une jonction
- **DRX** : Diffraction des Rayons X
- **MEB** : Microscopie Électronique à Balayage
- **ATG** : Analyse Thermogravimétrique
- **DSC** : Calorimétrie Différentielle à Balayage
- **CVD** : Dépôt Chimique en Phase Vapeur (Chemical Vapor Deposition)
- **HEM** : Heat Exchanger Method (méthode d'échangeur thermique pour la croissance cristalline)
- **EMC** : Edge-defined Film-fed Growth (croissance par alimentation capillaire)

Introduction générale

L'épuisement graduel des ressources fossiles, associé à une augmentation mondiale de la demande en électricité, pose un défi en matière de sécurité énergétique et de durabilité environnementale. L'un des contributeurs majeurs au réchauffement climatique est la pollution résultant de l'exploitation des combustibles fossiles accompagnée d'une augmentation des émissions de gaz à effet de serre. Cela souligne l'urgence de trouver et de mettre en place des solutions alternatives. Dans cette perspective, l'expansion des énergies renouvelables constitue une option envisageable pour répondre aux exigences énergétiques tout en protégeant l'environnement.

Dans le spectre des énergies renouvelables représentées par énergies hydraulique, éolienne, géothermique ou de la biomasse, l'énergie solaire se distingue, au travers du photovoltaïque, par son abondance, sa large accessibilité et la possibilité de conversion quasi directe de la radiance en électricité. Le photovoltaïque est né du phénomène de l'effet photovoltaïque - découvert par le physicien français Antoine-César Becquerel en 1839 - qui consiste à convertir la lumière en électricité, proprement et silencieusement [14].

À la base de cette technologie se trouve la cellule photovoltaïque dont les performances sont étroitement corrélées aux propriétés des matériaux semi-conducteurs qui la composent. Le silicium dans ses différentes formes cristallines, demeure le matériau de référence de l'industrie photovoltaïque, en raison de sa disponibilité, sa stabilité mais aussi de ses propriétés électroniques bien maîtrisées, énoncées dans les ces derniers paragraphes.

Cette recherche est ici concrétisée par ce mémoire de master qui vise à travailler sur les propriétés mécaniques et structurelles du silicium quasi-monocristallin (mono-like) afin de les envisager dans des applications photovoltaïques. Ce type de matériau hybride qui combine les avantages du silicium monocristallin (fort rendement) et multicristallin (faible coût) apparaît dès lors comme une alternative à la fois économiquement intéressante et prometteuse en performance face à la production de cellules solaires.

Ce mémoire est organisé selon quatre chapitres, une introduction et une conclusion générale.

Le premier chapitre propose une revue exhaustive du matériau silicium : ses propriétés structurales, chimiques, thermiques et optiques, ainsi que les diverses options d'élaboration et de purification disponibles. Les différentes techniques de croissance si cristalline (Czochralski, Bridgman, zone flottante) et les méthodes de fabrication des wafers employées sont présentées.

Le deuxième chapitre il présente une introduction à la physique des semi-conducteurs et des cellules solaires, en traitant de la physique des jonctions PN, de l'effet photovoltaïque et en présentant les procédés de fabrication des cellules au silicium cristallin.

Le troisième chapitre aborde les techniques de caractérisation des matériaux utilisées dans le cadre de cette étude : microscopie optique et électronique, diffraction des rayons X, analyses thermogravimétrique et calorimétrique et spectroscopie infrarouge. Chaque méthode est présentée selon les aspects de son principe, sa mise en œuvre et ses applications.

Dans le quatrième chapitre présente et confronte les résultats d'une caractérisation expérimentale du silicium mono-like. À partir des résultats des caractérisations morphologiques, structurales, thermiques et chimiques, on dresse l'état de l'art de la qualité du matériau et des perspectives d'applications photovoltaïques à haut rendement.

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

Ce travail permet de mieux comprendre les propriétés du silicium mono-like tout en ouvrant des perspectives d'amélioration des procédés de fabrication dans le souci d'une meilleure efficacité énergétique.

Chapitre I : Recherche bibliographique approfondie sur le silicium cristallin

Introduction

Le silicium est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Si et de numéro atomique 14, présent en quantité sur la Terre. Le silicium constitue le deuxième élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, représentant environ 27,7% de sa masse. Il représente 29% de la croûte continentale, 21% de la croûte océanique, et 11% du noyau externe. [1]

Il existe sous forme de poudre brune (forme amorphe) et poudre grise d'apparence métallique (forme cristalline). Le silicium cristallise dans une structure de type diamant, caractérisée par un arrangement tétraédrique des atomes avec un paramètre de maille de 5,43 Å. [2]

Le silicium pur n'existe pas naturellement et se trouve toujours combiné à d'autres éléments, surtout l'oxygène, sous forme de silice (SiO_2) que l'on trouve dans le sable, le quartz, le silex, la pierre et la roche. Plus de 90% de la croûte terrestre est composée de minéraux silicatés. [1]

Le silicium est indispensable tout au long de l'histoire de l'humanité. Bien avant, les humains utilisaient déjà des pierres riches en silice pour fabriquer leurs outils. Aujourd'hui, il demeure au centre de la révolution technologique, entre autres dans les domaines de l'énergie, de l'électronique et du génie biomédical, et surtout le domaine de l'énergie photovoltaïque.

Le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius isole le silicium pour la première fois en 1824 en chauffant des copeaux de potassium dans un récipient de silice. Mais ce n'est qu'en 1854 que le chimiste français Henri Sainte-Claire Deville obtient du silicium cristallin par électrolyse. [3]

Après cette innovation, le silicium cristallin a subi plusieurs élaborations pour une meilleure exploitation selon les besoins industriels.

I. Silicium cristallin

I.1. Propriétés de silicium cristallin

I.1.1. Propriétés structurales

Le Silicium cristallin présente une structure de type diamant de paramètre de maille $a = 5.43\text{\AA}$

Il est composé de deux sous-réseau cubiques à faces centrées (CFC), l'un décalé par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale. La base primitive de cette structure possède deux atomes identiques de coordonnées $(0,0,0)$ et $(1/4,1/4,1/4)$ définies dans une base cartésienne. La maille conventionnelle de la structure diamant contient 8 atomes. Comme c'est montré sur la figure (I-1) [4]. [5]. [6]

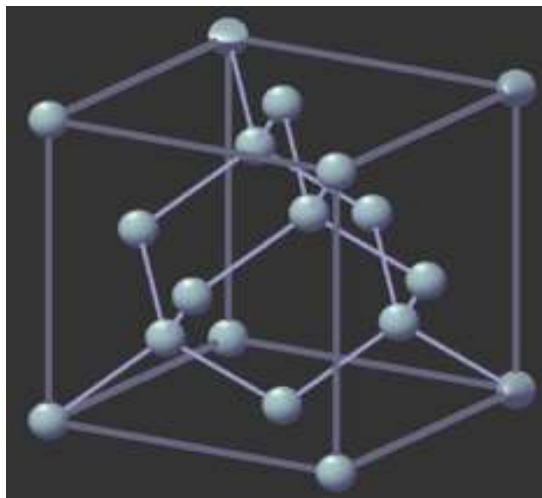


Figure I-1 : Structure cristalline de type diamant

I.1.2. Propriétés chimiques

Le silicium est un élément relativement stable, qui forme des composés stables avec la plupart des éléments, en particulier l'oxygène, pour créer des silicates. Il a un état d'oxydation de +4 dans la plupart de ses composés, y compris le dioxyde de silicium (SiO_2) et divers silicates. Il réagit avec les halogènes, comme le chlore, le brome et l'iode, pour former des halogénures de silicium tels que SiCl_4 . À haute température, le silicium peut également réagir avec des métaux comme le magnésium pour former des siliciures. Il forme également des alliages à l'état fondu. [7]. [8]

Le silicium possède trois isotopes : ^{28}Si (92,2 %) , ^{29}Si (4,7 %) et ^{30}Si (3,1%). [7]

Le Tableau (I-1) illustre les caractéristiques atomiques de silicium

Tableau I-1 : Caractéristique de l'atome de silicium

Numéro atomique	14
Masse atomique	28,0855
Rayon atomique (Å)	1,32
Rayon ionique (Å)	2,71 (pour C ⁴⁻) ; 0,41 (pour C ⁴⁺)
Electronégativité de Pauling	1,8
Affinité électronique (kJ.mol ⁻¹)	133,6
Energie d'ionisation (kJ.mol ⁻¹)	786,5
Température de Fusion (°C)	1410
Température d'ébullition (°C)	2355
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,33

I.1.2.1. Composés chimiques

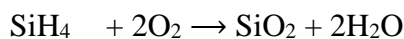
Le silicium possède deux degrés d'oxydation II et IV. Il se combine à l'hydrogène, l'oxygène et aux halogènes. [7]

- **Hydrures de silicium**

Le silicium donne plusieurs types d'hydrures appelés silanes : SiH₄, Si₂H₆, Si₆H₁₄.

Certains hydrures sont des gaz (SiH₄, Si₂H₆) ou des liquides. Les silanes sont moins stables que les alcanes correspondants.

Le silane SiH₄ s'enflamme spontanément à l'air selon la réaction :

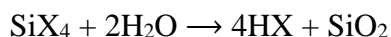


- **Oxyde de silicium**

Le silicium réagit avec l'oxygène pour donner de la silice (SiO₂) ou des ions silicates SiO₄⁴⁻. Les anions SiO₄⁴⁻ s'associent à des cations pour assurer la neutralité électrique de l'ensemble du matériau. Dans la silice, le silicium est dans une structure tétraédrique avec des atomes d'oxygène aux sommets du tétraèdre. Les motifs SiO₄ sont liés entre eux par les atomes d'oxygène de façon régulière.

- **Halogénures de silicium**

Avec le fluor, le silicium donne plusieurs types de fluorures appelés fluorosilanes : SiF_4 , Si_2F_6 – $\text{Si}_{16}\text{F}_{34}$ et avec le chlore, les chlorosilanes : SiCl_4 , Si_2Cl_6 – $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$. Avec le brome et l'iode, seul SiX_4 existe. Les halogénures SiX_4 s'hydrolysent facilement pour donner la silice :



- **Autres composés de silicium**

Le silicium donne des nitrures avec l'azote (Si_3N_4), des carbures avec le carbone (SiC) et des sulfites avec le soufre (SiS_2).

I.1.3. Propriétés acido-basiques et redox

I.1.3.1. Propriétés acido-basiques

La silice très peu soluble dans l'eau (0,14g/l) donne l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ qui est un acide faible

La silice, SiO_2 , est un oxyde acide. En présence d'un oxyde basique, il donne des silicates selon l'équation suivante :

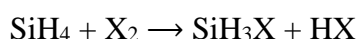


I.1.3.2. Propriétés redox

Le silicium a des propriétés réductrices, en présence des halogènes, il s'oxyde pour donner des halogénures SiX_4 et en présence des bases fortes (NaOH , KOH), il s'oxyde en silicates (Na_4SiO_4 , K_4SiO_4). Parmi les acides, seul HF l'oxyde pour donner l'acide hexafluorosilicique qui est un acide fort.

Les silanes sont des réducteurs puissants. Ils s'oxydent spontanément à l'air et en présence de bases pour donner la silice et des silicates respectivement et de l'hydrogène (H_2)

Avec Br_2 et Cl_2 (X_2), les silanes réagissent de manière explosive et donnent des composés de substitution en présence de chlorure d'aluminium (AlCl_3), comme catalyseur :



Les halogénures, SiX_4 , sont des réducteurs puissants. Ils réduisent les nitrates, les phosphates et les sulfates.

I.1.4. Propriétés physiques et thermique

Le silicium est un solide cristallin dur et cassant à l'éclat métallique bleu-gris. Il a un point de fusion élevé de 1414°C (2577°F) et est un mauvais conducteur d'électricité dans sa forme pure, bien que sa conductivité augmente lorsqu'il est dopé avec certains éléments. La dureté du silicium et sa résistance à la chaleur en font un matériau précieux pour les applications industrielles de haute performance. [8]. [9]

Les principales propriétés physiques et thermiques du silicium sont regroupées dans les deux tableaux suivants :

Tableau I-2 : Propriétés physiques du silicium

Propriétés physique	
Numéro atomique	14
Poids atomique (u.a)	28,0855
Rayon atomique (nm)	0,117
Émissivité à 300 K	0,58
Densité à 293K (kg.m ⁻³)	2329
Gap à 300K (eV)	1,12

Tableau I-3 : Propriétés thermiques du silicium

Propriétés thermique	
Température °C (Fusion)	1414
Température °C (Ébullition)	3265
Chaleur spécifique (J kg ⁻¹ K ⁻¹) à 25°C	700
Chaleur spécifique (J kg ⁻¹ K ⁻¹) à 1414°C	1000
Chaleur latente (kJ/kg) (Fusion)	1800
Chaleur latente (kJ/kg) (vaporisation)	13700

I.1.4.1. Classification du silicium cristallin selon la taille des grains

Le silicium existe sous deux formes allotropiques : forme d'une poudre, forme cristalline. Dans le cas du matériau cristallin, selon la taille des grains, on distingue plusieurs types de matériaux selon le tableau I-4

Tableau I-4 : Classification du silicium selon la taille des grains

Types	Symboles	Taille des grains
Monocristallin	Sc-Si	> 10cm
Multicristallin	Mc-Si	1mm – 10 cm
Polycristallin	Pc-Si	1 μ m – 1 mm
Microcristallin	μ c-Si	< 1 μ m
Amorphe	A-Si	-

I.1.5. Propriétés optiques

Le c-Si possède un gap de 1.12 eV à température ambiante et à pression atmosphérique. C'est un semi-conducteur à gap indirect. Le minimum énergétique de la bande de conduction ne se trouve pas au même moment que le maximum de la bande de valence (Figure(I-2)), (c.-à-d. le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace. Pour des transitions directes d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, les énergies des photons doivent être beaucoup plus grandes que celles de la bande interdite Eg. [10]. [11]. [12]

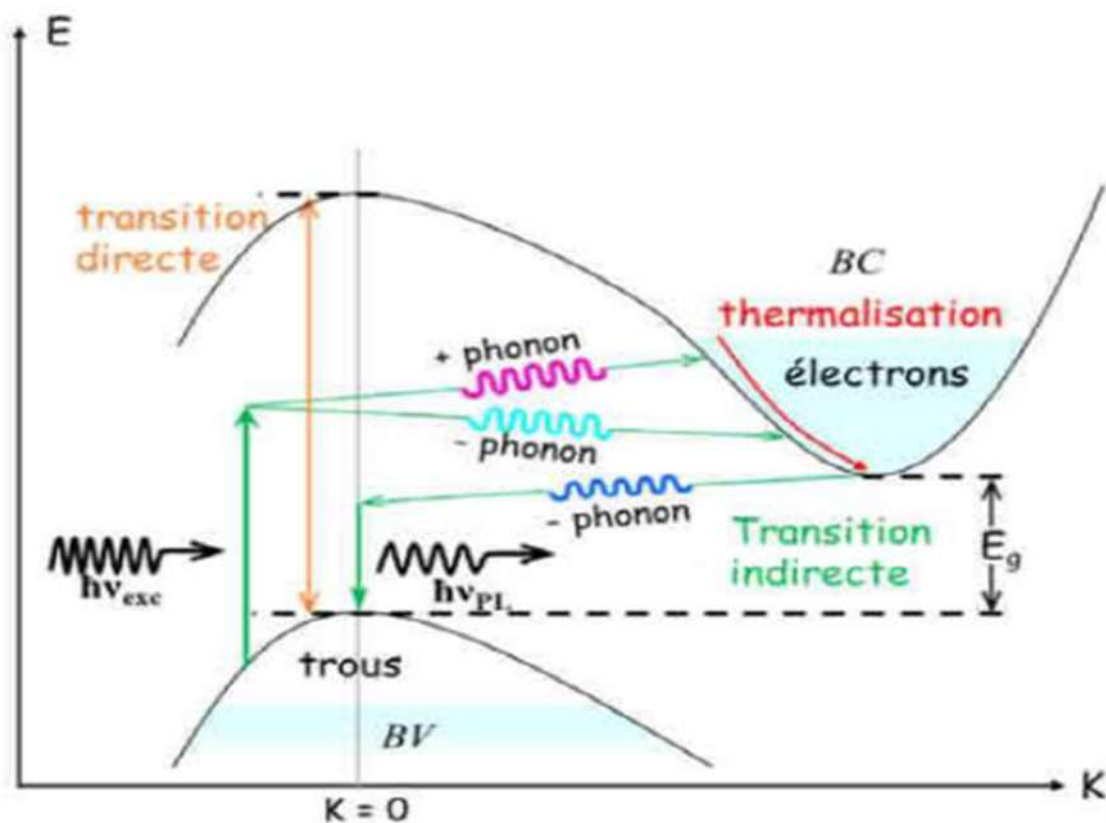


Figure I-2 : Structure de bande du silicium

I.1.6. Autres propriétés

Il est présent qu'en faible quantité dans la matière constituant le vivant.

Il est presque aussi électropositif que l'étain et beaucoup plus positif que le germanium ou le plomb.

Selon ce caractère métallique, il forme les ions tétra positifs et divers composés covalents ; il apparaît comme un ion négatif seulement dans quelques siliciures et comme constituant positif des oxyacides ou des anions complexes.

Les cristaux de silicium sont gris à noirs, en forme d'aiguille ou d'hexaèdres (forme cubique). La phase amorphe est une poudre marron foncé.

Le silicium naturel contient 3 isotopes (^{28}Si : 92.2% ; ^{29}Si : 4.7% ; ^{30}Si : 3.1%).

Il existe sous forme de composés :

- Dioxyde de silicium (SiO_2), d'origine biogène (fabriqué par un organisme vivant comme les diatomées ou les radiolaires),
- Silice amorphe (dans le sable),
- Silice minérale (Quartz, Cristobalite, Tridymite)
- Silicates (dans les feldspaths, la kaolinite...)

I.2. Les types de silicium cristallin

I.2.1. Silicium monocristallin

Lors du refroidissement, le silicium fondu se solidifie en un seul cristal de grande taille, qui est ensuite découpé en fines tranches pour former les cellules. Ces dernières sont généralement d'un bleu uniforme. Le silicium monocristallin, constitué d'un unique grain, présente deux avantages majeurs : l'absence de joints de grains, ce qui empêche la recombinaison des porteurs, et une orientation cristallographique unique. Cette structure idéale est caractérisée par des atomes arrangés périodiquement dans une configuration en diamant, avec une distance interatomique de 2,35 Å. Le gap du silicium est indirect, et il est d'environ 1,12 eV à température ambiante. La figure (I-3) montre lingot de silicium monocristallin [6]. [13]. [14].



Figure I-3 : Lingots de silicium monocristallin.

I.2.2. Silicium multicristallin

Le silicium multicristallin, bien que moins performant que le silicium monocristallin, est considérablement moins cher. Introduit dans l'industrie photovoltaïque dans les années 1970, il

se présente sous forme de lingots (figure(I-4)). Sa structure colonnaire est constituée de multiples grains de tailles variables, allant du millimètre à quelques centimètres, et surtout, d'orientations cristallographiques différentes. Ces grains sont séparés par des zones perturbées appelées joints de grains. [6]. [13]. [14]

Les techniques de production du silicium multicristallin sont bien plus simples et donc moins coûteuses que celles du silicium monocristallin. Cependant, la qualité du matériau en pâtit en raison des joints de grains, qui créent des zones propices à la recombinaison des porteurs et qui augmentent la présence d'impuretés métalliques et autres. Ces joints, formés par les surfaces adjacentes de grains ayant des orientations cristallographiques différentes, contiennent de nombreuses liaisons pendantes. Ils diminuent ainsi la durée de vie des porteurs et entravent leur mobilité. De plus, ces zones peuvent favoriser un courant de fuite à travers la jonction. On distingue deux types de défauts dans le silicium multicristallin : les défauts intra-granulaires, similaires à ceux observés dans le silicium monocristallin, et les défauts intergranulaires, liés aux joints de grains.



Figure I-4 : Lingot rectangulaire de silicium multicristallin

I.2.3. Avantages et inconvénients de chaque type dans le domaine photovoltaïque [16]

I.2.3.1. Silicium monocristallin

Avantages

- Efficacité élevée, offrant un meilleur rendement énergétique.
- Durabilité et longévité supérieures grâce à sa structure cristalline uniforme.

Inconvénients

- Coût de production plus élevé en raison du processus de fabrication plus complexe.
- Plus sensible aux températures élevées et à l'ombrage, ce qui peut réduire son rendement.

I.2.3.2. Silicium multicristallin**Avantages**

- Coût de production relativement bas.
- Processus de fabrication moins énergivore que le silicium monocristallin.

Inconvénients

- Efficacité légèrement inférieure par rapport au silicium monocristallin.
- Moins performant dans des conditions de faible luminosité.

- L'industrie photovoltaïque a toujours cherché à combiner les avantages de silicium monocristallin et multicristallin et aussi minimiser les inconvénients afin d'optimiser la performance.

Le silicium quasi-mono, ou mono-like, émerge alors comme une solution innovante, combinant les caractéristiques les plus avantageuses des deux types de silicium.

I.2.3.3. Silicium mono-like ou quasi-mono

En 2006, BP Solar a introduit un procédé révolutionnaire qui combine les étapes de fabrication et les propriétés des deux technologies traditionnelles du silicium photovoltaïque : le silicium monocristallin et multicristallin. Cette approche innovante permet de réaliser des cellules solaires avec un rendement de 18%, tout en réduisant les coûts de fabrication. Le développement de cette technologie a été possible grâce à une collaboration étroite avec l'IMEC, un centre de recherche spécialisé dans les nanotechnologies et la nano-électronique. BP Solar estime que cette technique à la fois à haute efficacité et à faible coût représente la clé pour généraliser l'utilisation des cellules solaires sur le marché.

Cette méthode aboutit à des cellules qui présentent des caractéristiques proches de celles du silicium monocristallin, avec un rendement presque équivalent à celui du monocristallin, tout en réduisant les coûts de fabrication. Le procédé repose sur la solidification dirigée du silicium dans des creusets sur germes [17]. [18].

I.2.3.4. Avantages de silicium mono like (Quasi Mono) [19].[20]

Efficacité

Les cellules solaires Quasi Mono offrent une efficacité de conversion jusqu'à 4% supérieure à celle des cellules solaires polycristallines traditionnelles, tout en maintenant des coûts de fabrication similaires à ceux des cellules multicristallines.

Coût faible

Ce nouveau processus de fabrication permet aux fabricants de cellules multicristallines d'augmenter l'efficacité de leurs cellules avec un petit investissement dans le matériel de fabrication. Comme l'équipement de fabrication des cellules peut être facilement mis à niveau, il est probable que davantage de fabricants commenceront à produire des cellules Quasi Mono.

Réduction des défauts

Outre les gains en efficacité et la réduction des coûts, grâce à un degré de pureté plus élevé dans la cellule solaire, le nombre de défauts est réduit.

Meilleure performance en faible lumière

La performance en faible lumière du module photovoltaïque est améliorée grâce à une meilleure texturation de la surface des cellules solaires.

I.3. Élaboration du silicium

Suite au fait que le silicium reste le matériau le plus utilisé dans la conversion de l'énergie solaire, il est choisi pour plusieurs raisons. D'abord, il est très abondant sur Terre sous forme de silice, ce qui le rend facile à obtenir. En plus, il est stable et non toxique, ce qui en fait un choix sûr. De plus, la fabrication de cellules solaires en silicium est la méthode la plus développée sur le plan technologique et industriel. Aujourd'hui, les recherches se concentrent

sur l'amélioration des procédés de production du silicium et sur l'invention de nouvelles techniques pour offrir des solutions efficaces qui allient qualité et prix. [21]

I.4. La fabrication et purification du silicium métallurgique

La fabrication industrielle du silicium s'effectue par métallurgie. La silice est mélangée avec des réducteurs tels que le coke de pétrole, des charbons bitumineux, la houille et des copeaux de bois dans un four à arc électrique à des températures d'environ 1700°C. [22]

I.4.1. Réaction de carbo-réduction

La silice est mélangée avec des réducteurs tels que le coke de pétrole, des charbons bitumineux, la houille et des copeaux de bois. En fonction des applications finales du silicium, la silice doit être relativement pure. [23]. [24]

Dans un four de production de silicium par voie carbo-thermique comme c'est montré sur la figure (I-5) et la figure (I-6). Le mélange de quartz et de carbone est versé dans un creuset de plusieurs mètres de diamètre équipé d'électrodes de carbone. La température est d'environ 1700°C mais peut atteindre 3000°C à la pointe des électrodes. Du silicium à l'état liquide est recueilli dans des « poches », grâce à des orifices pratiqués dans le creuset. [24]

Le volume de monoxyde de carbone (CO) formé est très important : plus de 5000 m³ par tonne de silicium. De plus, la réduction est délicate car il faut éviter la formation de SiC.

Le silicium est libéré à partir de la silice selon les réactions chimique suivantes

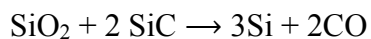
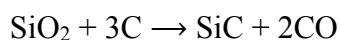
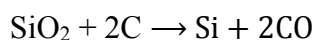




Figure I-5 : Four de production de silicium par voie carbothermique

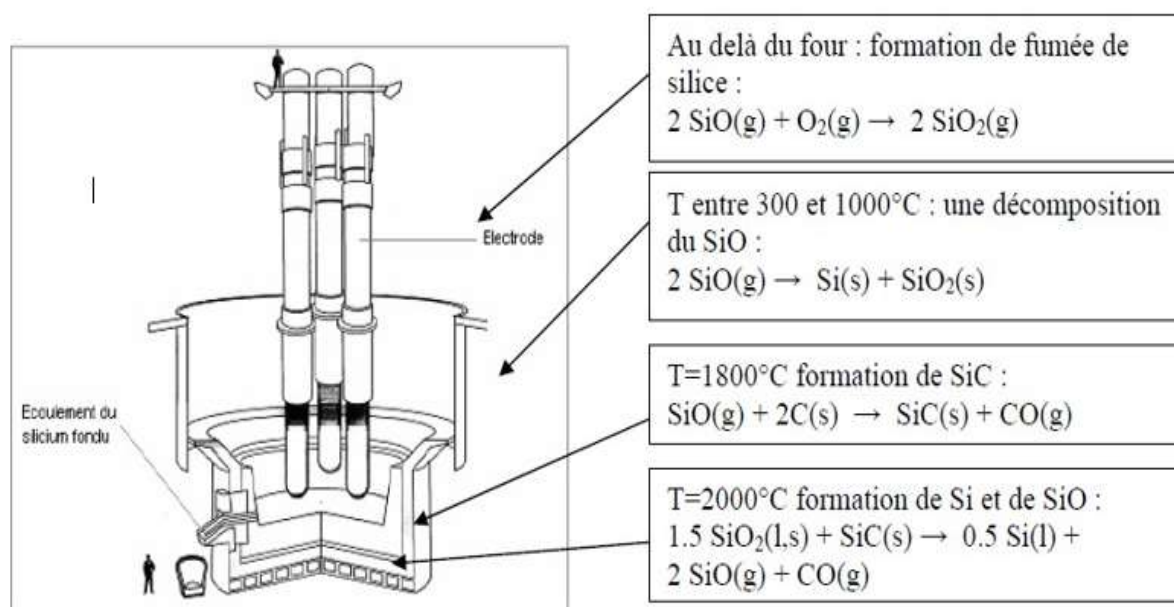


Figure I-6 : Four de production de silicium métallurgique

I.4.2. La purification de silicium

La purification du silicium métallurgique permet de produire des lingots de silicium polycristallin. Il existe plusieurs méthodes pour fabriquer du silicium de qualité solaire, qui se divisent en deux grandes catégories : le procédé chimique et le procédé métallurgique. À l'heure

actuelle, le procédé chimique domine presque entièrement le marché. Cependant, il consomme plus d'énergie que le procédé métallurgique. [12]. [25]

I.4.2.1. Procédé par voie chimique

Pour améliorer la purification du silicium, on le traite avec du HCl anhydre (sans eau) à environ 2500°C. [25] comme c'est montré sur la figure (I-7) et la figure (I-8) ce qui permet de produire du trichlorosilane (SiHCl₃), un gaz plus facile à purifier. Après une distillation fractionnée, le trichlorosilane est ensuite réduit par de l'hydrogène (H₂) à environ 1000°C pour obtenir du silicium polycristallin sous forme de lingot. Selon les réactions chimiques suivantes

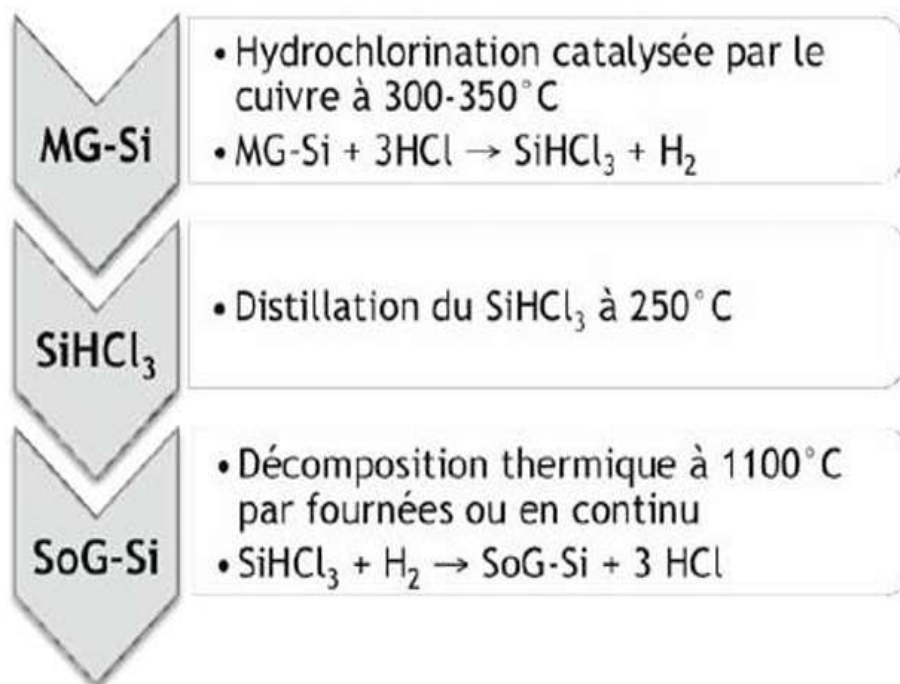
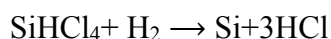
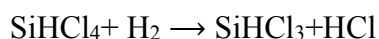
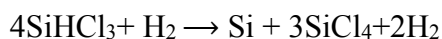


Figure I-7 : Procédé par voie chimique (traitement avec du HCl).

