

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU MAMMERI DE TIZI-OUZOU**

**Faculté de Génie Electrique et d'Informatique
Département d'Electronique**



MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Electronique
Option : **Microélectronique**

Présenté par

BOUNOUAR Malika

Thème :

**Etude de la purification du silicium destiné à la réalisation de cellules
photovoltaïques**

Devant le jury d'examen:

Mr. ZIANI Rezki	Professeur, UMMTO	Président
Mr. BENSIDHOUM Mohand Ou Tahar,	Maître de Conférences, UMMTO	Examineur
Mr. BELKAID Med Said	Professeur, UMMTO	Rapporteur
M ^{lle} HATEM Djedjiga	Maître de Conférences B, UMMTO	Examinatrice

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes parents,

Mes frères et sœurs,

Tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail de mémoire a été réalisé au laboratoire des Technologies Avancées du génie Electrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Mohamed Saïd BELKAID, Professeur de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour son encadrement efficace et ses conseils. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie sincèrement M^{elle} Hocine Dalila, Maitre de conférences B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour son aide précieuse, ses conseils et sa disponibilité

Je remercie vivement, Monsieur ZIANI Rezki, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Mes vifs remerciements s'adressent également aux membres de jury, Monsieur BENSIDHOUM Mohand Ou tahar, Maitre de conférences à l'UMMTO et M^{elle} HATEM Djedjiga, Maitre de conférences B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, je remercie tout ceux qui ont contribué de près ou de loin pour mener à bien ce travail.

Résumé

Le silicium est un semi conducteur dont les propriétés électriques sont altérées par les impuretés et les défauts cristallographiques qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charge. En vue d'une utilisation pour les applications photovoltaïques, ces couches de silicium doivent être de haute pureté, ayant une bonne cristallinité et permettant un meilleur piégeage de la lumière absorbée. Il est donc nécessaire d'étudier et d'optimiser les procédés de purification du silicium pour avoir un meilleur rendement de conversion photovoltaïque. Cette optimisation passe inévitablement par l'étude des propriétés électriques du silicium produit et purifié à travers des caractérisations structurales, physicochimiques et électriques.

Dans le cadre de notre étude, nous avons décrit les procédés d'élaborations et de purification du silicium. Nous avons caractérisé des wafers de silicium multicristallin qui nous ont été fournis par le CRTSE (Alger) dont l'objectif est axé sur l'élaboration de matériaux à moindre coût pour la conversion photovoltaïque.

Nous avons analysé les propriétés cristallographiques et la morphologie de wafers de silicium multicristallin après purification en effectuant des analyses AFM. Les topographies AFM que nous avons obtenue nous ont permis d'observer les contours des joints de grains illustrant un bon contraste optique entre les différents grains. Ces échantillons présentent une surface relativement rugueuse avec des rugosités moyennes (R_{rms}) estimées à 10.36 et 14.03 nm. À titre de comparaison, une étude similaire a été effectuée pour les wafers de silicium monocristallin illustrant une morphologie uniforme et une surface relativement lisse avec une rugosité estimée à 2.5 nm.

D'après ces analyses, nous en déduisons que les wafers de silicium multicristallin, élaborés et purifiés au CRTSE d'Alger, présentent de bonnes propriétés cristallographiques et sont donc très compatibles pour les applications en cellules solaires du fait de leur surface dense et de leur structure à gros grains.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre 1: **L'état de l'art sur les cellules solaires au silicium.**

Introduction	2
1. Nature de rayonnement solaire.....	2
1.1. Spectre solaire	2
1.2. Dualité de la lumière	3
2. L'effet photovoltaïque.....	4
3. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	4
4. Caractéristique courant- tension, puissance - tension de la cellule solaire	5
5. Paramètres photovoltaïques.....	6
5.1. Courant de court- circuit	6
5.2. Tension de circuit ouvert (V_{CO}).....	6
5.3. Le facteur de forme « FF »	8
5.4. Le rendement η	8
6. Schéma équivalent d'une cellule PV idéale sous éclairnement	9
6.1. Cas d'une cellule PV idéale	9
6.2. Cas d'une cellule PV réelle	10
7. Association des cellules photovoltaïques	11
a) Association en série : Les modules photovoltaïque	11
b) Association en parallèle	12
c) Association en série/parallèle	13
8. Structure des cellules photovoltaïques au silicium	14
8.1. Le silicium monocristallin.....	14
8.2. Le silicium multicristallin	15

9. Les constituants de base d'une cellule photovoltaïque	18
10. Structure d'une cellule photovoltaïque à haut rendement (PERL).....	19
11. Structure d'une cellule photovoltaïque industrielle.....	19
12. Le coût des cellules photovoltaïques.....	21
13. Cellules photovoltaïques à base de silicium en couches minces.....	22
13.1. Cellules à hétérojonction a-Si:H / c-Si.....	22
13.2. Procédés d'élaboration d'une cellule photovoltaïque en couches minces	22
14. Conclusion.....	23

Chapitre 2 : **Procédés d'élaboration et de purification du silicium.**

Introduction	30
1. Quelques propriétés du silicium.....	30
2. Les structures de silicium.....	31
2.1. Les structures cristallines	31
2.2. La structure diamant.....	32
3. Le dopage de silicium	33
4. Les procédés d'élaboration du silicium.....	34
4.1. Elaboration du silicium métallurgique	34
4.2. Composition chimique du silicium métallurgique	38
4.3. Procédé d'élaboration du silicium polycristallin.....	39
5. Impuretés et défauts dans le silicium	48
5.1. Les défauts cristallins dans le silicium.....	48
5.2. Les impuretés dans le silicium	52
6. Les procédés de purification du silicium.....	57
6.1. La purification par vois gazeuse.....	57
6.2. Utilisation de matières premières très pures	59
6.3. Vapeur d'eau dans un four solaire.....	59
6.4. Traitement avec des acides.....	59
6.5. Traitement à basse pression.....	59
6.6. Solidification à partir d'un alliage Si-Al	60
6.7. La purification par plasma.....	60
6.8. Elimination du phosphore... ..	62

6.9. Elimination du bore	65
6.10. Purification par les procédés de getttering des impuretés dans le silicium.....	68
Conclusion.....	75

Chapitre 3: **Techniques de caractérisation**

1. Introduction	77
2. Microscopie électronique à balayage	78
2.1. Histoire	78
2.2. Fonctionnement du MEB	79
2.3. Technique de mesure par MEB	81
3. La microscopie à force atomique (AFM).....	82
3.1. Principe de fonctionnement	82
3.2. Systhème de mesure de la déflexion	84
4. Diffraction des rayons X	86
4.1. Historique	86
4.2. Principe.....	86
5. Mesure de l'épaisseur par profilométrie.....	89
6. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	89
6.1. Principe.....	89
6.2. Instrumentation.....	90
7. La spectrométrie de masse d'ions secondaires	92
7.1. L'histoire.....	92
7.2. Principe	92
7.3. Instrumentation	92
8. L'ellipsométrie spectroscopique	94
8.1. Histoire	94
8.2. Principe.....	94
8.3. Instrumentation.....	95
8.4. Avantages de la technique	96
8.5. Conclusion.....	96

Chapitre 4 : **Résultats et interprétations**

1. Caractérisation microstructurale de wafers multicristallin après purification.....	97
2. Etude comparative entre les wafers de silicium monocristallin et multicristallin	97
Comparaison entre propriétés morphologiques.....	97
Comparaison entre mesures de rugosités	97
3. Conclusion.....	99
Conclusion générale	100
Références	101

Introduction
générale

Introduction générale

Le silicium est un semi-conducteur dont les propriétés électriques sont altérées par les impuretés et les défauts cristallographiques qui agissent comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charge. En vue d'une utilisation pour des applications photovoltaïques, ces couches de silicium doivent être de haute pureté, ayant une bonne cristallinité et permettant un meilleur piégeage de la lumière absorbée. Il est donc nécessaire d'étudier et d'optimiser les procédés de purification du silicium pour avoir un meilleur rendement de conversion photovoltaïque. Cette optimisation passe inévitablement par l'étude des propriétés électroniques du silicium produit et purifié à travers des caractérisations structurales, physicochimiques et électriques. Dans ce sens, nous avons étudié les procédés de purification du silicium destiné pour la réalisation de cellules photovoltaïques. Les wafers de silicium purifié ont été également caractérisés pour une meilleure analyse de leurs propriétés. Pour ce faire, ce manuscrit est établi en trois chapitres :

Le premier chapitre présente un état de l'art sur les cellules solaires au silicium incluant leur structure, fonctionnement et procédés de fabrication.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les différentes techniques d'élaboration du silicium cristallin : mono et multicristallin en analysant les défauts et impuretés présents dans ce matériau. Nous présentons ensuite les procédés de purification du silicium.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés aux techniques de caractérisation à savoir : la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie de masse d'ions secondaires (S.I.M.S) et l'ellipsométrie spectroscopique.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats que nous avons obtenus lors des caractérisations microstructurales des wafers de silicium multicristallin après purification. Pour une meilleure analyse de ces résultats, nous avons effectué une étude comparative avec des wafers de silicium monocristallin.

Chapitre 1

*L'état de l'art sur les
cellules solaire au silicium*

Introduction

La grande majorité de la technologie photovoltaïque industrialisée actuellement se base sur le matériau silicium. Il s'agit d'un matériau extrêmement abondant, stable et non toxique. Cette filière est elle-même subdivisée en plusieurs technologies distinctes de part la nature du silicium employé et ou sa méthode de fabrication. Dans des débuts, le secteur industriel s'approvisionnait en matériau à partir de silicium déclassé en provenance de la filière micro-électronique, obtenu par le procédé de purifications Standard Seimes. Cependant, les volumes de production photovoltaïque ont entraîné un début de rareté en silicium à partir de 2005, date à laquelle les rejets de la micro électronique n'ont plus suffi à compenser la demande de secteur. La demande en silicium pour la PV n'a cessé d'augmenter depuis cette date. L'industrie photovoltaïque travaille majoritairement avec du silicium de type P avec un taux de recombinaison des porteurs acceptable dans le volume, cette valeur varie en fonction de la qualité du silicium utilisé (pureté, qualité cristalline) mais aussi de la qualité de la structure de la cellule (épaisseur, puissance des surfaces, profil de la jonction PN). Elle peut être particulièrement discutée dans le cas de silicium « basse pureté ».

1. Nature de rayonnement solaire

1.1. Spectre solaire

Le soleil est constitué principalement de gaz, dont la fusion continue produit une quantité d'énergie phénoménale. La fusion des atomes d'hydrogène en atomes d'hélium permet en effet d'atteindre des températures de l'ordre de 20 millions de degrés Kelvin. Cette énergie se traduit par l'émission d'un rayonnement composé de longueurs d'ondes majoritaires comprises entre 0,2 μm et 3 μm . Hors de l'atmosphère le rayonnement émis par le soleil (AM_0) est constitué de :

9% d'UV ($0.1 < \lambda < 0.4 \mu\text{m}$)

43% de visible ($0.4 < \lambda < 0.75 \mu\text{m}$)

48% d'infrarouges ($0.75 < \lambda < 3 \mu\text{m}$)

On représente le rayonnement par un spectre donnant l'irradiance en fonction de longueur d'onde (Figure 1). Pour le soleil, ce spectre est comparable à celui d'un Corps noir à température d'environ 5800K.

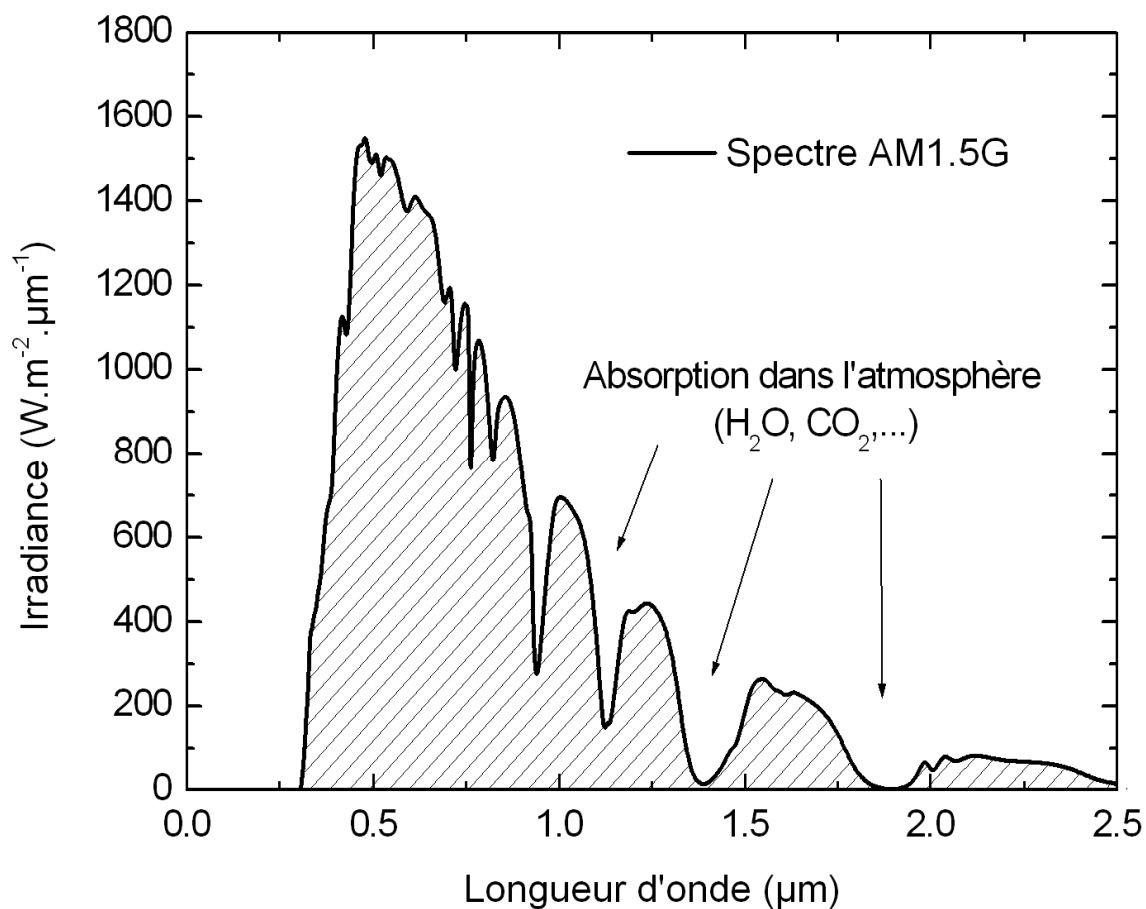


Figure 1 : Spectre représentant l'irradiance sur terre (AM1,5G).

1.2. Dualité de la lumière

La lumière peut être considérée sous forme d'onde électromagnétique de l'ongueur d'onde λ ou sous forme de photons, corpuscules possédant une énergie E liée à λ par la relation (1) :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Avec : h : Constante de Planck (J. s).

c : Vitesse de la lumière dans le vide (m.s⁻¹).

ν : Fréquence (s⁻¹).

λ : Longueur d'onde (m).

L'absorption d'un rayonnement dans un matériau s'explique en effet simplement par l'échange d'énergie entre les atomes du matériau et corpuscules de la lumière, le coefficient d'absorption α (en m^{-1}) dépend de la longueur d'onde des photons incidents, ainsi que du coefficient d'extinction K , selon la relation (2).

$$\alpha = \frac{4 \pi K}{\lambda} \quad (2)$$

Les photons les plus énergétiques sont donc absorbés en totalité à proximité immédiate de la surface éclairée. Une partie des photons moins énergétiques peut traverser la cellule sans être absorbée.

2. L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est un phénomène physique qui permet la transformation directe de l'énergie solaire en énergie électrique. Il a été découvert en 1839 par Antoine Becquerel et son fils Edmond Becquerel. L'effet photovoltaïque (photoélectrique) provoque sur certains matériaux l'émission d'une petite quantité d'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière, pour cela il faut que l'énergie des photons incidents soit transmise à des porteurs de charge (électrons ou trous) dans le matériau.

3. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par un matériau constituant le dispositif ;
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron-trou dans le matériau semi-conducteur ;
- Collecte des particules générées dans le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement de courant d'où l'intérêt des semiconducteurs pour l'industrie photovoltaïque.

Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électrons/trous créés est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction PN.

D'autres structures, comme les hétérojonctions et les Schottky peuvent également être utilisées.

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la figure (2).

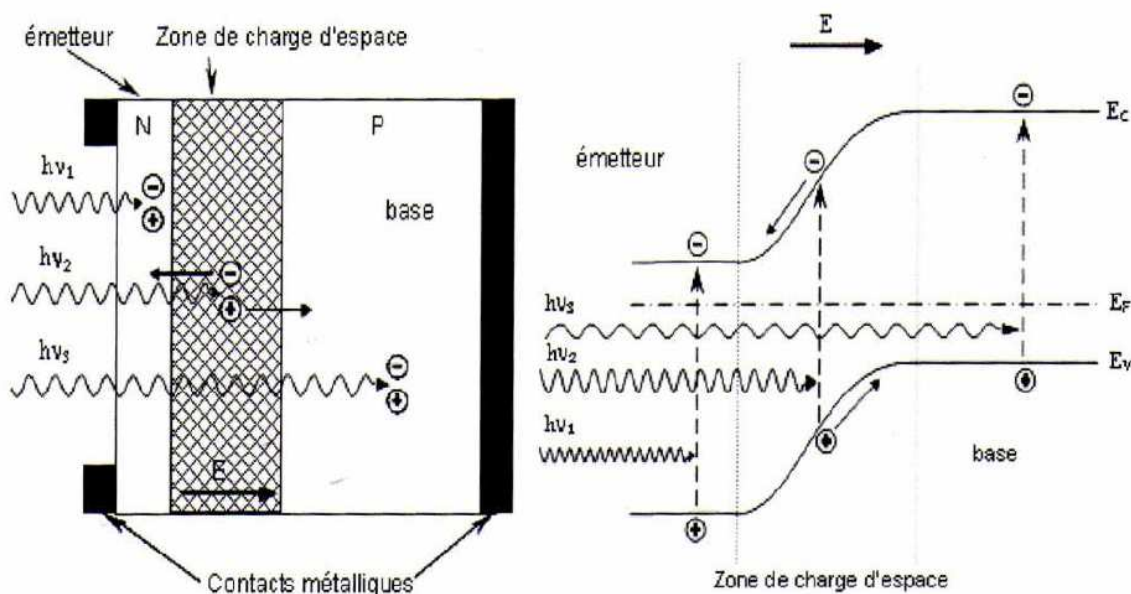


Figure 2 : Structure (gauche) et diagramme de bande (droite) d'une cellule photovoltaïque.

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones N et P, et dans la zones de charge d'espace. Les photo-porteurs auront un comportement différent suivant la région :

- Dans la zone N ou P, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont « envoyés » par le champ électrique dans la zone P (pour les trous) ou dans la zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion.
- Dans la zone de charge d'espace, les paires électron/trou créés par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région N, les trous vers la région P, on aura une photocourant de génération [1].

4. Caractéristique courant- tension, puissance - tension de la cellule solaire

La caractéristique courant –tension, puissance- tension de la cellule solaire à l'obscurité et sous éclaircissement est montrée sur la figure ci-dessous :

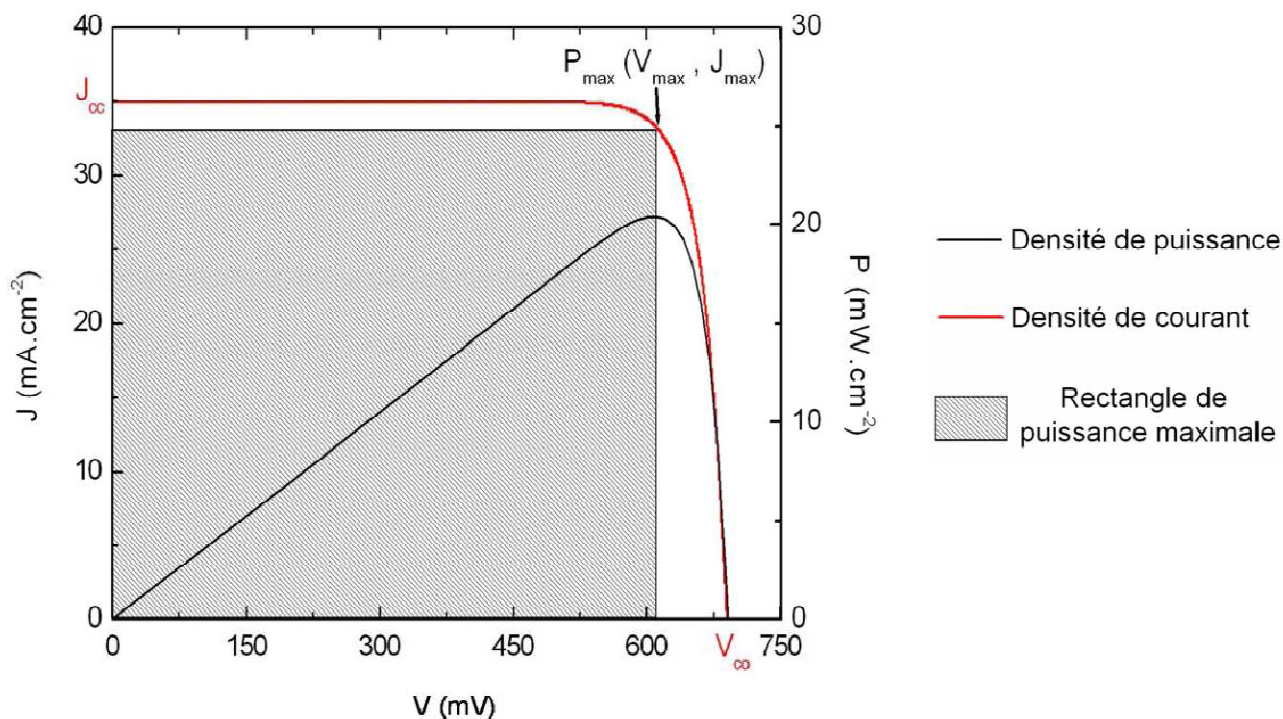


Figure 3 : Caractéristiques J-V et P-V sous éclairage d'une cellule solaire [4].