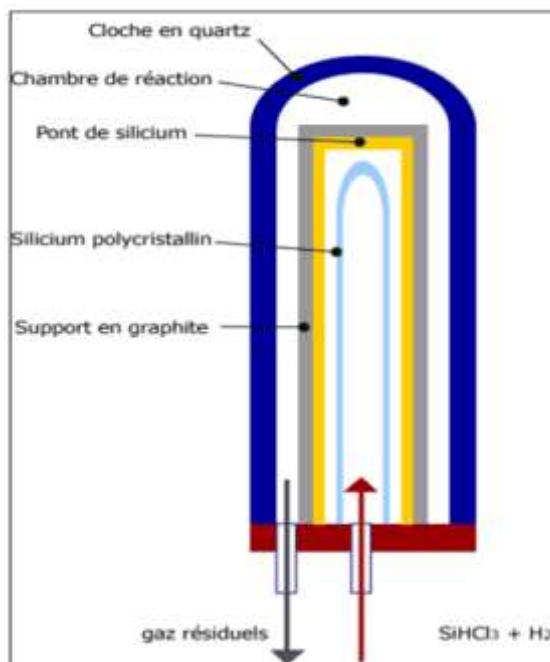


Figure I-8 : Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium

I.4.2.2. Procédé par voie métallurgique ou par laitier

Il consiste à traiter le silicium métallurgique par un laitier de silicate de calcium à haute température suivi d'un lessivage chimique à basse température. Les impuretés résiduelles sont collectées sur le dessus du lingot obtenu après une solidification directionnelle. La figure (I-9) montre la procédure par voie métallurgique. [26]

Le procédé ELKEM consiste en un traitement du silicium métallurgique par un laitier de silicate de calcium à haute température suivi d'un lessivage chimique à basse température. Les impuretés résiduelles sont collectées sur le dessus du lingot obtenu après une solidification directionnelle. Les blocs éliminés sont ensuite réintroduits en amont dans le procédé. [27]



Figure I-9 : Procédé par voie métallurgique (ELKEM)

I.4.2.3. Purification par plasma thermique radiofréquence

Un réacteur en acier inoxydable figure (I-10) génère un plasma à l'aide d'un générateur RF fonctionnant à 4,5 MHz et 20 kW. Le plasma est composé de deux flux d'argon, un périphérique pour refroidir la torche et un axial contenant des gaz réactifs (O_2 , H_2 , He). L'échantillon de silicium est placé dans l'axe du plasma, sur un support en cuivre réglable. Le silicium est fondu et évaporé en surface pour éliminer les impuretés sous forme gazeuse. Une polarisation continue est appliquée au silicium fondu, contrôlée par un circuit équipé d'un filtre RF. Les impuretés sont suivies en temps réel par spectroscopie d'émission, permettant de mesurer l'intensité lumineuse de l'interface silicium/plasma. Ce procédé permet de purifier le silicium en éliminant les impuretés et en contrôlant les conditions du plasma. [25]

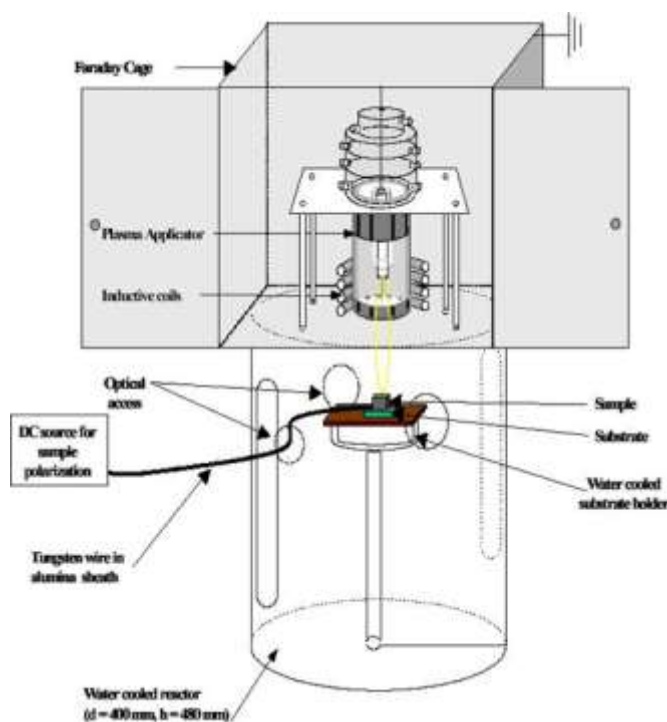


Figure I-10 : Dispositif expérimental de traitement du silicium métallurgique par plasma thermique

I.4.3. Autres méthodes de purification

I.4.3.1. La purification chimique par attaque d'un acide liquide

C'est une méthode très intéressante, moins coûteuse dans la réalisation, car elle donne un bon rendement. On utilise des acides pour éliminer des impuretés dans le silicium métallurgique solide. Elle est sélective, elle ne permet pas d'enlever les impuretés dissoutes en grande quantité

à l'intérieur du silicium solide et entre les joints des grains comme le bore et le phosphore. C'est une méthode de traitement de purification surfacique. [25]

I.4.3.2. La purification physico-chimique en phase liquide par affinage

C'est un affinage à l'air ou à l'oxygène. Cette purification est réalisée juste après la coule du silicium liquide du four à arc, elle est utilisée pour éliminer des impuretés courantes telles que l'aluminium et le calcium. Ces impuretés en réagissant avec l'oxygène, ils forment un laitier contenant de l'alumine, de la chaux et de la silice. Ce laitier a une densité plus faible que le silicium liquide, donc il surnage et il est facile à éliminer. [25]

I.4.3.3. La purification physico-chimique en phase liquide par ségrégation

La méthode de ségrégation consiste à réaliser une solidification dirigée du silicium liquide en utilisant un four de solidification. C'est une méthode qui demande des fours de fusion et de solidifications bien spécifiques pour appliquer le modèle physicochimique de ségrégation des impuretés au cours de la solidification du silicium. La plupart des fours de solidification sont composés de deux zones de températures différentes permettant de contrôler le gradient de température « le gradient thermique ». Ils sont connus sous le nom fours de solidification directionnelle de type Bridgman. Au cours de la solidification, l'avancement de l'interface de solidification s'effectue soit en modifiant les puissances de la zone chaude, soit en déplaçant le creuset avec une vitesse de tirage. Cette technique permet d'obtenir des lingots de la taille différente entre 250 à 1200 kg. Les vitesses de tirages ou de solidification couramment utilisée varient entre 3 à 5 $\mu\text{m} / \text{s}$. [25]

I.5. Fabrication des plaquettes du silicium

Le silicium métallurgie purifié passe par plusieurs étapes pour fabriquer les plaquettes [29]

- Produire un cristal sous forme de lingot.
- Solidification pour obtenir des lingots monocristallins ou multicristallins,
- Découpage des lingots en wafers pour former les plaquettes.

I.6. Croissance du silicium monocristallin

I.6.1. La méthode Czochralski

Pour produire du silicium monocristallin, on utilise la même technique que dans l'industrie des composants électroniques. La méthode Czochralski est l'une des seules permettant d'obtenir de gros monocristaux de qualité optique suffisante. Le matériau à élaborer est d'abord porté à la

fusion dans un creuset (figure (I-11)). Un germe monocristallin est approché du centre de la surface du bain, avec laquelle il est mis en contact. Le liquide remonte par capillarité le long du germe, créant une interface triple liquide-solide-gaz. Le germe est ensuite lentement tiré vers le haut, à des vitesses de l'ordre du millimètre par heure, pour former un monocristal. L'ensemble de la croissance est effectué en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain et à contrôler la forme de l'interface solide/liquide. Et de la possibilité d'élaborer des cristaux de diamètre important avec des vitesses de tirage relativement élevées (au moins de l'ordre du centimètre par heure).

Par contre, la stabilisation de la position de l'interface de solidification et du diamètre nécessitent un gradient de température axial élevé (de l'ordre de $50^{\circ}\text{C}/\text{cm}$), ce qui augmente les contraintes thermomécaniques dans le cristal ce qui induisent des défauts cristallins. [28]. [29]

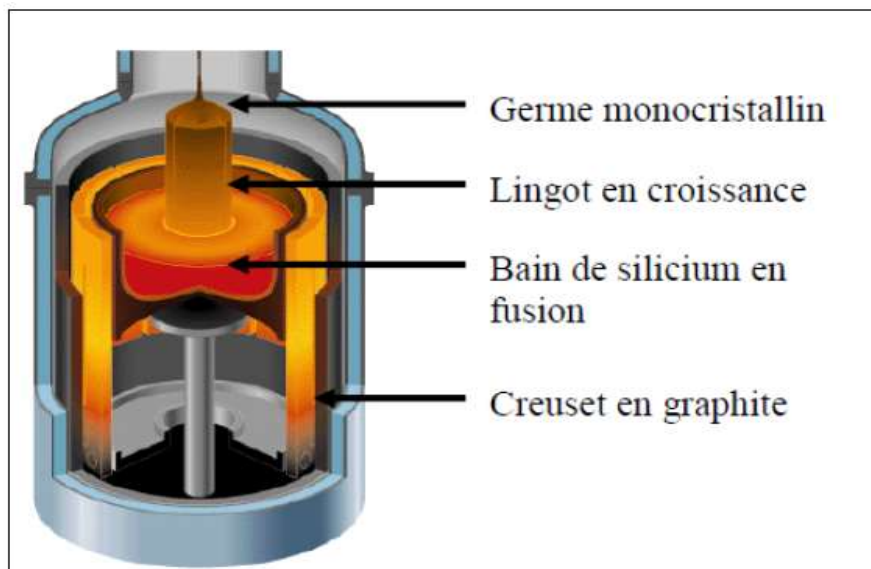


Figure I-11 : Technique de tirage Czochralski

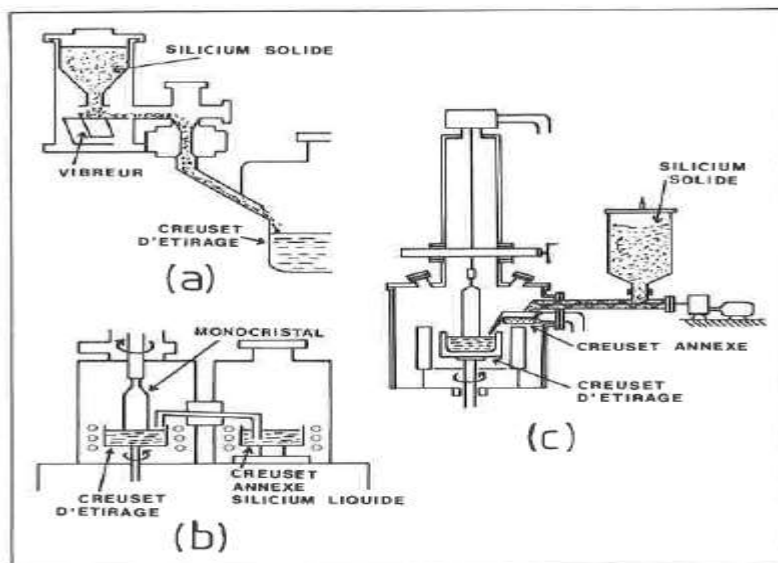


Figure I-12 : Dispositifs expérimentaux de la méthode de Czochralski

(a): varium vacuumdivision, (b): siltec corporation, (c): Texas instruments Inc

I.6.2. La méthode Bridgman

La spécificité de la méthode Bridgman est l'emploi d'un creuset qui contient la charge polycristalline et un germe monocristallin. Cette charge polycristalline est fondue ainsi qu'une partie du germe, puis le creuset est déplacé dans un gradient de température à une vitesse contrôlée. La solidification s'opère ainsi à partir du germe orienté. On distingue la méthode Bridgman verticale (VB) et la méthode Bridgman horizontale (HB) comme montré sur la figure (I-13) et la figure (I-14). [29]

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

L'inconvénient majeur du procédé Bridgman est l'emploi d'un creuset qui constitue une source de pollution et produit des nucléations parasites, des contraintes thermiques dans les cristaux et des contraintes de dilatation différentielle. [29]

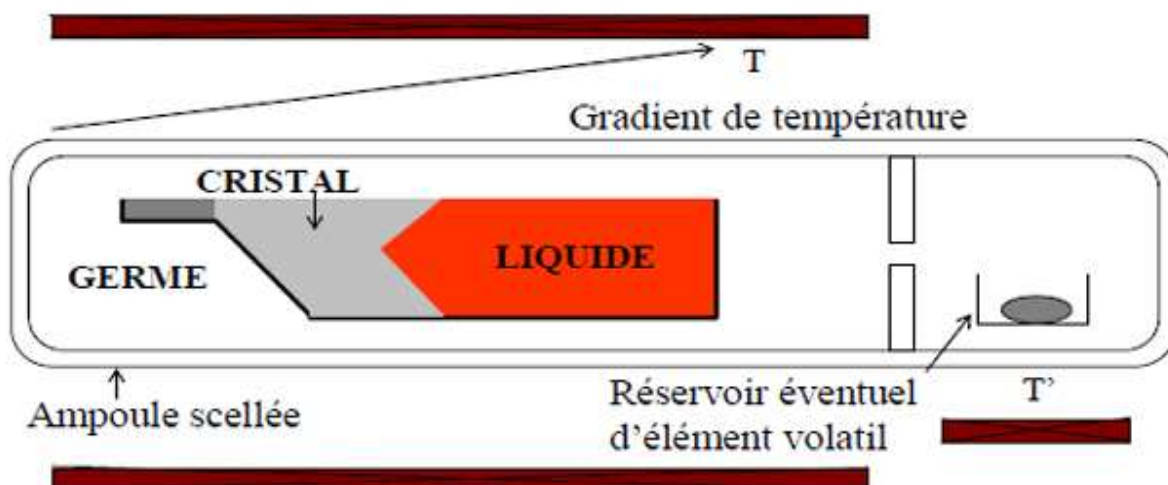


Figure I-13 : Schéma de principe de la méthode Bridgman horizontale

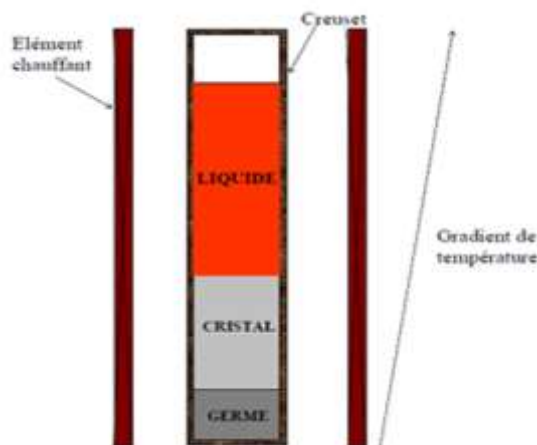


Figure I-14 : Schéma de principe de la méthode Bridgman verticale

I.6.3. La méthode de la zone flottante (FZ)

La méthode de la zone flottante permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté. Elle permet d'une part de purifier un barreau de silicium polycristallin et d'autre part de le transformer en un monocristal d'orientation cristalline et de diamètre contrôlés. La solidification est initiée au moyen d'un germe monocristallin qui sélectionne l'orientation du monocristal massif. Les différentes étapes de l'opération sont montrées sur la figure (I-15)

L'extrémité inférieure du barreau polycristallin est fondue, après un préchauffage par passage d'un courant à effet joule, dans le barreau. Le germe monocristallin est orienté et plongé depuis le bas dans la goutte de silicium fondu. La zone fondue est progressivement déplacée vers le

haut du cristal, elle est maintenue par tensions superficielles. Un contrôle judicieux des températures, des vitesses de déplacement et de rotation conduit à la recristallisation de tout le barreau

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

Cette méthode présente un inconvénient majeur de par la limitation du diamètre des échantillons [27]

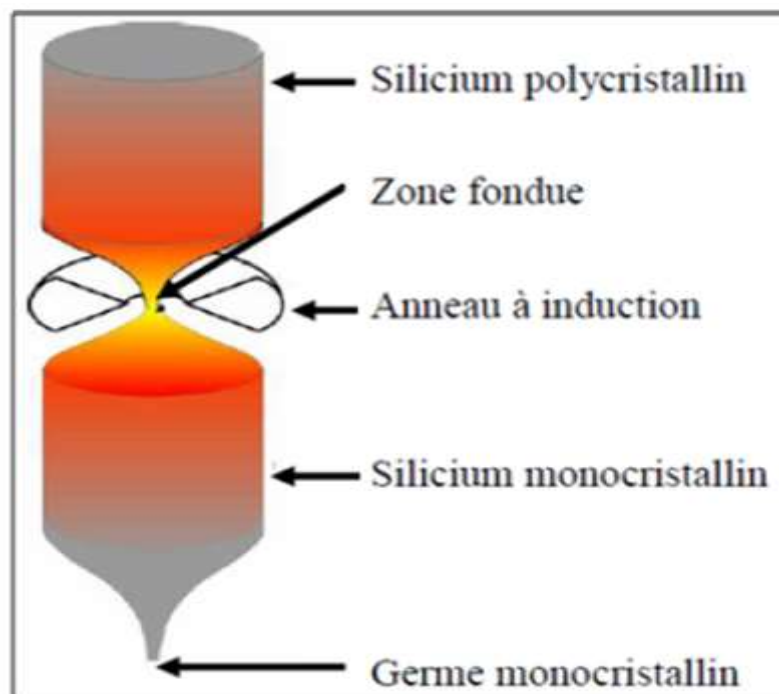


Figure I-15 : Technique de tirage float zone

I.7. Croissance du silicium multicristallin

I.7.1. Solidification directionnelle

La méthode de solidification dirigée consiste à refroidir lentement un bain fondu contenu dans un creuset comme c'est montré sur la figure(I-16). En commençant par une extrémité, jusqu'à ce que la solidification soit complète. Ce refroidissement peut être réalisé de plusieurs façons, donnant ainsi différentes méthodes [28] :

- Déplacer le creuset dans un gradient de température.
- Déplacer le four ou la spire haute fréquence, tout en gardant le creuset fixe.
- Créer un gradient de température en abaissant progressivement la température de consigne, avec le creuset dans la zone thermique du four.
- Déplacer des écrans tout en gardant le four et le creuset fixes.
- Utiliser un flux gazeux ou un doigt froid en bas du creuset pour refroidir.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir des échantillons de formes variées (carrées, rectangulaires) et de faciliter la germination des monocristaux, tout en permettant d'obtenir des cristaux avec une orientation spécifique. Cependant, quelques précautions doivent être prises lors de son utilisation :

- Éviter la contamination du matériau en choisissant un creuset compatible avec le cristal à élaborer.
- S'assurer que la densité du matériau liquide est proche de celle du solide.
- Choisir le mode de chauffage approprié (résistif ou inductif) en fonction des matériaux et des conditions de croissance.

Le chauffage par induction est souvent utilisé, car il permet de bien séparer la zone de chauffe de la zone de refroidissement, assurant ainsi un bon gradient thermique et une interface solide-liquide homogène. Le matériau à cristalliser est chauffé au-dessus de sa température de fusion (T_f) grâce à un inducteur couplé à un générateur haute fréquence.

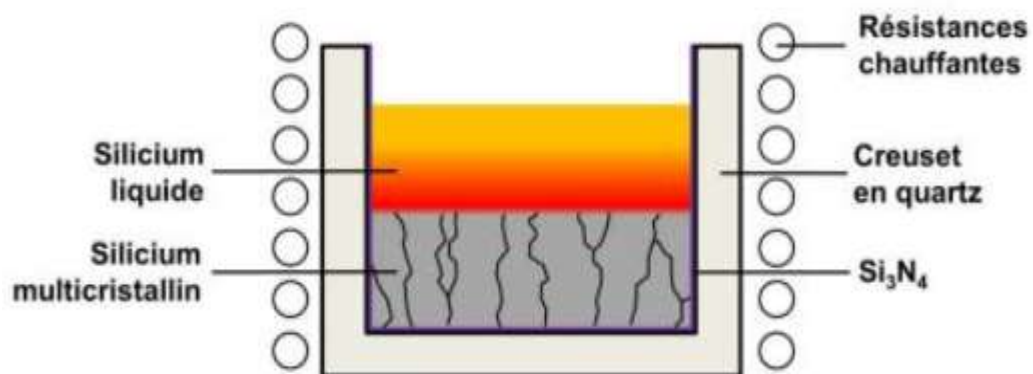


Figure I-16 : Cristallisation d'un lingot multicristallin par solidification dirigée

I.7.2. Méthode HEM (Heat Exchange Method)

La technique de Bridgman verticale a été améliorée pour garder le creuset fixe. C'est ainsi qu'a été créée la méthode de l'échangeur thermique (HEM), qui utilise un germe placé au fond du creuset pour aider à la solidification. Cette méthode a été développée par l'UDTS (Unité de Développement de la Technologie du Silicium). [15]

I.7.2.1. Le four HEM

Le four HEM figure(I-17) est une grande enceinte qui contient des résistances chauffantes en graphite. À l'intérieur, il y a une couche isolante en graphite. L'enceinte possède un porte-creuset qui peut se déplacer vers le bas. Un creuset en silice repose sur un bloc en graphite appelé HEX, qui se déplace également pendant le cycle de croissance du lingot. Un système de pompage crée une pression très basse (environ 10^{-2} torr) à l'intérieur de l'enceinte pendant le chauffage et maintient cette pression pendant le reste du processus. Le four est relié à un système de refroidissement, de contrôle de la température et de la pression. Tout le processus est surveillé et contrôlé automatiquement pour suivre les différentes étapes de la croissance. [15]

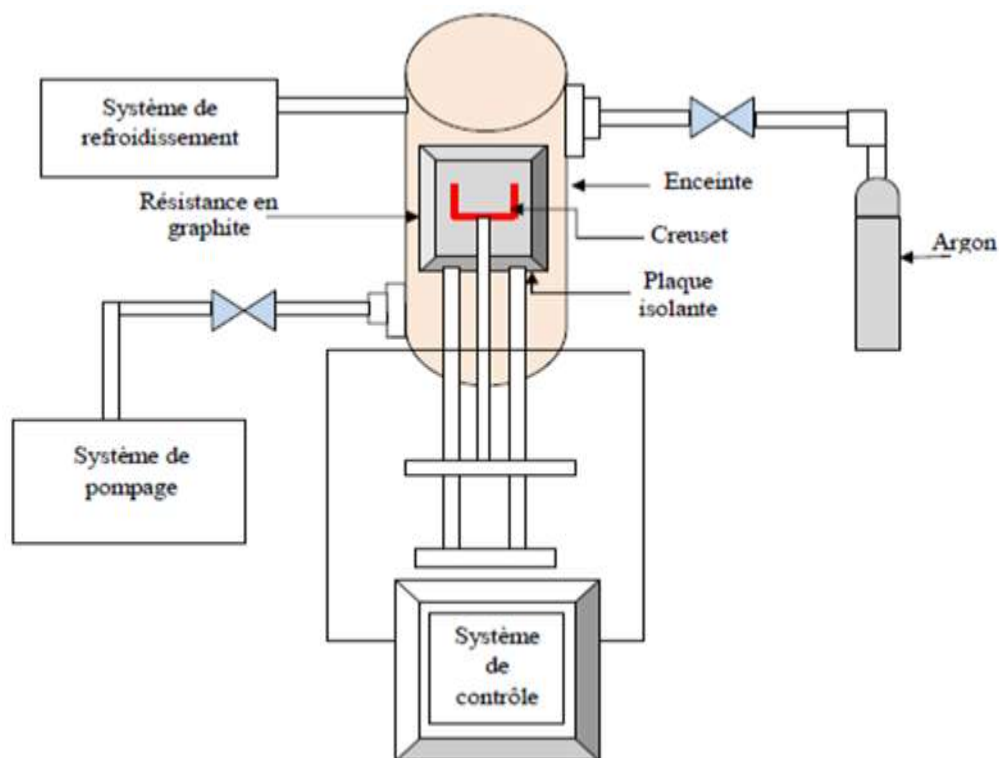


Figure I-17 : Description du four HEM

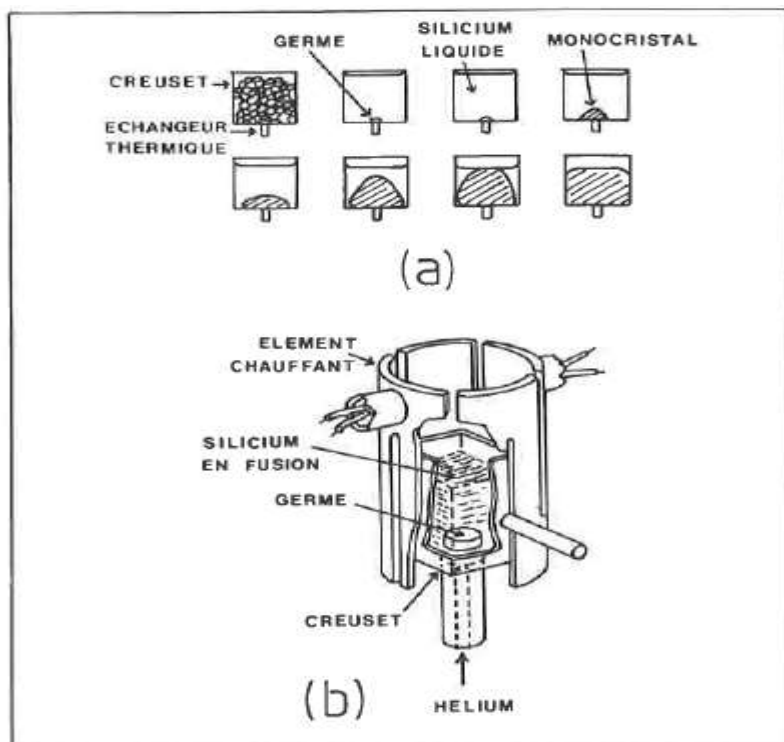


Figure I-18 : Procédé HEM.

(a) : principe de fonctionnement, (b) : dispositif expérimental

I.8. Fabrication des lingots du silicium multicristallin

Les lingots sont fabriqués en utilisant un four vertical figure (I-19) et des accessoires pour contrôler les différents phénomènes physiques. La poudre de silicium est placée dans un tube en quartz sous un vide de 10^{-5} torr. Ce tube est déplacé dans le four par un moteur, en fonction de la température souhaitée, pour permettre les réactions nécessaires dues aux variations de température. Ces étapes comprennent l'échauffement, la fusion, la cristallisation et le refroidissement. La température et la durée de fusion sont des facteurs importants pour la solidification de la poudre. [28]

Le processus commence par chauffer rapidement la poudre jusqu'à $1420\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis lentement jusqu'à $1440\text{ }^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour garantir de bonnes propriétés mécaniques. La température de $1440\text{ }^{\circ}\text{C}$ est maintenue pendant 320 minutes pour permettre la solidification complète. Ensuite, le refroidissement commence à une vitesse de $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour une cristallisation correcte, puis ralentit à $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour éviter les tensions internes. Les lingots sont ensuite découpés en plaquettes de 1 mm d'épaisseur. La surface de ces plaquettes est polie à l'aide d'une ponceuse pour obtenir une finition lisse.

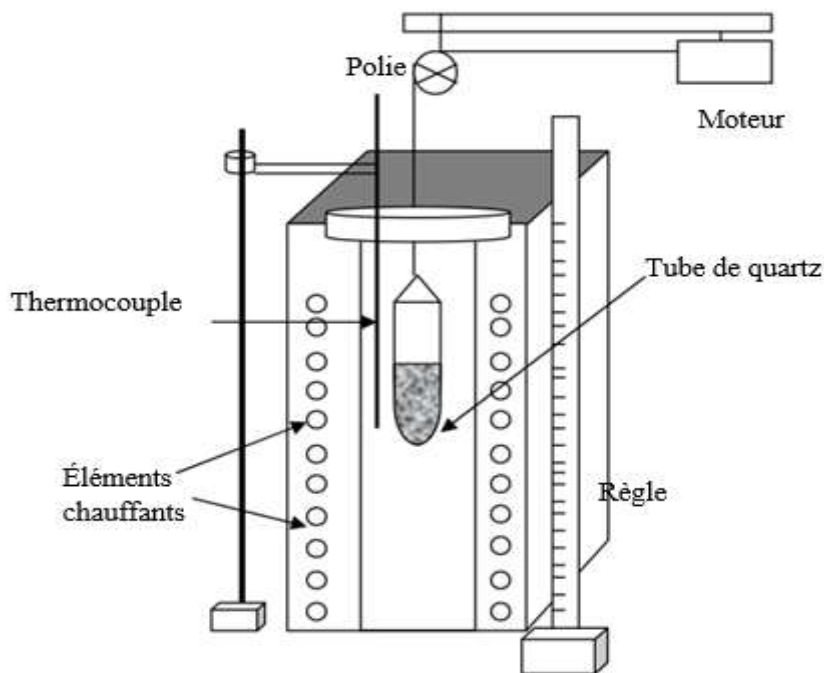


Figure I-19 : Représentation schématique de la fabrication des lingots de silicium

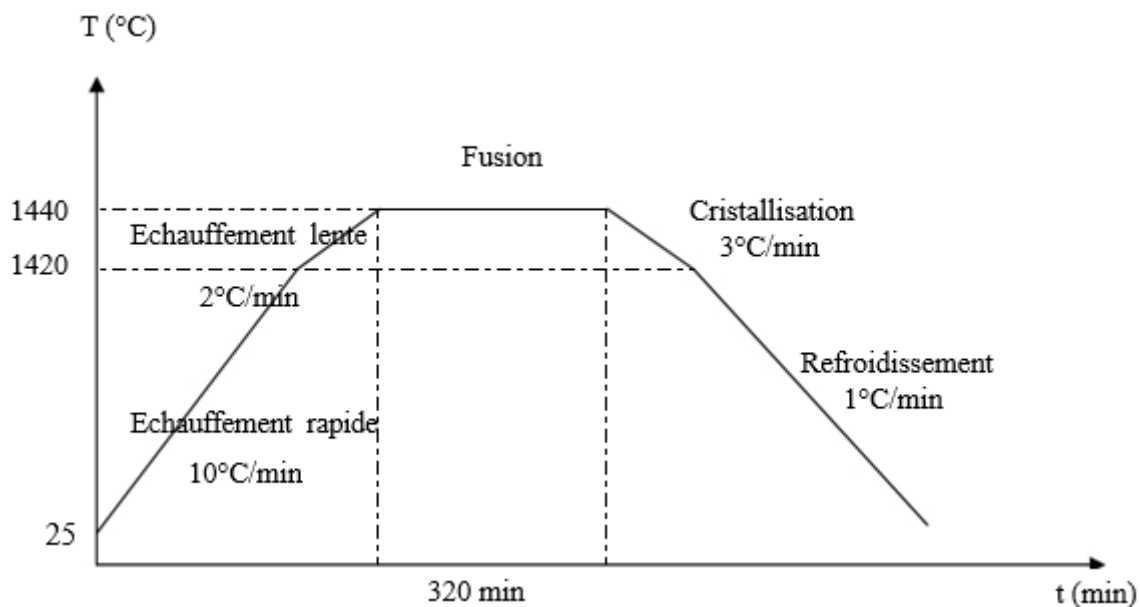


Figure I-20 : Les étapes de fabrication de silicium polycristallin avec les conditions optimisées

I.8.1. Méthode EMC (ElectroMagnetic Cold Crucible Casting)

Pour éviter les problèmes liés au creuset, la technique de solidification à creuset froid permet de faire pousser des lingots de silicium multicristallins sans qu'ils touchent les parois du creuset.

Cela fonctionne grâce à des inductances traversées par un courant alternatif, créant un champ magnétique qui empêche le silicium de toucher le creuset. Les parois du creuset sont refroidies en faisant circuler de l'eau en continu. Ce procédé est utilisé par l'entreprise française EMIX, comme montré sur la figure(I-21). [29]

Cette technique permet une coulée continue. Cependant, la structure des grains n'est pas uniforme. La figure (I.12-b) montre une plaquette coupée dans un quart de lingot, on observe deux zones principales dues à la forme de l'interface créée par le champ électromagnétique :

Des petits grains en périphérie.

Des grains allongés qui croissent perpendiculairement à l'interface, très concave.

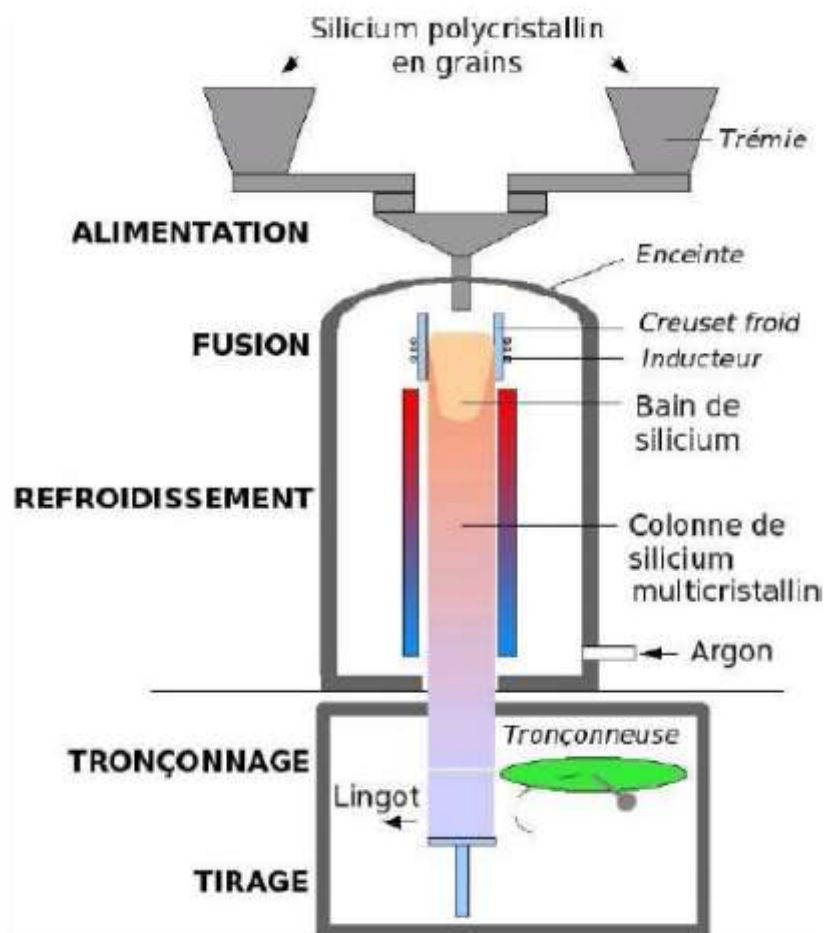


Figure I-21 : Schéma du dispositif pour la technique EMC

I.8.2. Méthode de Polix

La méthode POLIX, comme c'est montré par la figure (I-22) développé par PHOTOWATT. Dans cette méthode le lingot est obtenu par cristallisation contrôlée dans un creuset fixe en graphite, soumis à un flux de chaleur unidirectionnel. Le lingot produit est de grande taille et doit être découpé en tranches de 200 à 400 mm à l'aide d'une scie à fil. Ce lingot est constitué de plusieurs gros cristaux séparés par des joints de grain. Bien que ce matériau soit moins homogène que le silicium monocristallin, il permet de fabriquer des cellules solaires avec des rendements légèrement inférieurs (environ 15%). [15]

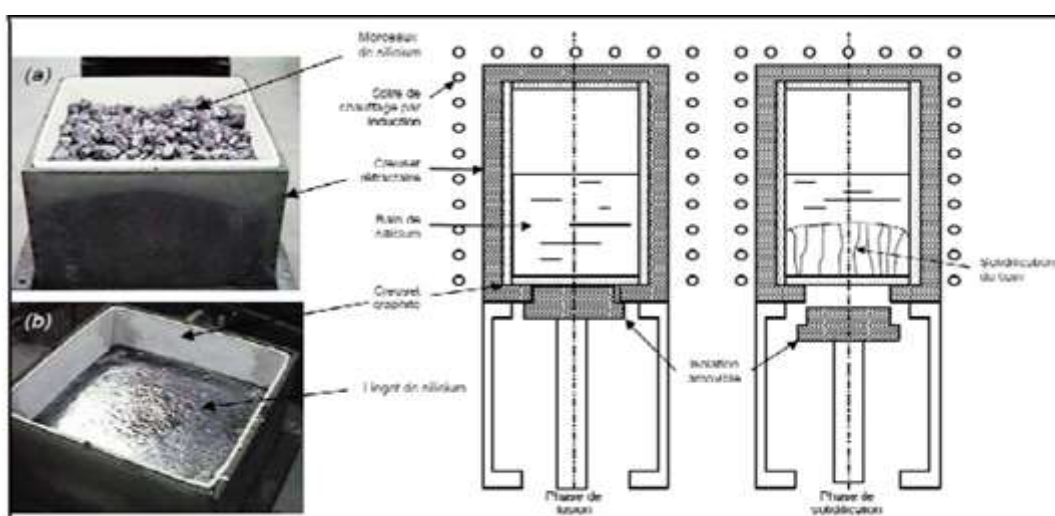


Figure I-22 : Schéma d'un four de croissance de lingot POLIX

(a) : le matériau initial, (b) : lingot obtenu

I.8.3. Méthode de silicium en ruban

La méthode de production de silicium en rubans figure(I-23) consiste à obtenir des rubans soit par capillarité entre deux lèvres de carbone, soit par croissance sur un film ou une maille de carbone. Cette technique a fait l'objet de nombreux développements dans les années 90, avec certains projets allant jusqu'à la conception de chaînes de production préindustrielles. Cependant, ces méthodes de production de rubans souffrent d'une vitesse de croissance limitée (généralement de quelques cm/min à quelques dizaines de cm/min), ce qui est dû aux critères de solidification qui affectent la taille des grains et la pureté du silicium en fonction de la ségrégation des impuretés. [15]

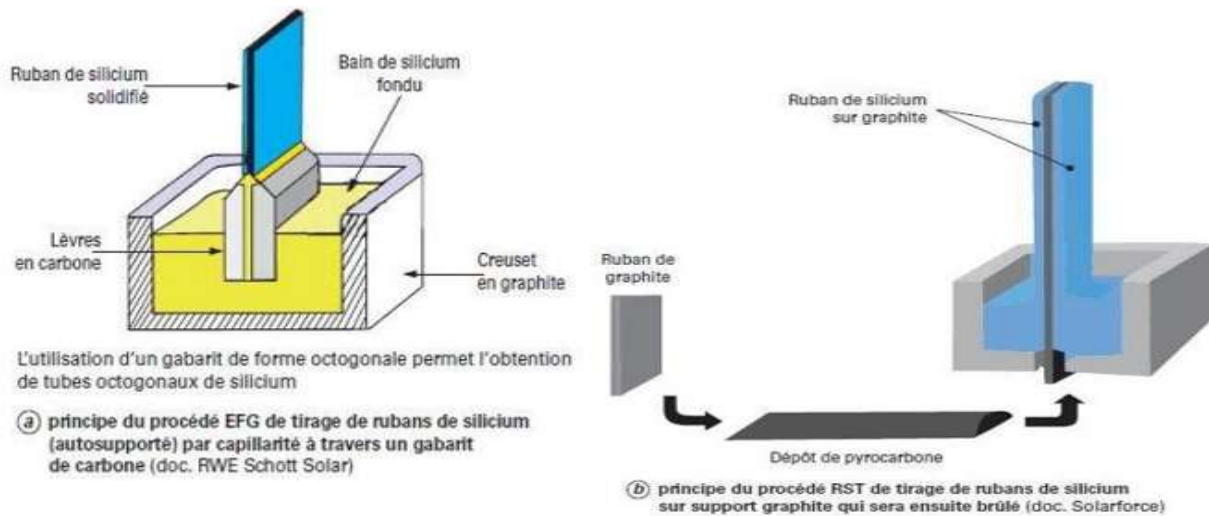


Figure I-23 : Procédé de production du silicium en ruban

I.9. Principe de fabrication du silicium monolike

La fabrication d'un lingot de silicium quasi-monocristallin débute par le nettoyage des germes de silicium, qui sont plongés pendant 45 minutes dans une solution de 10 % de soude chauffée à 80 °C pour éliminer les impuretés superficielles. Une fois nettoyés, les germes sont placés au fond d'un creuset en silice, avec un revêtement interne en nitrure de silicium (Si_3N_4) pour faciliter le démoulage. Un contre-creuset en graphite est utilisé pour renforcer le creuset et limiter sa déformation à haute température. [18]. [29].

Les germes sont ensuite disposés de manière spécifique : deux d'entre eux sont retournés pour créer des joints avec une très faible désorientation ($\sim 0,1^\circ$) et des joints symétriques de 6° , ce qui permet d'étudier l'évolution de la croissance cristalline. Une charge de 54,555 kg de silicium de qualité électronique est déposée sur ces germes. En parallèle, des plaquettes dopées au bore (38,101 g, résistivité de $0,0059272 \Omega \cdot \text{cm}$) sont ajoutées pour assurer le dopage

La fusion est ensuite lancée depuis le haut du creuset, avec un suivi régulier du niveau de l'interface solide-liquide à l'aide d'une tige en silice. Ce contrôle permet d'ajuster le rythme de fusion. Une attention particulière est portée à la température dans la partie inférieure du four, qui est maintenue en dessous du point de fusion du silicium pour éviter la fusion totale des germes.

La cristallisation est réalisée de manière contrôlée, créant ainsi une large zone monocristalline au centre du lingot, tandis que les bords présentent de petits grains et des macles. Une fois la cristallisation terminée, le contre-creuset en graphite est retiré, puis le lingot est extrait en brisant le creuset en silice. La figure (I-24) montre les étapes de cristallisation d'un lingot quasi-mono

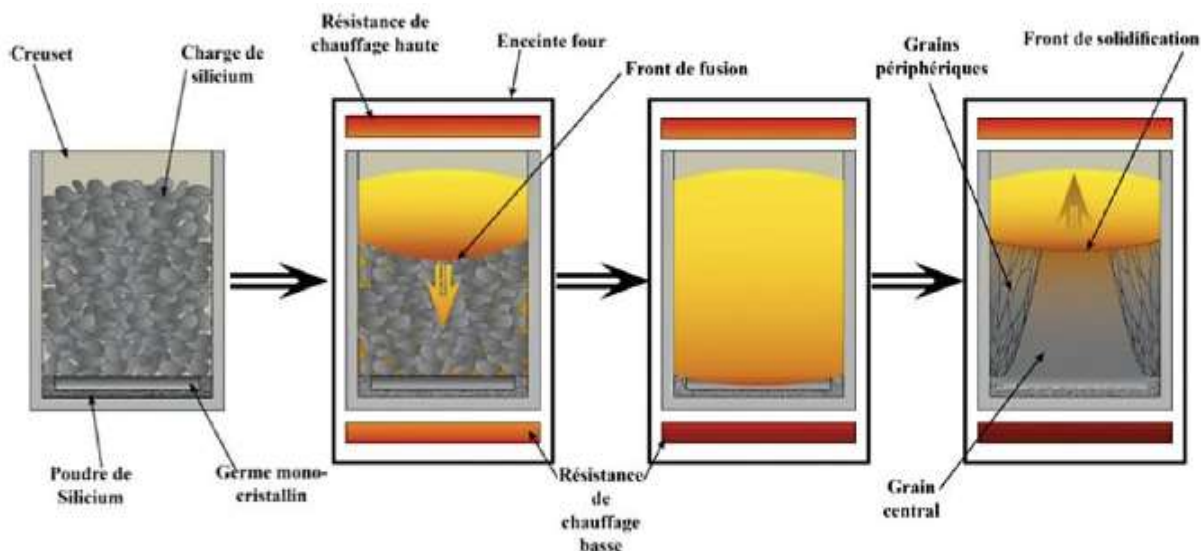


Figure I-24 : Cristallisation d'un lingot quasi-mono dans un four avec thermique concave

I.9. Découpage des plaquettes

Pour fabriquer des cellules photovoltaïques, les lingots de silicium sont d'abord découpés en petits lingots à l'aide d'une scie diamantée, puis en plaquettes (ou "wafers") avec une scie à fil. La technologie utilisée pour découper les plaquettes et la stabilité du dispositif de découpe déterminent leur épaisseur. Actuellement, l'épaisseur standard des plaquettes est de 180 à 200 μm , afin d'assurer un bon rendement mécanique. [18]. [29]

Cette étape de découpe entraîne une perte importante de silicium, estimée à environ 40% de la matière initiale, sous forme de poudre mélangée aux liquides de refroidissement (comme l'eau) et aux éléments abrasifs (tels que le carbone et les carbures). La figure(I-25) montre le principe du procédé montrant les quatre guide-fils supportant nappe, les bobines émettrices et réceptrices de fil, et une brique de silicium.

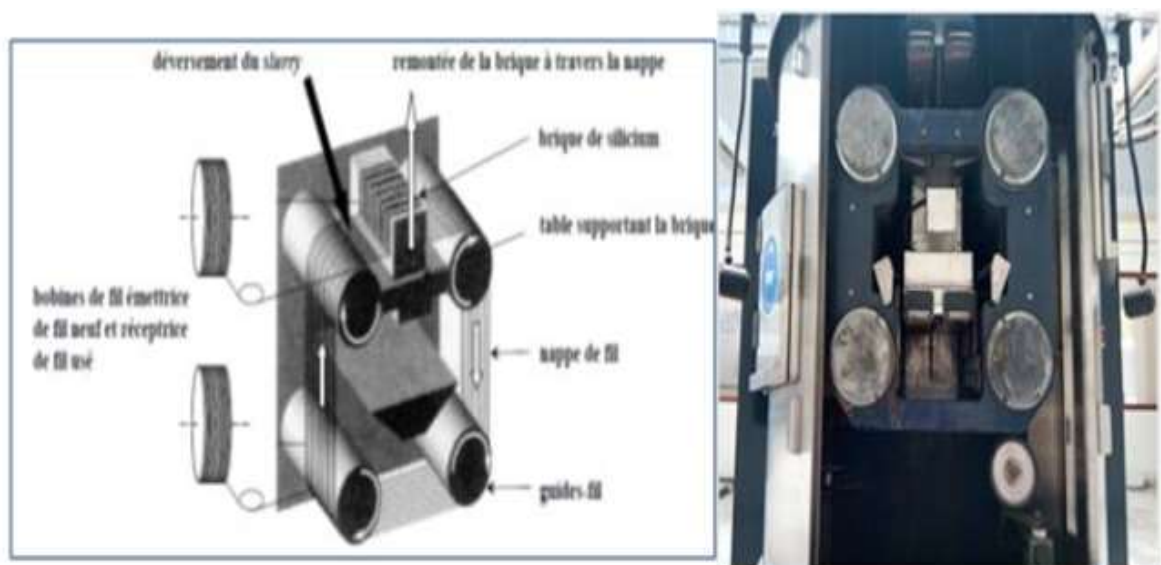


Figure I-25 : Procédé de découpage de silicium par sciage à fil

Le lingot de silicium monocristallin figure (I.26) et figure(I-27b) est un unique cristal de silicium géant de forme cylindrique il doit être ébouter, ces extrémités riches en impuretés sont ainsi retirées les bords du cylindre sont découpé de façon à obtenir une forme proche du carré, les cellules monocristallines sont facilement a identifiées suite à leur coins arrondis

Le lingot de silicium multicristallin figure(I-7a) de forme cubique est découpé en briques se sont ces cubes qui donnent aux cellules photovoltaïques polycristallin leur forme parfaitement carrée

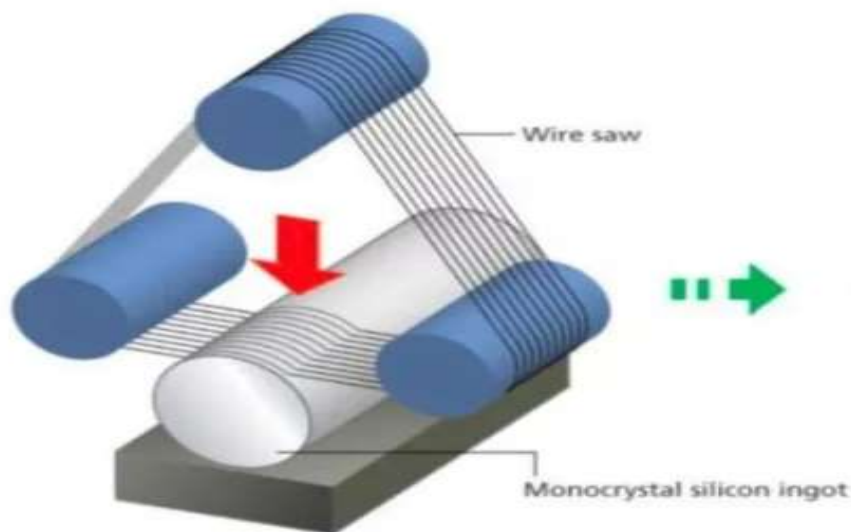


Figure I-26 : Découpage d'un lingot monocristallin

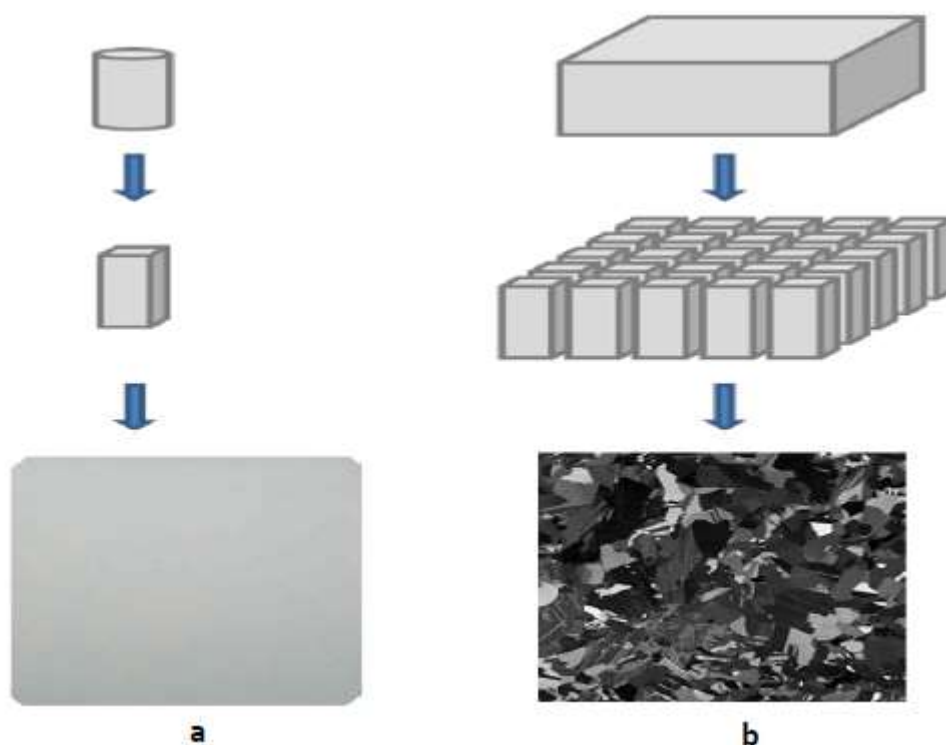


Figure I-27 : Schéma représentant le processus d'obtention des wafers
(a) wafer de silicium multicristallin, (b) wafer de silicium monocristallin

I.10. Applications de silicium cristallin dans l'industrie

Non seulement l'utilisation de silicium cristallin dans l'industrie photovoltaïque, le silicium cristallin joue un rôle important dans d'autres domaines

I.10.1. Composants électroniques (Semi-conducteurs)

Grâce à ses propriétés semi-conductrices Le silicium cristallin est la base de la fabrication des puces électroniques (processeurs, circuits intégrés, etc.), il permet de gérer et de traiter les signaux électriques dans des appareils comme les ordinateurs, téléphones, et télévisions. [30]

I.10.2. Véhicules électriques

Le silicium cristallin est utilisé dans les systèmes de gestion de l'énergie des véhicules électriques (batteries, moteurs électriques). Il aide à optimiser l'efficacité énergétique, ce qui permet d'augmenter l'autonomie des véhicules électriques. [31]

I.10.3. Matériaux de construction (Verre et béton)

Le silicium cristallin sous forme de dioxyde de silicium (SiO_2) est également utilisé dans la fabrication de verre et de béton. Dans ces matériaux, il permet de renforcer la structure, d'améliorer la durabilité et de rendre les matériaux plus résistants. [32]

Exemple : Le verre des fenêtres de bâtiments est fabriqué avec du dioxyde de silicium.

I.10.4. Médecine (Dispositifs médicaux)

Le silicium cristallin est utilisé dans certains dispositifs médicaux comme des capteurs pour surveiller des paramètres vitaux ou dans des implants pour remplacer des parties du corps. Il est aussi utilisé dans des dispositifs biomédicaux de diagnostic. [33]

Exemple : Le silicium cristallin est utilisé dans des capteurs de glucose ou des systèmes de surveillance cardiaque.

I.10.5. Production d'hydrogène (Énergie propre)

Des recherches récentes explorent l'utilisation du silicium cristallin pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant l'énergie solaire. L'hydrogène est ensuite utilisé comme source d'énergie propre. [34]

Exemple : Le silicium est utilisé comme catalyseur dans des expériences de production d'hydrogène à partir de l'eau, en utilisant l'énergie solaire.

I.11. 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.

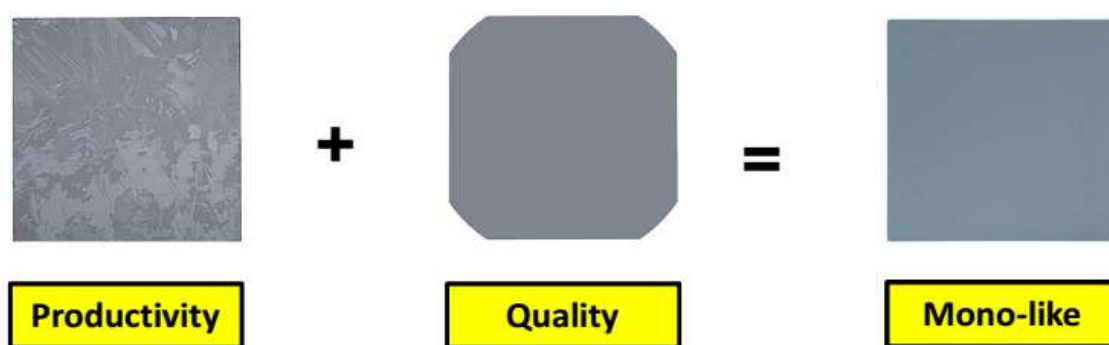


Figure I-28 : Le Silicium mono-like : combine la qualité du (Silicium monocristallin) / Coûts de (fabrication du multi cristallin).

I.11.1. 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 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°C . Ensuite, ils sont rincés à l'eau desionisée puis séchés.

3. Décontamination des éléments métalliques : pour l'élimination des contaminants métalliques, les substrats sont attaqués par une solution de (HCl, H₂O₂, H₂O) pendant 5 minutes à une température de 75° C.

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

I.11.2. 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.29).

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

Pour les wafers multicristallins on utilise la texturisation acide en trompant la plaquette dans une solution HF acide fluorhydrique et HNO₃ 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°C, élimine le plan <100> plus vite que le plan <100>, <111>.

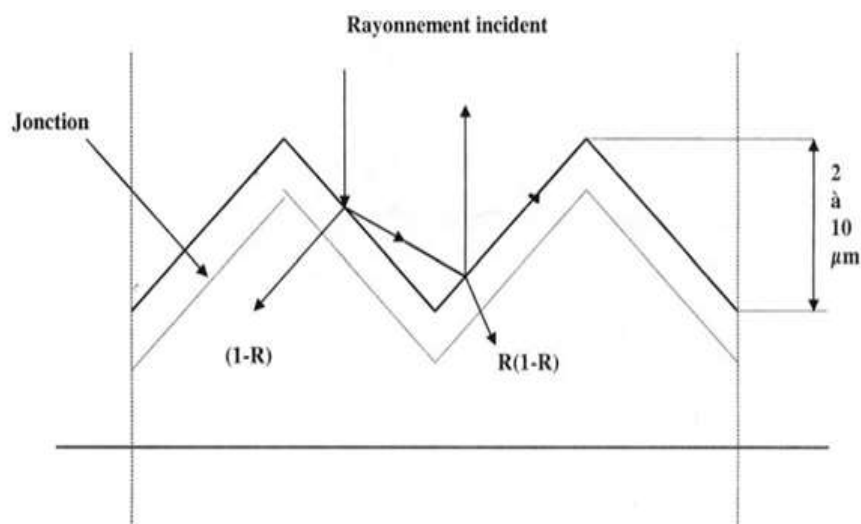


Figure I-29 : Texturisation de la surface de wafer.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les procédés de fabrications de silicium cristallin avec ses trois types. Dans le prochain chapitre nous allons expliquer le fonctionnement des cellules photovoltaïques standard en silicium cristallin.

Chapitre II : Les Semi-conducteurs

II.1. Généralités sur les semi-conducteurs

Une photopile est un transformateur d'énergie convertissant un rayonnement électromagnétique en courant électrique. L'intérêt de l'utilisation de semi-conducteurs pour la réalisation de cellules solaires tient à la possibilité de moduler dans le temps et dans l'espace la concentration interne des porteurs de charges. Cette faculté est même dépendante de la structure électronique fondamentale des semi-conducteurs qui les différencie nettement des métaux et dans une moindre mesure des isolants.

II.1.1. Définition D'un Semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau où les électrons périphériques se répartissent à une température supérieure au zéro absolu, entre deux bandes d'énergie au moins, séparées par un intervalle d'énergie (gap ou bande interdite), relativement faible (de l'ordre de 1eV).

La spécificité d'un semi-conducteur par rapport aux métaux réside dans les propriétés suivantes :

a) Conductivité :

Pour un métal, la conductivité décroît quelque peu avec la température, contrairement au semi-conducteur qui voit sa conductivité croître rapidement avec la température, dans un métal la conduction est assurée par un seul type de porteurs qui sont les électrons, par contre dans les semi-conducteurs elle est assurée par deux types de porteurs qui sont, les électrons et les trous. L'expression de la conductivité est la suivante [1] :

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (\text{II.1})$$

Le tableau suivant donne les intervalles de conductivités des différents solides.

SOLIDES	CONDUCTIVITE (S /Cm)	EXEMPLES
ISOLANTS	$\sigma < 10^{-8}$	DIAMANT $10^{-14} S/Cm$
SEMI- CONDUCTEURS	$10^{-8} < \sigma < 10^3$	SILISIUM 10^{-5} à 10^3 S/Cm
CONDUCTEURS	$10^3 < \sigma$	ARGENT $10^6 S/Cm$

Figure II-1 : Conductivités des isolants, conducteurs et semi-conducteurs [1,2]

b) Photoconduction :

Un semi-conducteur éclairé voit sa résistivité diminuer. Cette propriété est absente chez les conducteurs et les diélectriques.

c) Redressement :

Un semi-conducteur n'autorise le passage du courant que dans un seul sens, cette propriété est utilisée pour le redressement du courant.

II.1.2. Différents Types De S-C

Les semi-conducteurs peuvent être classés en trois types :

- Les éléments simples tels que le (Carbone, germanium, silicium).
- Des composés minéraux binaires (InSb, GaAs, CdTe, GaP).
- Des composés organiques très nombreux.

II.2. Propriétés Electroniques Des S-C

II.2.1. Bandes d'énergies

Les propriétés électroniques d'un matériau sont fonctions des populations électroniques des différentes bandes d'énergies. Telles quelle sont illustrées dans la (figure II.2) [2].

La figure (II.2) représente schématiquement cette structure électronique pour les trois grandes familles de solide à savoir : les métaux, les isolants et les semi-conducteurs.

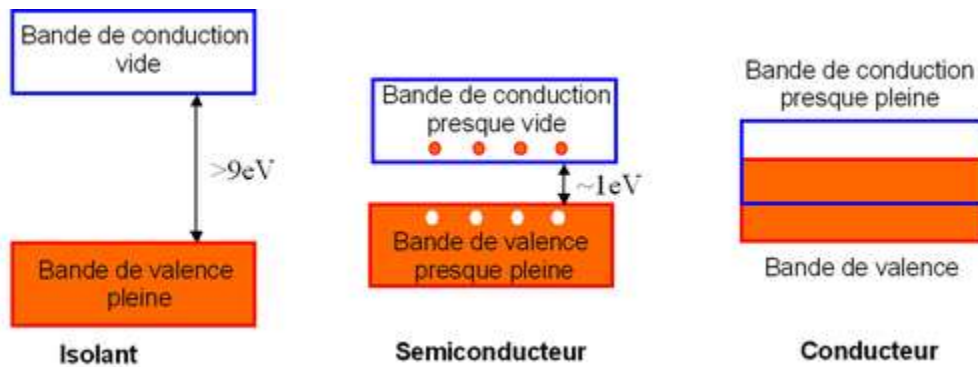


Figure II-2 : Structure électronique du Métal, Isolant et du Semi-conducteur

II.2.2. Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques

a) Semi-conducteurs Intrinsèques

Un S-C intrinsèque est un S-C non dopé, c'est-à-dire qu'il contient peu d'impuretés (atomes étrangers). Pour mieux appréhender le comportement des S-C nous devons étudier les populations d'électrons et de trous dans chacune des bandes de conduction et de valence. Pour ce faire, il faut introduire la notion de **densité d'états énergétiques** $N(E)$. Cette grandeur dépendante de l'énergie électronique E , correspond à la place disponible pour les électrons dans la BC $N_C(E)$ et à la place disponible pour les trous dans la BV $N_V(E)$. Dans les formules suivantes [1] :

$$N_C(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e^* KT}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.2})$$

$$N_V(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_h^* KT}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.3})$$

T : Température.