5. Paramètres photovoltaïques

5.1. Courant de court-circuit I_{CC}

Il s'agit du courant lorsque le potentiel appliqué à la cellule est nul. C'est le plus grand courant que la cellule peut fournir. Celui-ci est en fonction de la température, de la longueur d'onde de rayonnement, de la surface active de la cellule et de la mobilité des porteurs. Ce courant est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue [1].

5.2. Tension de circuit ouvert (V_{CO})

Comme son nom l'indique, c'est la tension aux bornes de la cellule lorsqu'elle n'est pas connectée à une charge ou lorsqu'elle est connectée à une charge de résistance infinie. Elle dépend essentiellement de type de la cellule solaire (jonction PN, jonction Schottky) des matériaux de la couche active – électrode. Elle dépend de plus de l'éclairement de la cellule [1].

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \log \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (3)$$

Avec :

$\frac{KT}{q}$: Représente le potentiel thermodynamique.

T : la température en Kelvin.

q : la charge d'électron.

K : la constante de Boltzmann $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

I_{ph} : le photocourant.

I_s : le courant de saturation.

Deux régimes peuvent être observés suivant les degrés d'éclairement figure (4).

✓ Régime des faibles flux lumineux : dans ce cas, $I_{ph} \ll I_s$ ce qui permet d'écrire :

$$\text{Log} \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) = \frac{I_{ph}}{I_s} \quad (4)$$

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \left(\frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad (5)$$

C'est la zone de comportement linéaire de la cellule. La formule précédente peut s'écrire aussi :

$V_{co} = R_0 I_{ph}$. En posant $R_0 = \frac{KT}{q I_s}$. R_0 est la résistance interne de la diode en polarisation externe nulle

(circuit ouvert) et sous faible flux lumineux.

✓ Régime des flux lumineux suffisamment intenses pour lequel $I_{ph} \gg I_s$ soit :

$$\frac{I_{ph}}{I_s} > 1 \quad (6)$$

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \log \left(\frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad (7)$$

C'est le domaine du comportement logarithmique [1].

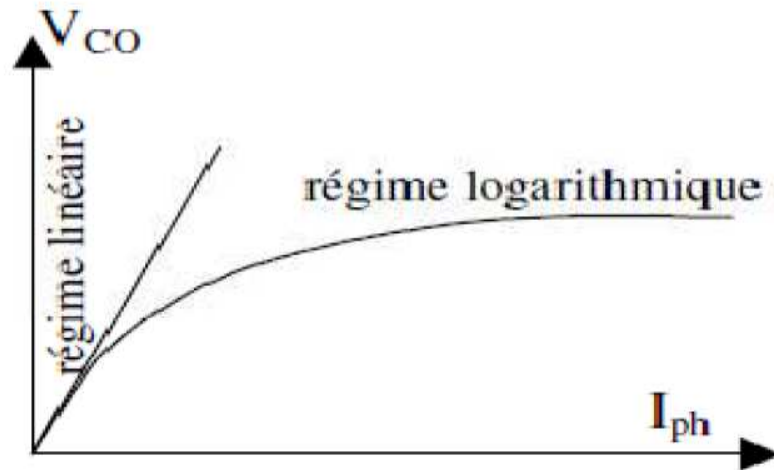


Figure 4 : Différents régimes selon la puissance d'éclairement.

5.3. Le facteur de forme « FF » :

C'est le facteur de remplissage ou fill facteur (FF) qui mesure le caractère rectangulaire de la courbe I(V). Il représente le rapport entre la puissance maximale que peut délivrer la cellule, notée P_{max} et la puissance formée par le rectangle $I_{CC} \cdot V_{CO}$. Il varie de 0,25 pour une cellule à faible rendement à 0,9 pour une cellule à haut rendement [2].

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{CO} \cdot I_{CC}} \quad (8)$$

5.4. Le rendement η

Le rendement η des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale (P_{max}) fournie par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_{in}).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{CC} \cdot V_{CO}}{P_{in}} \quad (9)$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court circuit, la tension de circuit ouvert. Ces derniers dépendent de :

- Propriétés spécifiques du semi conducteur, tels que : Le gap, les coefficients d'absorption et de réflexion, la longueur de diffusion des porteurs et la vitesse de recombinaison en surface.
- Paramètres technologiques, tels que : la largeur de la ZCE, la profondeur de la jonction ou la présence d'une résistance parasite.

La figure 5 donne le rendement théorique maximal en fonction de la largeur de bande interdite des matériaux.

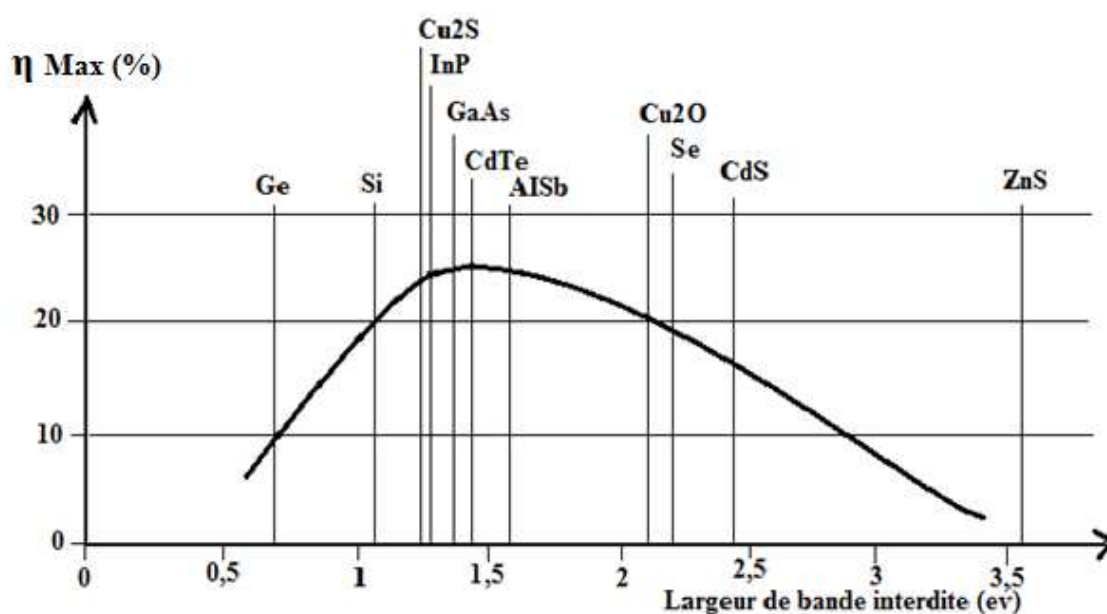


Figure 5 : Rendement théorique maximal des matériaux photovoltaïques en fonction du gap [2].

Le silicium Si le seul choix des matériaux suffit pour avoir un bon rendement, donc la photopile doit être à base d'un semi conducteur dont le gap est au voisinage de 1.5ev.

6. Schéma équivalent d'une cellule PV sous éclairage

6.1 Cas d'une cellule PV idéale

Un schéma équivalent de la cellule photovoltaïque idéale est composé d'une source de courant I_{ph} associée à une diode en parallèle représentant la jonction PN comme le montre la figure 6.

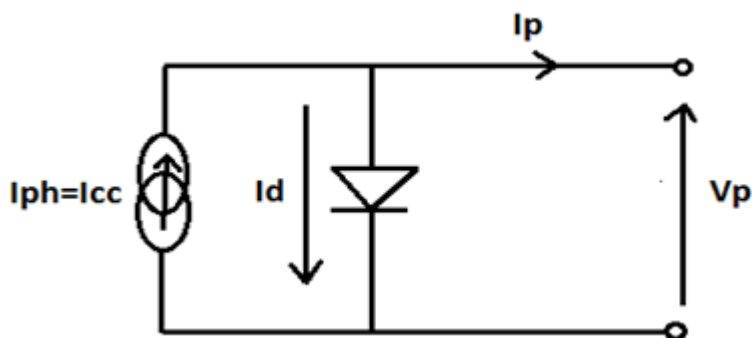


Figure 6 : Schéma équivalent d'une cellule idéale [3].

6.2 Cas d'une cellule PV réelle

Dans la pratique le phénomène de conversion photovoltaïque observe différentes pertes qui réduisent considérablement le rendement de la conversion. On peut citer ; l'énergie perdue lors de recombinaison des porteurs, les pertes par conduction, l'énergie excédante des photons ($E \geq E_g$), énergie perdue ($E \leq E_g$) et l'énergie des photons réfléchis par les capteurs [3].

On tiendra compte des pertes internes de puissance en ajoutant au modèle de la cellule idéale deux éléments dissipatifs (Figure 7) ;

- Une résistance série R_s représentant les diverses résistances de contacts et de connexions.
- Une résistance shunt R_{sh} en parallèle caractérisant les divers courants de fuites.

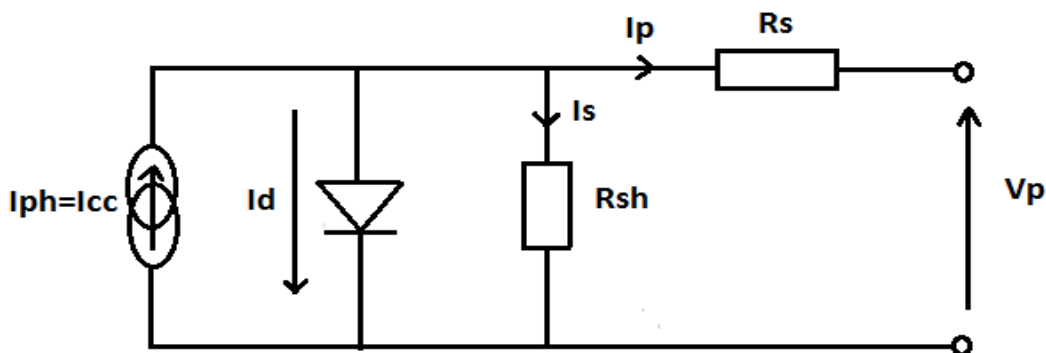


Figure 7: Schéma équivalent d'une cellule solaire réelle [3].

7. Association des cellules photovoltaïques

a) Association en série

Le regroupement en série permet d'augmenter la tension de sortie. Les cellules se voient traverser par le même courant et la caractéristique résultante est obtenue par l'addition des tensions (Figure 8). Pour un groupement de n cellules montées en série (Figure 9), La tension U_s a pour expression générale [4] :

$$U_s = n \cdot U_c \quad (10)$$

Avec U_c : tension fournie par une cellule.

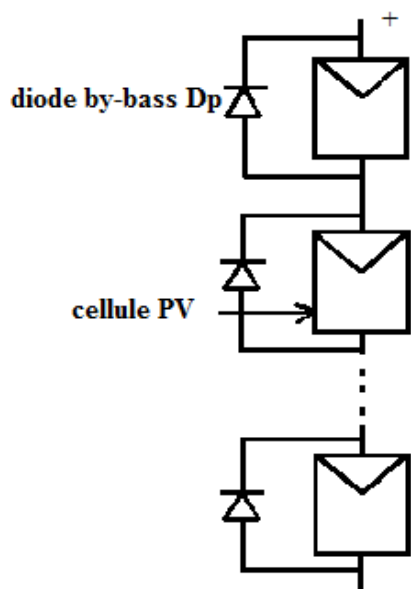


Figure 8 : Mise en série des cellules ; protection par diode by-pass.

Les cellules sont protégées par la diode (by-pass) pour ne pas produire de puissance.

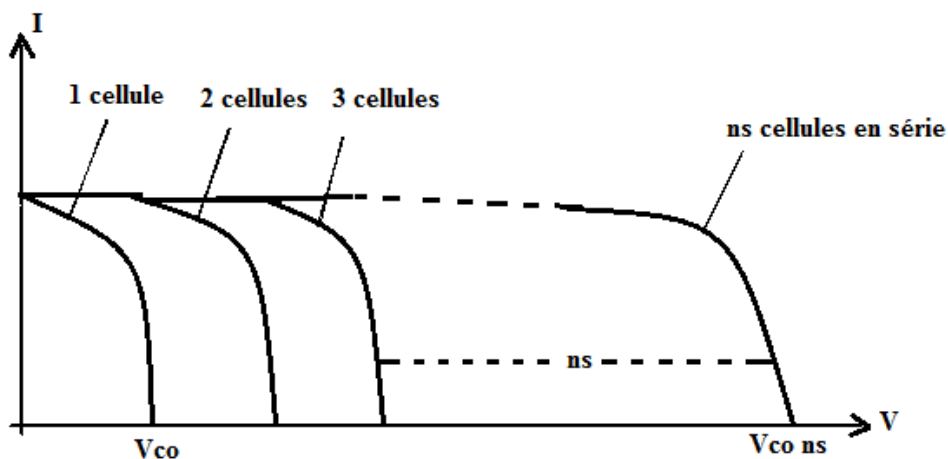


Figure 9 : caractéristiques électriques d'une n cellules (en série) [3].

b) Association en parallèle

Le regroupement en parallèle (Figure 10) permet d'augmenter le courant de sortie. Pour un regroupement de n cellules montées en parallèle (Figure 11), le courant de sortie I_s a pour expression générale [4]:

$$I_s = n \cdot I_C \quad (11)$$

Avec I_C : Le courant fourni par une cellule.

Pour ce regroupement, la tension est commune à toutes les cellules.

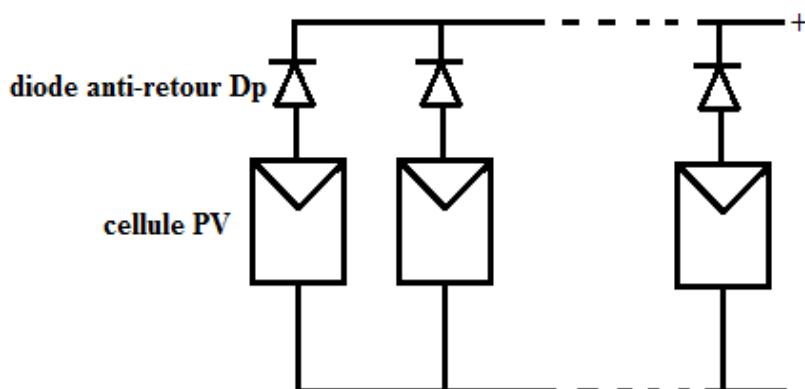


Figure 10 : Mise en parallèle des cellules ; protection par diode by-pass.

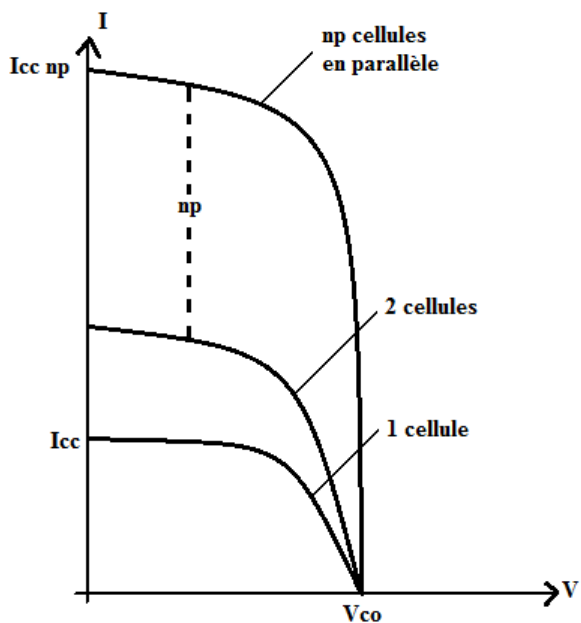


Figure 11: caractéristique résultante d'un groupement np cellules en parallèles [4].

c) Association en série/parallèle

Le regroupement en série/parallèle de cellules photovoltaïques (Figure 12) permet d'obtenir les courants et tensions désirés.

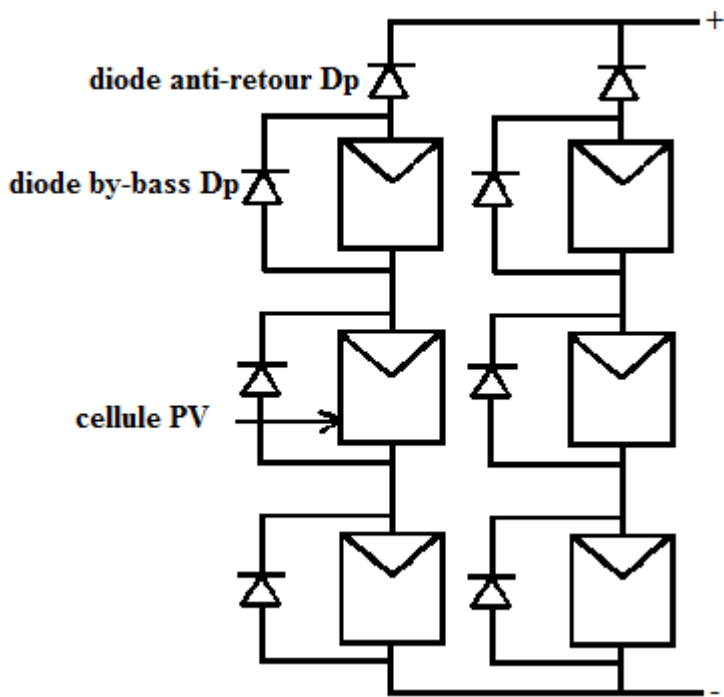


Figure 12: Mise en série /parallèle des cellules photovoltaïques.

8. Structure des cellules photovoltaïques au silicium :

L'industrie photovoltaïque est concentrée à plus 90% sur l'utilisation du silicium comme matériau de base (Figure13). Ce semiconducteur présente en effet différents avantages. Il est abondant à la surface du globe car facilement extrait à partir du sable, il n'est pas toxique comme certains semiconducteurs III-V, il possède un oxyde naturel (SiO_2) [4], il présente d'excellentes propriétés électroniques et il peut se doper facilement (avec le phosphore ou le bore). Son seul véritable inconvénient est son gap indirect à 1.1 eV, ceci entraîne une absorption du rayonnement plus faible qu'avec un matériau à gap direct. Pour absorber à 90% du spectre solaire, il faudra utiliser une épaisseur de 100 μm pour le silicium, alors que 1 μm de GaAs est suffisante [5]. On distingue :

8.1. Le silicium monocristallin

Le silicium monocristallin représente environ 33,2% du marché photovoltaïque mondial en 2005 [4], c'est un matériau de haute pureté qui est obtenue par des procédés industriels tels que le tirage en creuset (méthode de Czochralski) ou la purification par fusion de zone (FZ). Le produit fini se présente sous la forme de lingot monocristallin qu'il faut ensuite découper en plaquettes de 300 μm . Ce type de matériau représente une excellence qualité électronique qui permet la fabrication des cellules à haut rendement (environ 18%) mais il est plus cher et complexe à produire. La durée de vie des modules PV est entre 20 et 30 ans [5].

8.2. Le silicium multicristallin

Il représente environ 56,3% du marché photovoltaïque mondial en 2003 [4]. La majeure partie de ce matériau est produite par des procédés de solidification unidirectionnelle, il est moins cher que le silicium monocristallin. Le rendement des cellules est inférieur en raison d'un taux de recombinaison des porteurs plus élevé que dans le silicium monocristallin.

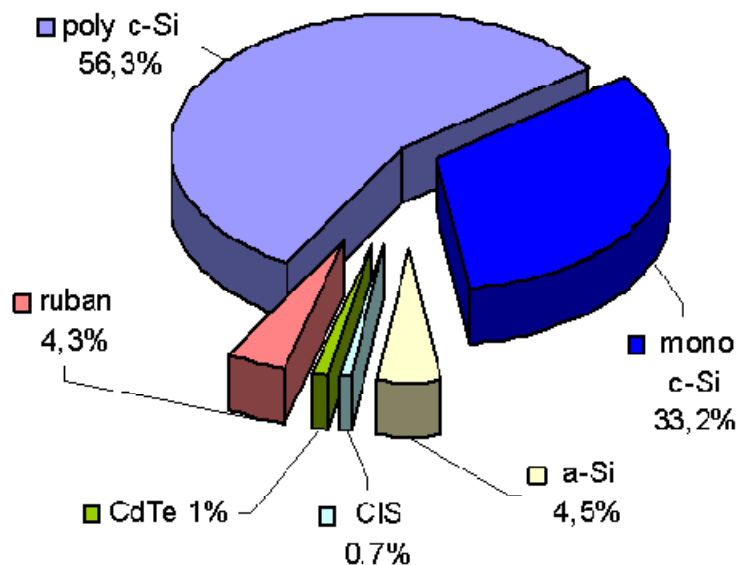


Figure 13 : Utilisation des matériaux photovoltaïques en 2003[4].