K : Constante de Boltzmann.

m_e^* : Masse effective d'un électron.

m_h^* : Masse effective d'un trou.

\hbar : Constante de Planck $h/2\pi$

b) Semi-conducteurs extrinsèques

Un S-C extrinsèque c'est un S-C intrinsèque dopé par des impuretés selon ces dernières y'a deux types :

- **S-C de type P** : Est un S-C extrinsèque par exemple le silicium (Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type accepteurs (ex : Boron, B). Les électrons sont les porteurs minoritaires et les trous les majoritaires.
- **S-C de type N** : Est un S-C extrinsèque par exemple le Silicium (Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs (ex : Arsenic, As). Les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous les minoritaires.

La densité des porteurs pour chaque type de S-C extrinsèque est représentée par les formules suivantes :

$$\text{Pour un S-C type N : } n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{KT}\right) \quad (\text{II.4})$$

$$\text{Pour un S-C type P : } p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{KT}\right) \quad (\text{II.5})$$

Avec :

p : Concentration des trous.

n : Concentration des électrons.

N_v : Densité d'état dans la bande de valence.

N_c : Densité d'état dans la bande de conduction.

La présentation de ces trois cas est illustrée par la (figure II.2).

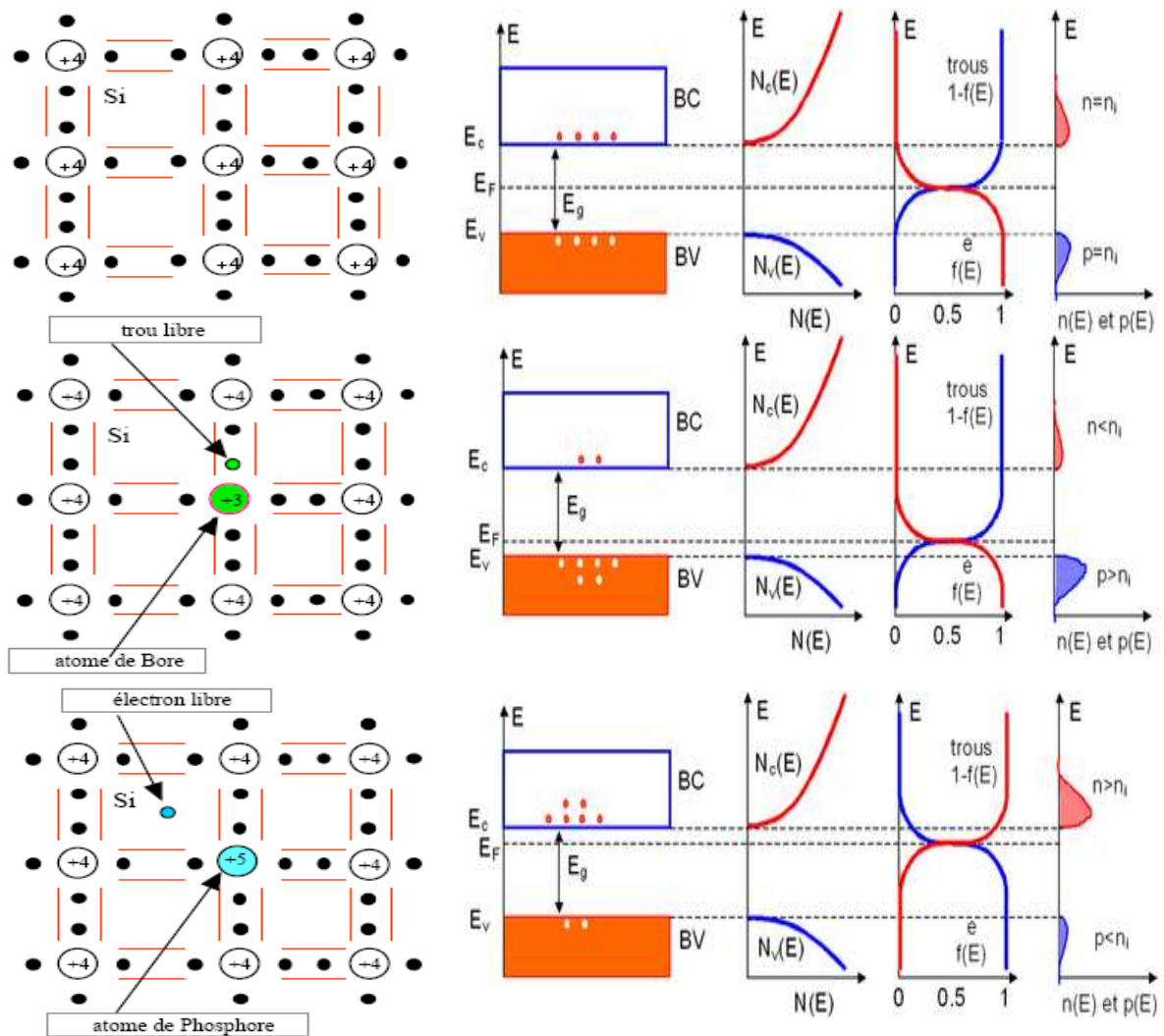


Figure II-3 : Représentation des niveaux de Fermi pour les trois types de S-C [3].

II.3. La jonction P-N

Une jonction PN est la mise en contact entre un semi-conducteur type N et un semi-conducteur type P issus d'un même cristal. La différence des densités de donneurs et d'accepteurs $N_D - N_A$ passe « brusquement » d'une valeur négative pour la région P à une valeur positive pour la région N.

II.3.1. Caractéristique courant-tension d'une jonction P-N

Si on polarise une jonction avec une tension V :

-la densité du courant des trous dans la région N s'écrit :

$$I_p = q \frac{D_p \cdot P_{n0}}{L_p} \left[\exp\left(\frac{qv}{KT}\right) - 1 \right] \tag{II.11}$$

- La densité du courant des électrons dans la région P :

$$I_n = q \frac{D_n \cdot N_{P0}}{L_n} \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.12})$$

La densité totale dans la jonction est :

$$I = I_p + I_n \Rightarrow I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.13})$$

$$I_s = q \frac{D_p \cdot P_{n0}}{L_p} + q \frac{D_n \cdot N_{P0}}{L_n} \quad (\text{II.14})$$

Avec :

I_s : courant de saturation de la jonction.

K : constante de Boltzmann

D_n : Constante de diffusion des électrons minoritaires dans P.

D_p : Constante de diffusion des trous dans N.

L_n : longueur de diffusion des électrons(e^-).

L_p : Longueur de diffusion des trous.

N_{p0} : Concentration des électrons minoritaires dans P à l'équilibre.

P_{n0} : Concentration des trous minoritaires dans N à l'équilibre.

L'allure de la caractéristique est représentée sur la figure suivante :



Figure II-4 : Caractéristique courant-tension d'une jonction PN. [5]

II.3.2. Polarisation de la jonction PN

a) Polarisation directe

Une jonction PN est polarisée en direct quand la borne positive de la source de tension est reliée au côté P et la borne négative au côté N de la jonction. Le champ électrique dû à la polarisation s'oppose à celui de la diffusion. Le champ résultant de leur différence est inférieur à celui existant avant la polarisation. En conséquence la ZCE diminue ainsi que la barrière de potentiel (figure II.5).

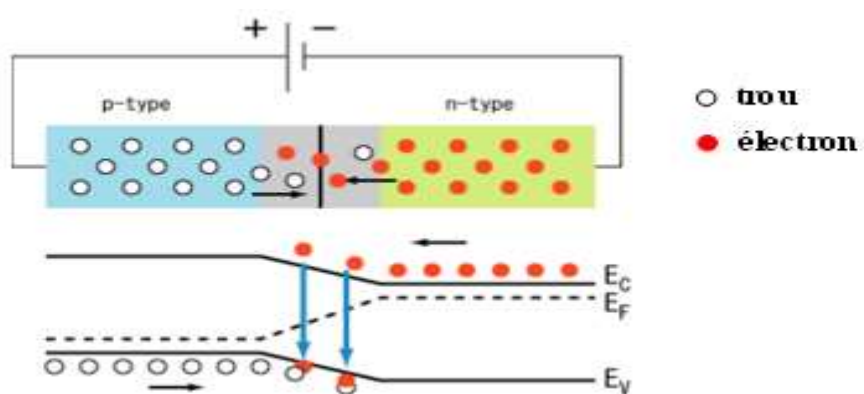


Figure II-5 : Jonction PN polarisée en directe. [6]

b) Polarisation inverse

La polarisation inverse consiste à relier la borne positive de la source au côté N et la borne négative au côté P. dans ce cas le champ électrique s'ajoute au champ électrique interne donc le champ résultant de leur somme est plus important, ce qui nécessite un grand nombre de

charges ionisées pour son maintien. En conséquence la ZCE augmente ; en termes de bandes d'énergie, la polarisation inverse fait élever le diagramme énergétique du côté P et la baisse du côté N.

Le potentiel de polarisation s'ajoute à celui de diffusion, la barrière de potentiel est plus haute.

Les porteurs majoritaires de chaque côté rencontrent une plus grande opposition pour diffuser de l'autre côté de la jonction, tandis que les porteurs minoritaires sont mieux aidés à traverser la jonction. Le diagramme énergétique de la jonction dans ce cas est représenté sur la figure : (II.6).

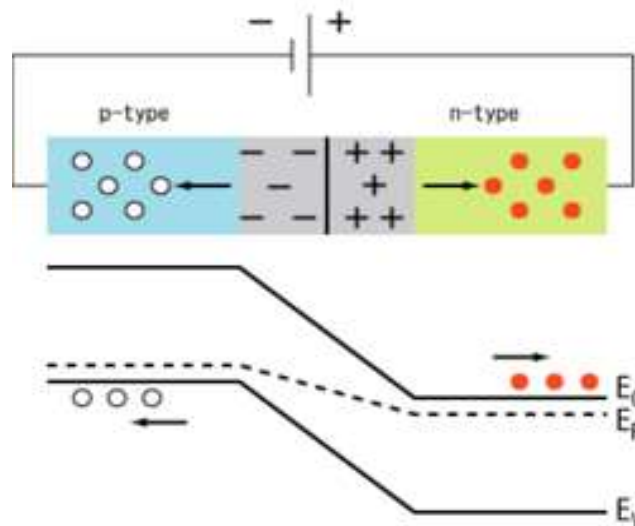


Figure II-6 : Diagramme énergétique d'une jonction PN polarisée en inverse [6].

II.4. La Cellule solaire

II.4.1. L'effet Photovoltaïque

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

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.

II.4.2. Définition d'une cellule solaire photovoltaïque

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

II.4.3. 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** de d'ordre de quelques millièmes. 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. (**Figure II.7**) qui suit :

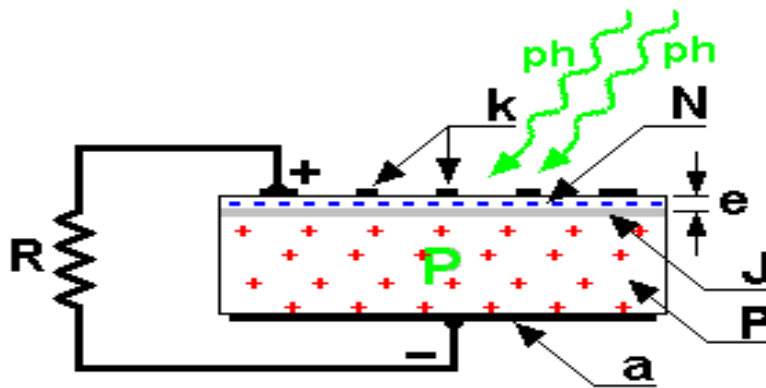


Figure II-7 : Schéma d'une cellule solaire.

II.4.3.1. Cellule solaire sous éclairement

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

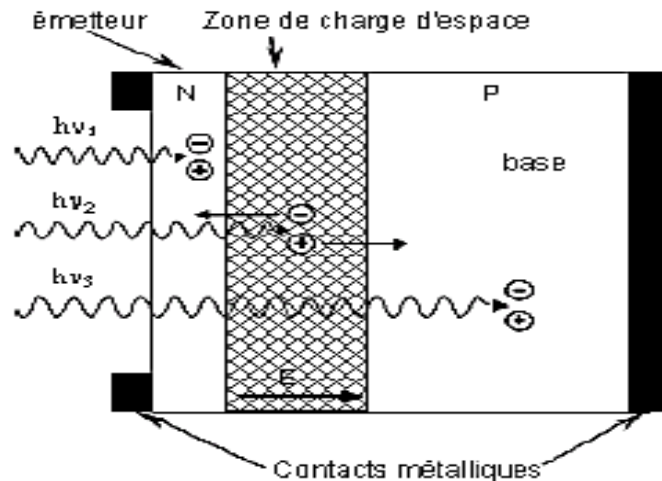


Figure II-8 : Mouvement des porteurs créé dans la cellule Photovoltaïque.

- 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 II.8**).
- Si la paire (e^- , e^+) est créé 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 créé dans la région N, les trous qui sont des minoritaires traversent la jonction et vont du côté P.
- Si la paire (e^- , e^+) est créé dans la ZCE (Zone de Charge d'Espace), 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.

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

La diffusion des porteurs minoritaires crée dans les régions N et P donne naissance aux photos courant de diffusion et les porteurs créés dans la zone ZCE donnent naissance à photo courant de génération, alors le courant total est donné par relation suivante :

$$I_{ph} = I_{ph} \text{ diffusion} + I_{ph} \text{ génération} \quad (\text{II.16})$$

- **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.

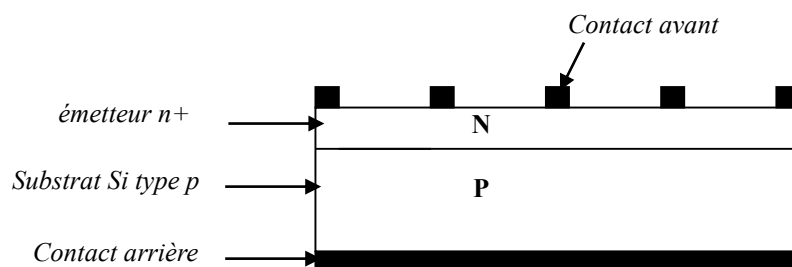


Figure II-9 : Cellule solaire à base de silicium cristallin.

II.4.4. 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.

II.4.5. 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 [7] :

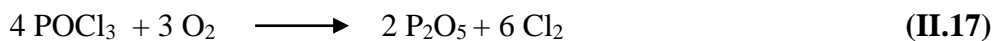
1. Le dopage par voie chimique : par barbotage d'un gaz neutre dans du chlorure de phosphoryle POCl_3 (ou oxychlorure de phosphore) dans un four à haute température (800 à 900°C), des impuretés dopantes d'atomes de bore B pour les structures p+n ou de phosphore P pour les structures n+p, dans un four à tube de quartz [8]. La figure (II 10) 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 [9]

- La première étape dite de pré-dépôt consiste à faire croître une couche de dioxyde de silicium SiO_2 , fortement dopé en phosphore à la surface du silicium. Cette étape est réalisée à une température supérieure à 850°C sous flux d'oxygène (O_2) et d'azote (N_2).

Durant cette étape les molécules P_2O_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 P_2O_5 se décomposent selon la réaction :

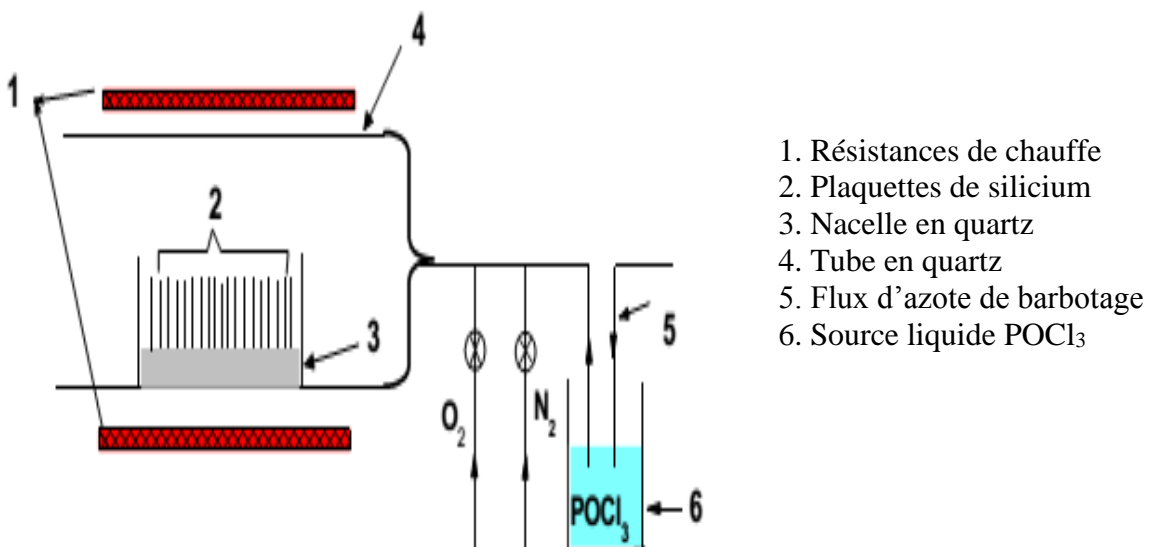


Figure II-10 : Diffusion du phosphore à partir d'une source liquide POCl_3 [10].

La diffusion en lots (batch) en utilisant l'oxychlorure de phosphore 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 contaminant 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 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.

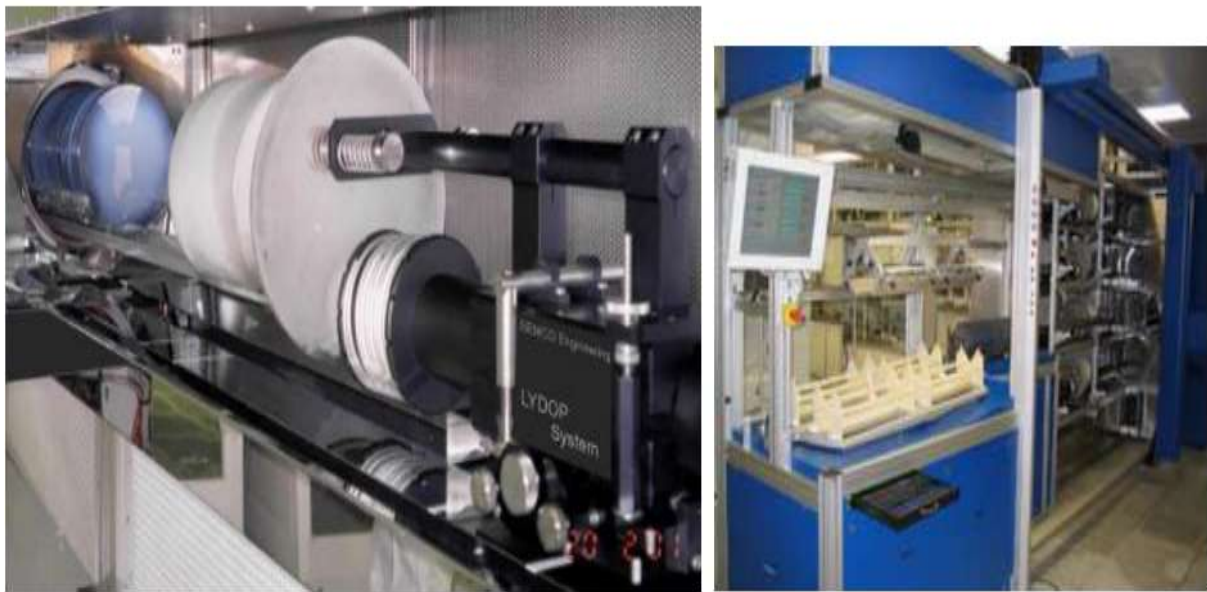


Figure II-11 : Système de diffusion.

Les plaquettes de silicium traitées sont de type P de 5×5 , 10×10 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.

II.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) [11].

Pour passiver la surface du silicium, on fait croître une couche de SiO_2 thermique de quelques nm d'épaisseur [12-13].

II.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 [30].

II.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 la quasi-totalité de la face arrière

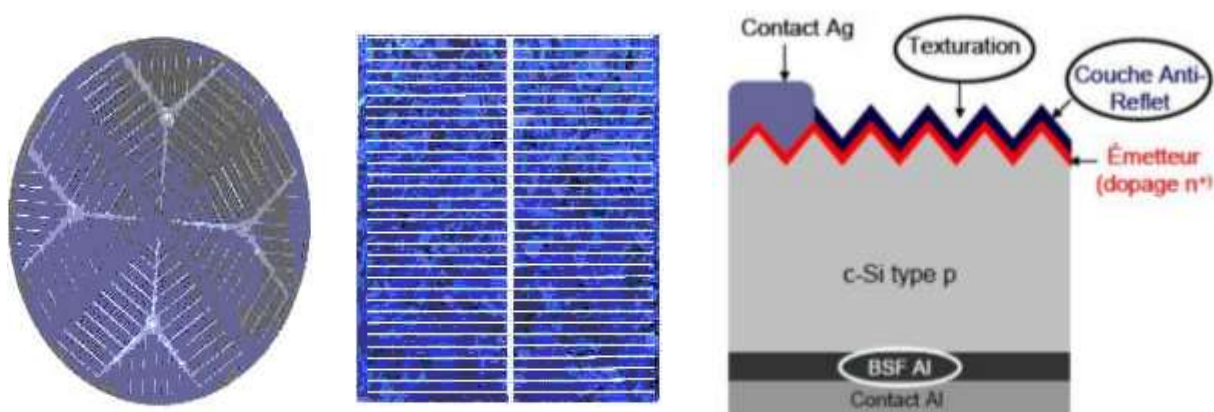


Figure II-12 : Structure standard à gauche : Photographie de la surface avant (Wafer rond et Carré représente deux sortes de grilles collectrices de porteurs photo générés) ;

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) [31]. 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 SiN_x , qui sert également de couche anti reflet) [30]. 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

L'étude des semi-conducteurs et de leurs propriétés fondamentales a permis de comprendre leur rôle central dans la conversion photovoltaïque. La mise en évidence de la jonction P-N constitue la base du fonctionnement d'une cellule solaire, en assurant la séparation et la collecte des charges générées par l'absorption de la lumière. Le rendement de cette conversion dépend toutefois fortement des procédés technologiques associés, tels que la texturisation et la passivation de la surface, qui réduisent les pertes optiques et électriques, le dépôt de la couche antireflet qui favorise une meilleure absorption du rayonnement solaire, ainsi que la réalisation de contacts métalliques optimisés pour assurer une bonne conduction sans pénaliser la captation lumineuse.

Ainsi, la cellule solaire résulte d'une combinaison équilibrée entre la physique des semi-conducteurs et l'ingénierie de procédés de fabrication, chaque étape contribuant à améliorer ses performances et à rendre l'énergie photovoltaïque plus efficace et compétitive.

Chapitre III : Techniques de caractérisation

Introduction

La caractérisation des matériaux est une discipline fondamentale et indispensable dans le cycle de vie de tout matériau, depuis sa conception jusqu'à son application finale. Elle englobe un ensemble de techniques et de méthodes visant à déterminer les propriétés physiques, chimiques, structurales et thermiques des matériaux. Cette démarche est essentielle pour plusieurs raisons. Premièrement, elle permet une compréhension approfondie des matériaux, révélant les corrélations entre leur structure microscopique et leurs propriétés macroscopiques. Deuxièmement, la caractérisation est cruciale pour le contrôle qualité, assurant que les matériaux répondent aux spécifications requises pour des applications spécifiques. Troisièmement, elle est un moteur d'innovation, guidant le développement de nouveaux matériaux aux performances améliorées et l'optimisation des processus de fabrication.

Dans le contexte actuel de l'ingénierie des matériaux, où la complexité et la diversité des matériaux ne cessent de croître, la capacité à les caractériser avec précision est plus importante que jamais. Que ce soit pour les semi-conducteurs, les polymères, les métaux, les céramiques ou les composites, chaque application exige une connaissance détaillée des propriétés du matériau pour garantir sa fiabilité et sa durabilité. Les avancées technologiques ont conduit au développement d'une multitude de techniques de caractérisation, chacune offrant une fenêtre unique sur les caractéristiques intrinsèques des matériaux.

Ce chapitre se propose d'explorer six techniques de caractérisation majeures et complémentaires, largement utilisées dans la science et l'ingénierie des matériaux : la micro-optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Pour chacune de ces méthodes, nous détaillerons le principe physique sous-jacent, les aspects techniques de leur mise en œuvre, les informations spécifiques qu'elles permettent d'obtenir, ainsi que leurs applications typiques. L'objectif est de fournir une vue d'ensemble académique et structurée de ces outils essentiels, en soulignant leur importance collective pour une caractérisation exhaustive des matériaux.

III.1. Caractérisation des Matériaux

III.1.1. Description des Méthodes et Techniques Utilisées

De l'œil à la microscopie ionique à champ, de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique, les laboratoires disposent de tous les instruments nécessaires

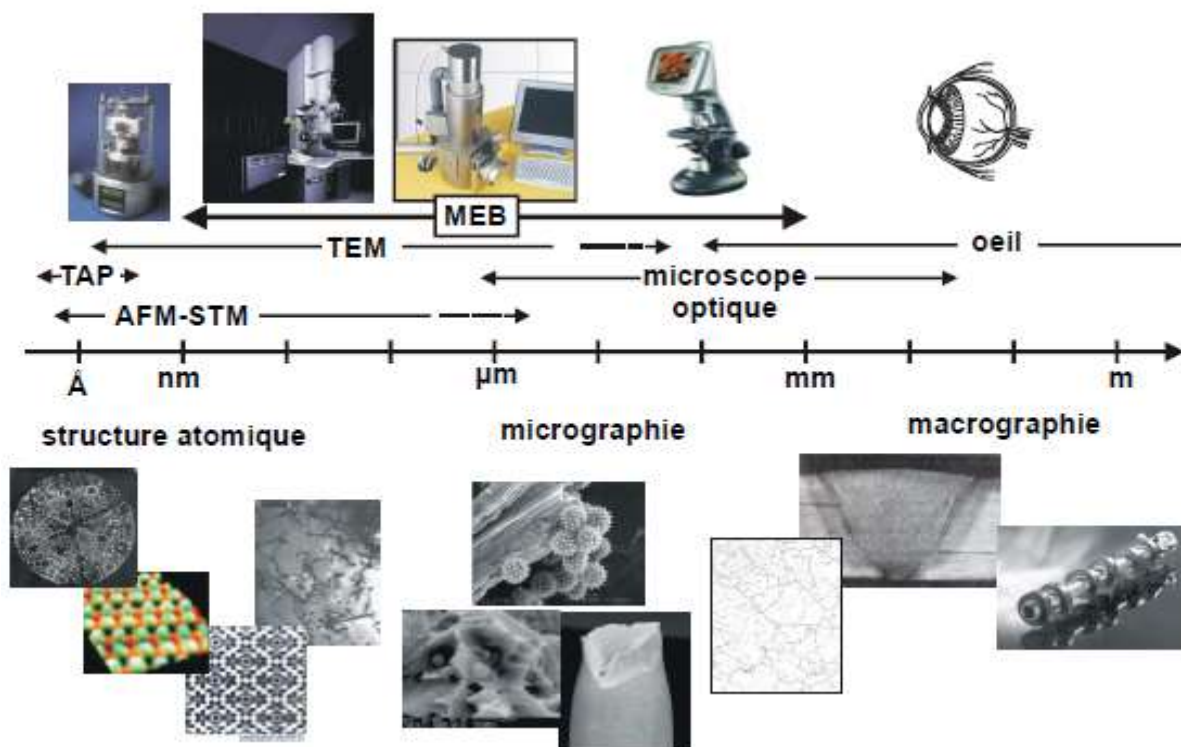


Figure III-1 : Echelles spatiales et techniques d'observation

III.2. Micro-optique

III.2.1. Principe du test

La micro-optique, souvent désignée sous le terme de microscopie optique ou photonique, est l'une des plus anciennes et des plus fondamentales techniques d'imagerie utilisées en science des matériaux. Son principe repose sur l'utilisation de la lumière visible pour illuminer un échantillon et former une image agrandie de sa structure. Un microscope optique typique est composé d'un système de lentilles (objectif et oculaire) qui travaillent de concert pour collecter la lumière transmise ou réfléchi par l'échantillon et la focaliser pour créer une image virtuelle agrandie que l'observateur peut visualiser [35].

La résolution spatiale d'un microscope optique est limitée par la longueur d'onde de la lumière visible (environ 400-700 nm) et l'ouverture numérique de l'objectif. Selon le critère d'Abbe, la résolution maximale est d'environ la moitié de la longueur d'onde de la lumière utilisée, ce qui signifie que les détails inférieurs à environ 200 nm ne peuvent pas être résolus. Cependant, diverses techniques de contraste peuvent être employées pour améliorer la visibilité des

caractéristiques, même si elles ne sont pas résolues individuellement. Parmi celles-ci, on trouve le champ clair (illumination directe), le champ sombre (illumination oblique pour mettre en évidence les diffusions), le contraste de phase (convertit les différences de phase en différences d'intensité lumineuse, idéal pour les échantillons transparents), et le contraste interférentiel différentiel (DIC) qui produit une image avec un aspect tridimensionnel [36], [37].

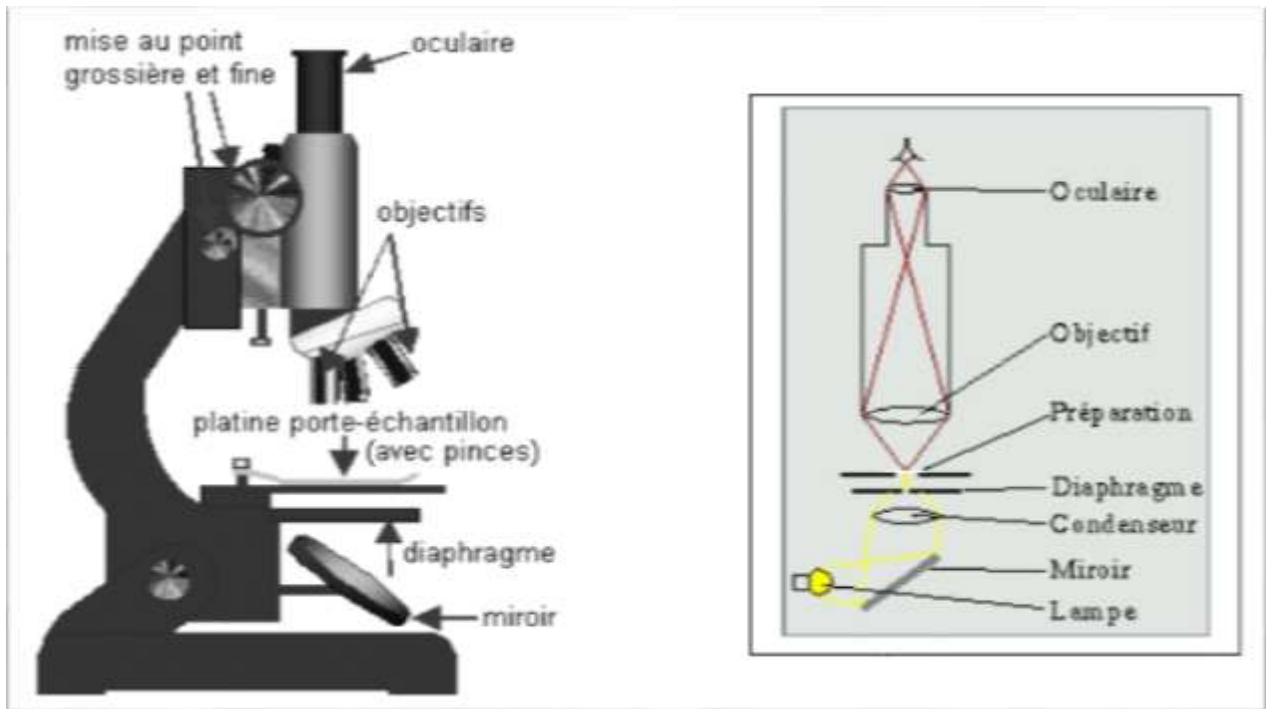


Figure III-2 : Schéma d'un microscope optique.