9. Les constituants de base d'une cellule photovoltaïque

Bien que différentes structures soient envisageables pour l'élaboration des cellules photovoltaïques, des parties similaires sont présentes dans chaque composant. La structure d'une cellule photovoltaïque avec contacts sur les deux faces est présentée sur la figure 14 :

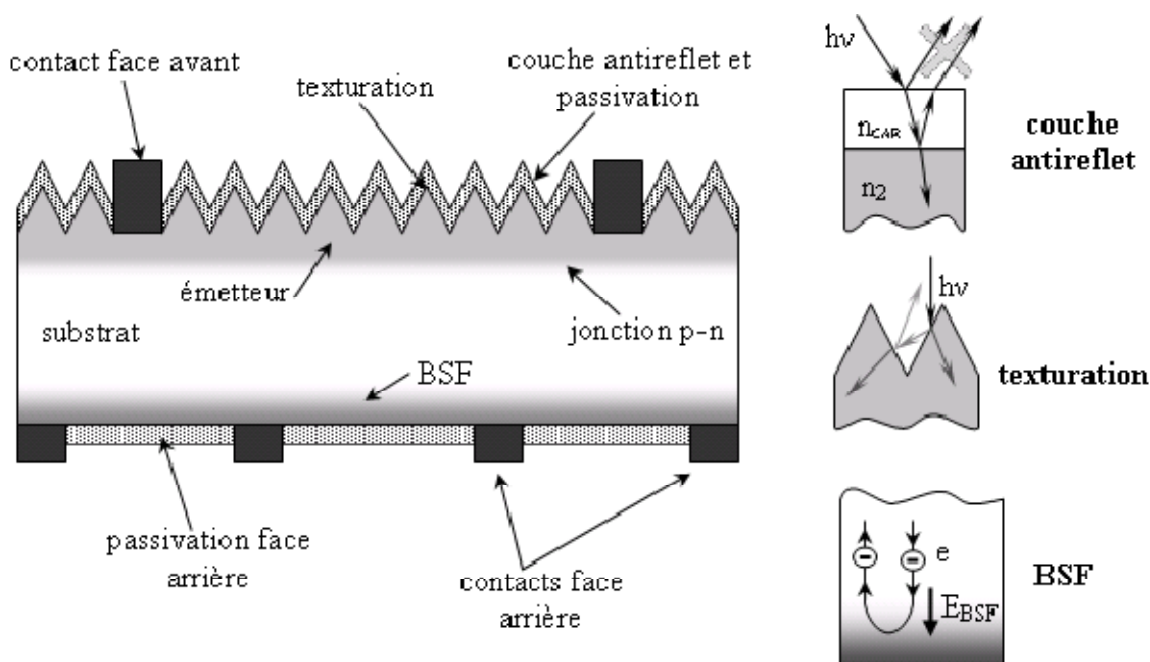


Figure 14 : Composition d'une cellule photovoltaïque

- **Couches de passivation des faces avant et arrière :**

La surface des semiconducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer la qualité électronique de la surface et de volume du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Plusieurs couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium ($\text{SiN}_x:\text{H}$) [4].

- **Couche antireflet**

Pour minimiser la réflexion de la lumière, une couche antireflet (CAR) est utilisée. L'épaisseur de la couche antireflet est égale à :

$$d_{\text{CAR}} = \frac{(2.N+1)\lambda}{4n_{\text{CAR}}} \quad (12)$$

On obtiendra l'annulation des faisceaux réfléchis à l'interface air/CAR et CAR/semiconducteur. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, une double couche antireflet est utilisée (avec deux diélectriques). Différentes CAR sont utilisées en photovoltaïque : TiO_2 , SiO_2 , ZnS , MgF_2 , SiN_x ,...etc [5].

- **Texturation de la surface :**

La texturation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique.

La figure 14 présente le principe de réflexions multiples propre à la texturation. Le relief de la surface entraîne une baisse de la réflexion en surface avant : un rayon arrivant à incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue le coefficient de réflexion totale. D'autre part un rayon d'incidence normale sera transmis dans la cellule avec un angle de réfraction α différent de 0° . Le trajet de ce rayon au sein de silicium sera donc augmenté d'un facteur $1/\sin\alpha$ par rapport au cas d'une surface plane et perpendiculaire à l'éclairement, ce qu'aura pour effet d'augmenter la part de photons absorbés par le matériau. Pour finir, la texturation de la surface

entraîne un piégeage plus important de la lumière pénétrant dans la cellule. Sur la face arrière de la cellule, il existe un angle d'incidence α_0 à partir duquel le rayon est totalement réfléchi et prolonge son trajet au sein du semi conducteur, augmentant aussi l'absorption des photons. En appliquant la loi de Descartes, on trouve que cet angle vaut 17° dans le cas du silicium dans l'air. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas des cellules de faibles épaisseurs.

Différents procédés sont utilisés pour texturer la surface du silicium : attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH, acides) [4], texturation mécanique (Laminage à froid sous un peigne dentelé), texturation laser [5].

- **Contacts face avant et arrières:**

Les contacts métalliques à émetteur et au substrat servent à collecter le courant de porteurs photogénérés. Les contacts doivent être ohmiques, c'est-à-dire que la caractéristiques $I(V)$ du contact doit être linéaire. La résistance des contacts est un paramètre très important. La forte résistance des contacts augmente la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme et le rendement [5].

Différents procédés sont utilisés pour réaliser les contacts. Dans le cadre des cellules photovoltaïques industrielles en silicium multicristallin, les contacts sont généralement réalisés par la sérigraphie. Dans le cas des cellules photovoltaïques à haut rendement, la pulvérisation cathodiques ou l'évaporation sous vide sont utilisées.

- **BSF (Back Surface Field) :**

Le champ électrique arrière (BSF : Back Surface Field) consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction p-p⁺) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base de BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base (figure 14). Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée. Le BSF fait l'objet de nombreuses recherches car l'épaisseur des plaques est réduite afin de réaliser une économie de matière première. Elle présente désormais des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires élevées (environ 200 μm pour le polix).

10. Structure d'une cellule photovoltaïque à haut rendement (PERL)

La structure de la cellule photovoltaïque en silicium monocristallin est présentée sur la figure 15. Cette cellule a été élaborée en laboratoire avec des procédés de microélectronique en utilisant la technologie PERL (Passivated Emitter Rear Locally diffused) [4,5].

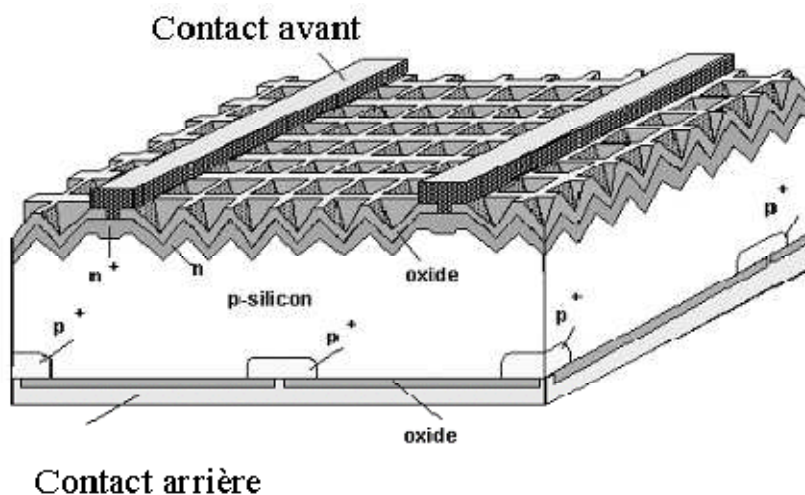


Figure 15 : Structure d'une cellule photovoltaïque en silicium monocristallin à haut rendement.

Cette cellule est réalisée sur un substrat de silicium de type P. La face avant (face éclairée) de la cellule est texturée en « pyramides inversées ». Ce type de texturation permet une réduction importante du coefficient de réflexion ainsi que les pertes optiques dans la cellule.

Une jonction p-n peu profonde est réalisée sur toute la surface avant pour assurer la séparation des porteurs de charge. L'émetteur ainsi réalisé est peu dopé afin de limiter les recombinaisons. Le contact ohmique sur l'émetteur est déposé sous forme de grille. La géométrie de cette grille doit assurer une faible résistance série tout en limitant l'ombrage de la cellule. Pour obtenir un contact ohmique, la région sous le contact avant est sur-dopée n^+ (émetteur sélectif) [5].

Une fine couche d'oxyde thermique (de haute qualité) est formée sur l'émetteur pour réduire la recombinaison sur la face avant de la cellule. Sur l'oxyde, une double couche anti-réfléchissante est déposée pour réduire les pertes par réflexion.

De même que la face avant, la face arrière de la cellule est passivée par de l'oxyde thermique avec des trous pour prendre le contact. Pour assurer un bon contact, la région du contact est dopée p^+ . Néanmoins, le contact entre le métal et le silicium n'est pas continu afin de limiter la recombinaison sur le contact et dans la région fortement dopée p^+ . Par contre, la métallisation de la

face arrière est continue : elle couvre les zones de contact et l'oxyde de passivation servant ainsi de réflecteur arrière.

11. Structure d'une cellule photovoltaïque industrielle

Le rendement des cellules PV industrielles est compris entre 15 et 17% pour les cellules conventionnelles en silicium monocristallin et 14% environ pour les cellules en silicium multicristallin [3].

La plupart des cellules photovoltaïques en silicium massif industrialisées ont la structure présentée sur la figure 16. La structure de cellule PV industrielle est simplifiée afin de réduire son coût. Par exemple, la texturation de la face avant est réalisée sous forme de « pyramide aléatoires » ou texturation acide et on dépose ensuite une simple couche anti-réfléchissante en SiN. De même, le champ électrique face arrière est obtenu par recuit d'une couche en Al déposée par sérigraphie.

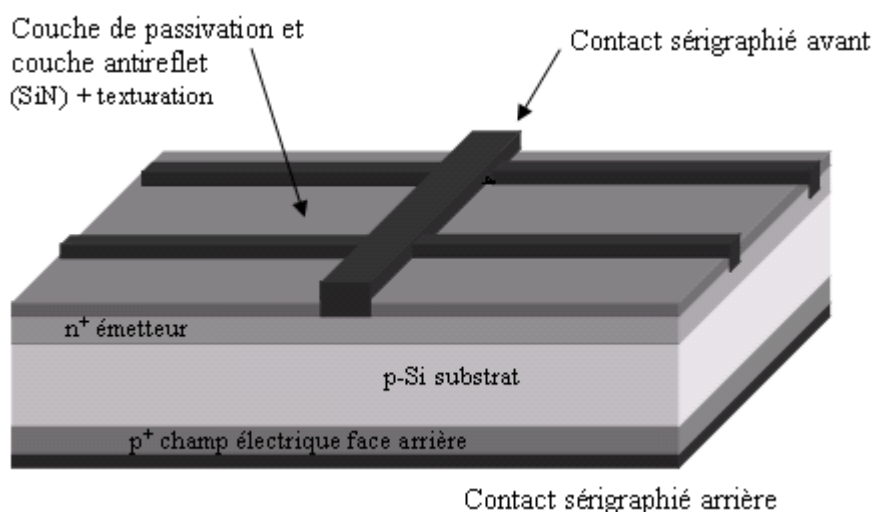


Figure16 : Structure d'une cellule photovoltaïque industrielle en silicium cristallin.

12. Le coût des cellules photovoltaïques

En 1974, le prix d'un module photovoltaïque en silicium était de 30\$, et il est actuellement de 1.3\$. A partir de ces chiffres, on voit que d'énormes progrès ont été réalisés pour réduire le coût des cellules photovoltaïques.

L'énergie photovoltaïque reste trop coûteuse pour pouvoir être compétitive par rapport aux énergies fossiles et nucléaires.

Pour réduire le coût des cellules photovoltaïques, différentes approches peuvent être adoptées. Tout d'abord, la taille des cellules en silicium cristallin est passée de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ à $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$ à $15 \times 15 \text{ cm}^2$ en production. Plusieurs travaux ont également été menés pour implanter les recuits rapides thermiques à toutes les étapes où des cuissons sont nécessaires lors de l'élaboration des cellules PV (émetteur, BSF, croissance de l'oxyde de passivation, recuit des contacts et des interfaces) [4]. En effet les temps de cuissons, la contamination et les coûts sont nettement réduits.

La figure 17 représente la répartition du prix du module photovoltaïques constitué de cellules PV en silicium multicristallin [5] .

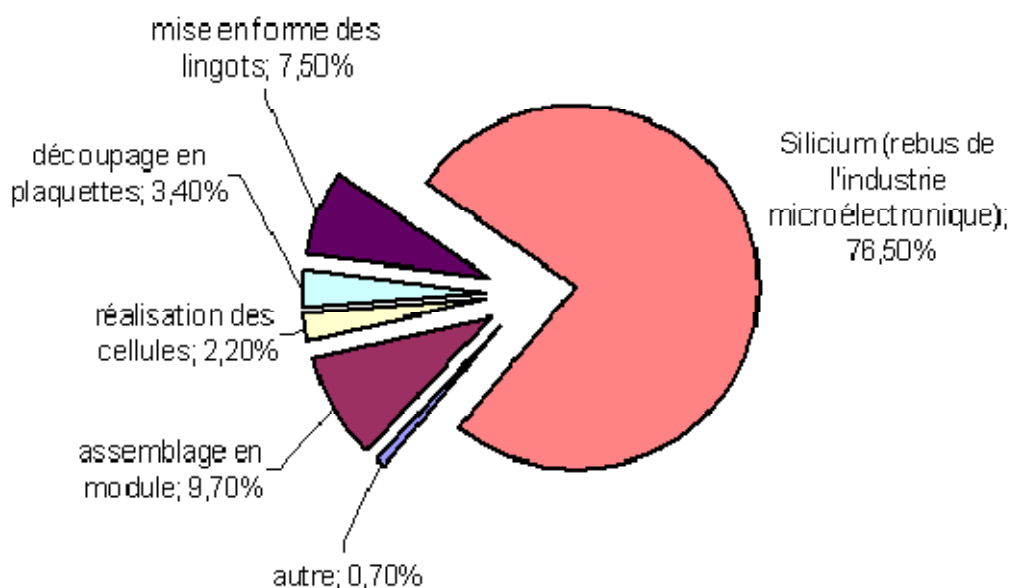


Figure 17 : Répartition du prix du module photovoltaïque à base de silicium multicristallin [5].

Le prix des plaques de silicium (c'est à dire le prix de la matière première, de la mise en forme des lingots et de la découpe des lingots) constitue la part la plus importante du prix des cellules photovoltaïques. Il est donc clair que la réduction du coût du module nécessite le coût de l'élaboration du substrat. La méthode la plus accessible pour les industriels est la réduction de l'épaisseur des plaques de silicium tout en améliorant la passivation des surfaces. Il est cependant difficile de descendre en dessous de $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur des plaques de grande surface car il y a de risque de casse lors de la réalisation de la cellule.

Une autre possibilité pour réduire le prix du substrat de manière importante est la réalisation des cellules photovoltaïques sur couches minces de silicium.

13. Cellules photovoltaïques à base de silicium en couches minces

Les cellules photovoltaïques en couches minces de silicium qu'elles soient élaborées à base d'un matériau amorphe, micro ou poly cristallin (Figure 18), présentent des avantages certains en vue d'une production à grande échelle. Parmi ces avantages [6] :

- Une consommation très réduite de matière première. En effet comparativement aux cellules au silicium cristallin, les cellules en couches minces nécessitent en théorie 10 fois moins de silicium pour leur fabrication ;
- Une réduction du nombre d'étapes dans la fabrication des cellules ;
- Une capacité de production sur une grande surface, de l'ordre de 1 m^2 ;
- Faible consommation énergétique durant le cycle de production.

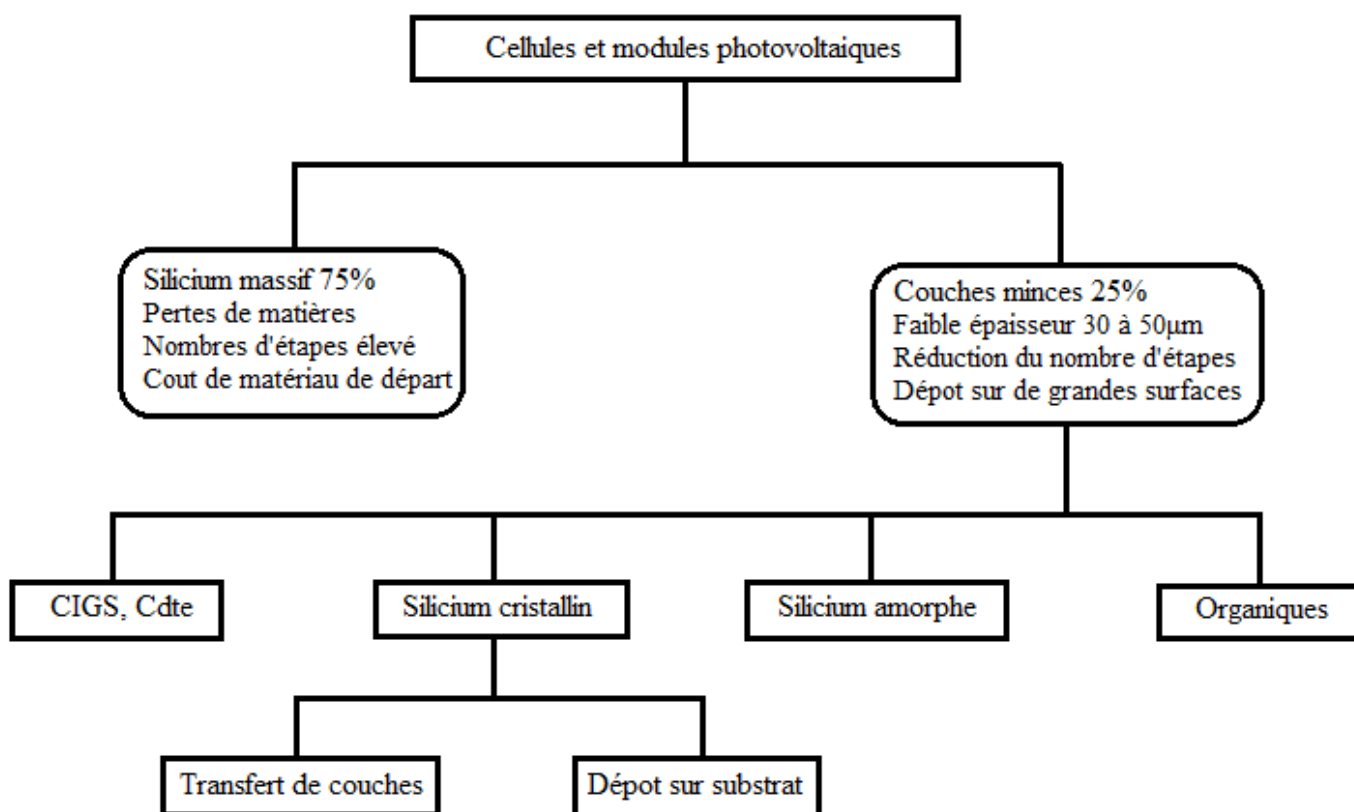


Figure 18: Filières pour la conversion photovoltaïques [7]

13.1 Les cellules à hétérojonction a-Si:H / c-Si

Les cellules PV à hétérojonction (HJ) sont obtenues par la mise en contact de matériaux de gap (E_g) différents. L'hétérojonction est réalisée par la mise en contact de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) avec le silicium cristallin (c-Si). L'énergie de gap du a-Si:H ($1.5 \text{ eV} \leq E_g \leq 1,9 \text{ eV}$), elle est plus élevée que celle de c-Si (1.12eV). La passivation de surface est réalisée par un unique dépôt de silicium amorphe hydrogéné, ce qui donne une bonne qualité de passivation de surface, et on peut changer ses propriétés électriques par l'insertion d'impuretés dopantes en général [7].

Les couches a-Si:H d'une épaisseur de quelques *nm* sont déposées grâce à la technique de CVD assistés par plasma.

La conductivité du a-Si:H est très inférieure à celle du c-Si, il faut donc ajouter une couche conductrice sur toute sa surface afin de pouvoir collecter le courant. Sur la face illuminée de la cellule, cette couche conductrice est constituée d'un oxyde transparent conducteur (OTC) qui collecte le courant [6]. Cet OTC assure également un bon contact avec les électrodes métalliques.

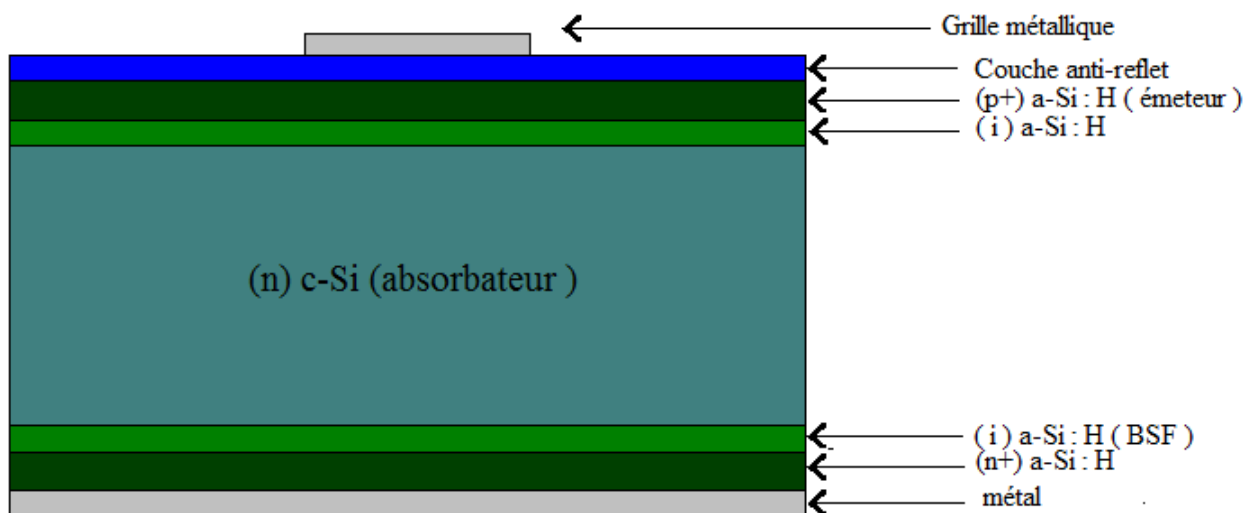


Figure 19 : Cellule à hétérojonction au silicium [7].

13.2 Procédés d'élaboration d'une cellule photovoltaïque en couches minces

L'élaboration d'une cellule photovoltaïque en couches minces de silicium passe par des étapes de dépôt sur un substrat, la réalisation de contacts métalliques, selon la nature du substrat et la température de dépôt utilisée, des étapes intermédiaires sont retenue comme la recristallisation des

couches du silicium afin d'augmenter la tailles des grains, la passivation des défauts cristallins, et encore le dépôt d'une barrière de diffusion pour prévenir la contamination des couches déposées par les constituants des substrat (Figure 20).

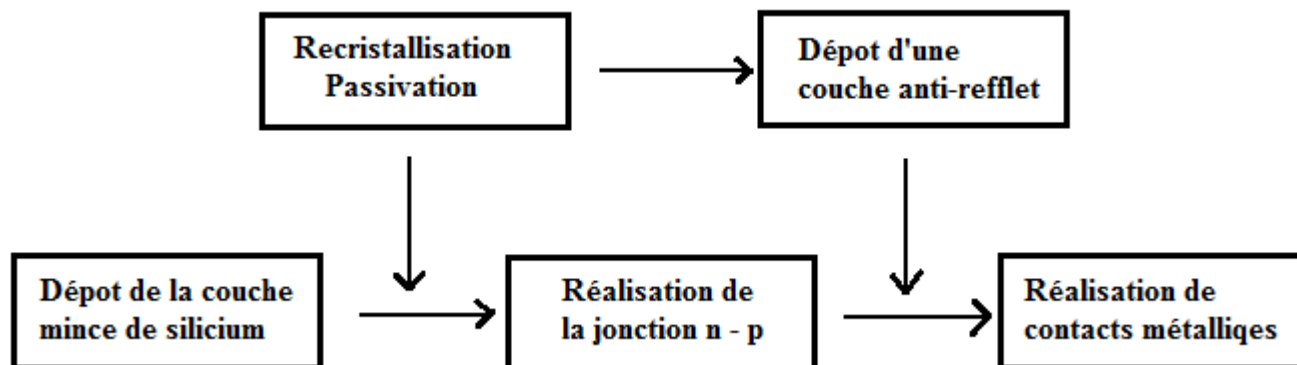


Figure 20 : étapes retenues pour la réalisation d'une cellule photovoltaïque en couches minces de silicium

13.2.1 Précédés d'élaboration d'une couche mince de silicium

La présence d'impuretés métalliques dans le silicium provoque une forte diminution du rendement de conversion du matériau qui atteint 50% Pour certains éléments [7]. Dans le cas du silicium multicristallin, cette chute de rendement de conversion est également provoquée par la présence de défauts cristallographiques tels que les joints de grains et les dislocations. Il est donc nécessaire d'avoir un matériau déposé à haute pureté et de taille de grains la plus élevée possible.

Plusieurs procédés permettent d'élaborer du silicium amorphe ou cristallin en couches minces [8]. Parmi ceux-ci, trois principales voies se distinguent :

- Tirage du silicium en ruban ;
- Transfert de couches de silicium monocristallines ;
- Dépôt direct d'une couche mince sur substrat.

a) Tirage de silicium par le procédé Ruban :

L'objectif de cette technique est la cristallisation du silicium en forme de ruban, dans le but de s'affranchir des opérations de sciage des lingots de silicium massif, qui donnent lieu à d'importantes pertes de matière, évaluée à 50%. Parmi les nombreux procédés développés, le

procédé EFG, mis en point par la société Mobil Solar. Dans ce procédé, deux plaques de graphite, séparées de quelques microns, sont immergées à l'intérieur d'un bain de silicium liquide. Celui-ci monte par capillarité à l'extrémité des deux plaques puis il est mis en contact avec un germe de silicium monocristallin animé d'un mouvement vertical. Ce procédé permet la réalisation de rubans de silicium d'épaisseur d'environ 300 μm et de largeur comprise entre 2 et 5 cm, avec une vitesse de tirage de 5 mm. min⁻¹. Une amélioration récente de ce procédé a été l'élimination des bords en graphite et leur remplacement par la croissance de tubes de 15 cm de diamètre et de 5 cm de largeur pour une épaisseur de 300 μm [7,8]. La découpe de ces tubes par un laser permet la production de huit rubans.

b) Transfert des couches monocristallines :

Cette technique consiste à extraire une fine couche de silicium par fragilisation de la surface d'une plaquette ou d'un lingot de silicium monocristallin. Parmi les différentes techniques, le procédé ELTRAN (Epitaxie Layer Transfer) [8] débute par la formation d'une couche mince monocristalline qui suit l'orientation cristallographique. La fragilité du silicium poreux après un traitement thermique à une température d'environ 1000°C permet le décollement du film mince épitaxié. Dans ce cas, le silicium poreux est formé à la surface d'une plaquette préalablement texturisée en forme de pyramides. La couche épitaxiée d'une épaisseur de l'ordre de 10 μm , conserve cette forme très efficace pour le piégeage de la lumière, puis elle est transférée de verre après fragilisation du silicium poreux [9].

c) Dépôt d'une couche mince sur substrat.

C'est la technique de dépôt direct de couche mince de silicium sur un substrat. Ce dépôt peut être obtenu à partir d'une source de silicium solide, liquide ou gazeuse.

➤ Techniques de dépôt en phase solide :

Le dépôt de silicium en couches minces peut être réalisé à partir d'une source solide, qui consiste à fondre une poudre de silicium de qualité métallurgique dans un plasma thermique, puis à la déposer sous la forme liquide sur un substrat de type céramique. Les dépôts sont obtenus à une vitesse de l'ordre de 100 $\mu\text{m}/\text{min}$ et sont caractérisés par une taille de grains supérieure à 100 μm .

Ce procédé permet également d'obtenir un matériau hydrogéné par addition d'une faible quantité d'hydrogène dans le mélange plasma. Cette technique a été utilisée par les sociétés Daido Hoxan et Tonan Corps et a permis dans le premier cas la réalisation de cellules photovoltaïques de 500 μm d'épaisseur, et de 10.7% de rendement de conversion dans le second cas [7]. Enfin, une approche originale a été développée par la société Texas Instruments Corps consistant à réaliser une cellule photovoltaïque à partir de poudres de silicium métallurgiques purifiées de 750 μm de diamètre, incorporées au sein d'une feuille d'aluminium. Ces travaux ont permis d'obtenir des rendements de conservation de l'ordre de 11,5% sur un mini module de 10 cm^2 de surface.

➤ **Techniques de dépôt en phase liquide :**

L'une des méthodes les plus utilisées pour l'élaboration de couches minces en phase liquide est la méthode d'épitaxie en phase liquide (EPL). Dans cette technique, un substrat de silicium est plongé dans un bain métallique liquide saturé et silicium dont la température est progressivement abaissée à une vitesse de 50°C/h à 10°C/h. Durant l'abaissement de la température une sursaturation de la solution a lieu provoquant le dépôt du silicium. Les couches obtenues sont déposées à une vitesse de croissance qui atteint actuellement 4 $\mu\text{m}/\text{mn}$ [9] et ont généralement une épaisseur comprise entre 20 et 30 μm . Le rendement de conversion de ces couches est néanmoins limité à 10% à cause de faible taille des grains et des phénomènes de recombinaison des porteurs de charges aux joints de grains.

➤ **Techniques de dépôt en phase gazeuse :**

Le dépôt direct en phase gazeuse est réalisé par des techniques CVD qui semblent être les mieux adaptées car elles offrent la possibilité d'avoir de grandes vitesses de dépôt ($>1 \mu\text{m}/\text{min}$) et un matériau caractérisé par un haut rendement de conversion. Des cellules solaires de 1 cm^2 de surface à base de silicium cristallin déposé sur des substrats par CVD à haute température, atteignent un rendement de conversion de 16.6%.

Parmi les nombreuses techniques utilisées, la technique de dépôt en phase vapeur par filament chaud (HWCVD) qui permet, à partir d'un mélange de silane et d'hydrogène, la réalisation de couches minces de silicium intrinsèques et dopées [8,9]. Le filament est généralement en tungstène ou en tantale, est porté à une température comprise entre 1300°C et 1900°C. Il permet la dissociation du mélange gazeux et l'obtention d'une couche mince de silicium sur un substrat, dont la température est généralement inférieure à 500°C. Le silicium est déposé à une vitesse de l'ordre

de 100 nm/min, il est de type microcristallin avec des grains d'une taille de l'ordre de 30 nm. L'épaisseur de dépôt est généralement de l'ordre de 1.5 μm . Il est également possible d'effectuer le dopage des couches par addition de B_2H_6 ou PH_3 au mélange gazeux [10].

Les couches de silicium microcristallin peuvent également être obtenues par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) à partir d'un mélange de silane SiH_4 fortement dilué dans l'hydrogène. A de basses températures, cette technique permet l'élaboration de couche de silicium polymorphe hydrogéné de quelques nanomètres d'épaisseur sur des substrats de verre, feuilles de polymère ou d'acier inoxydable, avec une vitesse de dépôt de l'ordre de 6 nm/min à 15 nm/min. Avec l'élévation de la température de substrat autour de 450°C, il est possible d'obtenir des couches microcristallines [11]. Cette technique est également utilisée pour la réalisation de cellules tandem constituées de silicium amorphe hydrogéné et silicium microcristallin qui atteignent des rendements de conversion compris entre 10% et 12%.

13.2.2 Recristallisation des couches minces

Généralement, la taille de grains des couches de silicium déposées sur le substrat est de l'ordre de micron. Cette faible taille de grains, limite considérablement les performances photovoltaïques par des phénomènes de recombinaison aux joints de grains, et une étape de recristallisation est nécessaire en vue de son augmentation.

Plusieurs procédés permettent la cristallisation des dépôts de silicium parmi lesquels : la fusion par laser. Cette technique utilise des lasers impulsionnels de grande puissance qui émettent dans l'ultraviolet. Ils permettent alors de cristalliser très efficacement le silicium amorphe pour former du silicium polycristallin. Il permet aussi d'augmenter considérablement la conductivité et la mobilité électroniques du silicium par apport à celle du silicium amorphe.

La seconde technique est la cristallisation par la méthode de la fusion par zone (ZMR : Zone Melting Recrystallization). Cette technique consiste à fondre le silicium déposé sur le substrat dans le but d'augmenter la taille des grains. Parmi les dispositifs qui permettent la réalisation de cette cristallisation, le dispositif utilisant comme source de chaleur des lampes halogènes. Dans ce dispositif, une lampe principale disposée au sein d'une cavité ellipsoïdale est déplacée à une vitesse de 1 à 20 mm/min et permet de fondre la couches de silicium selon un front de fusion uniforme. L'étape suivante est la solidification de la zone fondue qui permet d'aboutir à des grains de plusieurs centimètres de longueurs et de 0,5 à 10 mm de largeur. L'amélioration de la taille des grains induit une nette amélioration du rendement de conversion du matériau déposé, qui est

inférieur à 4% avant recuit et atteint 8,2% après recristallisation pour une cellule de 1cm^2 de surface.

13.2.3 Passivation des défauts cristallographiques

La plupart des techniques d'élaboration de silicium en couches minces provoquent un matériau caractérisé par la présence de défauts cristallographiques comme les joints de grains et les dislocations. L'activité électrique néfaste des lacunes cristallographiques peut être attaquée chimiquement par une hydrogénation de la couche déposée. Divers travaux ont montré que l'introduction d'hydrogène dans le dépôt permettait la passivation des liaisons pendantes, dislocations...etc. Le but à atteindre est l'amélioration des propriétés électriques du matériau. Cette méthode se fait préférentiellement au niveau des joints de grains où elle passive les liaisons pendantes et se lie aux impuretés électriquement actives.

L'hydrogénation des dépôts de silicium peut également être réalisée par une réaction électrochimique de surface. Cette technique consiste à mettre en contact le dépôt de silicium avec une solution acide (HCL , H_3PO_4 , H_2SO_4) qui n'attaque pas la surface de l'échantillon. Cette méthode permet d'obtenir, à température ambiante, une concentration d'hydrogène comprise entre 10^{18} et 10^{19}cm^{-3} , équivalente à celle obtenue par exposition à un plasma froid d'hydrogène [10,11].

Dans le cas des couches minces de silicium, l'hydrogénation a été effectuée pendant la phase de purification et de projection des poudres. Cette hydrogénation est réalisée dans un plasma d'argon faiblement hydrogéné (1% en volume) qui est générée à pression atmosphérique avec une puissance de 25 kW. L'incorporation d'hydrogène dans le silicium se fait en deux étapes : en vol par interaction de la goutte de silicium liquide et le jet plasmagène. Les dépôts obtenus sont caractérisés par une concentration de 2.10^{15}cm^{-3} d'hydrogène, qui se trouve sous la forme de liaisons de type Si-H et Si-H-Si, stables jusqu'à des températures de l'ordre de 1100 K.

13.2.4. Dopage des couches déposées

L'étape de dopage est une étape importante dans l'élaboration d'une cellule photovoltaïque. Elle consiste à réaliser une jonction du type n-i-p dans le cas du silicium amorphe ou microcristallin ou d'une jonction n-p dans le cas du silicium polycristallin. Le dopage se fait durant le dépôt des couches, par l'introduction dans le mélange gazeux de borane B_2H_6 pour un dopage de type p et de phosphine PH_3 pour dopage de type n. Les couches de silicium sont généralement dopées p durant leur élaboration par addition, dans le mélange gazeux, d'un gaz comme BCl_3 ou B_2H_6 . La jonction

n-p est ensuite créée par diffusion de phosphore provenant d'une source riche en phosphore comme la phosphine ou le POCl_3 à l'état gazeux. Ceux-ci sont acheminés à l'aide d'un gaz porteur, généralement de l'azote, vers un four statique à tube en quartz chauffé à une température de l'ordre de 800°C avec la présence d'oxygène. Ces gaz réagissent pour former à la surface de la couche de silicium un dépôt de P_2O_5 qui devient alors la source de diffusion de phosphore.

13.2.4 Elaboration des contacts métalliques

La mise en place des contacts électriques représente une principale étape dans l'élaboration d'une cellule photovoltaïque. Ceci consiste à réaliser une grille métallique sur la surface avant de la cellule et d'une couche métallique sur la face arrière.

La méthode la plus simple pour la réalisation d'un contact sur la face arrière consiste à sérigraphier une pâte d'aluminium et à la faire diffuser à une température de 850°C pendant une minute. Cette pâte est obtenue par le mélange à chaud d'une poudre fine d'aluminium dans un solvant (terpinéol) et d'un liant (éthyle cellulose). En plus d'obtenir le champ face arrière et le contact ohmique, cette diffusion d'aluminium couplée à la diffusion de phosphore en face avant, produit un effet getter qui s'avère efficace pour l'élimination des impuretés présentes dans la couche de silicium [10].

La formation de la grille face avant est l'étape du procédé la plus délicate : il s'agit d'établir un contact ohmique dont la résistance devra être minimale, à une température inférieure à celle des précédentes étapes, avec un matériau économique, soudable et résistant à la corrosion. La méthode la plus classique est celle développée par la société Solarex et qui consiste à évaporer sous vide à travers un masque préalablement déposé une couche de titane suivie d'une couche de palladium et à déposer ensuite une couche d'argent par électrolyse [11]. Cette technique présente l'avantage d'assurer une faible résistance série et coefficient d'ombrage mais présente l'inconvénient d'être trop coûteuse. La sérigraphie d'une pâte à base d'argent est actuellement le procédé le plus couramment utilisé, l'avantage de cette technique est la haute performance, simplicité de mise en œuvre et réduction de coût.

14. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions sur le rayonnement solaire, et son application dans le domaine photovoltaïque. Nous avons ensuite expliqué le fonctionnement des

cellules photovoltaïques et leurs caractéristiques ainsi que les paramètres limitant leur rendement et leur coût. Puis nous avons abordé des cellules photovoltaïques sur couches minces du silicium. Dans le chapitre suivant, nous présenterons les procédés d'élaboration et de purification du silicium ainsi que les défauts cristallin et les impuretés dans le silicium photovoltaïque.

Chapitre II

*Procédés d'élaboration et
de purification du silicium*

Introduction

L'industrie photovoltaïque a connu une croissance considérable au cours des dernières années. Ainsi la production de modules photovoltaïques a augmenté d'un facteur de 10 entre 1998 et 2005. Dans cette dernière année plus de 90% des cellules photovoltaïques ont été élaborées à partir de silicium cristallin obtenu par des procédés de fusion – cristallisation directionnelle d'une charge de départ essentiellement issue de la filière de l'industrie électronique qui consiste à purifier des chlorures de silicium (SiCl_4 , SiHCl_3). Ainsi en raison de cette dépendance, et du fait de la forte demande en énergie solaire, l'industrie photovoltaïque connaît actuellement une pénurie de silicium répondant à des critères exigeant (pureté, cristallographie...).

Dans le but d'avoir des alternatives à la voie actuellement retenue, un certain nombre de solutions sont étudiées parmi lesquelles : l'élaboration de couches minces et la purification de silicium de qualité métallurgique. Cette dernière solution fait l'objet de nombreux programmes de recherches et de procédés : ELKEM en Norvège, KAWAZAKI Steel au Japon, DOW CORNING au USA et en fin les sociétés EMIX et PHOTOWATT en France. La majorité de ces procédés utilisent des étapes de traitement plasma thermique ou par bombardement d'électrons afin d'éliminer le bore et le phosphore présents dans la charge de départ, suivi d'une étape de solidification directionnelle afin d'éliminer les impuretés métalliques.

1. Quelques propriétés du silicium

Le silicium se classe dans la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev, il comporte 4 électrons de valence. Il s'agit d'un semi conducteur d'un gap 1.12 eV (Figure 21). Ses caractéristiques spécifiques et son abondance, en font l'élément le plus essentiel de la microélectronique et du photovoltaïque. Mais les principales applications en tonnage sont dans l'ordre des «silicones» (huiles, graisses, polymères) qui sont élaborées par voies chimique. Aussi le comportement de la plupart des impuretés dans le silicium a fait l'objet de nombreuses publications. Les efforts de recherche actuels se basent sur l'interaction impureté-impureté, impureté-défaut dans le silicium et la passivation de ses imperfections.

Masse volumique (à 300K)	Masse volumique (1687K)	Gain en densité Transition Liquide-solide	Conductivité Thermique K (300K)	Tr : Température de fusion	Gap (300K)
2,329 g/cm ³	2,51g/cm ³	+9.1 %	1,5 Ω.cm ⁻¹ K ⁻¹	1687 K	1.126 eV

Figure 21: Quelques propriétés du silicium.

2. Les structures de silicium

2.1. Les structures cristallines

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, ces derniers sont généralement appelés des verres et sont considérés comme des liquides de haute viscosité, ou un état cristallisé qui se caractérise par un arrangement périodique des atomes. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, si la périodicité est ininterrompue dans tout le volume, ou des poly-cristaux, s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme. On distingue quatre familles de solides cristallins : les cristaux ioniques, les cristaux covalents, les métaux et les cristaux moléculaires. L'observation de la surface d'un solide à l'aide d'un microscope à effet tunnel (M.E.T) met en évidence la structure régulière et périodique des solides cristallisés. La figure 22 montre la microphotographie du réseau cristallin du silicium (plan (111)) prise par M.E.T [12].