III.2.2. But et applications

La micro-optique est une technique polyvalente et non destructive, principalement utilisée pour l'inspection rapide et la caractérisation qualitative de la surface et de la microstructure des matériaux. Ses applications sont vastes et incluent [37], [38] :

- **Observation de la morphologie de surface** : Elle permet de visualiser des caractéristiques macroscopiques et microscopiques telles que la rugosité de surface, les rayures, les fissures, les inclusions, les précipités et les défauts de fabrication. Pour les matériaux cristallins, elle peut révéler les facettes de croissance et les étapes de surface.
- **Analyse de la microstructure** : Dans les matériaux polycristallins (comme les métaux, les céramiques ou certains types de silicium mono-like), la microscopie optique, souvent après une préparation métallographique (polissage et attaque chimique), permet de

visualiser les limites de grains, la taille des grains, la forme des grains et la distribution des phases. Ces informations sont cruciales pour comprendre les propriétés mécaniques et physiques du matériau.

- **Détection de défauts** : Elle est largement utilisée pour la détection de défauts critiques qui peuvent affecter les performances des composants, tels que les porosités, les inclusions non métalliques, les fissures de fatigue ou les zones de corrosion. Dans l'industrie des semi-conducteurs, elle est employée pour inspecter les wafers de silicium à la recherche de défauts de surface ou de contamination.
- **Mesures dimensionnelles** : Avec l'aide de logiciels d'analyse d'image, la micro-optique permet d'effectuer des mesures dimensionnelles précises sur des caractéristiques observées, telles que l'épaisseur de couches, la largeur de pistes, ou la taille de particules.
- **Étude des transformations de phase** : En combinant la microscopie optique avec une platine chauffante ou refroidissante, il est possible d'observer en temps réel les transformations de phase, la croissance cristalline ou les changements microstructuraux induits par la température.

En résumé, la micro-optique est un outil indispensable pour une première évaluation des matériaux, fournissant des informations visuelles essentielles qui peuvent guider des analyses plus poussées avec d'autres techniques. Sa simplicité d'utilisation, son coût relativement faible et sa capacité à observer de grandes surfaces en font une technique de choix pour le contrôle qualité et la recherche préliminaire.

III.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

III.3.1. Principe du test

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou Scanning Electron Microscopy (SEM), est une technique d'imagerie de surface de pointe qui offre une résolution spatiale bien supérieure à celle de la microscopie optique, permettant d'observer des détails à l'échelle nanométrique. Contrairement au microscope optique qui utilise des photons, le MEB utilise un faisceau d'électrons focalisé pour balayer la surface d'un échantillon sous vide [39].

Le cœur du MEB est une colonne électronique qui génère et focalise un faisceau d'électrons primaires. Ces électrons sont émis par un canon à électrons (thermoionique ou à émission de champ) et accélérés par une haute tension (généralement de quelques centaines de volts à 30

kV ou plus). Des lentilles électromagnétiques (bobines de focalisation et de balayage) dirigent et focalisent ce faisceau sur un point précis de l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons primaires interagit avec la surface de l'échantillon.

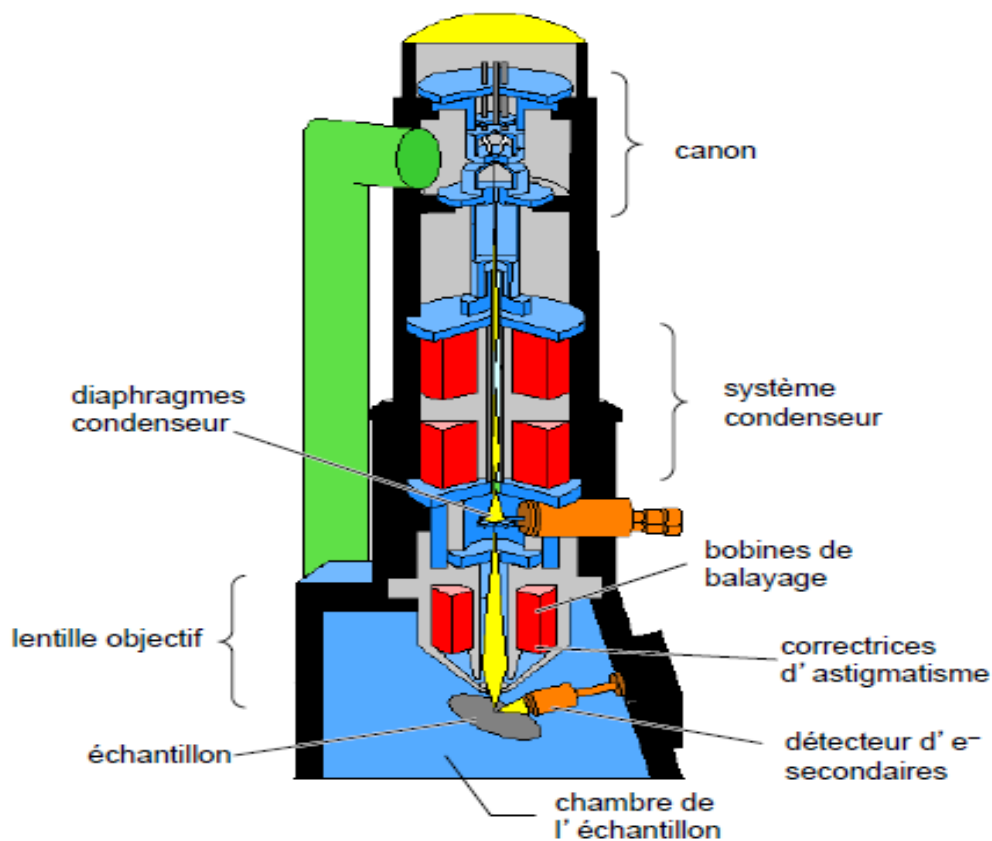


Figure III-3 : Représentation schématique d'un MEB.

Plusieurs types de signaux sont générés par les interactions électron-matière, chacun fournissant des informations différentes [40], [41] :

- **Électrons secondaires (SE) :** Ce sont des électrons de faible énergie éjectés des atomes de l'échantillon par le faisceau primaire. Ils proviennent de la surface immédiate de l'échantillon (quelques nanomètres de profondeur) et sont très sensibles à la topographie de surface. Les images obtenues avec les SE sont en haute résolution et donnent une impression tridimensionnelle de la surface.
- **Électrons rétrodiffusés (BSE) :** Ce sont des électrons primaires qui ont été diffusés élastiquement par les noyaux des atomes de l'échantillon. Leur rendement dépend du numéro atomique (Z) des éléments présents : les éléments plus lourds (Z élevé) rétrodiffusent plus d'électrons. Les images BSE fournissent donc un contraste de

composition, permettant de distinguer des phases ou des zones de composition chimique différente.

- **Rayons X caractéristiques** : L'interaction des électrons primaires avec les atomes de l'échantillon peut provoquer l'émission de rayons X dont l'énergie est caractéristique de l'élément qui les a émis. Ces rayons X sont collectés par un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) ou de spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (WDS), permettant une analyse élémentaire qualitative et quantitative de la zone analysée. L'EDS est rapide et permet une cartographie élémentaire, tandis que le WDS offre une meilleure résolution énergétique et une plus grande précision pour la quantification.
- **Électrons transmis (STEM)** : Certains MEB sont équipés d'un mode de microscopie électronique à balayage en transmission (STEM), permettant d'analyser des échantillons très minces et d'obtenir des informations sur la structure interne et la cristallographie, similaire à un MET mais avec la capacité de balayage.

III.3.2. But et applications

Le MEB est un outil indispensable pour l'analyse détaillée des matériaux dans de nombreux domaines. Ses principales applications incluent [41] :

- **Analyse morphologique et topographique** : Le MEB permet d'obtenir des images de surface avec une grande profondeur de champ et une résolution allant jusqu'à quelques nanomètres. Ceci est crucial pour l'étude de la rugosité, la porosité, la forme des particules, la structure des films minces, et la visualisation de défauts à l'échelle microscopique et nanoscopique.
- **Analyse de la composition chimique** : Grâce aux détecteurs EDS/EDX ou WDS, le MEB permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon et de déterminer leur distribution spatiale. Cette capacité est fondamentale pour l'identification de phases, la détection d'impuretés, l'analyse de ségrégation aux joints de grains, et la caractérisation de revêtements ou de couches minces.
- **Caractérisation des défauts** : Le MEB est largement utilisé pour l'examen des surfaces de fracture (fractographie) afin de comprendre les mécanismes de rupture des matériaux. Il permet également de localiser et d'analyser des défauts tels que les microfissures, les inclusions, les précipités, et les zones de corrosion.
- **Étude des matériaux avancés** : Dans le domaine des nanomatériaux, des semi-conducteurs, des céramiques et des composites, le MEB est essentiel pour caractériser la

taille et la distribution des nanoparticules, la structure des nanostructures, et l'intégration des composants à l'échelle microscopique.

- **Contrôle qualité et analyse de défaillance** : Le MEB est un outil précieux pour le contrôle qualité des produits industriels et pour l'analyse des causes de défaillance des matériaux en service, en fournissant des preuves visuelles et compositionnelles des problèmes.

En résumé, le MEB est une technique d'analyse de surface extrêmement puissante et polyvalente, offrant des informations détaillées sur la morphologie, la topographie et la composition élémentaire des matériaux à des échelles sub-micrométriques et nanométriques. Sa capacité à coupler l'imagerie haute résolution avec l'analyse élémentaire en fait un outil incontournable dans la recherche et l'industrie.

III.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

III.4.1. Principe du test

La diffraction des rayons X (DRX), ou X-ray Diffraction (XRD), est une technique analytique non destructive et puissante, indispensable pour l'étude de la structure cristalline des matériaux. Elle est basée sur le phénomène de diffraction des rayons X par les plans atomiques d'un réseau cristallin, tel que décrit par la loi de Bragg : $n\lambda = 2d \sin\theta$, où n est un entier (ordre de diffraction), λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, d est la distance inter-planaire des plans cristallins, et θ est l'angle de diffraction [42], [43].

Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut :

$$2d \sin \theta = n\lambda \text{ relation de Bragg}$$

Où d est la distance des plans réticulaires, λ la longueur d'onde et n l'ordre de la réflexion. Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions

et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [10],[11],[12].

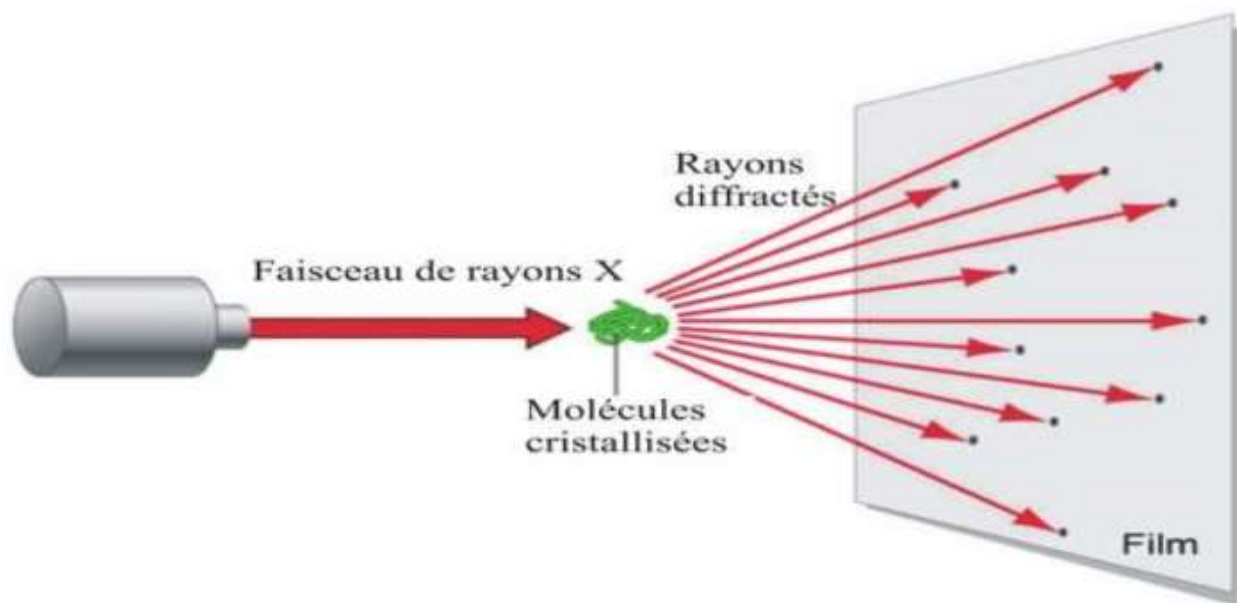


Figure III-4 : Schéma du principe d'analyse DRX.

Un diffractomètre de rayons X typique se compose d'une source de rayons X (généralement un tube à rayons X produisant un rayonnement monochromatique), d'un porte-échantillon et d'un détecteur. Les rayons X sont dirigés vers l'échantillon, et lorsque l'angle d'incidence θ satisfait la loi de Bragg pour un ensemble particulier de plans cristallins, une diffraction constructive se produit, résultant en un pic d'intensité mesurable par le détecteur. En faisant varier l'angle 2θ (l'angle entre le faisceau incident et le détecteur) et en enregistrant l'intensité des rayons X diffractés, on obtient un diffractogramme, qui est une signature unique de la structure cristalline du matériau [44], [45], [46].



Figure III-5 : Diffraction des rayons X sur poudre.

Les informations obtenues à partir d'un diffractogramme incluent :

- **Position des pics :** La position angulaire (2θ) des pics de diffraction est directement liée à la distance inter-planaire d et, par conséquent, à la taille et à la géométrie de la maille élémentaire du cristal. Chaque phase cristalline possède un ensemble unique de positions de pics, permettant son identification.
- **Intensité des pics :** L'intensité relative des pics est proportionnelle au carré du facteur de structure, qui dépend de la nature et de la position des atomes dans la maille élémentaire. Cela permet de déterminer la distribution des atomes et la symétrie du cristal.
- **Largeur des pics :** La largeur des pics de diffraction est influencée par la taille des cristallites (domaines cohérents de diffraction) et la présence de micro-contraintes ou de défauts dans le réseau cristallin. L'équation de Scherrer peut être utilisée pour estimer la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur des pics.

III.4.2. But et applications

La DRX est une technique fondamentale en science des matériaux avec un large éventail d'applications :

- Identification de phases cristallines : C'est l'application la plus courante de la DRX. En comparant le diffractogramme d'un échantillon inconnu avec des bases de données de diffractogrammes de phases connues (par exemple, la base de données ICDD - International Centre for Diffraction Data), il est possible d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau, qu'il soit pur ou un mélange.
- Détermination de la structure cristalline : Pour les nouveaux matériaux ou les matériaux dont la structure n'est pas entièrement connue, la DRX sur monocristal permet de déterminer la maille élémentaire, les positions atomiques et la symétrie du cristal avec une grande précision.
- Analyse quantitative de phases : En mesurant l'intensité relative des pics de différentes phases dans un mélange, la DRX peut être utilisée pour déterminer la proportion de chaque phase cristalline présente.
- Évaluation de la cristallinité et de la taille des cristallites : Pour les matériaux semi-cristallins (polymères) ou nanocristallins, la DRX permet de quantifier le degré de cristallinité et d'estimer la taille des domaines cristallins, des paramètres cruciaux pour leurs propriétés.
- Analyse des contraintes résiduelles et de la texture : La DRX peut être utilisée pour mesurer les contraintes résiduelles dans les matériaux, qui peuvent influencer leur résistance mécanique et leur durabilité. Elle permet également d'analyser la texture cristallographique, c'est-à-dire l'orientation préférentielle des grains dans un matériau polycristallin.
- Étude des défauts cristallins : Les défauts tels que les dislocations, les fautes d'empilement ou les macles peuvent affecter la forme et l'intensité des pics de diffraction, fournissant des informations sur la qualité cristalline du matériau.

III.4.3. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X

L'équation de Bragg comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres

peut être arbitrairement fixe. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- θ fixe, λ variable : méthode de Laue.
- λ fixe, θ variable : méthode du cristal tournant ou méthode de poudres [44], [45], [46].

III.4.3.1. Méthode des poudres :

Elle tire son nom du fait que l'échantillon examiné est réduit en une fine poudre constituée de particules orientées au hasard. Le faisceau de rayons X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle θ (solution de la loi de Bragg) avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à diffraction. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans $\{hkl\}$ donnant lieu à diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi angle au sommet 2θ (**Figure I-3**).

Cette méthode pourra s'appliquer également à un échantillon massif polycristallin formé de petits grains qui sont équivalents aux particules de la poudre.

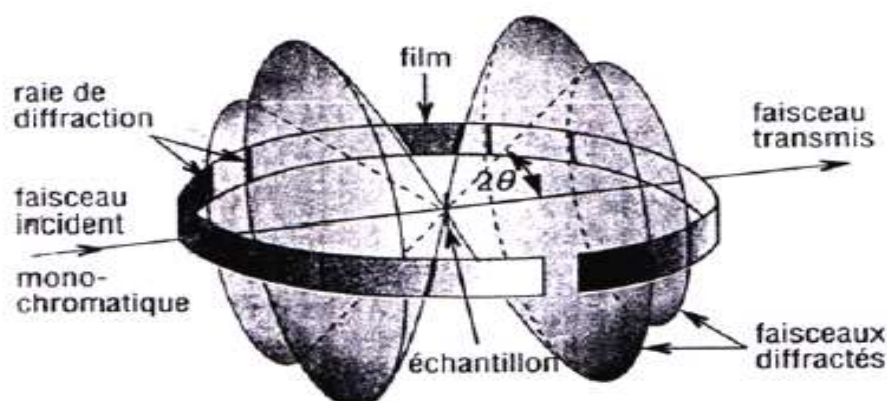


Figure III-6 : Méthode des poudres.

En résumé, la DRX est une technique polyvalente et indispensable pour la caractérisation structurale des matériaux cristallins. Elle fournit des informations détaillées sur l'arrangement atomique, la composition de phases et les défauts cristallins, ce qui est essentiel pour la recherche, le développement et le contrôle qualité dans de nombreux secteurs industriels.

III.5. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

III.5.1. Principe du test

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui mesure la différence de flux de chaleur entre un échantillon et un matériau de référence en fonction de la température ou du temps [47]. L'échantillon et la référence sont placés dans des creusets séparés et soumis à un programme de température contrôlé, qui peut être un chauffage, un refroidissement ou un maintien isotherme. Lorsque l'échantillon subit une transition thermique (par exemple, fusion, cristallisation, transition vitreuse, polymérisation, décomposition, ou changement de phase), il absorbe ou libère de l'énergie sous forme de chaleur. Cette absorption ou libération de chaleur crée une différence de température entre l'échantillon et la référence, que le DSC mesure directement sous forme de différence de flux de chaleur [48].

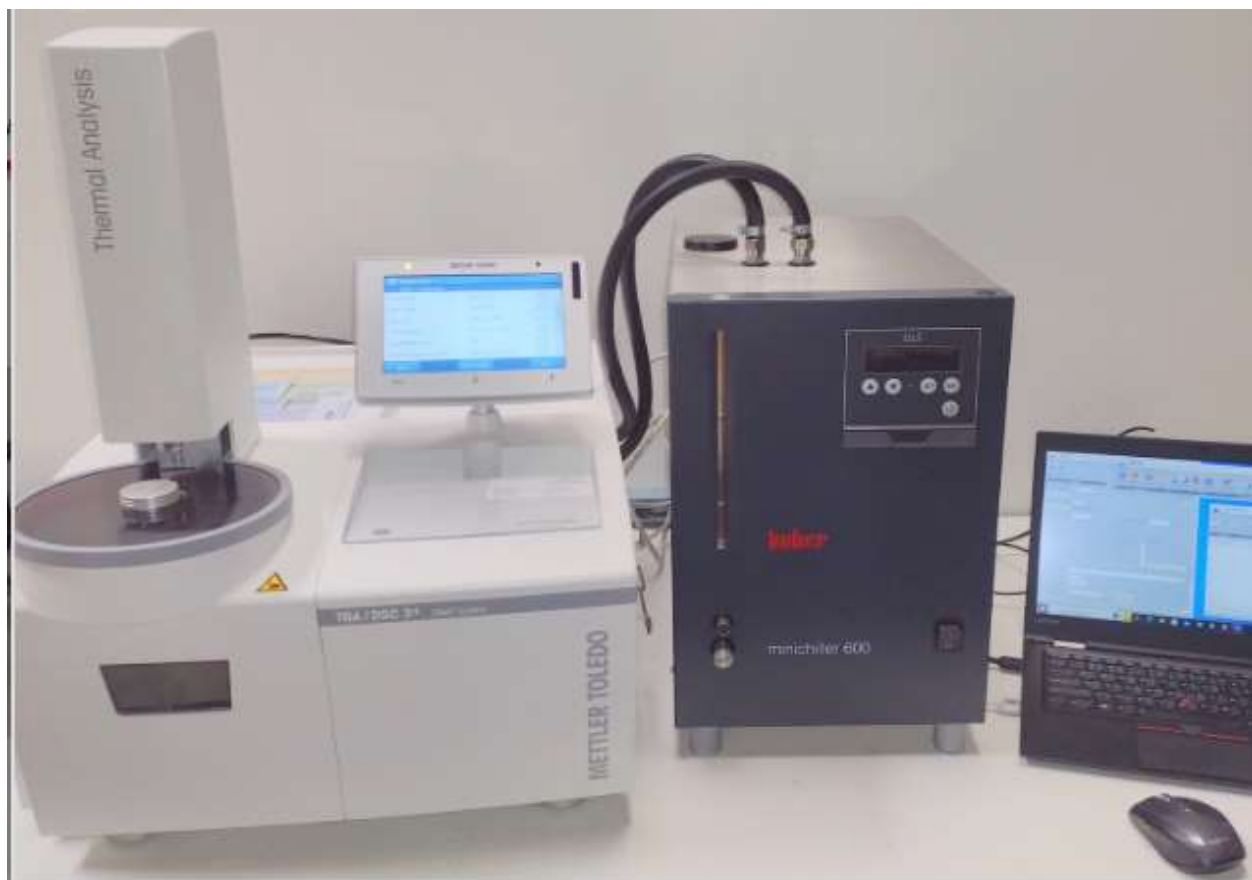


Figure III-7 : Mettler Toledo TGA/DSC 3+ STARe V16.10.

Il existe deux types principaux de DSC :

- **DSC à compensation de puissance** : Dans ce type, l'échantillon et la référence sont maintenus à la même température en ajustant la puissance de chauffage fournie à chacun. La différence de puissance nécessaire pour maintenir l'égalité de température est mesurée et est directement proportionnelle au flux de chaleur différentiel.
- **DSC à flux de chaleur** : Ici, l'échantillon et la référence sont placés sur une plaque conductrice de chaleur, et la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée. Cette différence de température est ensuite convertie en flux de chaleur différentiel à l'aide d'une calibration.

Les données DSC sont généralement présentées sous forme de thermogramme, un graphique du flux de chaleur (en W/g ou mW) en fonction de la température (°C) ou du temps (min). Les événements endothermiques (absorption de chaleur) apparaissent comme des pics vers le bas, tandis que les événements exothermiques (libération de chaleur) apparaissent comme des pics vers le haut.

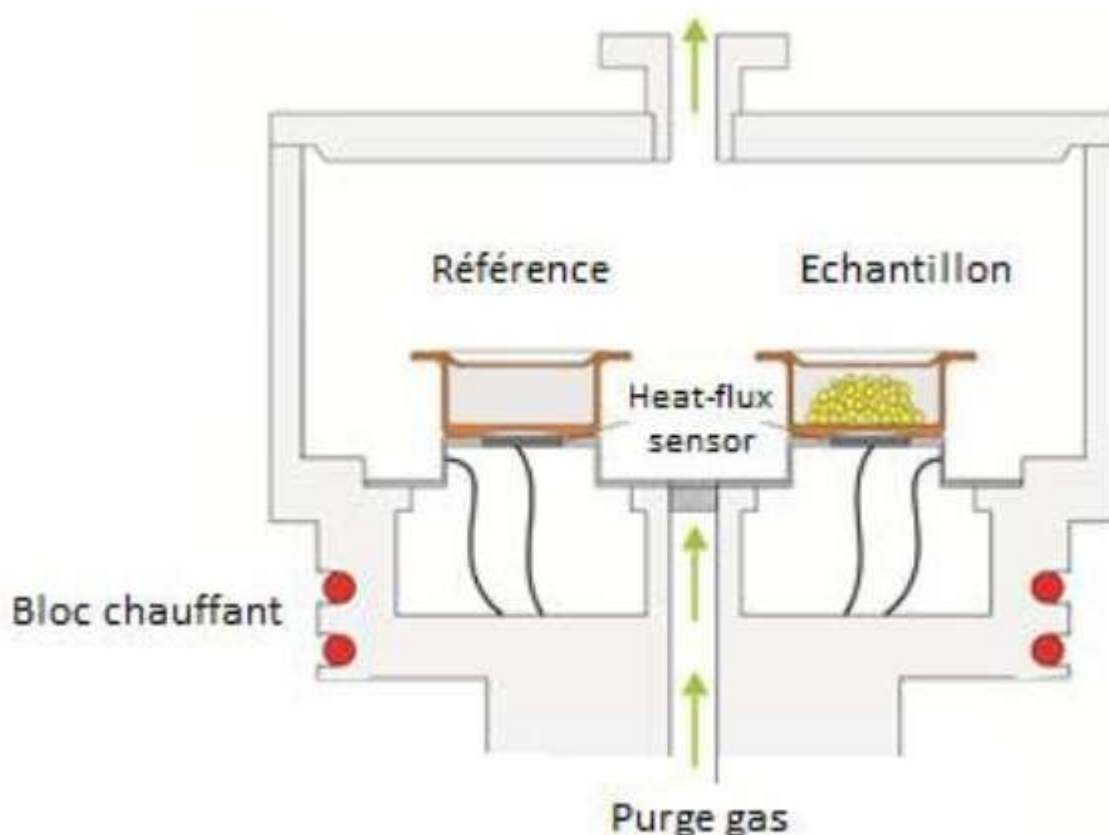


Figure III-8 : Schéma d'une DSC à flux de chaleur.

III.5.2. But et applications

La DSC est une technique polyvalente utilisée pour caractériser une large gamme de matériaux et leurs propriétés thermiques. Ses principales applications incluent :

- **Détermination des températures de transition** : La DSC permet de mesurer avec précision les températures de fusion (T_m), de cristallisation (T_c), de transition vitreuse (T_g), et d'autres transitions de phase. Ces températures sont cruciales pour comprendre le comportement des matériaux à différentes conditions thermiques.
- **Mesure des enthalpies de transition** : L'aire sous les pics endothermiques ou exothermiques est proportionnelle à l'enthalpie de la transition (par exemple, chaleur de fusion, chaleur de cristallisation). Ces valeurs sont importantes pour l'ingénierie des matériaux et la conception de processus.
- **Étude de la cristallinité** : Pour les polymères semi-cristallins, la DSC peut être utilisée pour déterminer le degré de cristallinité en mesurant l'enthalpie de fusion et en la comparant à l'enthalpie de fusion d'un polymère 100% cristallin.
- **Analyse des réactions chimiques** : La DSC peut suivre les réactions chimiques qui impliquent des changements d'énergie, comme la polymérisation, le durcissement des résines, ou la décomposition. Elle permet de déterminer les températures de début et de fin de réaction, ainsi que l'énergie de réaction.
- **Évaluation de la pureté** : Les impuretés dans un matériau peuvent modifier son point de fusion ou introduire des transitions supplémentaires, ce qui peut être détecté par DSC. Cela en fait un outil utile pour l'évaluation de la pureté des substances.
- **Stabilité thermique et compatibilité** : La DSC peut être utilisée pour évaluer la stabilité thermique des matériaux et la compatibilité entre différents composants dans un mélange ou un composite.

En résumé, la DSC est une technique d'analyse thermique essentielle qui fournit des informations quantitatives et qualitatives sur les transitions thermiques et les propriétés énergétiques des matériaux. Sa capacité à détecter de subtils changements dans le comportement thermique en fait un outil précieux pour la recherche, le développement et le contrôle qualité dans des industries variées.

III.6. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

III.6.1. Principe du test

L'analyse thermogravimétrique (ATG), également connue sous le nom de Thermogravimetric Analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui mesure la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, sous une atmosphère contrôlée [49]. Le principe est relativement simple : un échantillon est placé sur une microbalance de haute précision à l'intérieur d'un four. La température du four est ensuite augmentée à une vitesse contrôlée (mode dynamique) ou maintenue constante (mode isotherme), tandis que la masse de l'échantillon est enregistrée en continu. L'atmosphère autour de l'échantillon peut être inerte (azote, argon) pour étudier la décomposition thermique intrinsèque, ou réactive (air, oxygène) pour étudier l'oxydation ou la combustion [50].

Les changements de masse observés sont le résultat de processus physiques ou chimiques qui entraînent une perte ou un gain de matière. Ces processus peuvent inclure :

- **Décomposition thermique** : La rupture des liaisons chimiques au sein du matériau, entraînant la libération de produits gazeux et une perte de masse.
- **Désorption** : L'élimination de substances volatiles adsorbées à la surface de l'échantillon, comme l'eau ou les solvants.
- **Oxydation/Réduction** : Des réactions avec l'atmosphère environnante qui peuvent entraîner un gain de masse (par exemple, formation d'oxydes) ou une perte de masse (par exemple, réduction d'oxydes).
- **Évaporation/Sublimation** : Le passage direct d'un solide ou d'un liquide à l'état gazeux.
- **Déshydratation** : La perte d'eau chimiquement liée ou d'eau d'hydratation.