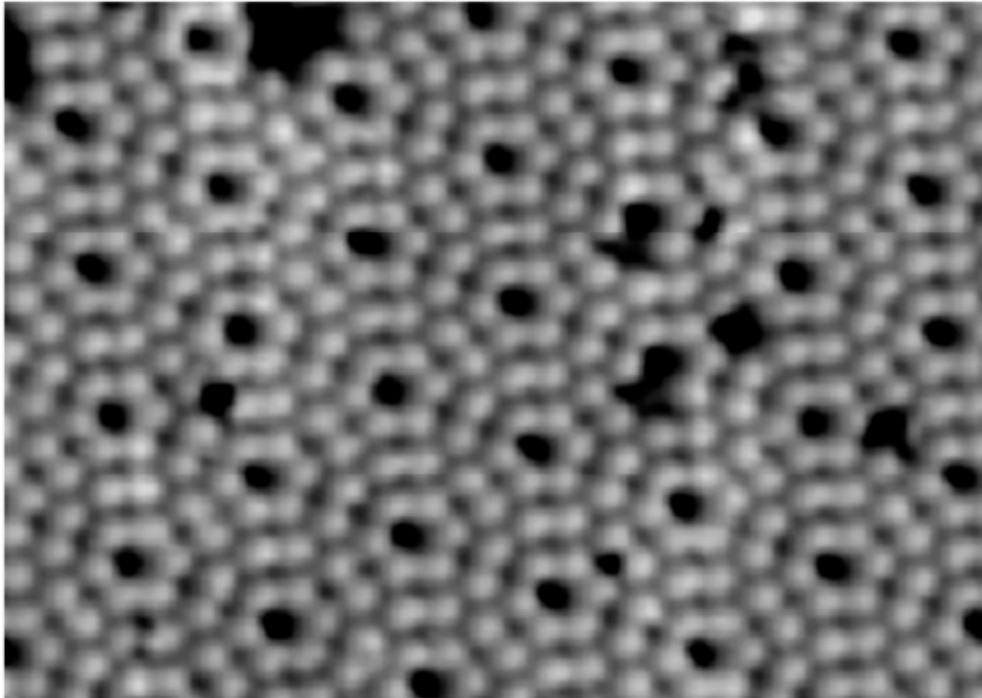


Figure 22: Microphotographie du réseau cristallin du silicium (plan (111)) prise par M.E.T.

2.2. La structure diamant :

Dans cette structure, chaque atome est entouré de 4 proches voisins, ce qui permet de former des liaisons covalentes. Elle peut être décrite comme étant formé de structures C.F.C déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale. La position de l'origine de la seconde structure C.F.C par rapport à l'origine de la première est $(1/4, 1/4, 1/4)$ [13]. Le diamant cristallise dans cette structure, mais aussi le Silicium et le Germanium. La figure 23 représente la structure diamant.

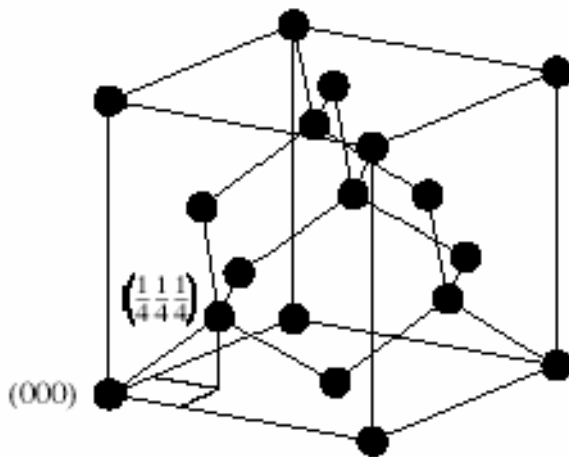


Figure 23 : La structure diamant [13]

3. Le dopage de silicium :

Le dopage est la méthode qui permet de réaliser la jonction P-N. Cela consiste à introduire des impuretés dans un cristal intrinsèque dans le but de modifier ces propriétés électriques. Le semi conducteur dopé est appelé « semi conducteur extrinsèque ». Il existe deux types de dopage : le type N et le type P.

3.1 Le dopage de type N :

Le dopage de type N consiste à introduire des atomes de phosphore au sein de la structure cristalline. Le phosphore disposant de 5 électrons sur sa couche électronique externe va s'associer avec 4 atomes de silicium, laissant ainsi libre un électron : cette insertion a pour effet de donner à la structure cristalline une charge globale négative.

3.2 Le dopage de type P :

Le dopage de type P consiste à introduire des atomes de bore au sein de la structure cristalline. Le bore disposant de 3 électrons sur sa couche électronique externe va s'associer avec 4 atomes de silicium, laissant ainsi libre un trou : Cette insertion a pour effet de donner à la structure cristalline une charge globale positive.

3.3 Les méthodes de dopage

- **La diffusion :** On utilise un four, dans lequel on injecte des gaz avec une solution dopante pour le silicium. Avec la chaleur, le dopant a une énergie suffisante pour entrer dans la plaquette de silicium. Cette méthode est assez ancienne, et nécessite d'avoir une température uniforme dans le four.
- **La croissance épitaxie :** Cette méthode utilise toujours un four, mais cette fois-ci les atomes du dopant sont déposés sur le silicium qui se présente sous la forme d'une plaquette. On a ainsi un dépôt en surface, et non pas une insertion comme pour la méthode de dopage par diffusion. La température du four doit avoisiner les 1200 °C.
- **Le bombardement ionique :** Une source (appelé faisceau ionique énergétique) produit des ions, qui sont ensuite accélérés, et par le biais d'un contrôle très précis, ceux-ci vont alors se positionner sur la plaquette. L'avantage de ce principe est que l'opération se déroule à température ambiante. Le défaut de cette technique est qu'elle peut provoquer des dommages au silicium induisant un réarrangement indésirable de sa structure cristalline, exigeant ainsi une recristallisation subséquente.

4. Les procédés d'élaboration du silicium

4.1. Elaboration du silicium métallurgique

4.1.1 Principe

La réduction de la silice par le carbone est un procédé mis en œuvre dans un four électrique de l'industrie depuis le début du 20^{ème} siècle. La température nécessaire pour la réduction de l'oxygène de silicium nécessite un rapport de chaleur réalisé par un arc électrique à l'extrémité d'électrodes en graphite.

La production d'une tonne de silicium métallurgique consomme [13]:

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

Les réactions chimiques mises en œuvre dans un four en arc sont multiples et complexes. On distingue différentes zones de températures dans le four en arc, dans chacune de ces zones se produit une réaction chimique différente. Comme le montre la figure 24.

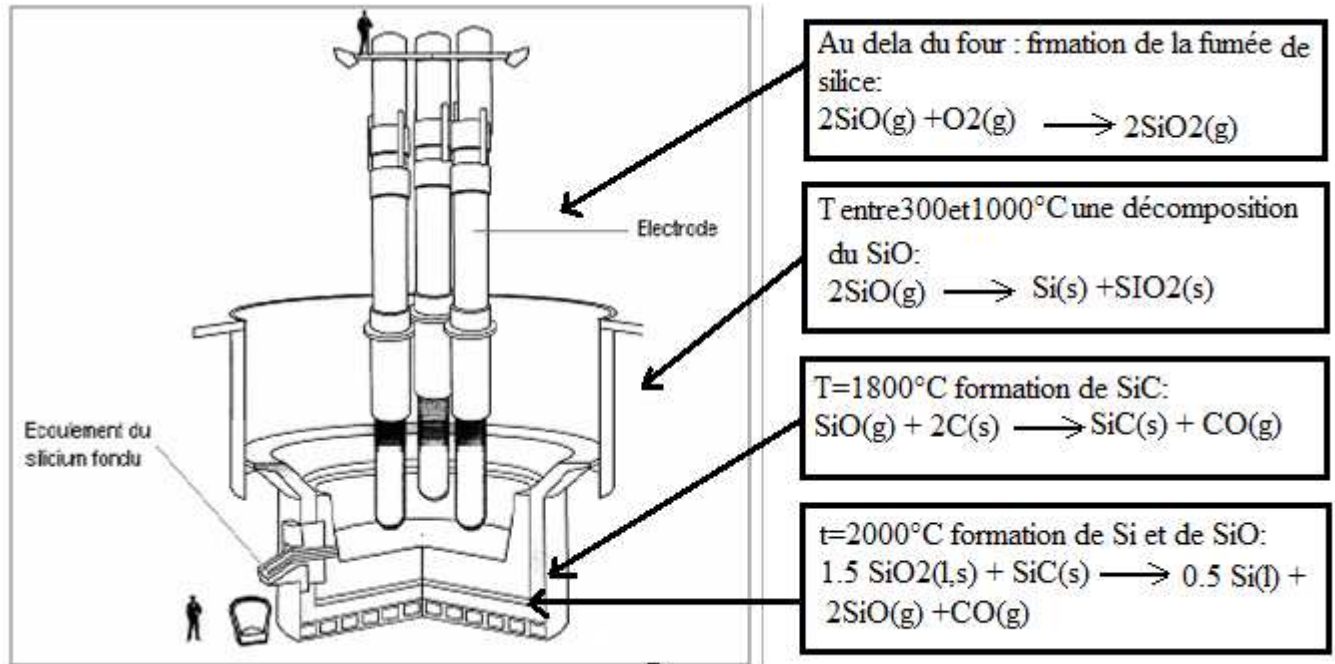


Figure 24: Four de production de silicium métallurgique [13].

4.1.2. Etude microstructurale du silicium métallurgique

Une étude a été réalisée par Anglizo avec des caractérisations chimiques et optiques sur le silicium de qualité métallurgique. Des analyses par microsonde nucléaire ou électronique couplée à la microscopie électronique à balayage ont été effectuées pour caractériser la forme et la composition chimique en impuretés dans le silicium.

- **Le bore**

La solubilité du bore dans le silicium solide est élevée (0.2% atomique à 900°C), le bore détecté semble être en substitution dans le réseau du silicium. Cependant une cartographie ionique montre l'association du bore et du carbone dans un précipité inter-granulaire. Le bore présent dans le silicium métallurgique provient en grande partie des réducteurs (houille,

charbon de bois...). La formation de silicium par réduction de la silice passe par l'intermédiaire SiC à 2100 K. A cette température le bore est présent sous forme de B_4C avec une solubilité élevée, supérieure à 2% dans le SiC [13]. Une partie de bore serait présente sous forme de B_4C dans le silicium métallurgique. Néanmoins, vu la température du silicium sous l'arc électronique de l'ordre de 2000 °C, ces éventuels borures se dissoudraient dans le silicium.

- **Le phosphore**

Le phosphore est présent dans le quartz sous forme d'apatite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ce composé est très stable thermiquement. La solubilité du phosphore dans le silicium est nettement supérieure à la concentration de phosphore dans le silicium métallurgique. Le phosphore se retrouve vraisemblablement en solution, ce qui est confirmé par les cartographies ioniques. Cependant plus de la moitié du phosphore est présent aux joints de grains dans une phase $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ [14]. La présence du phosphore dans cette phase s'explique par les fortes interactions entre le phosphore et l'aluminium et le calcium, la concentration de ces éléments dans le dernier liquide est importante.

- **L'oxygène**

Le silicium métallurgique contient une quantité importante d'oxygène (de 500 à 1000 $\mu\text{g/g}$) [13,14], l'oxygène est injecté à la sortie du four à arc pour affiner le silicium en aluminium et calcium. L'oxygène est principalement présent dans le silicium métallurgique sous forme de silicate de calcium ou d'aluminium. L'oxygène peut éventuellement se trouver sous forme de micro-précipités de SiO_x dispersés dans la matrice si le silicium est de qualité solaire ou électronique. Ces précipités ont été observés sur du silicium électronique (Cz) par diffusion des neutrons aux petits angles.

- **Les scories**

L'examen optique en lumière rasante a mis en évidence la présence de scories (résidus ou sous-produit) dans les grains de silicium, leur fraction volumique est très faible mais elles peuvent avoir une taille de plusieurs micromètres, les analyses par microsonde nucléaire ont montré des quantités d'oxygène et de carbone importantes.

- **Les carbures**

La microscopie optique a permis de caractériser des précipités inter-granulaires de SiC de forme sphérique (de l'ordre du μm). La teneur en carbone du silicium métallurgique (environ $300 \mu\text{g/g}$) est nettement supérieure à la solubilité du carbone dans le silicium solide. Au cours de la solidification, des précipités de SiC apparaissent dans les joints de grains ou à leur voisinage.

- **Précipités inter- granulaires**

Ces précipités sont localisés principalement aux « points triples » (intersection de trois joints de grains), ces phases sont principalement observées le long des joints de grains. La composition chimique des différentes phases de ces précipités (d'environ $50 \mu\text{m}$ de côté) a été analysée à l'aide d'une microsonde électronique avec un spectromètre dispersif en longueur d'onde. Les phases identifiées sont Si_2Ca , $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$, $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$, Si_2FeTi , Si_2Ti , $\text{Si}_{2.4}\text{Fe}$, $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{Fe}$ et $\text{Si}_7\text{Al}_8\text{Fe}_5$. Ces phases ont également été détectées par Rong (Elkem) [13].

4.1.3. Composition chimique du silicium métallurgique

Le silicium métallurgique contient des impuretés qui proviennent essentiellement des matières premières et des électrodes en graphite. L'atmosphère de l'usine peut éventuellement contaminer le silicium.

Des études de Ferro Pem ont déterminé l'influence des matières premières sur les concentrations en bore et phosphore du silicium métallurgique. Ces travaux ont permis sensiblement la sélection des matières premières. Le choix des matières premières a une grande importance car il peut diminuer d'un facteur 5 les quantités de bore et le phosphore dans le silicium métallurgique. Le tableau 1 suivant montre quelques compositions chimiques du silicium métallurgique.

	B en $\mu\text{g/g}$	P en $\mu\text{g/g}$
Quartz	1	2
Charbon de bois	1.3	67
Bois	0,4	30

Tableau 1 : Teneur en impuretés des matières premières [14].

4.2. Procédé d'élaboration du silicium polycristallin

Le principe d'élaboration des lingots de silicium polycristallin est basé sur une méthode de cristallisation orientée dans un creuset fixe soumis à un écoulement de chaleur unidirectionnelle (Figure 25). Cette méthode consiste à réaliser la fusion de la charge de silicium dans un creuset en graphite calorifugé sur toute la surface. L'ajout d'un agent encapsulant à la charge permet d'éviter la contamination du silicium par le creuset et facilite la récupération du lingot. La température du bain est stabilisée à une température légèrement supérieur à la température de fusion du silicium (1420°C) [15]. On garde la puissance délivrée par le générateur constante à la valeur déterminée pendant la phase de stabilisation, la cristallisation est obtenue en supprimant une partie du calorifuge de la paroi inférieure du creuset. Ceci permet l'évacuation de la chaleur latente de solidification et conduit à une solidification dirigée.

La phase suivante consiste à récupérer le lingot par retournement du creuset en utilisant les propriétés de l'agent encapsulant. Cette méthode de récupération du lingot permet la réutilisation du creuset d'une part et d'autre part le refroidissement à l'extérieur, et de s'affranchir des difficultés liées à la différence des coefficients de dilatation du graphite et du silicium au cours du refroidissement. L'encapsulation des lingots est utilisée pour éviter la diffusion des impuretés du creuset vers le silicium.

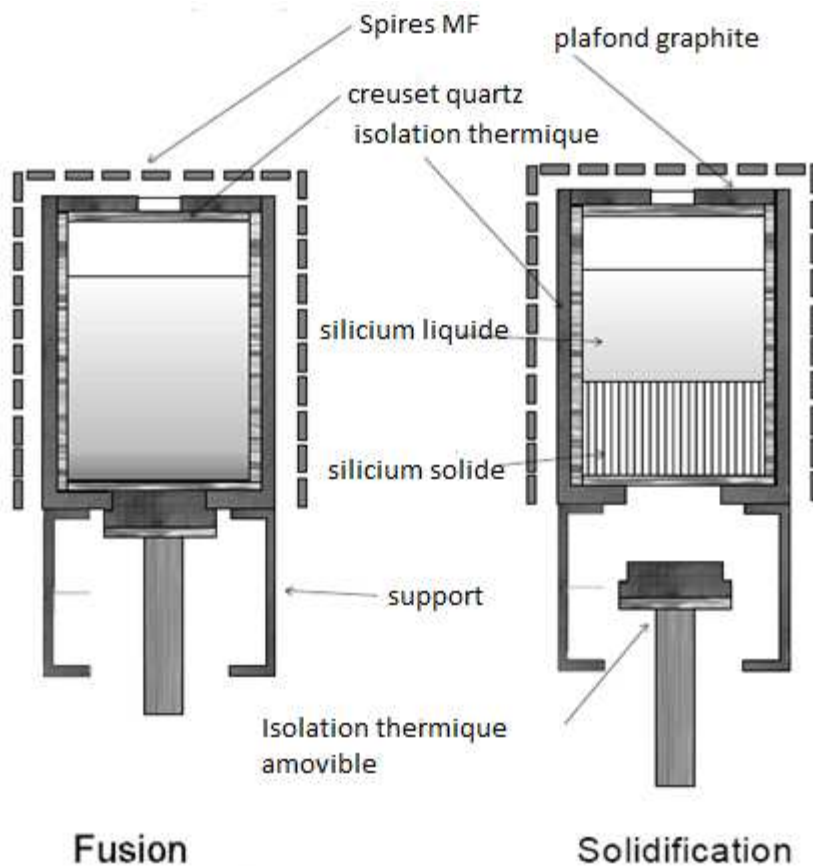


Figure 25 : Schéma principal de la solidification unidirectionnelle du silicium polycristallin [15]

4.3. Procédé d'élaboration du silicium monocristallin

On distingue deux méthodes d'élaboration du silicium monocristallin :

- ✓ Procédure de Czochralski.
- ✓ La méthode de la Zone Flottante (FZ).

4.3.1. Procédé Czochralski

La méthode Czochralski est l'une des meilleures méthodes qui permettent d'obtenir de gros monocristaux de qualité optique suffisante. Le matériau à élaborer est porté à la fusion dans un creuset de quartz maintenu liquide à l'aide d'éléments chauffants. Lorsque la surface est à la température limite de solidification, on y plonge un germe monocristallin. Le liquide remonte par capillarité le long du germe, créant une interface triple liquide-solide-gaz. Le

silicium se solidifie sur se germe selon la même orientation cristallographique. On tire lentement le germe vers le haut, avec un mouvement de rotation, en contrôlant avec attention la température et la vitesse qui est de l'ordre du millimètre par heure.

La méthode est présentée par la figure 26.

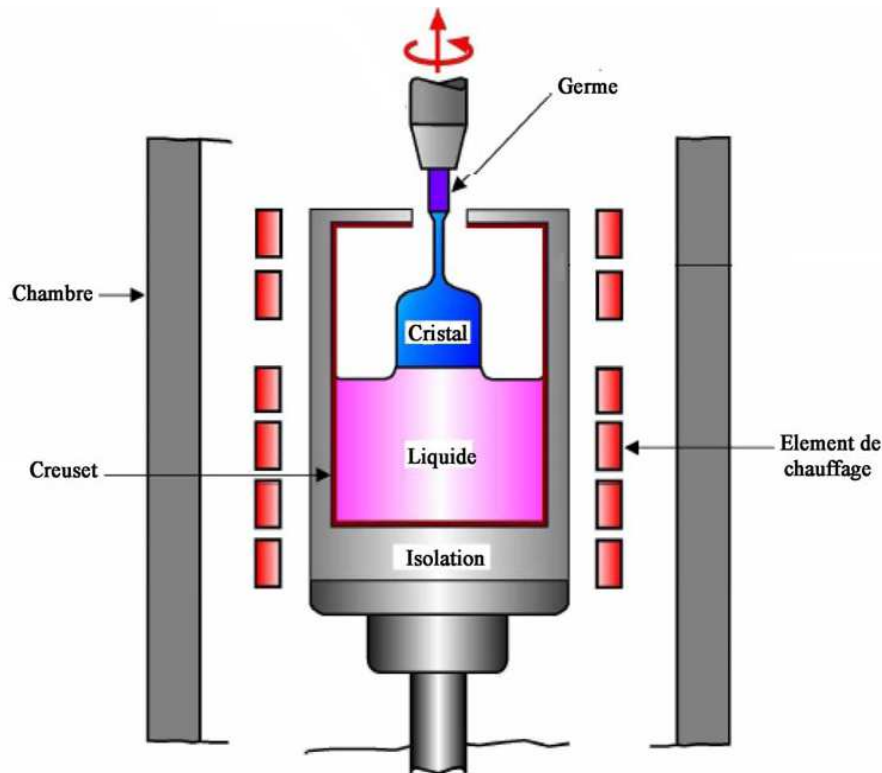


Figure 26: Méthode de Czochralski [16]

Le silicium monocristallin obtenu, sous forme de lingots circulaires, est constitué d'un seul type de cristal et présente une couleur uniforme grise. Le silicium monocristallin est plus élaboré que le silicium polycristallin. Il présente un rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique supérieur comparé à celui du polycristallin. Sa production demande une plus grande dépense énergétique. Cette méthode présente de nombreux avantages :

- Le contrôle visuel permet d'agir en temps réel sur les conditions de croissances (températures, vitesse de tirage) ;

- L'absence de contact entre le cristal et le creuset pendant la nucléation permet une meilleure qualité cristalline par rapport à d'autres méthodes ;
- La vitesse de tirage peut être très rapide (jusqu'à 1cm/h) et la dimension des monocristaux synthétisés est très importante (jusqu'à plusieurs mètres de longueur pour le tirage de barreau du silicium en milieu industriel), par contre, la stabilisation de la position de l'interface de solidification et de 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.

4.3.2 Le tirage Czockralski du silicium

Cette méthode permet d'obtenir des monocristaux du silicium de bonne qualité. Le silicium liquide est déposé dans un creuset cylindrique de verre de silice qui se porte à une température supérieure à la température de fusion du silicium, dans le vide ou sous atmosphère inerte. On peut utiliser un four résistif ou inductif à radio fréquences avec des éléments de graphite très pur servant à la fois le support et le corps de chauffe. Une tige métallique en molybdène qui se termine en pointe et animée d'un mouvement de rotation vient en contact avec la surface du liquide qui permet la nucléation spontanée du monocristal. Après solidification d'un premier germe, la tige est progressivement remontée par un mouvement de translation et le cristal est tiré à vitesse constante. La formation d'un étranglement par diminution du diamètre favorise l'élimination des dislocations qui tendent à croître vers la surface par la suite. Le diamètre du cristal est contrôlé en jouant sur la puissance thermique délivrée au creuset (Figure 27).

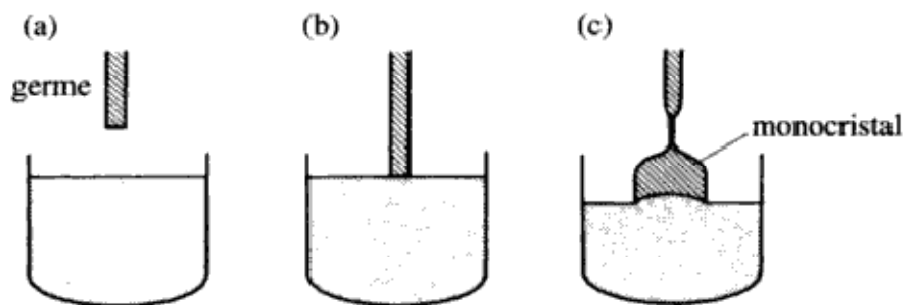


Figure 27: Technique de Czockralski pour la fabrication de Si monocristallin [13]

Le phénomène le plus important dans le processus de Czochralski (CZ) est l'écoulement du bain du silicium, plusieurs mécanismes sont responsables de l'écoulement :

- a) En raison de la viscosité de silicium, le cristal et le creuset tournants, ces derniers exercent des forces de cisaillement sur le liquide ainsi, les forces centrifuges induites par le cristal et les rotations de creuset conduisent le liquide au voisinage de l'interface cristal/ liquide, et au fond du creuset le cristal tournant améliore l'uniformité de la structure dans le bain du liquide. La rotation du creuset garantit les symétries thermiques qui peuvent résulter des irrégularités dans le chauffage.
- b) Le chauffage du creuset cause des différences de températures à travers le liquide. En raison de la dilatation thermique du fluide, le liquide chaud est plus léger que le liquide froid. Une telle différence des densités, mène à la flottabilité dans certaine partie du liquide.
- c) Les variations de la tension superficielle le long du ménisque du liquide, conduisent à un autre écoulement. Puisque le coefficient de tension superficielle de la plupart des matériaux en cristal, sous leur forme fondue, varie avec la température. Un gradient de température différent de zéro le long de la surface libre, cause un traçage extérieur non-constant, ayant pour résultat le cisaillement sur la surface libre.

4.3.3 Ecoulement dans le liquide

La configuration d'écoulement causée par combinaison de ces mécanismes, qui contrôle le transfert de masse et de la chaleur dans le liquide. Ainsi la qualité, la taille et la vitesse de croissance du cristal sont directement liées aux caractéristiques des configurations d'écoulement (Figure 28).

La forme de l'interface liquide /solide est un autre facteur influant sur la qualité du cristal, il peut fortement affecter la qualité du cristal développée avec le procédé de Czochralski. Une interface fortement concave ou convexe, induit des contraintes thermiques dans le cristal pendant le refroidissement qui mènent aux fissures et aux dislocations. Il est très important de trouver les conditions opératoires pour une forme d'interface plate (ou presque) pour les cristaux de silicium (Figure 29).

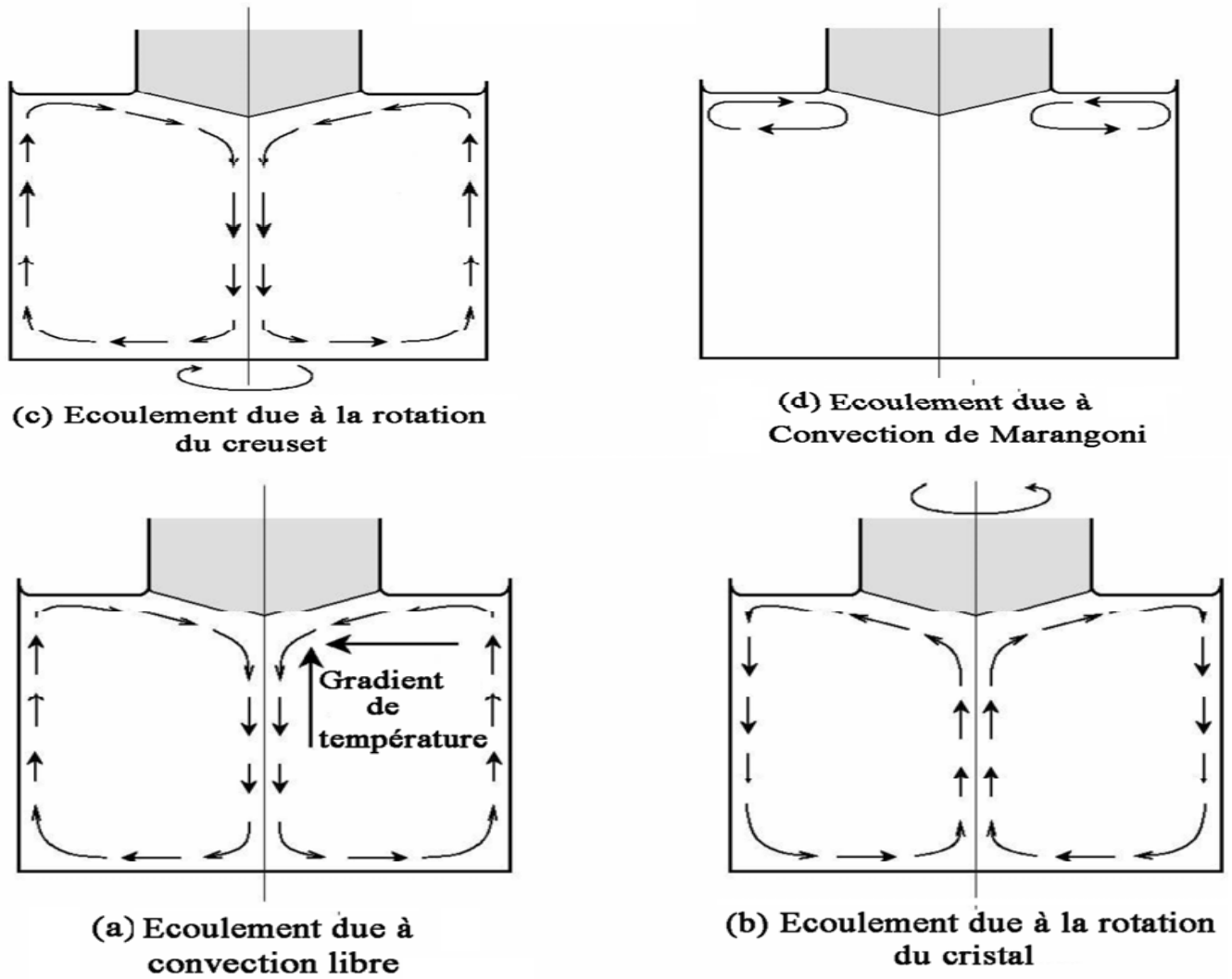


Figure 28 : Les différents modes d'écoulement de fluides dans le procédé Czochralski [17].



Figure 29: Lingots de silicium monocristallin [16]

4.3.4 Phénomènes mécaniques intervenant lors de tirage Czochralski

En cours de tirage, la température du cristal n'est pas uniforme. Elle est égale à la température de fusion à l'interface de solidification, elle est minimum au sommet du cristal, et varie dans un rapport important. Ce fort gradient thermique provoque des contraintes non uniformes, c'est la source de contraintes thermo-élastiques. Un gradient thermique trop important peut même provoquer la rupture du cristal.

Au refroidissement, les différentes dilatations disparaissent mais les dislocations subsistent. Ceci explique la présence de contraintes résiduelles dans le cristal à température basse et uniforme après tirage. Ces contraintes résiduelles posent des problèmes de qualité. Les cristaux tirés sous fort gradient thermique peuvent être très fragiles à la découpe. La formation des dislocations altère les qualités optiques des matériaux.

4.3.5 Formation et évolution des dislocations sous l'action de contraintes

- **Formation des dislocations**

Le cristal est un empilement régulier d'atomes. Mais sous l'action de fortes contraintes, on observe le glissement d'atomes de part et d'autre de plans, dit plan de

glissement (figure30). La régularité de la structure cristalline est perturbée : c'est la formation des dislocations.

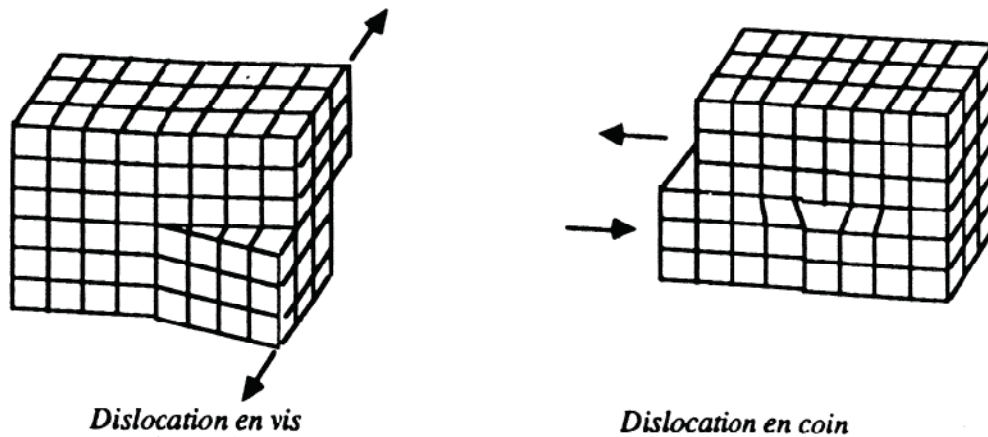


Figure 30 : Dislocations en (vis et en coin)

Ce sont donc les efforts de cisaillement plutôt que ceux de traction ou de compression qui produisent les dislocations. Il est donc utile de calculer le module de cisaillement maximum en chaque point, afin de localiser le risque de formation de dislocations. D'autre part, dans tout cristal, les glissements ne sont possibles que suivant des plans et des directions déterminées par la structure cristalline. Les plans de glissement d'un cristal du silicium sont parallèles à l'une de faces de tétraèdre.

- **Evolution des dislocations**

Les propriétés mécaniques du cristal varient en fonction de la température, il faut tenir compte pour appréhender le processus de formation des dislocations au cours de tirage. Nous distinguons donc deux situations :

- *A haute température* : C'est aux températures proches de la température de fusion que les forces de cohésion entre les atomes du cristal sont les plus faibles. Sous l'action du cisaillement ou des dilatations thermiques les dislocations se créent puis évoluent et se multiplient suivant deux schémas. Une dislocation en engendre d'autres dans d'autres plans de glissement (Figure 31), c'est la montée de dislocations. Ce phénomène est du

à la combinaison de la dislocation avec un défaut ponctuel, tel qu'une impureté ou l'absence d'un atome dans la structure cristalline. Les dislocations parviennent alors à isoler de petites régions du cristal appelées cellules.

- *A basse température* : le seuil de contrainte pour la création des dislocations est beaucoup plus élevé qu'aux hautes températures. Les dislocations sont générées principalement par glissement de préexistantes. Par contre la montée des dislocations ne sont produit plus.

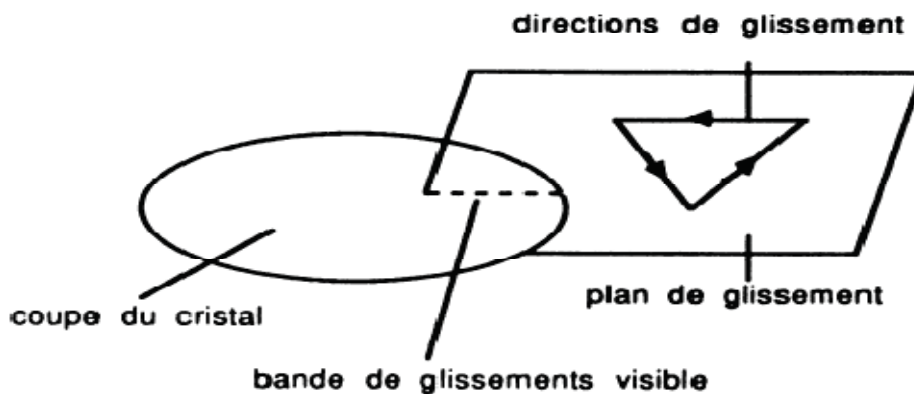


Figure 31: Plan de glissement.

4.3.6 La méthode de la Zone Flottante (FZ)

La méthode de la Zone Flottante permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté en comparaison avec les autres méthodes. Cette méthode 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 [16,17].

D'abord l'extrémité inférieure du barreau polycristallin est fondue, en général par induction, après un préchauffage par passage d'un courant à effet joule dans le barreau. Le germe monocristallin est orienté et plongé dans le silicium fondu. La zone fondue est progressivement déplacée vers le haut du cristal. Un contrôle efficace des températures, des vitesses de déplacement et de rotation conduit à la recristallisation de tout le barreau. La

pureté du lingot monocristallin est déterminée par la pureté du matériau de départ, par celle de l'atmosphère ambiante (vide poussée, gaz inerte) et par les parois du récipient. Durant la croissance initiale, on procède de façon qu'un rétrécissement se forme au-dessous du germe (diamètre d'environ 3 mm sur une longueur de l'ordre de 10 mm). Des lingots de 15-20 cm de diamètre et de plusieurs dizaines de kilos sont aisément fabriqués. L'étranglement formé correspond à un accroissement sensible de la surface par rapport au volume du cristal. Cette dernière a pour avantage d'éliminer des dislocations qui sont provoquées par le choc thermique pendant le contact du germe froid avec la goutte fondue. Le déplacement uniforme et le contrôle de la zone fondue, garantie la croissance d'un monocristal de diamètre régulier et sans dislocations. Les différentes étapes de cette méthode sont illustrées sur la figure 32.

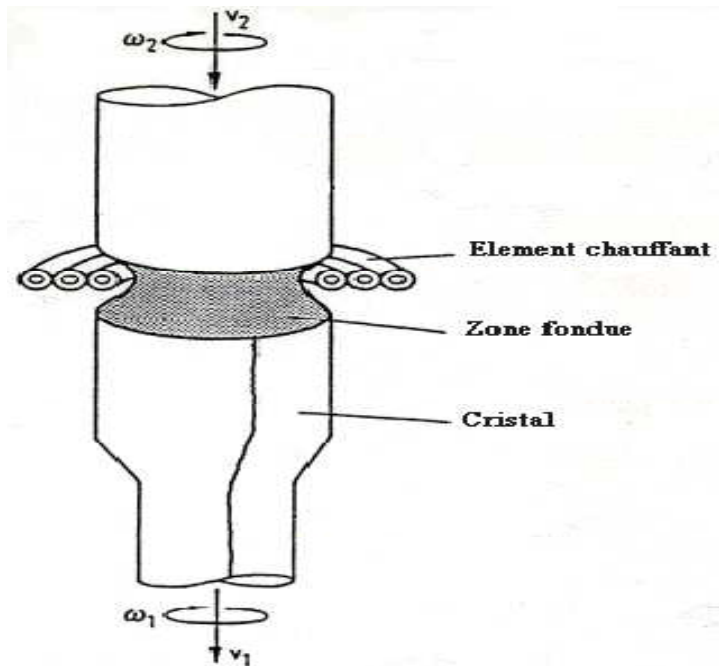


Figure 32 : Schéma principal de la méthode de la Zone Flottante (FZ) [17]

Les cristaux fabriqués par la méthode de la Zone Flottante (FZ) sont relativement purs grâce à l'absence de contact entre la phase fondue et le creuset. Il est bien valable à la fabrication de dispositifs à semi-conducteur de puissance, détecteur infrarouge, mais leurs résistances mécaniques ainsi que leurs contraintes thermiques sont relativement faibles.

4.3.7. La préparation de la plaquette

a) Orientation

Lorsque les deux bouts du lingot sont enlevés du four de croissance, le bout supérieur sert à constituer le germe monocristallin pour la croissance suivante. Le bout inférieur contient une concentration d'impuretés plus importante que dans le corps du lingot. Le lingot est ensuite rectifié au bon diamètre sur un tour pour donner un lingot parfaitement rond. L'orientation cristalline du lingot est déterminée grâce à un appareil aux rayons X. La séparation des circuits d'une plaquette les uns des autres, doit se faire d'un plan atomique. Un monocristal se coupe ou se clive le long de ses plans réticulaires. L'orientation utilise les indices de Miller, un monocristal cubique contient trois plans atomiques : (100), (110) et (111).

b) Découpage et polissage

Pour scier les plaquettes à partir d'un lingot, on utilise une scie diamantée à diamètre inférieur, elle a la particularité de provoquer le minimum de casse. Le lingot à scier est collé par son méplat primaire sur une barre afin de maintenir les plaquettes lors de sciage. On utilise aussi d'autres types de scies à fil diamanté. Quelques plaquettes sont enlevées du lot pour subir des tests et des mesures, à savoir, le diamètre, la planéité et l'épaisseur. On vérifie aussi l'homogénéité de la résistance. Après le sciage, les plaquettes sont nettoyées à l'eau désionisée. On leur meule les arêtes vives pour les adoucir. Elles subissent ensuite un rodage mécanique à la poudre d'alumine. On les charge dans une machine à action orbitale ou elles tournent entre deux surfaces lubrifiées avec de la poudre d'alumine. Après ce rodage, les irrégularités sont inférieures à 3 microns.

5. Impuretés et défauts dans le silicium

5.1. Les défauts cristallins dans le silicium

Dans un lingot monocristallin ou multicristallin plusieurs défauts cristallographiques peuvent être présents, ils influent négativement sur les propriétés électriques du matériau et

baissent ainsi le rendement de fabrication. L'activité recombinante due à ces défauts dépend de leur densité, et aussi de l'interaction de ces défauts avec les impuretés dissoutes dans le matériau. Il existe plusieurs types de défauts, qui abaissent la qualité des cristaux. On distingue les défauts [13] :

- Ponctuels : atome interstitiel, lacunes et impuretés.
- Linéaires : dislocations.
- Bi- dimensionnels : macles et joints de grains.
- Volumiques localisés : bulles et précipités.
- Volumique diffus : contraintes résiduelles et hétérogénéité chimique.

a) Défauts linéaires : dislocations

Il existe deux types de dislocations : les dislocations vis et coin, toutes les deux sont créées par une distorsion de maille cristalline (Figure 33). Les dislocations (défauts linéaires) sont créées par les distorsions du réseau cristallin produites par le glissement de certaines parties du cristal par rapport à d'autres. Les distorsions apparaissent à la suite de contraintes que subit le cristal lors de sa croissance (gradient thermique, refroidissement, concentration d'impuretés hétérogènes). Les coefficients de dilatation du matériau et du creuset diffèrent dans la majorité des cas, ils génèrent ainsi des contraintes de dilatation différentielle au cours du refroidissement du cristal. Lorsque le matériau est fragile, les dislocations provoquent des dégâts si elles sont localisées dans les zones utiles du composant. Ces dislocations sont énergétiquement favorables à leur occupation par des impuretés. On dit qu'elles sont décorées et deviennent recombinantes pour les porteurs minoritaires. Cette interaction impureté-dislocation a fait l'objet de nombreuses études aux laboratoires IM2NP.

Pour diminuer les dislocations, il faut diminuer les contraintes thermiques subies par le cristal pendant le refroidissement. Il est alors nécessaire de diminuer les contraintes de dilatation différentielles et les gradients de température radiaux près de l'interface liquide-solide.