Les données ATG sont généralement présentées sous forme de thermogramme, un graphique de la masse (ou du pourcentage de masse résiduelle) en fonction de la température ou du temps. La dérivée de la courbe de masse (DTG) est souvent calculée pour identifier plus précisément les températures auxquelles les changements de masse se produisent le plus rapidement.

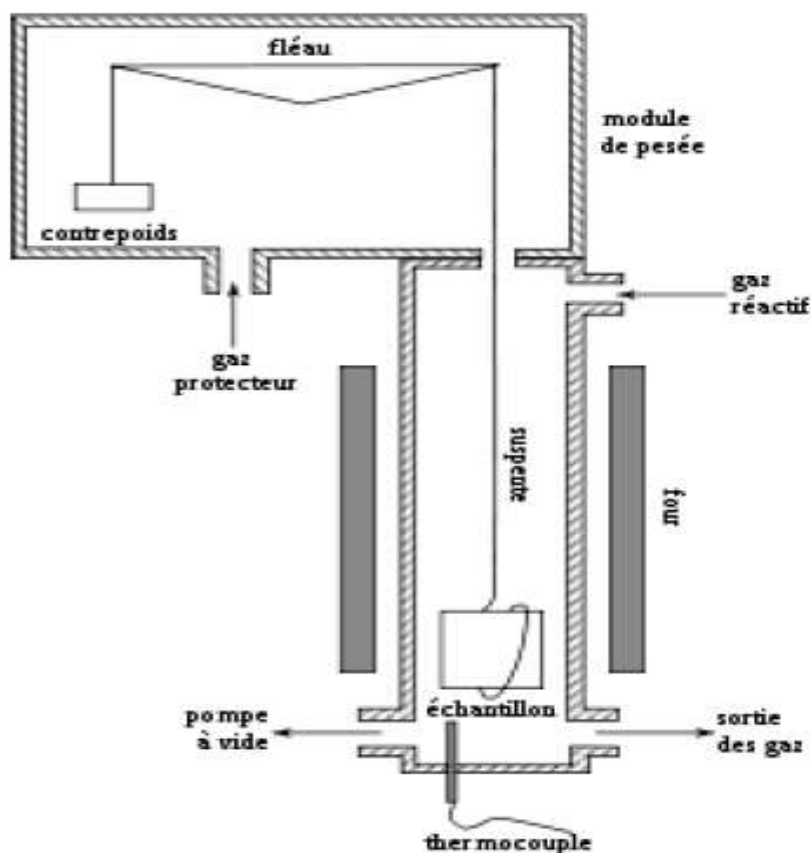


Figure III-9 : Schéma de principe de l'Analyse thermogravimétrique (ATG).

III.6.2. But et applications

L'ATG est une technique essentielle pour caractériser la stabilité thermique, la composition et le comportement de décomposition des matériaux. Ses applications sont très diverses :

- **Détermination de la stabilité thermique :** L'ATG permet de déterminer la température à laquelle un matériau commence à se décomposer ou à perdre de la masse, ce qui est crucial pour évaluer sa limite d'utilisation en température.
- **Analyse de la composition :** En mesurant les pertes de masse à différentes températures, l'ATG peut être utilisée pour quantifier la teneur en divers composants d'un matériau, tels que l'humidité, les matières volatiles, les charges inorganiques, ou les résidus de combustion. Par exemple, pour les polymères, elle permet de déterminer la teneur en polymère, en charge et en additifs.

- **Étude des cinétiques de décomposition** : En variant la vitesse de chauffage, il est possible d'obtenir des informations sur les mécanismes et les paramètres cinétiques des réactions de décomposition thermique.
- **Caractérisation des matériaux composites** : L'ATG est utilisée pour déterminer la proportion de fibres, de matrice et d'autres constituants dans les matériaux composites en mesurant les pertes de masse successives à des températures spécifiques.
- **Analyse des impuretés** : Pour des matériaux de haute pureté comme le silicium, l'ATG peut détecter et quantifier des traces d'impuretés organiques ou volatiles qui pourraient affecter les propriétés du matériau à des températures élevées.
- **Évaluation de la performance des catalyseurs** : L'ATG peut être utilisée pour étudier la désactivation des catalyseurs due au dépôt de coke ou à d'autres phénomènes de surface.

En couplant l'ATG avec d'autres techniques comme la DSC (ATG/DSC simultanée) ou la spectrométrie de masse (ATG-SM) ou la spectroscopie infrarouge (ATG-FTIR), il est possible d'obtenir des informations encore plus complètes sur les processus thermiques et la nature des gaz évolués. Cela fait de l'ATG un outil puissant et polyvalent pour la recherche et le développement, ainsi que pour le contrôle qualité dans de nombreuses industries.

III.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

III.7.1. Principe du test

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse vibrationnelle qui permet d'identifier les groupes fonctionnels et les liaisons chimiques présents dans un matériau. Elle est basée sur l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules de l'échantillon. Lorsqu'un faisceau de lumière infrarouge traverse un échantillon, les molécules absorbent l'énergie à des fréquences spécifiques qui correspondent à leurs modes de vibration (étirement, flexion, torsion, etc.). Chaque type de liaison chimique (par exemple, C-H, O-H, C=O, Si-O) possède des fréquences de vibration caractéristiques, ce qui signifie que le spectre d'absorption infrarouge d'un matériau agit comme une véritable empreinte digitale moléculaire [51].

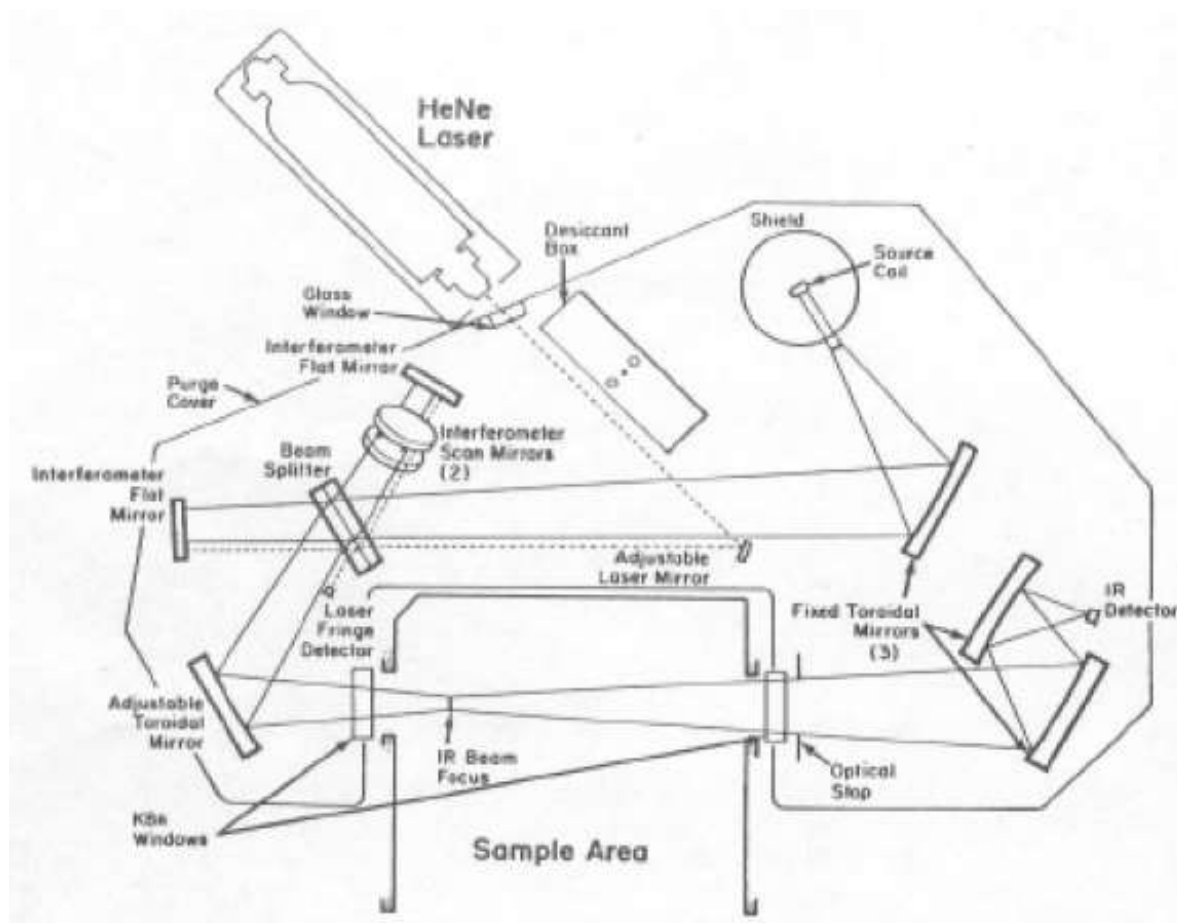


Figure III-10 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge.

Un spectromètre FTIR utilise un interféromètre de Michelson pour moduler le faisceau infrarouge. Le faisceau lumineux est divisé en deux par un séparateur de faisceau : une partie est réfléchi vers un miroir fixe, l'autre vers un miroir mobile. Les deux faisceaux se recombinent après réflexion et interfèrent, créant un interférogramme. Cet interférogramme, qui contient toutes les informations sur l'absorption de l'échantillon à différentes fréquences, est ensuite converti en un spectre d'absorption en fonction de la fréquence (nombre d'ondes) par une transformée de Fourier [52].

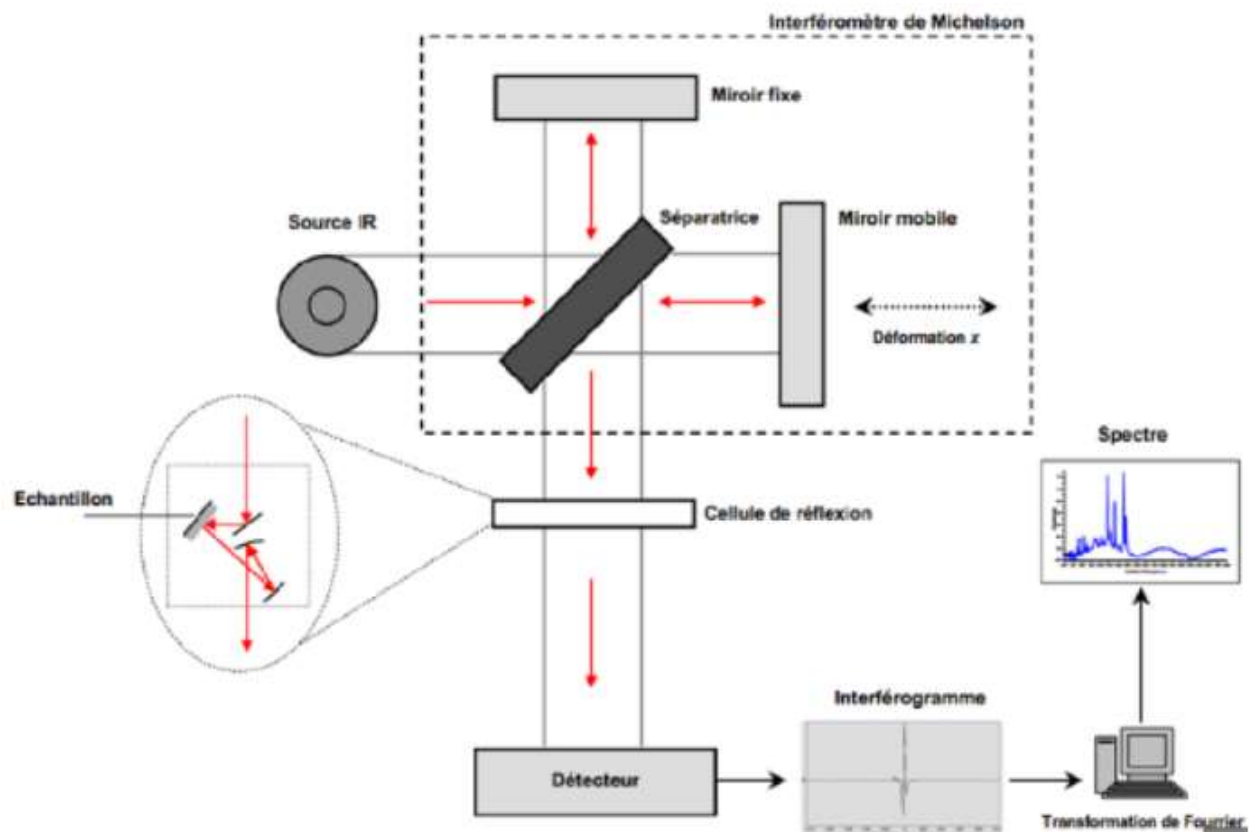


Figure III-11 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) L'interféromètre de Michelson.

Les avantages de la FTIR incluent :

- **Rapidité** : La mesure est très rapide car toutes les fréquences sont mesurées simultanément.
- **Sensibilité** : L'utilisation de l'interféromètre et la détection simultanée de toutes les fréquences améliorent le rapport signal/bruit.
- **Précision** : La calibration en fréquence est très précise grâce à l'utilisation d'un laser hélium-néon comme référence.
- **Polyvalence** : La FTIR peut être utilisée pour analyser des échantillons sous différentes formes (solides, liquides, gaz) et avec diverses techniques d'échantillonnage (transmission, réflexion totale atténuée (ATR), réflexion spéculaire, diffusion, etc.).

III.7.2. But et applications

La FTIR est une technique d'analyse chimique extrêmement puissante et polyvalente, largement utilisée pour l'identification, la caractérisation et la quantification des matériaux.

Ses principales applications comprennent :

- **Identification de matériaux :** En comparant le spectre FTIR d'un échantillon inconnu avec des bases de données de spectres de référence, il est possible d'identifier rapidement et précisément la nature chimique du matériau. Ceci est particulièrement utile pour les polymères, les produits pharmaceutiques, les produits pétroliers, et les substances organiques en général.
- **Analyse de la composition chimique :** La FTIR permet de détecter la présence de groupes fonctionnels spécifiques (par exemple, liaisons C=O, O-H, N-H, C-H, Si-O) et de déterminer leur concentration relative. Cela est crucial pour le contrôle qualité, la détection d'impuretés, et l'analyse de mélanges.
- **Étude des réactions chimiques :** La FTIR peut être utilisée pour suivre en temps réel les réactions chimiques, la polymérisation, le durcissement, l'oxydation ou la dégradation des matériaux en observant l'apparition ou la disparition de bandes d'absorption caractéristiques.
- **Caractérisation de surfaces et de films minces :** Les techniques de réflexion (ATR, réflexion spéculaire) sont particulièrement adaptées à l'analyse des surfaces, des revêtements et des films minces, fournissant des informations sur leur composition et leur structure moléculaire.
- **Analyse des défauts et des contaminants :** Dans l'industrie des semi-conducteurs, la FTIR est utilisée pour détecter et quantifier des impuretés telles que l'oxygène et le carbone dans le silicium, qui peuvent affecter les propriétés électriques du matériau. Elle peut également identifier des contaminants organiques sur les surfaces.
- **Étude des interactions moléculaires :** Les changements dans les bandes d'absorption peuvent indiquer des interactions intermoléculaires, telles que la formation de liaisons hydrogène, ce qui est important pour comprendre les propriétés physiques des matériaux.

En résumé, la FTIR est un outil analytique indispensable qui fournit des informations détaillées sur la composition chimique et la structure moléculaire des matériaux. Sa rapidité, sa sensibilité et sa polyvalence en font une technique de choix pour la recherche fondamentale, le développement de produits et le contrôle qualité dans une multitude de secteurs industriels.

Conclusion

La caractérisation des matériaux est une pierre angulaire de la science et de l'ingénierie, essentielle pour la compréhension, le développement et l'application des matériaux dans une multitude de domaines technologiques. Comme démontré dans ce chapitre, les techniques d'analyse telles que la micro-optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) offrent des perspectives uniques et complémentaires sur les propriétés des matériaux.

Chacune de ces méthodes, bien que basée sur des principes physiques distincts, contribue à une compréhension holistique du matériau. La micro-optique fournit une première vue d'ensemble rapide de la morphologie de surface et des défauts macroscopiques, agissant comme un outil d'inspection préliminaire indispensable. Le MEB, avec sa résolution spatiale supérieure et ses capacités d'analyse élémentaire (EDS/EDX), permet une exploration détaillée de la topographie de surface et de la composition chimique à l'échelle nanométrique, révélant des informations cruciales sur la microstructure et les hétérogénéités.

La DRX est fondamentale pour élucider la structure cristalline des matériaux, identifier les phases présentes, et quantifier des paramètres clés tels que la taille des cristallites et les contraintes résiduelles. Ces informations sont vitales pour comprendre le comportement mécanique et physique des matériaux cristallins. Les techniques d'analyse thermique, la DSC et l'ATG, sont complémentaires et fournissent des données précieuses sur le comportement thermique des matériaux. La DSC identifie les transitions de phase et mesure les changements d'énergie associés, tandis que l'ATG quantifie les pertes ou gains de masse liés à la décomposition, à la désorption ou aux réactions avec l'atmosphère, offrant ainsi des informations sur la stabilité thermique et la composition.

Enfin, la FTIR est un outil puissant pour l'identification des groupes fonctionnels et des liaisons chimiques, permettant une analyse détaillée de la composition moléculaire et des interactions au sein du matériau. Elle est particulièrement utile pour caractériser les polymères, les contaminants, et les modifications chimiques de surface.

L'efficacité de la caractérisation des matériaux réside souvent dans l'approche multi-technique. En combinant les informations obtenues de plusieurs de ces méthodes, les chercheurs et les ingénieurs peuvent construire une image complète et précise des matériaux, allant de leur structure atomique et moléculaire à leur comportement macroscopique sous diverses

conditions. Cette synergie des techniques permet non seulement de résoudre des problèmes complexes liés aux matériaux existants, mais aussi d'accélérer le développement de matériaux innovants avec des propriétés sur mesure pour les défis technologiques de demain. L'évolution continue de ces techniques, avec l'amélioration de la résolution, de la sensibilité et des capacités d'analyse *in situ*, promet d'ouvrir de nouvelles frontières dans notre compréhension et notre maîtrise des matériaux.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussion

Introduction

Ce chapitre a pour objet une analyse minutieuse des résultats de caractérisation du silicium mono-like obtenus par des techniques analytiques complémentaires. La microscopie optique (MO) et la microscopie électronique à balayage (MEB) apportent des renseignements sur la morphologie et la microstructure de surface à différentes échelles, permettant d'identifier l'organisation cristalline et les défauts. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) caractérisent la stabilité thermique, la pureté et le comportement du matériau lors d'un traitement thermique. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) renseigne sur la composition chimique de surface, les groupements fonctionnels et l'état de passivation. La diffraction des rayons X (DRX) permet de confirmer la structure cristallographique, la phase majoritaire et la composition élémentaire globale. Ces résultats sont interprétés en les croisant afin d'établir un lien entre les propriétés structurales, chimiques et thermiques du matériau et son potentiel pour des applications photovoltaïques. Cette étude multi-technique vise à apprécier la qualité du silicium mono-like et à déterminer les facteurs majeurs prenant part à ses performances.

IV.1. Résultats expérimentaux et discussion

IV.1.1. Résultats et discussions de la microscopie optique :

Les résultats de la microscopie optique ($\times 400$) du silicium mono-like sont présentés dans la figure IV-1



Figure IV-1 : Image en microscopie optique ($\times 400$) de la surface du silicium mono-like.

La caractérisation morphologique initiale de la surface du silicium mono-like a été réalisée par microscopie optique en réflexion sous un grossissement de $\times 400$. Le cliché obtenu est présenté dans la **Figure IV-1**.

L'observation révèle une microstructure de surface non uniforme, caractérisée par une distribution de régions présentant des contrastes optiques distincts, alternant entre des zones claires, très réfléchissantes, et des zones sombres, à plus faible réflexion.

IV.1.1.1. Interprétation approfondie :

1. Origine du Contraste et Nature des Défauts

Le contraste mis en évidence est une signature directe des variations d'orientation cristallographique dans la surface de l'échantillon. Les zones brillantes sont celles des grains ou des domaines cristallins dont l'orientation plane (généralement proche de $\{100\}$) est propice à la réflexion de la lumière incidente sur l'objectif du microscope, alors que les zones sombres correspondent à des grains désorientés ou à la présence de défauts cristallins (joints de grains, macles, dislocations) capables de diffuser la lumière hors de l'axe de collection. Les contours nets séparant ces zones de contraste sont interprétés comme coïncidant des joints de grains ou des limites de sous-grains.

Cette observation montre que le matériau, bien que de haute qualité, n'est pas un monocristal parfait mais présente une structure à grands grains, correspondant bien à la nature « mono-like » obtenue par solidification dirigée sur germe.

2. Lien avec le Procédé de Fabrication

Cette microstructure observée est la conséquence directe du procédé de croissance mono-like. Bien que la croissance démarre sur un germe monocristallin pour favoriser une orientation unique, des instabilités thermiques (gradients de température) ou la présence d'impuretés lors de la solidification dirigée peuvent induire la nucléation de nouveaux grains ou la formation de défauts (désorientations). L'image obtenue est donc une carte des fluctuations cristallographiques héritées du procédé de fabrication, montrant des zones où la structure monocristalline a été préservée (zones claires étendues) et d'autres où des défauts se sont formés (réseau de joints sombres).

3. Implications sur les Propriétés Photovoltaïques

La présence de joints de grains, même en faible densité, a une implication cruciale sur les performances potentielles du matériau. Ces défauts agissent comme :

- **Des barrières pour le transport des porteurs de charge** (électrons et trous), pouvant augmenter la résistivité série du matériau.
- **Des sites de recombinaison non radiative** où les porteurs photogénérés par la lumière se recombinent avant d'être collectés par les contacts électriques de la cellule solaire. Ce phénomène réduit directement le courant de court-circuit (I_{sc})

et la tension de circuit ouvert (V_{oc}) de la future cellule. Cependant, la grande taille des domaines observés en microscopie optique suggère que la densité de ces joints de grains reste faible. Cette caractéristique est un avantage déterminant du silicium mono-like par rapport au silicium multicristallin conventionnel (à petits grains), où la densité de joints est beaucoup plus élevée et l'impact sur le rendement plus significatif.

L'analyse par microscopie optique fournit une première preuve qualitative de la nature hybride du silicium mono-like. Elle révèle une microstructure constituée de larges domaines cristallins séparés par un réseau de joints, confirmant son statut intermédiaire entre le monocristal pur (homogène) et le multi-cristallin (petits grains). Bien que cette structure introduise des défauts intrinsèques (joints), leur faible densité est un indicateur positif pour la qualité photovoltaïque du matériau. Cette analyse morphologique initiale doit être complétée par une caractérisation plus fine au MEB pour quantifier la densité et la morphologie exacte de ces défauts, et par des analyses électriques (mesure de durée de vie des porteurs) pour quantifier leur impact réel sur les performances.

IV.2. Résultats et discussions de la microscopie électronique à balayage (MEB)

L'échantillon du silicium mono like ; traité traité dans les conditions suivantes :

Tension d'accélération (HV) : 15 kV → faisceau assez énergétique, bonne pénétration dans la matière.

Grossissement (mag) : de (x100 jusqu'à x6000) → observation de la microstructure intermédiaire (grains, rugosité).

Détecteur (det) : LFD → détecteur d'électrons secondaires à grand champ (Large Field Detector), donc image orientée topographie (relief et rugosité de surface).

WD (Working Distance) : 10,5 mm → distance de travail standard, bon compromis résolution / profondeur de champ.

Spot size : 3,5 → diamètre du faisceau, réglé pour optimiser le contraste.

Mode : SE (Secondaries Electrons) → confirme que l'on observe la morphologie de surface et non le contraste chimique.

Échelle : de (10 μm jusqu'au 1mm) → champ de vision couvre une zone de 10 micromètres.

À faible grossissement (100 \times et 400 \times), la surface du silicium mono-like apparaît globalement lisse et uniforme, sans fissures ni défauts macroscopiques évidents. La répartition de la texture est régulière, ce qui traduit une bonne homogénéité à grande échelle.

En augmentant le grossissement (1000 \times et 3000 \times), on distingue une microstructure granulaire plus marquée. Les grains apparaissent fins et serrés, formant un réseau compact. Cette morphologie est caractéristique d'un matériau polycristallin régulier, dans lequel les joints de grains commencent à devenir visibles.

À fort grossissement (6000 \times), la surface révèle des reliefs irréguliers et des cavités superficielles qui correspondent aux détails des joints de grains et à la texture cristalline du matériau. On observe une structure dense, sans présence notable de porosité ouverte.

Les résultats de la microscopie électronique à balayage (les micrographies) sont présentés dans les figures (IV-2, IV-3, IV-4, IV-5 et IV-6)

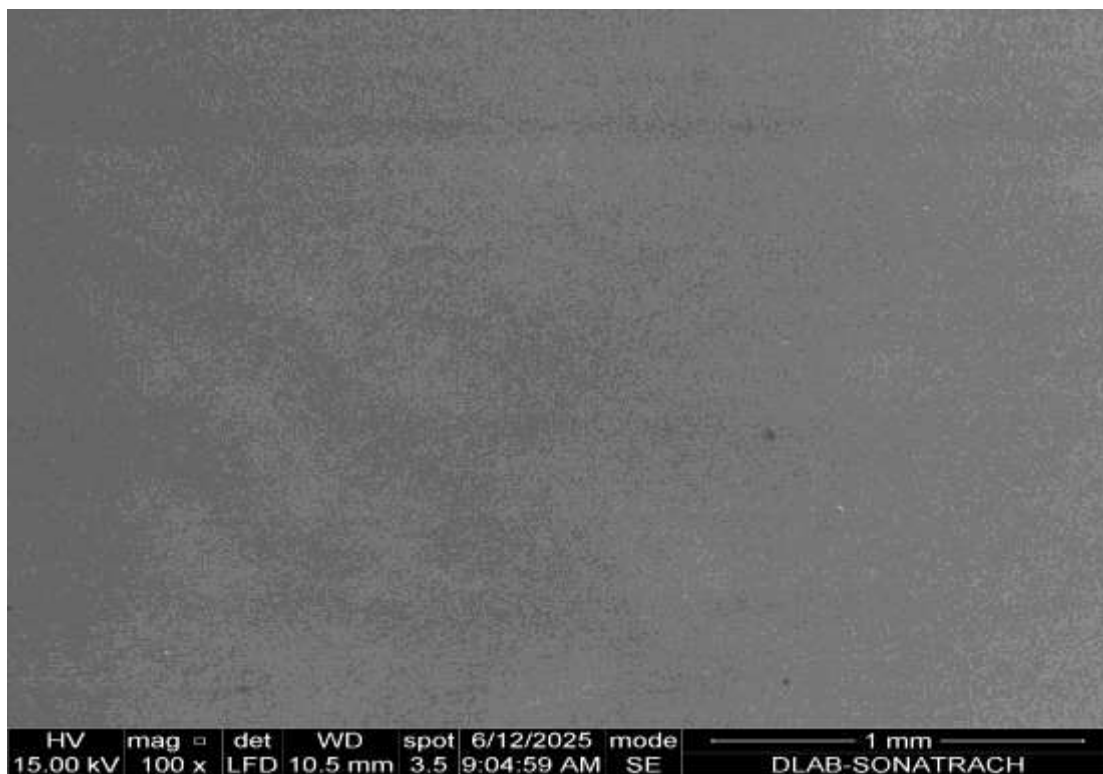


Figure IV-2 : Micrographie MEB du silicium mono-like [grossissement x100 (1mm)].

IV.2.1. Observation Morphologique

À ce faible grossissement, la surface de l'échantillon de silicium mono-like apparaît remarquablement homogène, uniforme et exempte de défauts macroscopiques. Aucune fissure, cavité, inclusion évidente ou relief abrupt n'est détectable à cette échelle. La texture de la surface présente une apparence légèrement grenue mais très régulière, suggérant une microstructure sous-jacente fine et bien contrôlée.

IV.2.2. Interprétation Physique et Structurale

L'homogénéité observée est l'indicateur d'une excellente consolidation du matériau lors de sa solidification. L'absence de fissures ou de pores ouverts signifie que le lingot n'a pas subi de contraintes thermomécaniques critiques lors de son refroidissement qui auraient conduit à une fracturation. La texture uniforme à grande échelle confirme que le procédé de croissance « mono-like » a réussi à imposer une orientation cristallographique préférentielle sur une très large zone (ici, sur plusieurs millimètres carrés).

Ceci le distingue fondamentalement d'un silicium multicristallin standard, où une mosaïque de grains de tailles, d'orientations et de morphologies variées serait clairement visible à ce même grossissement.

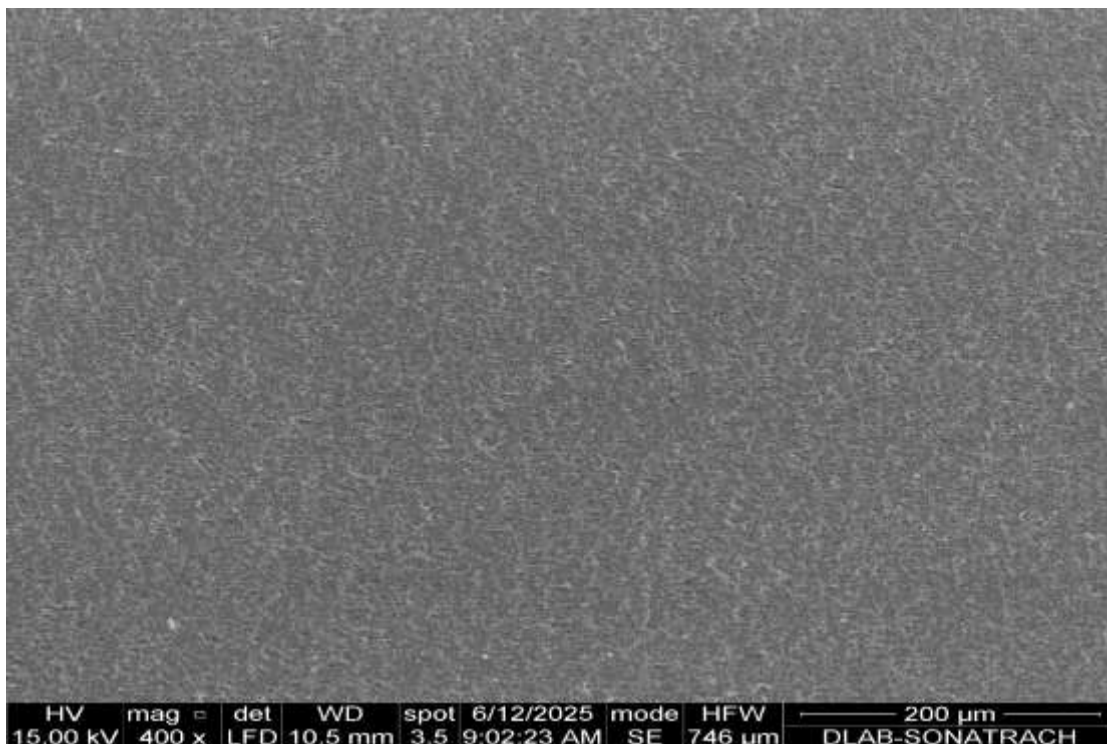


Figure IV-3 : Micrographie MEB du silicium mono-like [grossissement x400 (200 µm)]

IV.2.3. Observation Morphologique

À ce grossissement intermédiaire, la microstructure du matériau commence à se révéler. La surface conserve une apparence globalement uniforme, mais une texture granulaire fine devient nettement visible. On observe plusieurs petits reliefs ou contours, créant un motif répétitif et serré sur l'ensemble de la surface. Aucun défaut macroscopique (fissure, pore, particule) n'apparaît, confirmant la continuité de l'homogénéité observée à plus faible grossissement.