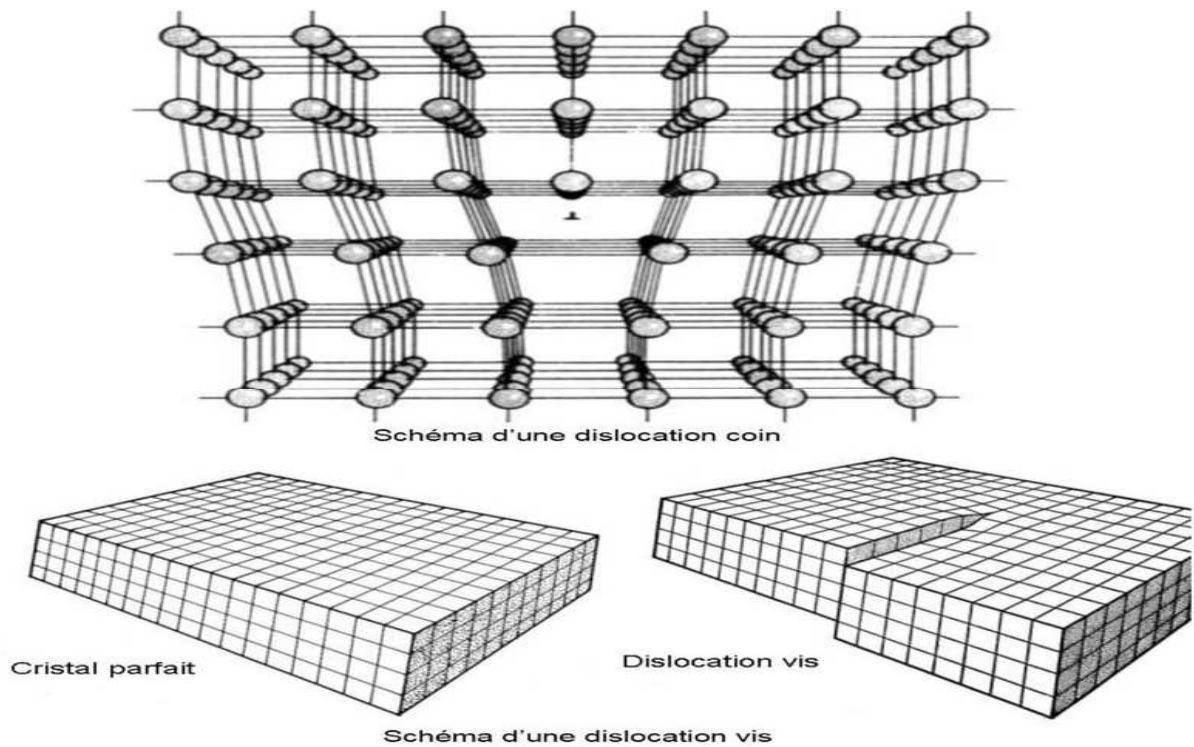


Figure 33 : Schéma de la dislocation [16].

b) Défauts bidimensionnels

Les défauts de surface à deux dimensions peuvent être divisés en joints de grains et en macles. Les joints de grains (Figure 34) peuvent être considérés comme des interfaces séparant deux cristaux de même nature dont l'orientation est différente. La taille des grains varie de quelques micros à quelques millimètres suivant les conditions d'élaboration. Dans les joints, les atomes occupent des positions intermédiaires entre les nœuds des réseaux adjacents, sans que les liaisons atomiques soient rompues. Si ces cristaux sont de nature identique, leur surface d'accolement est appelée joints de grains. Si les cristaux sont de nature différente, leur surface d'accolement est appelée joint de phases.

La formation de joints de grains peut également avoir comme origine la multiplication et la coalescence des dislocations produites par les contraintes thermo-élastiques. Ces joints contiennent beaucoup de liaisons pendantes et facilitent la ségrégation des impuretés, ils ont également une activité électrique recombinaison.

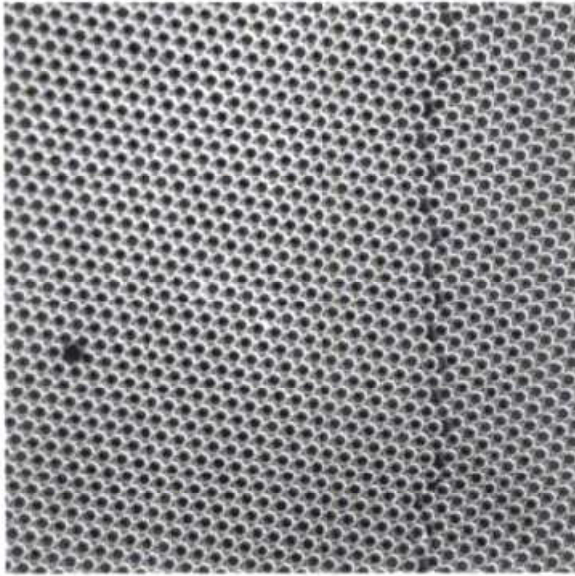


Figure 34 : Représentation bidimensionnelle d'un joint de grains dans un réseau de bulles. On note une lacune à gauche de la photo.

Les macles sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches très groupés d'atomes (Figure 35). Pendant la solidification d'un métal liquide ou de cristallisation d'un solide dans un réseau C.F.C, l'ordre d'empilement des plans compacts qui été théoriquement ABCABC, peut s'inverser, ce que produit une faute d'empilement.

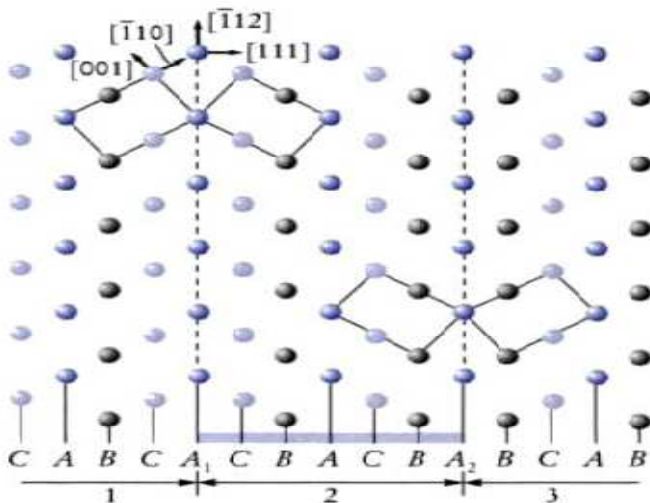


Figure 35 : Représentation schématique de la macle dans le réseau CFC. Le plan de la figure est le plan (110), les plans A₁ et A₂ sont les plans de maillage.

Le tableau 2 donne la nature des différents défauts, leur origine et les paramètres qui influent sur leur occurrence.

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

Tableau 2: Origine des différents défauts de réseaux cristallins.

5.2. Les impuretés dans le silicium :

Les impuretés peuvent occuper différents sites dans le réseau du silicium, des sites interstitiels (généralement pour des impuretés métalliques), des sites substitutionnels (pour les dopants B, P, Al...). Ainsi les impuretés peuvent s'associer entre elles pour former des

complexes ou des précipités si leur concentration est supérieure à la limite de solubilité. On distingue :

- Les dopants (B, P, Al,...) ;
- Les diffuseurs rapides (Fe, Cr, Cu...) ;
- Les diffuseurs lents (Al, Ti, Au, ...) ;
- Les éléments légers (O, C, N...).

5.2.1 Solubilité des impuretés dans le silicium solide

La solubilité des impuretés dans le silicium solide (comme dans les semi-conducteurs) évolue de manière atypique en fonction de la température (Figure 36). Le maximum de la solubilité ne se situe pas à une température proche de l'eutectique, il se situe à une température nettement supérieure. On définit la solubilité comme rétrograde, cette particularité est spécifique des semi-conducteurs. Elle provient du fait que l'enthalpie de dissolution d'une impureté est supérieure à la chaleur latente de fusion du semi-conducteur considéré [13].

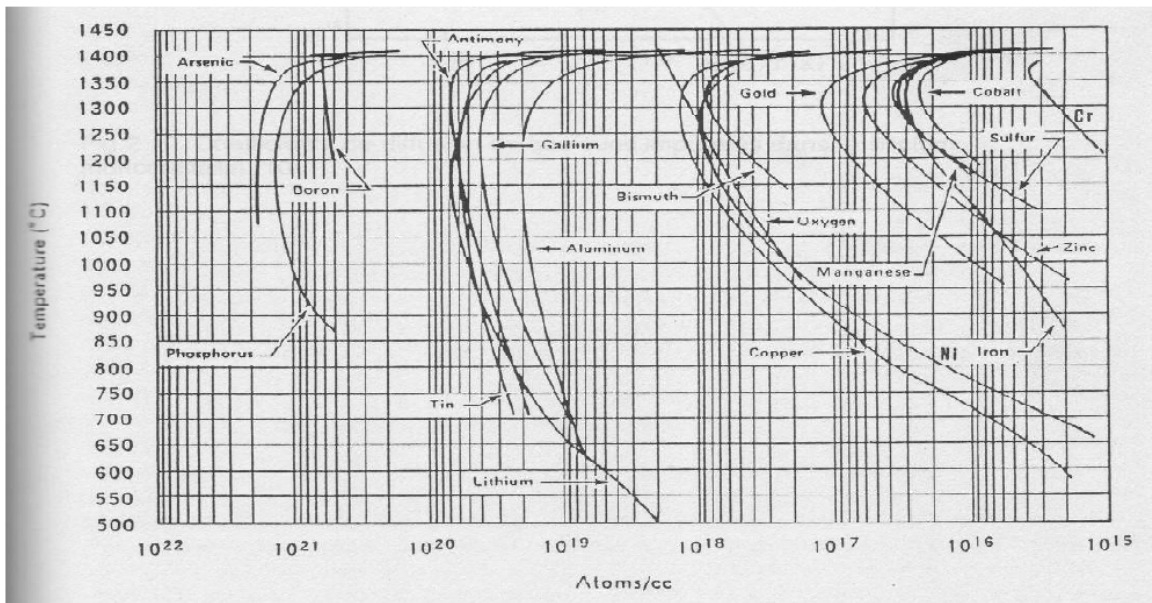


Figure 36 : Solubilité des différentes impuretés dans le silicium solide [18]

5.2.2. Diffusion des différentes impuretés dans le silicium solide

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

$$D = D_0 e^{-\frac{q}{kT}} \quad (13)$$

Où D est le coefficient de diffusion (cm²/s).

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

a) Les impuretés dopantes :

L'augmentation de la teneur en impuretés dopantes, réduit la mobilité des porteurs et affecte la durée de vie des porteurs minoritaires. D'après la figure 37, si le dopage dépasse 10¹⁸ at.cm⁻³, les durées de vie des porteurs minoritaires s'effondrent par suite des recombinaisons Auger.

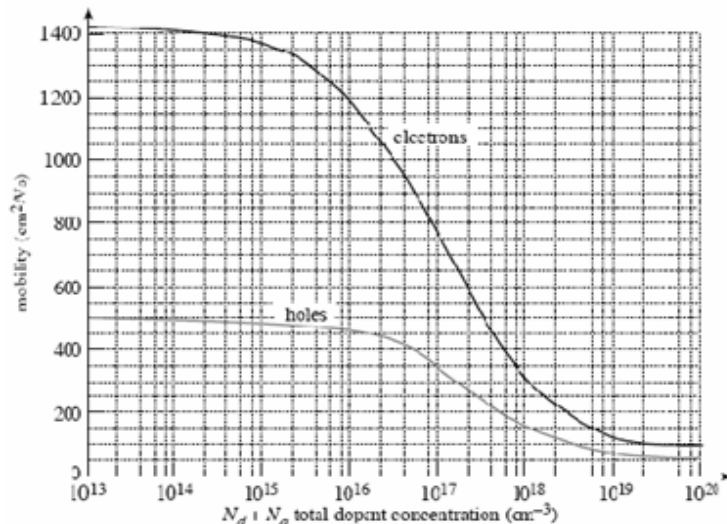


Figure 37 : Evolution des mobilités des trous et des électrons [18]

Le mécanisme de recombinaison des porteurs de charges est assisté par la présence de niveaux d'énergie dans la bande interdite du silicium, généralement introduits par des défauts

cristallographiques ou des impuretés (dopantes ou métalliques). La recombinaison Auger est un processus de recombinaison bande à bande impliquant trois particules, dans ce processus, l'énergie libérée par la recombinaison d'un électron avec un trou n'est pas émise sous forme d'un photon, mais elle est transmise à un autre porteur (électron ou un trou) qui est transféré à un niveau énergétique plus élevé.

L'aluminium avec ses 3 électrons de valence constitue un accepteur qui peut être présent en grande quantité dans le silicium métallurgique. La longueur de diffusion des porteurs décroît pour une concentration en aluminium de 10^{15} cm^{-3} . Des observations par TEM suggèrent une ségrégation de l'aluminium aux joints de grains [13,18], d'où une certaine passivation. La DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) montre deux niveaux profonds pour l'aluminium à 0.315 et 0.378 eV, le premier est un centre de recombinaison et le deuxième un piège à trous. Comme le bore, l'aluminium forme des complexes avec l'oxygène : Al-O.

b) Les impuretés métalliques

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

- **Diffuseurs lents : exemple de l'aluminium et le titane**

Geerligs et al rapportent que $5 \mu\text{g/g}$ d'aluminium ou $10 \mu\text{g/g}$ de titane dans la charge de silicium réduit l'efficacité des cellules de 20% (Figure 38).

- **Diffuseurs rapides : exemple du Fer**

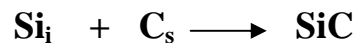
Plusieurs travaux ont démontré que le fer est une impureté très recombinante. La teneur en fer dissous semble désormais moins critique pour le rendement des cellules solaires. En effet S. Dubois a montré que le rendement des cellules solaires est peu influencé lorsqu'on

multiple par 100 la concentration en fer dissous. Ceci résulte des effets conjugués et extrêmement efficaces des effets getter et de l'hydrogénation.

- **L'oxygène, carbone :**

L'oxygène occupe généralement dans le silicium des sites interstitiels. Lorsque l'oxygène est en forte concentration, il forme des précipités SiO_x qui affecte la génération, les recombinaisons et les durées de la vie des porteurs minoritaires. La précipitation de l'oxygène dépend de la concentration, de la température, de la concentration en carbone et de la nucléation des sites. Plusieurs inconvénients se traduisent de la présence de SiO_x comme le piégeage des impuretés dans tout le volume (getter interne), réduction de la durée de la vie et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

Le carbone est présent dans des sites substitutionnels et les précipités de SiC. La précipitation du carbone est liée à concentration et à la précipitation de l'oxygène. La précipitation de l'oxygène entraîne une expansion de volume, ce dernier provoque aussi le passage d'atome de silicium en position interstitielle qui réagit avec le carbone en position substitutionnelle pour former un précipité de SiC, suivant la réaction suivante :



La présence de SiC dans le silicium augmente le nombre de dislocations et entraîne des problèmes mécaniques lors du sciage des plaquettes. D'après Lu Jinggang, une faible concentration en oxygène est nécessaire pour prévenir sa précipitation et celle du carbone, au contraire une forte concentration en carbone (10^{18} cm^{-3}) peut être tolérée si sa concentration en oxygène est faible.

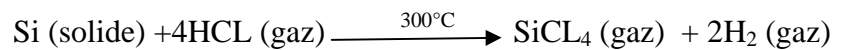
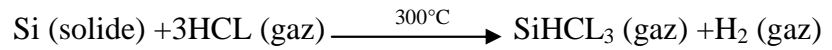
6. Les procédés de purification du silicium :

Plusieurs techniques ont été développées depuis une trentaine d'années pour la purification du silicium métallurgique. On distingue :

6.1. La purification par vois gazeuse

Il s'agit de faire une purification chimique au silicium métallurgique. La méthode consiste à faire une distillation à partir d'un produit liquide à température ambiante qui contient le silicium : le trichlorosilane (SiHCl_3) [19].

Le silicium réagit avec du chlorure d'hydrogène (HCL) suivant les réactions :



La réaction avec le chlore permet une première purification puisque par exemple des précipités chlorés de métaux ne sont pas mélangés au trichlorosilane. Une série de distillations successives conduit alors à une purification extrême.

Le trichlorosilane purifié est ensuite réduit dans un réacteur présenté par la figure 39. La réaction chimique est la suivante :

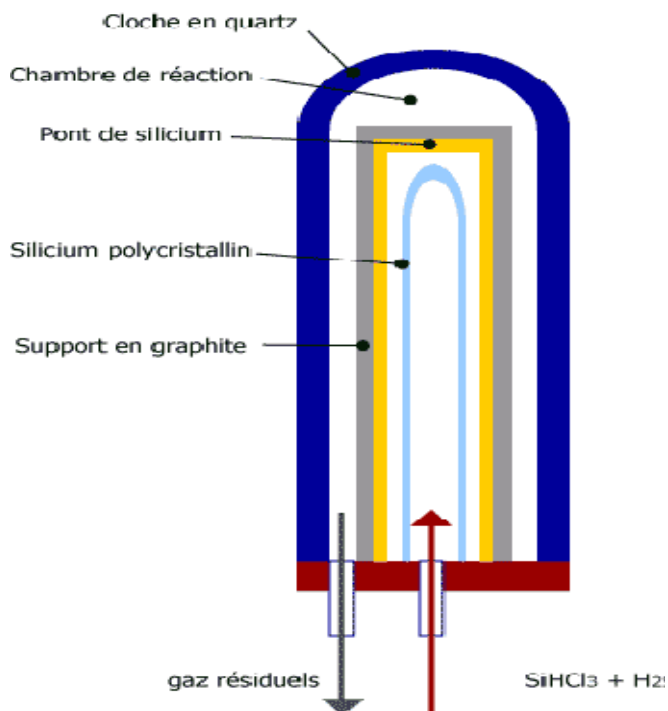
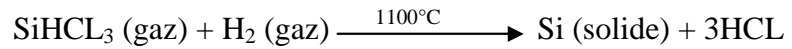


Figure 39 : Schéma d'un réacteur CVD pour la production de silicium de qualité électronique à partir de SiHCl_3 [19]

Ce procédé dans ce cas est identique à un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). A partir d'un germe, dans de très longs tubes, on dépose progressivement le silicium. Les lingots obtenus ont une structures polycristalline jusqu'à 20 cm de diamètre. La pureté obtenue est de l'ordre du ng/g, procède à des concentrations atomiques équivalentes de l'ordre de 10^{14} atomes/ cm^{-3} .

6.2. Utilisation de matières premières très pures

La sélection des matières premières permet d'obtenir un silicium de qualité à 99,99% solaire par exemple (Elkem, Kawasaki...). Cette méthode consiste à introduire dans un four à arc du noir de carbone (ou gaz pur) avec du quartz ultra pur [13]. Le silicium métallurgique étant toujours produit par carbo-réduction, sa concentration en carbone est donc toujours de l'ordre de quelques centaines de $\mu\text{g/g}$ [20].

6.3. Utilisation de la vapeur d'eau dans un four solaire

L'objectif de cette méthode est de purifier le silicium en bore et phosphore. La fusion du silicium s'effectue dans un four solaire, le traitement est mis en œuvre sous flux d'argent à basse pression ($P = 0,05 \text{ atm}$) par l'élimination du phosphore et sous flux de vapeur d'eau pour la volatilisation du bore [21]. La gamme de température étudiée va de 1550°C à 1700°C . Les analyses chimiques sur le silicium, effectuées au laboratoire central d'analyse de Solaize ont démontré une réduction d'un facteur de 3 de la teneur en bore et en phosphore.

6.4. Traitement avec des acides

L'attaque acide élimine de façon efficace les éléments : Al, Ca, Fe, Ti, mais élimine très peu le bore, le carbone et le phosphore. En ajoutant de la chaux au silicium broyé avant l'attaque, 80 % du phosphore initialement contenu dans le silicium est retiré [22].

Ce type de traitement nécessite un broyage du silicium inférieur à $40 \mu\text{m}$, les acides utilisés sont : H_2SO_4 , HNO_3 , HF et HCl [23].

6.5. Traitement à basse pression

JFE Steel utilise un traitement à basse pression sur du silicium balayé par un canon à électron de 220 kW pour vaporiser le phosphore [24]. Cette technique est efficace mais nécessite une quantité d'énergie élevée et s'accompagne de pertes importantes en silicium de l'ordre de 10% [25].

Dow Corning a déposé un brevet sur un traitement à basse pression (10^{-4} torr) en phase solide à 1350° C sur des poudres de silicium très fines ($<45\mu\text{m}$). Un traitement de 36 heures pourrait retirer jusqu'à 76% du phosphore initialement présent dans le silicium.

6.6. Solidification à partir d'un alliage Si-Al

Cette méthode a été développée dès 1968, elle se réalise avec un alliage Al-Si à environ 50% [26], à condition que la température de fusion de cet alliage soit inférieure à celle de fusion du silicium. La solubilité des différentes impuretés est supérieure dans l'alliage Al-Si que dans le silicium solide. Après broyage, puis attaque acide on élimine la plupart des impuretés. Cette technique nécessite une quantité importante de solvant (ici l'aluminium), de plus on contamine fortement le silicium en aluminium (de l'ordre de 500 ppm).

6.7. La purification par plasma

L'installation expérimentale de ce traitement est constituée d'un réacteur cylindrique en acier inoxydable surmonté d'une torche plasma de type cage froide composée de quatorze doigts de cuivre refroidis à l'eau (Figure 40). Le dispositif est composé d'un générateur RF d'une fréquence de 4,5 MHz délivrant une puissance de l'ordre de 20 KW qui sert à amorcer le plasma. L'écoulement plasmagène est constitué de deux flux [26] : un flux d'argon périphérique de débit 30 l/min permettant de refroidir les parois de la torche et guider le jet plasma, et un flux d'argon axial de débit 30 l/min qui généralement un mélange de gaz réactifs comme O_2 , H_2 ou He.