IV.2.4. Interprétation Physique et Structurale

La texture observée est la signature morphologique de la structure cristalline sous-jacente. Les contours nets qui délimitent les zones de contraste sont très probablement des joints de grains ou, plus vraisemblablement pour un matériau mono-like, des sous-joints ou des défauts d'empilement. Ces derniers sont des défauts cristallins qui créent de légères désorientations entre différents domaines d'un même grain, sans pour autant former un véritable joint de grain de haute énergie comme dans le multicristallin.

La finesse et la régularité de ce "réseau" indiquent une microstructure contrôlée et dense. La taille réduite de ces domaines suggère que le matériau a une capacité à accommoder les contraintes de croissance (thermiques, de solidification) en formant de nombreux petits sous-grains plutôt que de few grands défauts destructurants.

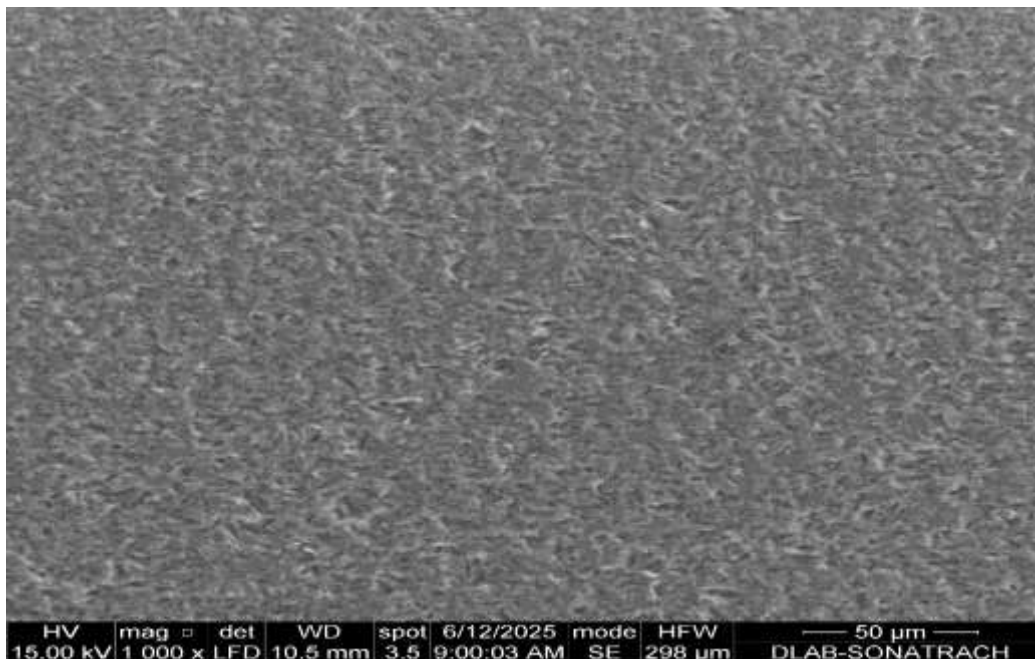


Figure IV-4 : Micrographie MEB du silicium mono-like [grossissement x1000 (50 µm)].

IV.2.5. Observation Morphologique

À ce grossissement, la microstructure du matériau est clairement résolue. On observe une morphologie granulaire bien définie. Les joints qui séparent les différents domaines cristallins apparaissent désormais sous la forme de vallées nettes et continues, formant un réseau interconnecté. La surface des grains eux-mêmes présente une texture subtile, n'étant pas parfaitement lisse, mais sans relief abrupt. La répartition des grains et des joints est homogène sur l'ensemble de la zone observée, sans agglomération de défauts.

IV.2.6. Interprétation Physique et Structurale

La netteté des joints observés confirme qu'il s'agit bien de joints de grains ou de sous-joints de forte désorientation. La continuité de ce réseau indique que le matériau a une structure polycristalline à grains fins. La texture visible à la surface des grains peut être interprétée comme :

1. La trace d'une attaque chimique différentielle lors de la préparation de l'échantillon, où différents plans cristallographiques à l'intérieur d'un même grain sont attaqués à des vitesses légèrement différentes.
2. La présence de défauts en sous-surface (comme des dislocations organisées en parois) qui modifient localement la réactivité de la surface. L'homogénéité de la taille des grains et de leur répartition est le signe d'une croissance contrôlée et stable.

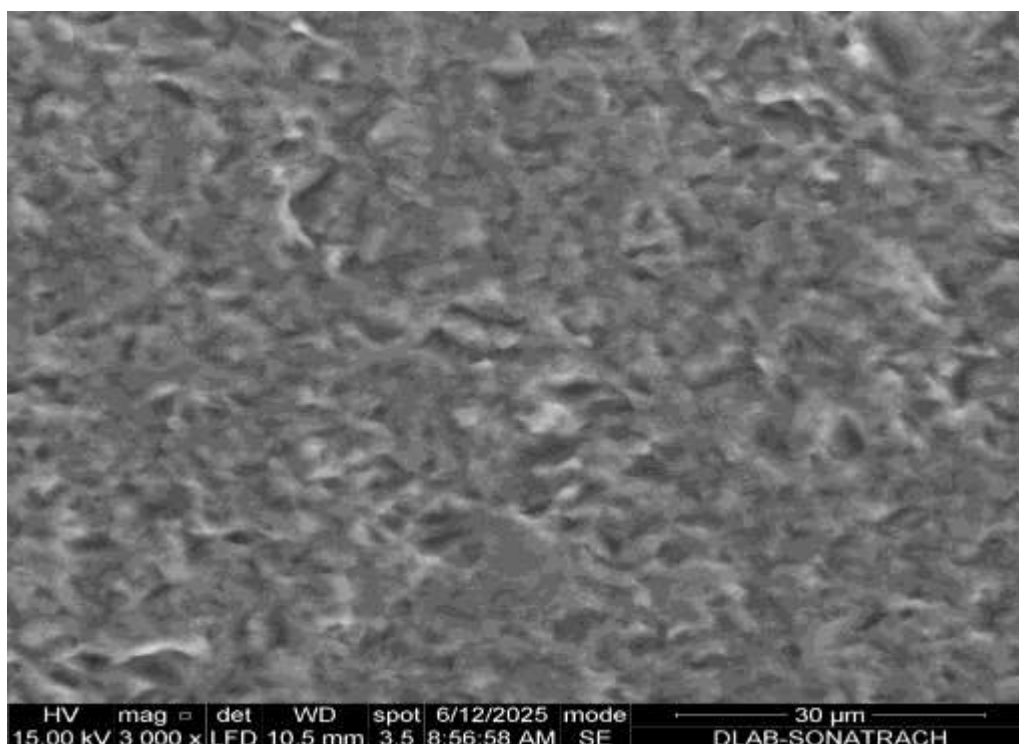


Figure IV-5 : Micrographie MEB du silicium mono-like [grossissement x3000 (30 µm)].

IV.2.7. Observation morphologique

La microstructure granulaire est clairement résolue, révélant des contours de grains nets et une surface présentant de légers reliefs. La taille des grains apparaît uniforme, avec une distribution serrée et régulière. Aucune porosité ou défaut macroscopique n'est visible.

IV.2.7. Interprétation physique et structurale

La netteté des joints de grains confirme une cristallinité bien établie avec des orientations cristallines différentes entre les grains. Les légers reliefs en surface suggèrent une légère attaque différentielle lors de la préparation de l'échantillon, mettant en évidence les différences d'orientation entre grains. Cette morphologie est caractéristique d'un matériau polycristallin à structure fine et homogène, typique du silicium mono-like obtenu par solidification dirigée contrôlée.

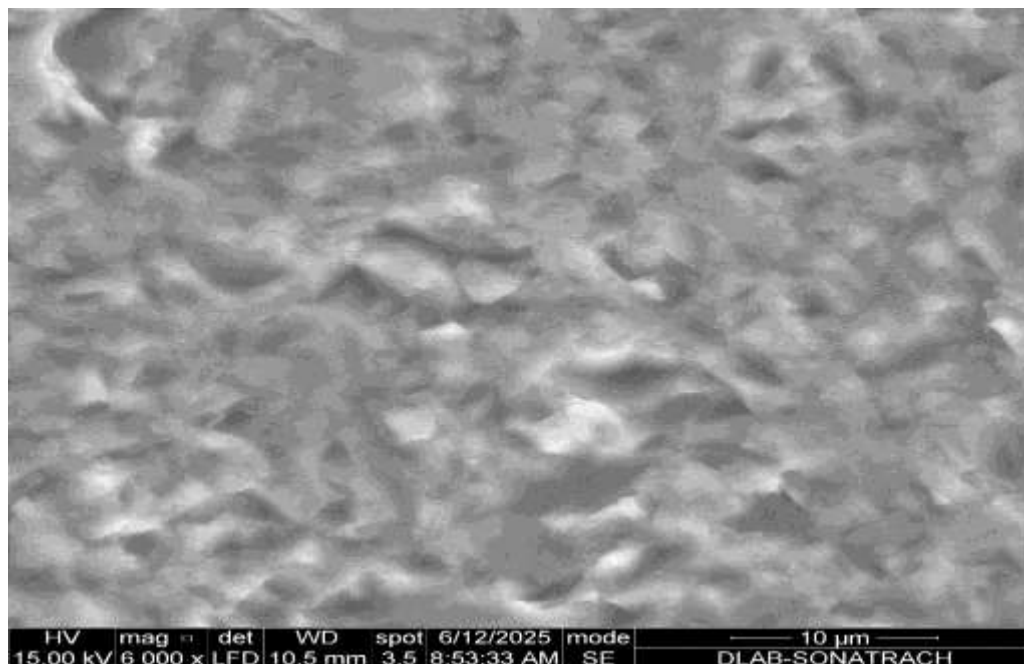


Figure IV-6 : Micrographie MEB du silicium mono-like [grossissement x6000 (10 µm)].

IV.2.8. Observation morphologique :

Surface dense présentant des micro-reliefs et une rugosité nanométrique. Les joints de grains apparaissent comme des dépressions linéaires bien définies. Aucune porosité ou microfissure n'est détectable à cette échelle.

IV.2.9. Interprétation physique et structurale :

La rugosité superficielle révèle la texture cristallographique des grains, probablement due à une attaque chimique différentielle des plans cristallins. La netteté des joints de grains indique une transition cristallographique abrupte entre les domaines cristallins. Cette morphologie confirme la haute qualité structurale du matériau mono-like, avec une densité de défauts ponctuels très

faible et une organisation granulaire compacte caractéristique d'un silicium de qualité photovoltaïque.

- **Figures IV-2 a IV-6** : Micrographies MEB du silicium mono-like à différents grossissements (x100 à x6000).
- **Observation** :
 - **Faible grossissement (x100, x400)** : La surface apparaît globalement lisse et homogène, sans défauts macroscopiques (fissures, pores ouverts).
 - **Grossissement intermédiaire (x1000, x3000)** : Une microstructure granulaire fine et serrée devient visible. Les joints de grains commencent à être résolus.
 - **Fort grossissement (x6000)** : La morphologie de surface révèle des reliefs nets et une texture dense. Les détails des joints de grains et une possible micro-rugosité sont observables.

Interprétation Physique/Structurale : L'analyse MEB confirme la nature polycristalline à grands grains du matériau. La compacité de la structure et l'absence de porosité ouverte sont des indicateurs d'une bonne qualité cristallographique et d'une consolidation réussie lors de la solidification. La morphologie observée à haut grossissement est cohérente avec une surface qui a subi un polissage ou une attaque chimique légère, révélant la structure sous-jacente.

Lien avec le Procédé : La finesse et la régularité de la microstructure granulaire sont le résultat d'un contrôle précis des paramètres de croissance (gradient de température, vitesse de solidification). Une vitesse de croissance trop élevée aurait pu conduire à une structure colonnaire plus marquée ou à une plus grande densité de défauts.

Implications sur les Propriétés : Une surface dense et peu rugueuse est idéale pour les étapes de fabrication ultérieures des cellules solaires (texturation, dépôt de couches). L'absence de défauts grossiers minimise les risques de court-circuit dans la cellule finale. La taille des grains étant un facteur clé pour la mobilité des porteurs, la structure observée laisse présager de bonnes propriétés électriques.

L'observation en mode LFD confirme que le silicium mono-like présente une surface homogène à l'échelle macroscopique et granulaire à l'échelle microscopique. Cette organisation est typique de ce matériau, qui combine les avantages du silicium monocristallin (bonne uniformité) et du multicristallin (grains visibles mais réguliers). La compacité et la

régularité de la surface sont des indicateurs positifs de la qualité du matériau pour des applications photovoltaïques.

Donc, l'analyse MEB met en évidence une surface homogène à grande échelle et granulaire à petite échelle. Cette morphologie est caractéristique du silicium mono-like et confirme la bonne qualité du matériau, adaptée notamment aux applications photovoltaïques où la pureté et l'uniformité structurale sont essentielles.

IV.3. Résultats et discussions de ATG/DSC du silicium mono-like

L'analyse de l'ensemble des résultats ATG et DSC a été réalisée par le logiciel STARe V16.10 associés à l'appareil TGA/DSC 3+ HT/1600/858 (Mettler-Toledo). L'échantillon de silicium mono-like avait une masse initiale de 11,522 mg, placé dans un creuset en alumine de 70 μ L. L'expérience a été conduite sous azote (20 mL/min) avec une vitesse de chauffage de 10 $^{\circ}$ C/min entre 25 $^{\circ}$ C et 1000 $^{\circ}$ C.

Les résultats de l'analyse simultanément de ATG et DSC sont présentés dans la figure IV-7

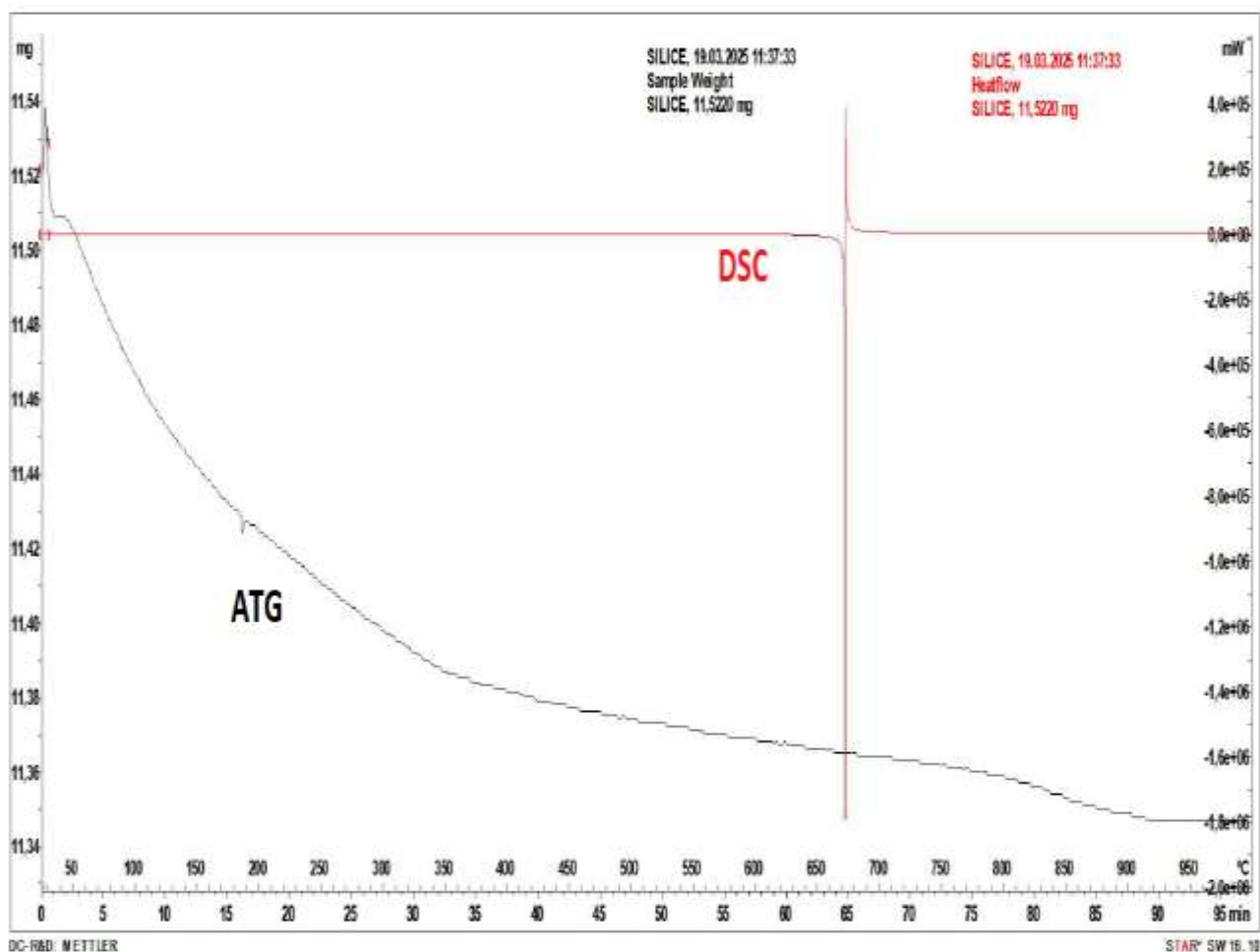


Figure IV-7 : Thermo-gramme ATG/DSC du silicium mono-like.

IV.3.1. Observation

La courbe ATG montre une perte de masse progressive jusqu'à ~600°C puis stabilisation. La courbe DSC présente un pic endothermique marqué vers 660-680°C suivi d'un retour exothermique, sur un fond par ailleurs stable.

IV.3.2. Interprétation

La perte de masse limitée (<2%) indique l'élimination de espèces superficielles (humidité adsorbée, groupes hydroxyles). Le pic thermique à ~670°C correspond à une relaxation des contraintes internes et/ou une réorganisation structurale du réseau cristallin, typique des matériaux mono-like héritant de contraintes de solidification. La stabilité thermique au-delà de 700°C confirme l'intégrité du matériau bulk.

IV.3.2.1. Analyse thermogravimétrique ATG :

Concernant l'analyse ATG, qui met en évidence la perte ou le gain de masse :

Jusqu'à environ 150 °C, on observe une perte de masse très faible, attribuée à l'élimination de l'humidité adsorbée en surface.

Entre 150 °C et 600 °C, la perte se poursuit lentement, traduisant l'élimination progressive de traces d'hydroxyles (-OH) ou de faibles impuretés organiques.

Au-delà de 600 °C, la courbe tend vers une stabilisation, confirmant une grande stabilité thermique.

La perte totale enregistrée est d'environ 1,6 % de la masse initiale, ce qui reflète la pureté élevée du silicium mono-like.

Les résultats de l'analyse de ATG sont présentés dans la figure IV-8

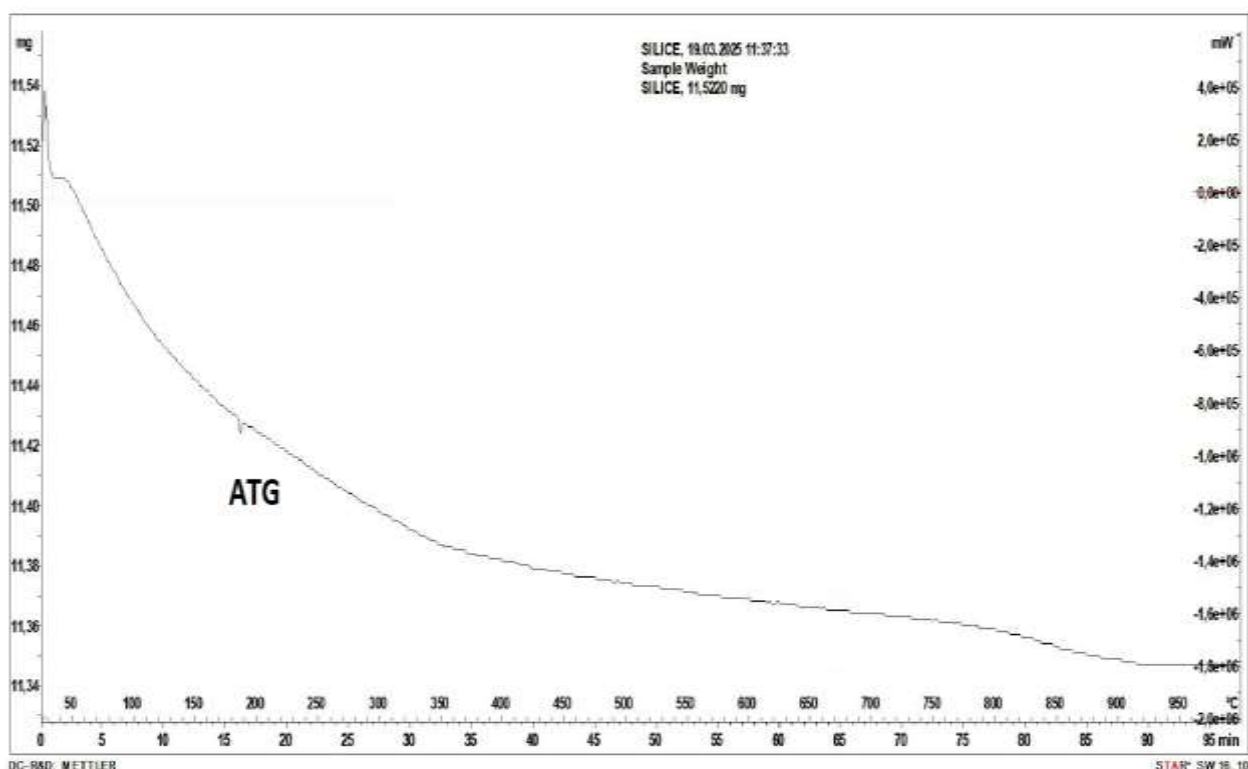


Figure IV-8 : Thermo-gramme ATG du silicium mono-like.

IV.3.3. Observation

La courbe présente une perte de masse faible mais continue jusqu'à environ 600°C, suivie d'une stabilisation complète. La perte totale représente environ 1,6% de la masse initiale.

IV.3.4. Interprétation

La décroissance progressive de la masse entre 25°C et 600°C correspond à la déshydratation superficielle (élimination de l'eau physiosorbée <150°C) suivie de la déshydroxylation de la couche native d'oxyde de surface (élimination des groupes -OH jusqu'à ~600°C). La stabilisation parfaite au-delà de 600°C démontre l'absence de décomposition thermique ou de volatilisation du matériau bulk, confirmant sa haute pureté et sa stabilité thermique.

IV.3.4.1. Analyse calorimétrique différentielle DSC

En ce qui concerne l'analyse DSC, la courbe est globalement stable sur la majeure partie de la plage de température, ce qui traduit l'absence de réactions chimiques ou de transitions majeures.

Néanmoins, on note un pic thermique marqué vers 660–680 °C, correspondant à une transition endothermique suivie d'un retour exothermique.

Cet événement peut être interprété comme une transition structurale du silicium mono-like, liée :

- À une réorganisation du réseau cristallin,
- À la relaxation des contraintes internes héritées de la solidification dirigée,
- Ou à une amorce de transition allotropique dans la structure cristalline du silicium.

Les résultats de l'analyse de DSC sont présentés dans la figure IV-9

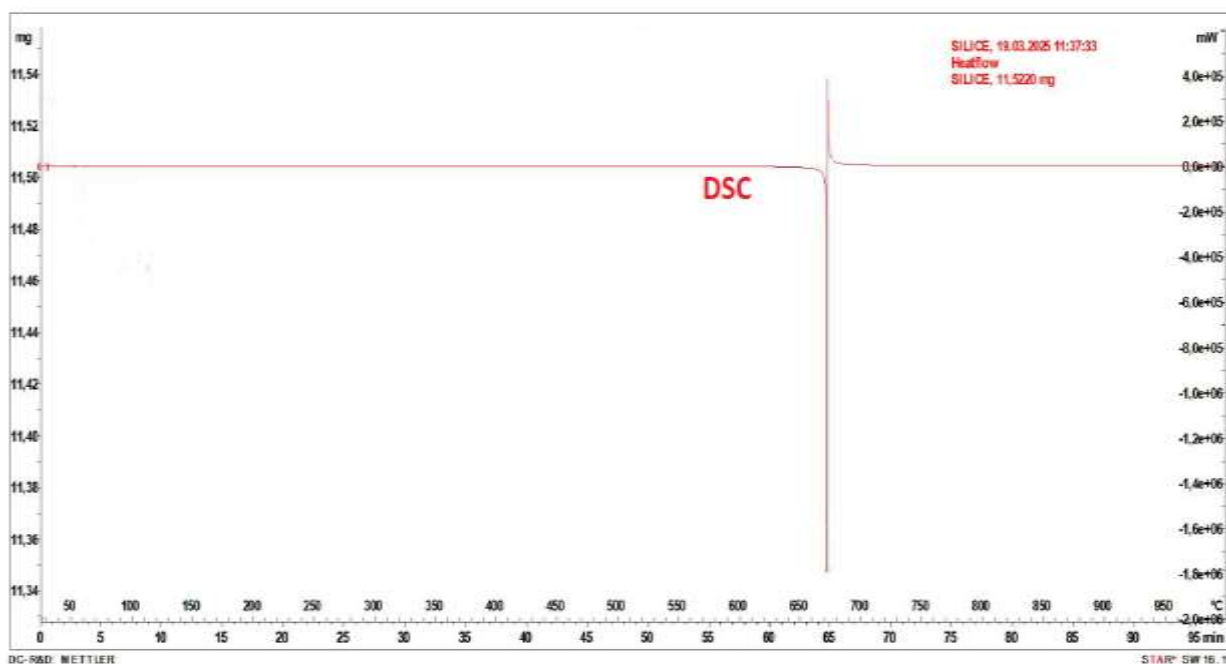


Figure IV-9 : Thermo-gramme DSC du silicium mono-like.

IV.3.5. Observation

La courbe présente un pic endothermique net centré vers 670°C, suivi d'un pic exothermique de plus faible amplitude. Le reste de la courbe montre une ligne de base stable sans autre transition détectable.

IV.3.6. Interprétation

Le pic endothermique correspond à l'énergie absorbée lors de la relaxation des contraintes internes héritées du procédé de solidification dirigée. Le pic exothermique subséquent indique une réorganisation structurale du réseau cristallin vers un état plus stable. L'absence d'autres pics thermiques confirme la stabilité du matériau et l'absence de transformations de phase majeures dans la plage de température étudiée.

L'analyse thermique simultanée montre que :

Le silicium mono-like présente une perte de masse insignifiante (< 2 %), preuve de sa pureté et de sa stabilité chimique. Avec un événement thermique unique est observé vers 670 °C, traduisant une réorganisation structurale interne du matériau.

Le silicium mono-like est thermiquement stable jusqu'à 1000 °C, ce qui confirme son aptitude aux applications photovoltaïques où la stabilité structurale est primordiale.

IV.4. Résultats et discussions de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse des résultats de FTIR a été réalisée par le logiciel Shimadzu sont présentés sous forme de spectres (diagrammes Absorbance en fonction du nombre d'onde en cm^{-1}).

Axe X : cm^{-1} (nombre d'onde) \rightarrow fréquence de vibration.

Axes-Y : Abs (Absorbance) \rightarrow intensité du signal.

IV.4.1. Silicium monocristallin

Bandes observées :

- Vers 450 cm^{-1} : vibration de flexion Si–O (faible).
- $1050\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$: bande d'étirement Si–O–Si (oxyde de surface).
- $2000\text{--}2100 \text{ cm}^{-1}$: très faible(s) Si–H (passivation possible).
- Large, faible bande autour $3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$: traces d'O–H (eau adsorbée) si présentes.

Le spectre du monocristallin montre des bandes nettes mais peu intenses cela traduit une surface peu oxydée et une bonne qualité cristalline. Les très faibles signaux Si–H indiquent une passivation de surface limitée ou des traces d'hydrogène ; l'absence de bandes fortes supplémentaires suggère peu d'impuretés surfaciques.

Les résultats de l'analyse FTIR pour silicium mono cristallin sont présentés dans la figure IV-

10

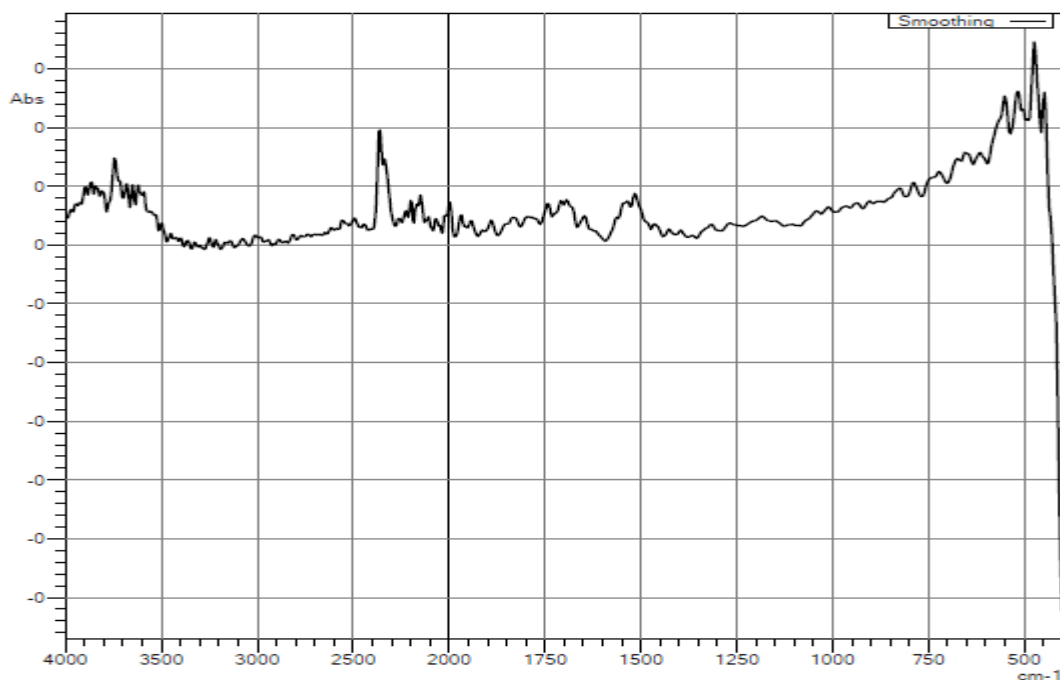


Figure IV-10 : Présente le spectre FTIR du silicium monocristallin.

IV.4.1.1. Observation

Spectre présentant des bandes d'absorption faibles mais nettes :

- Pic étroit à $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$
- Bande large centrée vers 1100 cm^{-1}
- Absence quasi-totale de signaux dans les régions $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ et $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$

IV.4.1.2. Interprétation

Le pic à 610 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation Si-O. La bande à 1100 cm^{-1} caractérise les liaisons d'étirement Si-O-Si de la couche d'oxyde native. L'absence des bandes caractéristiques des groupes C-H ($2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$) et O-H ($3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$) confirme la haute pureté du matériau et l'absence de contamination organique ou d'humidité adsorbée significative. Le spectre reflète une surface peu oxydée et exempte d'impuretés, typique d'un silicium monocristallin de haute qualité.

IV.5. Silicium multicristallin

Bandes observées :

- 1050–1100 cm^{-1} : Si–O–Si (bande plus intense que dans le mono).
- 460 cm^{-1} : flexion Si–O (marquée).
- 1630–1650 cm^{-1} et $\sim 3200\text{--}3600$ cm^{-1} : bandes O–H / eau adsorbée (plus visibles).
- Plusieurs autres pics diffus entre 900–1500 cm^{-1} : contributions de phases/impuretés ou modes liés aux défauts.

Le multicristallin présente des absorptions plus intenses et plus nombreuses, signe d'une oxydation plus importante en surface et d'un piégeage de contaminants (humidité, hydroxyles) dans les joints de grains. La complexité du spectre reflète l'hétérogénéité structurale (joints de grains, défauts) caractéristique du multicristallin.

Les résultats de l'analyse FTIR pour silicium multicristallin sont présentés dans la figure IV-11

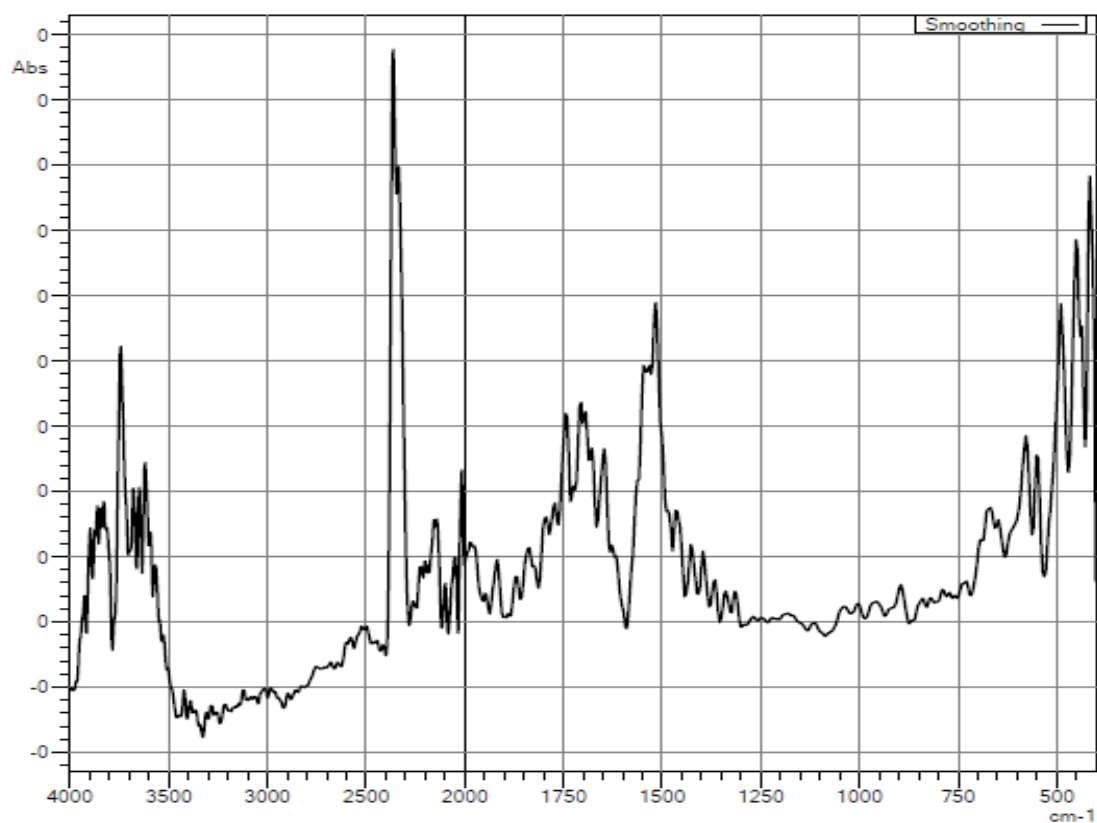


Figure IV-11 : Présente le spectre FTIR du silicium multicristallin.

IV.5.1. Observation

Spectre présentant des bandes d'absorption intenses et multiples :

- Pic intense à $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$
- Bande large à $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$
- Signaux multiples entre $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$
- Pic à $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$

IV.5.2. Interprétation

L'intensité élevée de la bande Si-O-Si (1100 cm^{-1}) indique une oxydation de surface importante. La bande large à 3300 cm^{-1} et les signaux dans la région $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ révèlent la présence significative de groupes hydroxyles (OH) et d'impuretés, probablement piégées aux joints de grains. La complexité du spectre reflète l'hétérogénéité structurale caractéristique du silicium multicristallin, avec une forte densité de défauts et une contamination surfacique accrue.

IV.6. Silicium quasi-mono (mono-like)

Bandes observées :

- $1050\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$: Si-O-Si (présente, intensité intermédiaire).
- 460 cm^{-1} : flexion Si-O (visible).
- $2000\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$: Si-H (plus net que dans le multi ; indicateur de passivation).
- $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$: O-H résiduel (faible).

Le mono-like a un spectre intermédiaire : présence d'oxydes de surface mais moins marquée que le multicristallin, et une bande Si-H relativement plus visible, ce qui suggère une passivation de surface efficace. Cela confirme une microstructure partiellement ordonnée (zones proches du monocristallin et zones désordonnées), cohérente avec la nature « quasi-mono »

Les résultats de l'analyse FTIR pour silicium mono-like sont présentés dans la figure IV-12

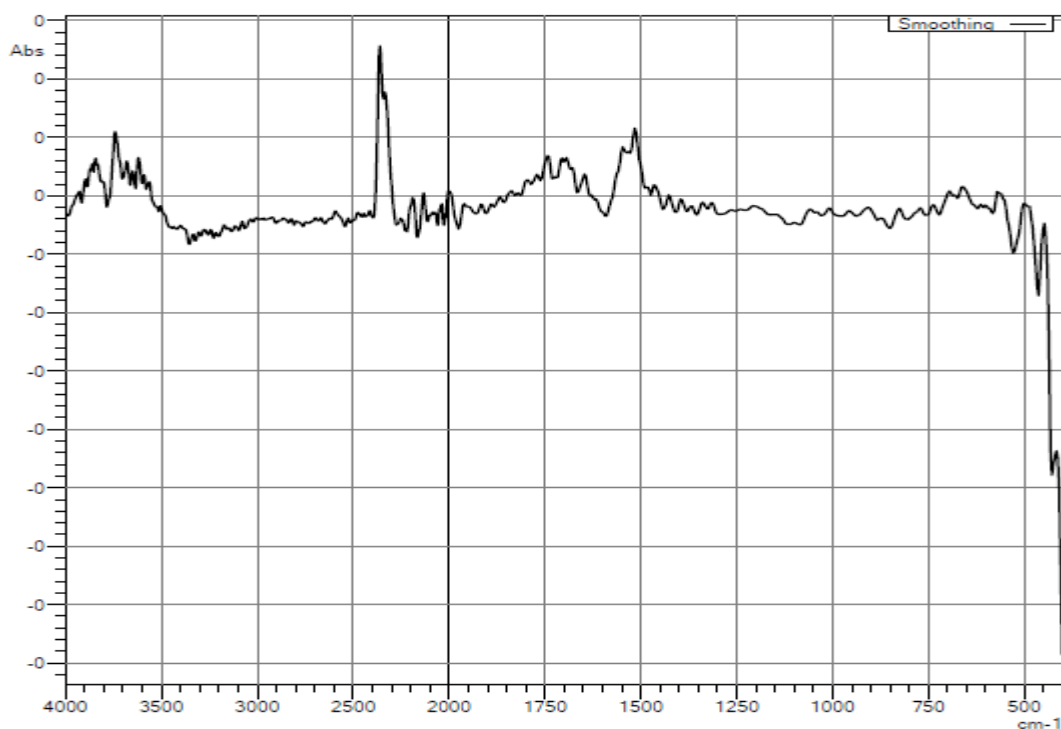


Figure IV-12 : Présente le spectre FTIR du silicium mono-like.

IV.6.1. Observation

Spectre présentant des bandes d'absorption d'intensité intermédiaire :

- Bande nette à $\sim 2100-2200 \text{ cm}^{-1}$
- Pic modéré à $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$
- Faible signal à $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$
- Présence du pic Si-O à $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$

IV.6.2. Interprétation

La bande prononcée à $2100-2200 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux liaisons Si-H, indiquant une passivation de surface active. L'intensité modérée de la bande Si-O-Si (1100 cm^{-1}) suggère une oxydation de surface intermédiaire entre le mono et le multicristallin. La faible présence de groupes OH (3300 cm^{-1}) démontre une moindre adsorption d'humidité. Ce spectre confirme la nature

hybride du matériau mono-like, avec une structure mieux passivée que le multicristallin mais présentant plus de défauts que le monocristallin pur.

Les spectres FTIR confirment que le silicium monocristallin présente une faible oxydation et peu d'impuretés surfaciques, le silicium multicristallin montre des absorptions plus intenses liées à une oxydation et à des défauts de grain, et le silicium mono-like affiche un comportement intermédiaire caractérisé par une passivation Si-H plus marquée. Ces observations sont cohérentes avec la qualité cristalline et expliquent le compromis performance/coût du mono-like en photovoltaïque.

IV.7. Résultats et discussions de la diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre XPERT équipé d'une anode en cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le balayage a été effectué dans la plage angulaire 5° – 90° (2θ) avec un pas de $0,004^\circ$ et un temps de comptage de 10 s par pas, à température ambiante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Le traitement de résultats est réalisé à l'aide d'un logiciel X'Pert HighScore (PANalytical/Philips).

Les résultats de la diffraction des rayons X sont présentés par les figures (IV-13, IV-14)

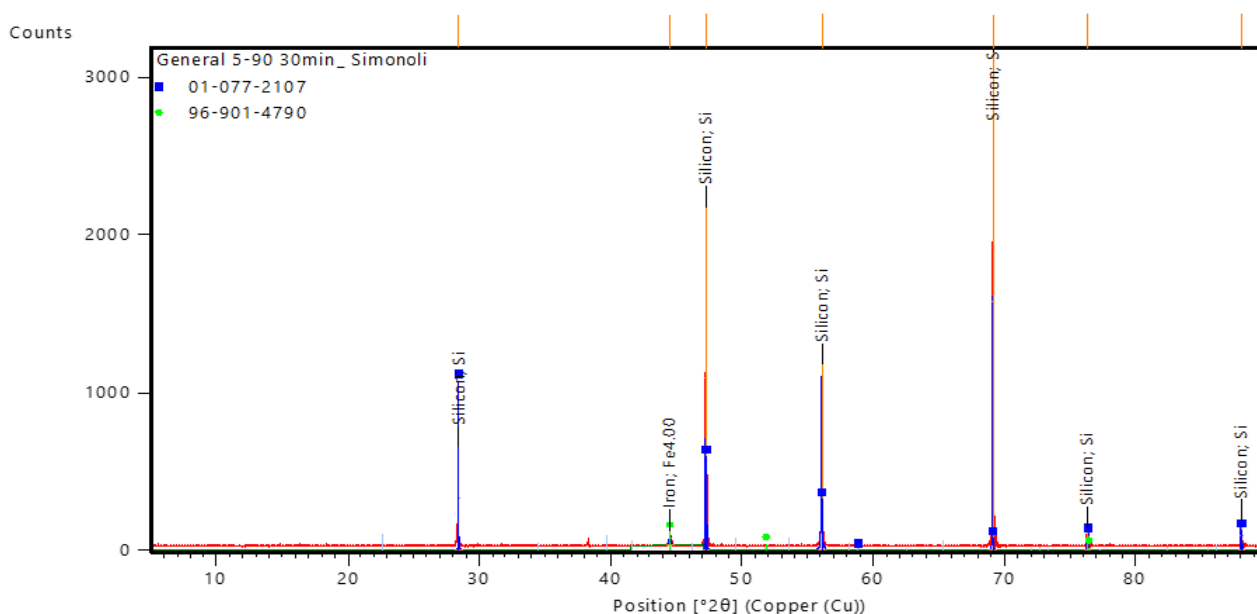


Figure IV-13 : Diffractogramme de rayons X du silicium mono-like.

IV.7.1. Observation

Diffractogramme présentant des pics intenses, étroits et bien définis aux positions angulaires caractéristiques du silicium cristallin (environ 28° , 47° , 56° , 69° , 76° et 88° 2θ). Les pics principaux correspondent aux plans cristallins (111), (220), (311), (400), (331) et (422). L'arrière-plan est faible et le bruit minimal.

IV.7.2. Interprétation

La netteté et l'intensité des pics confirment une cristallinité élevée et une bonne qualité structurale du matériau. La faible largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics indique une taille de cristallites importante et/ou de faibles contraintes internes dans le réseau. La présence exclusive des pics du silicium diamant sans phase secondaire détectable démontre la haute pureté phasique du matériau. L'intensité relative des pics, avec le pic (400) particulièrement marqué, suggère une orientation cristallographique préférentielle le long des plans $\{100\}$, typique des matériaux mono-like issus de procédés de solidification dirigée sur germe.

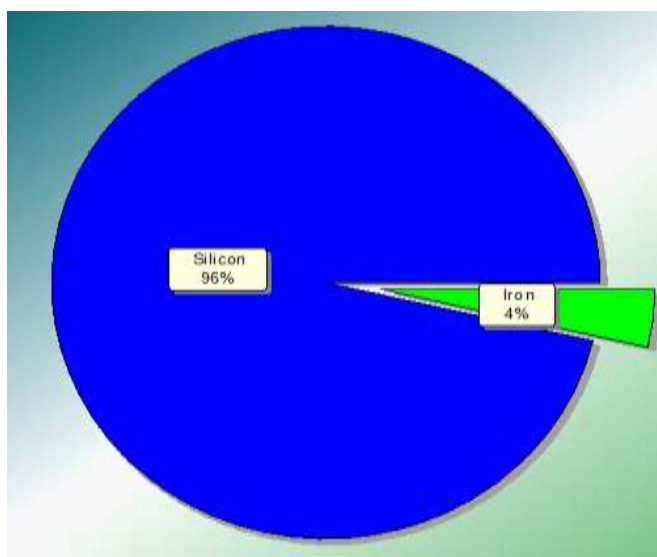


Figure IV-14 : Répartition des éléments présents dans l'échantillon (analyse DRX).

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du silicium mono-like met en évidence des pics caractéristiques du silicium cristallin. Les principaux pics apparaissent autour de 28° , 47° et 56° (2θ), ce qui correspond aux plans cristallographiques typiques du silicium. Ces résultats confirment que la structure cristalline du matériau est bien présente et que l'échantillon étudié garde une organisation régulière à l'échelle atomique.

Le diagramme circulaire issu du traitement quantitatif montre que l'échantillon est composé à environ 96 % de silicium et 4 % de fer. La forte proportion de silicium confirme la bonne pureté du matériau, tandis que la faible teneur en fer peut être attribuée soit à des impuretés introduites lors de la croissance, soit à des résidus de contamination au cours de la préparation de l'échantillon.

IV.7.3. Interprétation

La forte proportion de silicium confirme la haute pureté du matériau. La présence de fer à 4% correspond probablement à une contamination métallique introduite lors du procédé de croissance cristalline (creuset, équipements) ou durant la préparation de l'échantillon. Le fer, élément transitionnaire, peut agir comme centre de recombinaison dans le silicium et affecter les propriétés photovoltaïques en réduisant la durée de vie des porteurs de charge. Cette contamination nécessite un contrôle process pour optimiser les performances du matériau.

IV.8. Synthèse des Résultats

L'ensemble des caractérisations réalisées sur le silicium mono-like permet de dresser un portrait complet de ses propriétés structurales, chimiques et thermiques, et d'évaluer son potentiel pour des applications photovoltaïques.

La morphologie et la structure cristalline, révélées par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X, montrent un matériau présentant une microstructure dense et homogène à l'échelle macroscopique, mais une organisation polycristalline à grains fins aux échelles nanométriques. Les joints de grains apparaissent nets et propres, sans défauts majeurs tels que porosité ou fissures. Le diffractogramme DRX confirme une cristallinité élevée avec une orientation préférentielle des plans {100}, caractéristique des matériaux mono-like obtenus par solidification dirigée sur germe. Cette structure intermédiaire entre le monocristallin homogène et le multicristallin présente l'avantage d'une grande régularité structurale tout en conservant une certaine densité de joints de grains qui devront être passivés.

Les analyses de pureté et composition chimique, comprenant thermogravimétrie, spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire, démontrent un matériau chimiquement stable avec une haute pureté bulk. La perte de masse limitée à 1,6% en ATG est attribuée principalement à la déshydratation et déshydroxylation de surface. Le spectre FTIR révèle une signature intermédiaire entre le mono- et le multicristallin, avec une bande de passivation Si-H nette et une oxydation de surface modérée. L'analyse élémentaire confirme cependant la présence

d'environ 4% de fer comme impureté principale, problème probable de la contamination pendant le procédé de croissance ou de la préparation des échantillons, qui pourrait affecter les propriétés électriques par création de centres de recombinaison.

La stabilité thermique évaluée par analyse calorimétrique différentielle et thermogravimétrie montre un comportement remarquable jusqu'à 1000°C. La stabilisation complète de la masse au-delà de 600°C et l'absence de transformations de phase majeures, à l'exception d'un pic endo-exothermique à 670°C correspondant à la relaxation des contraintes internes, confirment la robustesse du matériau pour les traitements haute température nécessaires à la fabrication des cellules photovoltaïques.

Pour les applications photovoltaïques, le silicium mono-like présente plusieurs avantages significatifs. Sa structure homogène et dense réduit les risques de casse pendant la manipulation industrielle des wafers. Sa cristallinité élevée et son orientation préférentielle favorisent le transport des porteurs de charge. La présence naturelle de liaisons Si-H facilite la passivation ultérieure des défauts, et sa stabilité thermique assure la compatibilité avec les procédés de fabrication existants. Cependant, certains défis persistent, notamment la nécessité de passiver efficacement les joints de grains qui restent des sites de recombinaison potentiels, la réduction de la contamination au fer pour améliorer la durée de vie des porteurs, et l'adaptation des procédés de texturation pour optimiser le piégeage lumineux sur cette microstructure particulière.

En conclusion, le silicium mono-like caractérisé présente des propriétés structurales et chimiques prometteuses pour des applications photovoltaïques. Son compromis entre performance et coût en fait un candidat sérieux pour remplacer le silicium multicristallin conventionnel. Les travaux futurs devraient se concentrer sur l'optimisation du procédé de croissance pour réduire la contamination au fer, le développement de protocoles de passivation spécifiques aux joints de grains du mono-like, et la fabrication de cellules solaires pour quantifier le rendement réel obtenu avec ce matériau. Ce matériau apparaît hautement compétitif et pourrait contribuer significativement à l'amélioration des rendements photovoltaïques tout en maintenant des coûts de production maîtrisés.

Conclusion

L'analyse DRX montre que le silicium mono-like possède une structure cristalline bien définie, très proche de celle du monocristallin, avec une pureté élevée. La petite proportion d'impuretés

métalliques n'altère pas fortement ses propriétés, ce qui confirme le potentiel de ce matériau pour des applications photovoltaïques, où une bonne organisation cristalline est essentielle pour améliorer le rendement des cellules solaires.

Conclusion générale

Le présent travail de recherche porte sur l'étude approfondie des propriétés mécaniques et structurales du silicium quasi-monocristallin (ou mono-like), en vue de favoriser le développement de ses applications dans le domaine photovoltaïque. La réalisation d'une caractérisation multi-technique incluant la microscopie optique et électronique, la diffraction des rayons X, la thermogravimétrie et la calorimétrie ainsi que la spectroscopie infrarouge a permis de contribuer à la connaissance de la qualité et du potentiel de ce matériau prometteur.

Les résultats principaux obtenus démontrent que le silicium de type mono présente une microstructure homogène et dense, avec une haute cristallinité et une orientation préférentielle des plans {100}, caractéristiques d'un matériau issu d'un processus de solidification dirigée. Les analyses thermiques ont montré sa stabilité jusqu'à 1000°C, avec une perte de masse négligeable (< 2%), ce qui témoigne d'une grande pureté. La spectroscopie FTIR a mis en évidence une signature intermédiaire entre le silicium monocristallin et le multicristallin, intensifiant la présence de liaisons Si-H, favorisant une passivation de la surface.

Néanmoins, la détection, sous forme d'impureté principale, d'environ 4 % de fer montre l'urgence d'élever le niveau de qualité nécessaire à de tels procédés de croissance, pour limiter les contaminations métalliques, qui risquent de diminuer la durée de vie des porteurs de charge, donc les performances photovoltaïques.

Concernant les applications, le silicium mono-like représente un bon compromis entre le rapport rendement/ prix du monocristallin et celui du multicristallin (qui présente en général des performances moins élevées). Avec sa structure à grands grains et caractère « propre » (faible densité de défauts), ce matériau semble très prometteur à condition d'assurer une bonne passivation des joints de grains et de pratiquer un contrôle efficace des impuretés.

Les avenues potentielles à ce travail incluent le réglage fin des paramètres de croissance cristalline, l'élaboration de protocoles de passivation spécifiques, mais également la mise en œuvre et la caractérisation de cellules solaires afin de mesurer le courant réellement atteint avec ce matériau.

Finalement, nous avons pu montrer que le silicium mono-like constitue un progrès majeur dans la recherche de solutions photovoltaïques efficaces et peu onéreuses et constitue une piste de recherche à suivre pour participer à l'essor des énergies renouvelables et à la transition énergétique de la planète.

Références bibliographiques

- [1] VISUALCAPITALIST. Visualizing the Abundance of Elements in the Earth's Crust. 2021.
- [2] WEBELEMENTS. Silicon – Element information, properties and uses. WebElements Periodic Table. 2024.
- [3] WISNIAK, J. Henri Étienne Sainte-Claire Deville : a physician turned metallurgist. 2004.
- [4] MICROCHEMICALS. Silicon Crystallography. Application Notes. 2024.
- [5] KHELIFAOU, S. Modélisation de la surface du silicium en présence du fluor et de l'oxygène. 2018.
- [6] LADJALI, K. Identification de l'orientation cristallographique des grains d'une plaquette de silicium multicristallin par attaque chimique. 2011.
- [7] GUERMOUCHE, S., et RABIA, C. Chimie minérale descriptive (cours : le silicium). Éditions Al-Djazair.
- [8] BRITANNICA. Silicon | Element, Atom, Properties, Uses, & Facts. Encyclopedia Britannica. 2025.
- [9] BOURAS, O. Chimie physique des silicates. Université Saad Dahlab-Blida 1.
- [10] SZE, S. M., et NG, K. K. Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, 2007.
- [11] POULAIN, G. Procédés laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement. 2012.
- [12] ZERIFI, I. Étude comparative des cellules solaires SHJ. 2019.
- [13] GREEN, M. A., DUNLOP, E. D., HOHL-EBINGER, J., YOSHITA, M., KOPIDAKIS, N., et HAO, X. Solar cell efficiency tables (version 57). Progress in photovoltaics : Research and Applications, vol. 29, no 1, 2021, p. 3-15.
- [14] HALLOU SOLAIRE. La fabrication des cellules photovoltaïques.
- [15] MEKHALFA, M. Croissance et étude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés du silicium polycristallin destiné à l'usage photovoltaïque. 2019.
- [16] ZIANE, W., et CHAACHOUA el H. Technologies de cellules solaires photovoltaïques. 2024.

- [17] STODDARD, N., WU, B., WITTING, I., WAGENER, M. C., MEI, Bearda, T., et POORTMANS, J. Casting single crystal silicon: Novel defect profiles from BP Solar's mono2™ wafers. *Solid State Phenomena*, vol. 131, 2007, p. 1–8.
- [18] BELKHAYAT, M. Les fours de cristallisation du silicium photovoltaïque. 2017.
- [19] YANG, D. (éd.). *Handbook of Photovoltaic Silicon*. Springer Berlin, Heidelberg, 2017.
- [20] TRABELSI, A., KRICHEN, M., ZOUARI, A., et BEN ARAB, A. Effect of quasi-monocrystalline porous silicon at the backside on the photovoltaic parameters of a polycrystalline silicon solar [cell]. 2008.
- [21] PIZZINI, S. *Towards Solar Grade Silicon: Challenges and Benefits for Low Cost Photovoltaics*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010.
- [22] TRASSY, C. *La métallurgie du silicium solaire*. *Reflets de la physique*, 2007.
- [23] SCHEI, A., TUSET, J. K., et TVEIT, H. *Production of High Silicon Alloys*. Tapir Academic Press, 1998.
- [24] HAOUALI, S. *Élaboration et purification du silicium par métallothermie*. 2018.
- [25] ZAIDA, A. *Les voies de purification du silicium métallurgique pour les applications photovoltaïques : méthode de solidification directionnelle*. 2019.
- [26] DEGOULANGE, J. *Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque*. 2009.
- [27] HANI, D. *Caractérisation et étude du silicium photovoltaïque issu de trois lingots coulés à l'aide du silicium métallurgique Ferropem sans et avec brassage électromagnétique respectivement à 150 A et 250 A*. 2020.
- [28] SOLTANI, N. *Étude des instabilités convectives dans la configuration de Czochralski*. 2020.
- [29] BENSEBA, G. *Étude des propriétés physico-chimiques du matériau de silicium quasi-mono (mono-like) : traitements chimiques pour application photovoltaïque*. 2020.
- [30] BASU, S. (éd.). *Crystalline Silicon – Properties and Uses*. IntechOpen, 2011.
- [31] SINO-STAR GROUP. *What are the applications of silicon metal in industry?* 2025, 23 mai.

- [32] WINFRED INTERNATIONAL METAL LTD. Applications of silicon metal. s. d.
- [33] RESEARCHGATE. Analysis of Silicon Crystal Materials Meeting Growing Demands Across Industries. 2024.
- [34] WANG, M., SHI, B., ZHANG, Q., et al. Integrated and Unassisted Solar Water Splitting System by Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell. Solar RRL, vol. 6, no 2, 2021.
- [35] BPLC. Décryptage du microscope optique : fonctionnement et applications. : BPLC.
- [36] EDMUND OPTICS. Comprendre les microscopes et objectifs. s.l. : Edmund Optics.
- [37] VARET, François. Aurora – Web : Observation au microscope optique. Le Mans : Université du Mans. Disponible sur : https://perso.univ-lemans.fr/~fvaret/opi/cours_maj/OPI_fr_M09_C02_web_gen_auroraW/co/Grain_OPI_fr_M09_C02_3.html
- [38] TECHNOBIO. Comment fonctionnent le microscope optique et son histoire. : Technobio. Disponible sur : <https://www.technobio.fr/comment-fonctionnent-le-microscope-optique-et-son-histoire/>
- [39] TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR. Microscopie électronique à balayage – Principe et équipement. Techniques de l'Ingénieur.
- [40] UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE. Microscopie électronique à balayage. Sherbrooke : Université de Sherbrooke.
- [41] ROBERGE, Hélène. Développement de méthodes de microscopie électronique pour la caractérisation des membranes organiques et des mécanismes clés de la filtration des biomolécules. Thèse de doctorat. Nantes : Nantes Université, École doctorale n° 596 Matière, Molécules, Matériaux, 2022
- [42] MALVERN PANALYTICAL. Diffraction des rayons X (XRD) — Présentation.: Malvern Panalytical.
- [43] ARONICA, Christophe. La diffraction des rayons X : principes et applications d'une méthode de caractérisation des arrangements atomiques dans les solides cristallisés. Paris, 2010.
- [44] DRAWELL. Comment la diffraction des rayons X révèle des structures cristallines cachées. Drawell.
- [45] BOUHALI, A. Thèse de magistère. Université de Constantine, 2005.
- [46] EBERHART, Jean-Pierre. Analyse structurale et chimique des matériaux. 1997.
- [47] NETZSCH ANALYZING & TESTING. Calorimétrie différentielle à balayage à basse température pour les métaux. : NETZSCH.

[48] TA INSTRUMENTS. Qu'est-ce que la calorimétrie à balayage différentiel ? : TA Instruments.

[49] FILAB. Analyse thermogravimétrique (ATG) en laboratoire. : FILAB.

[50] TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR. Compatibilité entre matériaux et atmosphères – Thermogravimétrie : Techniques de l'Ingénieur.

[51] WIKIPÉDIA. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. : Wikipédia.

[52] MT. Spectroscopie FTIR : équipements, exemples, définition. : MT.

Résumé

Résumé

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre de l'étude et de la caractérisation du silicium quasi-monocristallin (mono-like), un matériau émergent dans le domaine photovoltaïque. En alliant le rendement élevé du silicium monocristallin au faible coût du multicristallin, il représente une alternative prometteuse pour la conception de cellules solaires à hautes performances.

Les résultats obtenus ont mis en évidence une microstructure hétérogène à grande échelle mais granulaire à l'échelle microscopique, caractéristique des matériaux du silicium mono-like. Les analyses menées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX) ont révélé une structure cristalline stable, tandis que les essais thermiques ont montré que le matériau conserve sa robustesse jusqu'à 700 °C. Ces propriétés mécaniques et thermiques confirmées renforcent la pertinence du silicium mono-like pour des applications photovoltaïques.

Ainsi, ce travail met en lumière le potentiel du silicium quasi-monocristallin comme compromis technico-économique entre le silicium monocristallin et multicristallin, ouvrant de nouvelles perspectives pour le développement de cellules solaires à haut rendement et à faible coût.

Mots clés : Silicium quasi-monocristallin (silicium mono-like), photovoltaïque, caractérisation, MEB, DRX, ATG/DSC, microstructure.