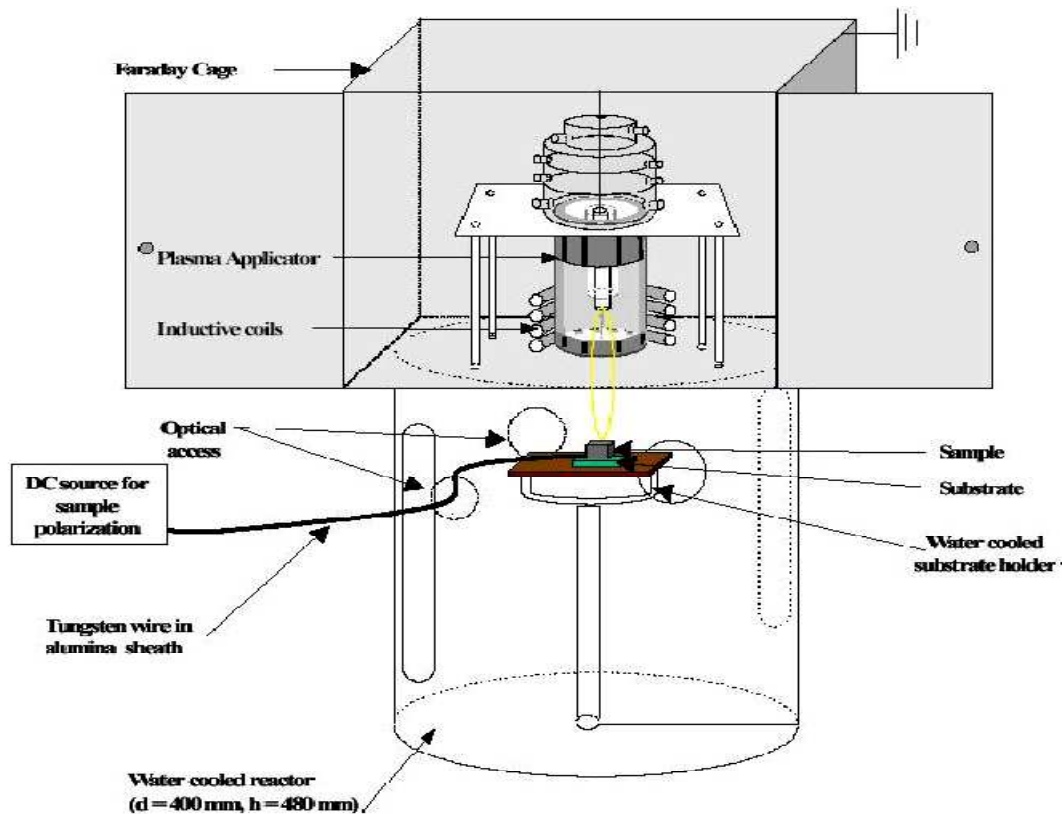


Figure 40 : Dispositif expérimentale traitement du silicium métallurgique par plasma thermique [27]

L'échantillon de silicium massif à traiter est placé dans l'axe du plasma, sur un support en cuivre refroidi de hauteur réglable qui permet de fixer la distance plasma /échantillon. Le silicium à traiter est placé sur un substrat de graphite, servant d'électrode pour la polarisation de l'échantillon, cette dernière est isolée du plateau de cuivre par une plaque de matériau réfractaire pour éviter toute fuite de courant vers la masse de l'installation (Figure 40).

Au cours du traitement, le silicium est fondu et partiellement évaporé en surface permettant d'éliminer les impuretés sous forme gazeuse. Puis le matériau fondu est polarisé à l'aide d'une source extérieure de courant contenu. Le circuit de polarisation est composé d'un filtre RF permettant de s'affranchir des perturbations électriques issues du plasma, et d'une résistance pour contrôler le courant imposé. L'électrode de graphite est reliée à la source de polarisation. Les mesures électriques réalisées sur le montage ont permis d'une part d'obtenir

la caractéristique courant- tension du circuit et d'autre part de mettre en évidence la présence d'un potentiel plasma de l'ordre de 80 Volts.



Figure 41: Echantillon de silicium fondu sous plasma sur substrat de graphite [27]

6.8. Elimination du phosphore

D'après notre étude bibliographique, trois voies sont envisageables pour éliminer le phosphore [28]:

- Une évaporation à basse pression ou sous argon ;
- Une évaporation réactive avec l'azote ;
- Une ségrégation grâce à l'ajout d'aluminium.

6.8.1. Evaporation à basse pression (ou sous argon)

Contrairement à celui du bore, le coefficient d'activité du phosphore dans le silicium liquide augmente avec la température. Le calcul thermodynamique (figure 42) nous montre le gain possible dans l'élimination du phosphore apporté par l'élévation de température.

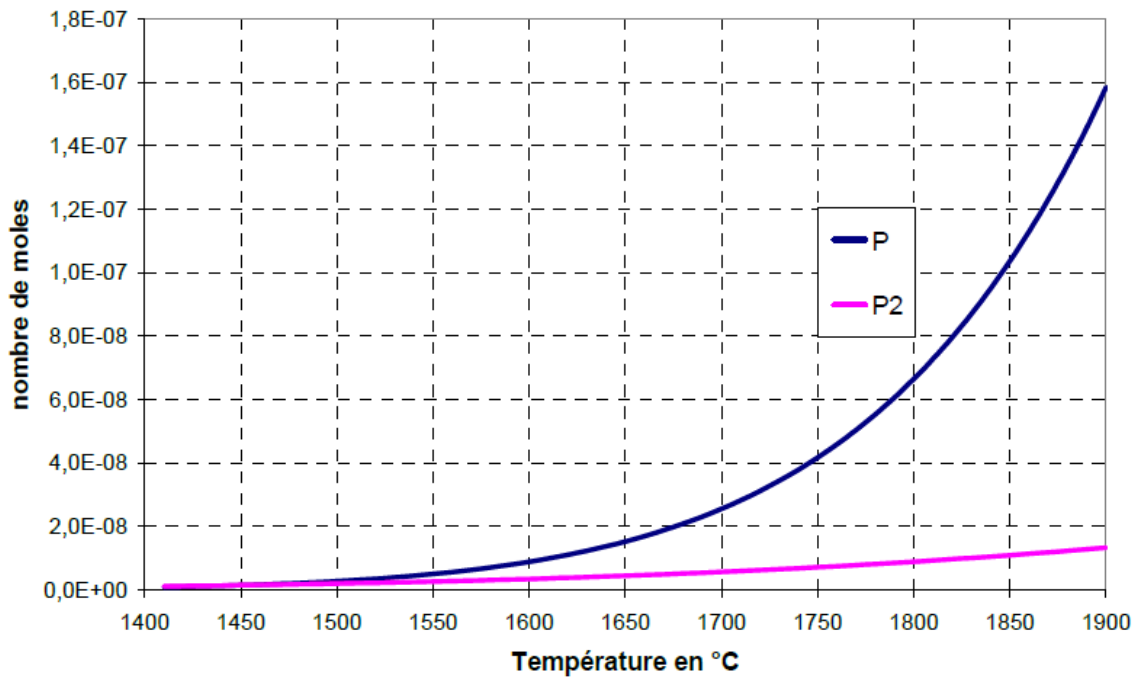


Figure 42 : Forme de phosphore évaporé [27]

L'espèce gazeuse prépondérante pour des faibles concentrations ($50 \mu\text{g/g}$) sera P_{gaz} , cette espèce a une pression de vapeur plus forte que P_2 ou P_4 . A basse température, le phosphore apparaît difficilement évaporable à basse pression ou sous un balayage d'argon, une forte surchauffe du silicium peut néanmoins améliorer la volatilisation.

6.8.2. Volatilisation sous azote

Les calculs thermodynamiques sont réalisés avec de l'azote, gaz beaucoup plus simple à mettre en œuvre dans un plasma que l'ammoniac. Ces calculs nous donnent une évaporation du phosphore de l'ordre de 1000 fois supérieure à celle obtenue avec un traitement à l'oxygène [29].

L'utilisation d'azote impose, comme pour l'oxygène, une limitation du débit due à la formation d'une couche solide de Si_3N_4 à la surface du silicium (figure 43). Nous déterminons aussi la quantité de phosphore évaporée en fonction de la température en limite de formation de la couche de Si_3N_4 .

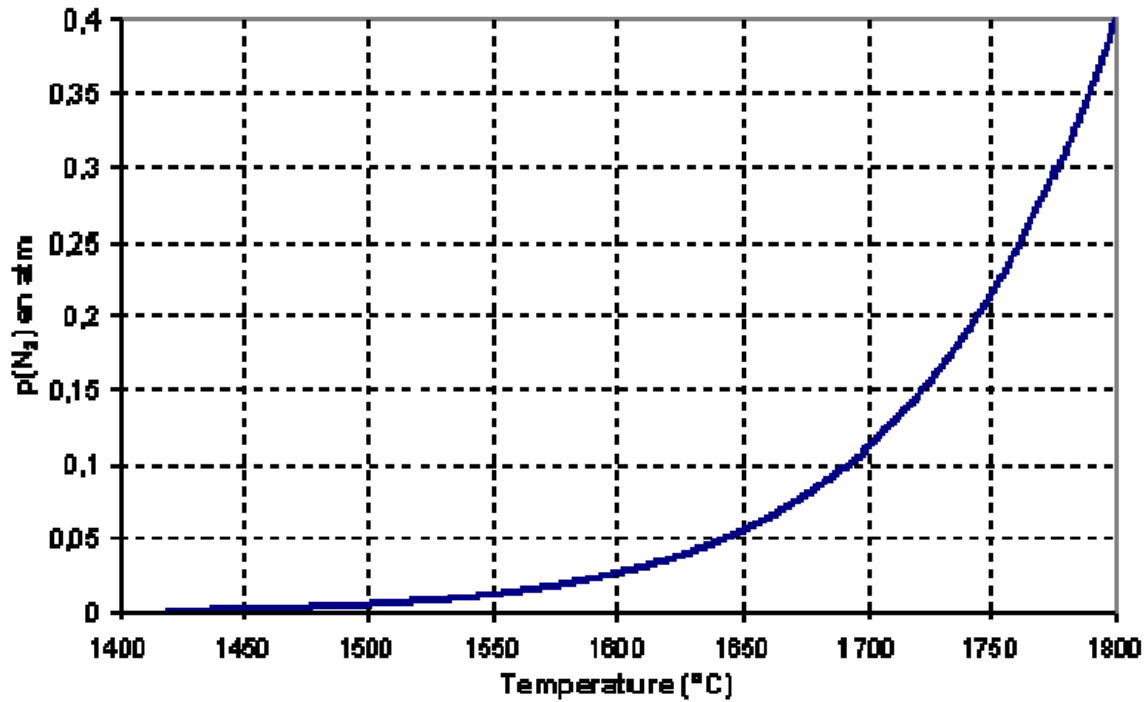


Figure 43: Seuil d'apparition de la couche de Si_3N_4 [29]

6.8.3. Ségrégation par ajout d'aluminium

Nous cherchons à évaluer ici la possibilité d'éliminer le phosphore par l'ajout d'éléments avant la ségrégation, il s'agit de techniques couramment utilisées dans le domaine de la métallurgie. L'impact de l'ajout d'un élément sur la ségrégation du phosphore est évalué au cours d'une solidification à masse constante. Durant cette solidification, la diffusion est considérée comme infiniment lente dans le solide et infiniment rapide dans le soluté. Cette représentation est le cas limite lors d'une solidification frontale et rapide. Dans la pratique, au cours de la solidification le liquide est piégé dans des espaces interdendritiques, l'effet de ségrégation est ralenti.

L'ajout d'aluminium pour favoriser la concentration du phosphore dans la phase liquide à une meilleure ségrégation du phosphore est envisageable. Dans ces conditions, le phosphore se solidifie à « basse température » sous forme de précipités AIP, la diffusion du phosphore du précipité AIP vers le silicium solide est ainsi limitée. Le pourcentage de phase liquide est plus important lorsque la température baisse pour une concentration en aluminium plus élevée (Figure 44).

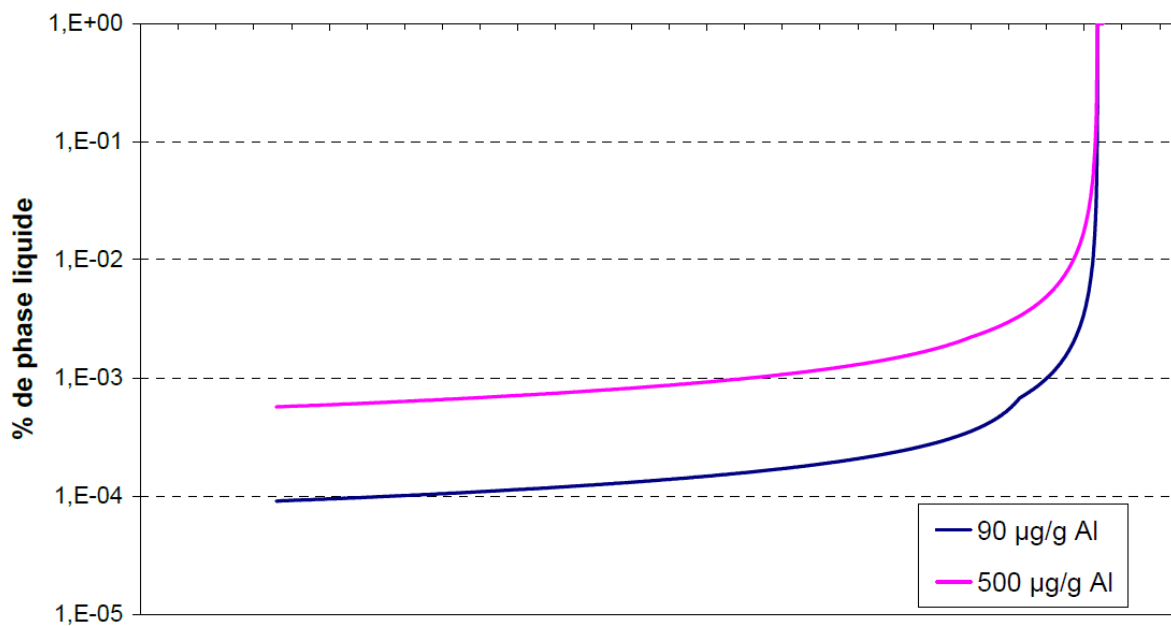


Figure 44 : Effet de l'ajout d'aluminium sur la quantité de phase liquide en fonction de la température [30].

Ces calculs sont réalisés avec une base de données qui ne tient pas compte des interactions entre le phosphore et les autres éléments (dans la phase liquide et solide) [30].

6.9. Elimination du bore

6.9.1. Traitement H₂

L'effet de l'hydrogène dans l'élimination du bore est mal connu. L'avantage de l'hydrogène comparé à l'oxygène (ou à l'azote) c'est que son débit n'est pas limité par la formation d'une couche solide en surface (Figure 45). Néanmoins l'utilisation de

quantités importantes d'hydrogène impose des dispositifs de sécurité, comme la dilution ou la combustion des gaz de sortie [31].

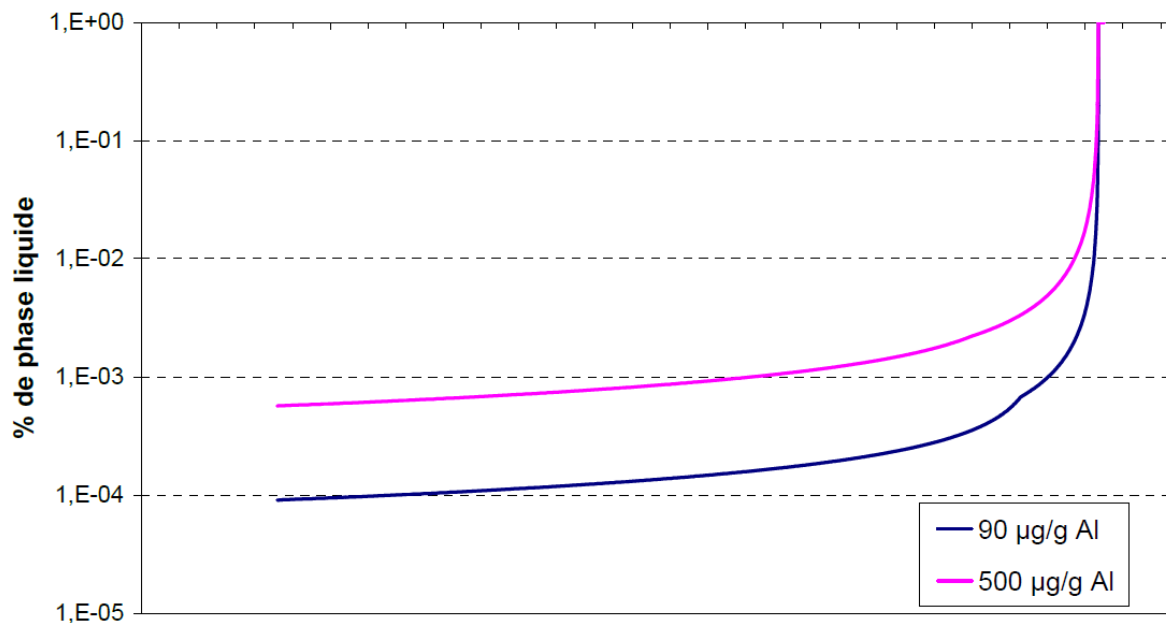


Figure 45 : Volatilisation du bore par un traitement argon- hydrogène [32].

6.9.2. Traitement H₂ et O₂

Tous les traitements en phase gazeuse qui éliminent du bore utilisent comme gaz réactifs un mélange H₂/O₂, car la forme volatile la plus stable du bore est HBO (figure 46).

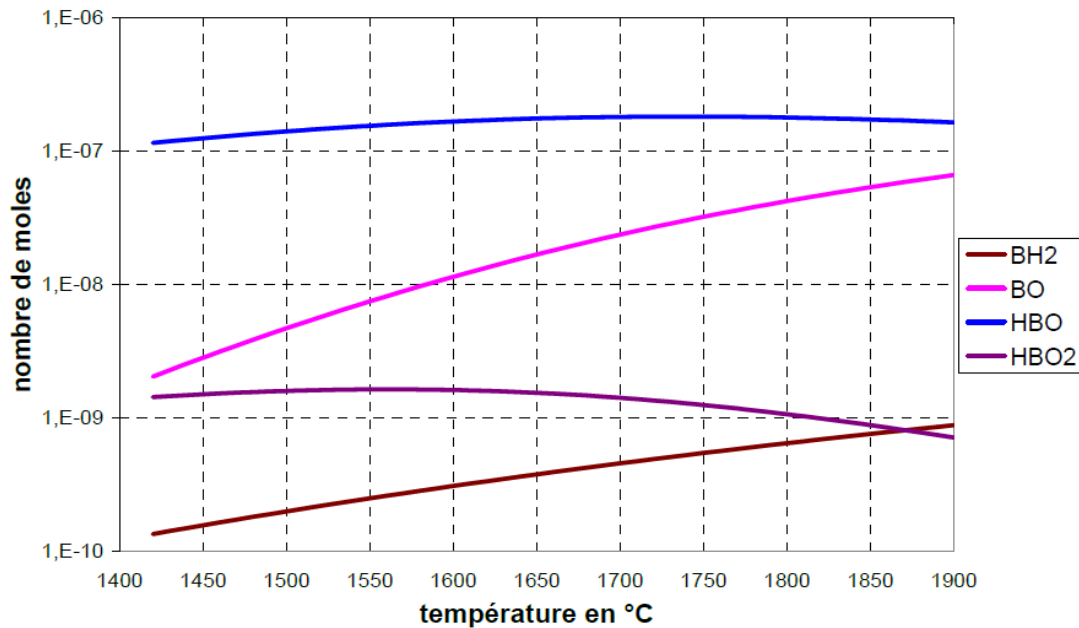


Figure 46 : Calcul thermodynamique de la forme chimique du bore [13].

Les principales espèces formées sont donc HBO et BO avec environ dix fois plus de HBO que de BO, les autres espèces BH₂ et HBO₂ sont négligeables. L'évolution de la quantité de moles de HBO et HBO₂ en fonction de la température est surprenante : elle passe par un maximum. Ce comportement pourrait s'expliquer du fait que la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide augmente avec la température (figure 46) : la quantité d'oxygène disponible pour réagir avec le bore diminue avec la température [32,13]. Une baisse de la volatilisation du bore avec l'augmentation de la température est attendue, du fait de l'évolution de l'activité du bore dans le silicium liquide. C'est le cas lorsque le débit O₂ (gaz) est nettement supérieur à la solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide (figure 46). L'influence de la solubilité de l'oxygène serait alors moins marquée.

L'augmentation de la température permet de retarder la formation de la couche de silice (figure 47). La quantité d'oxygène injectable est plus élevée, ce qui favorise la volatilisation du bore. Le calcul suivant représente la quantité de bore évaporé en fonction de la température, en se plaçant en limite de la formation de SiO₂.

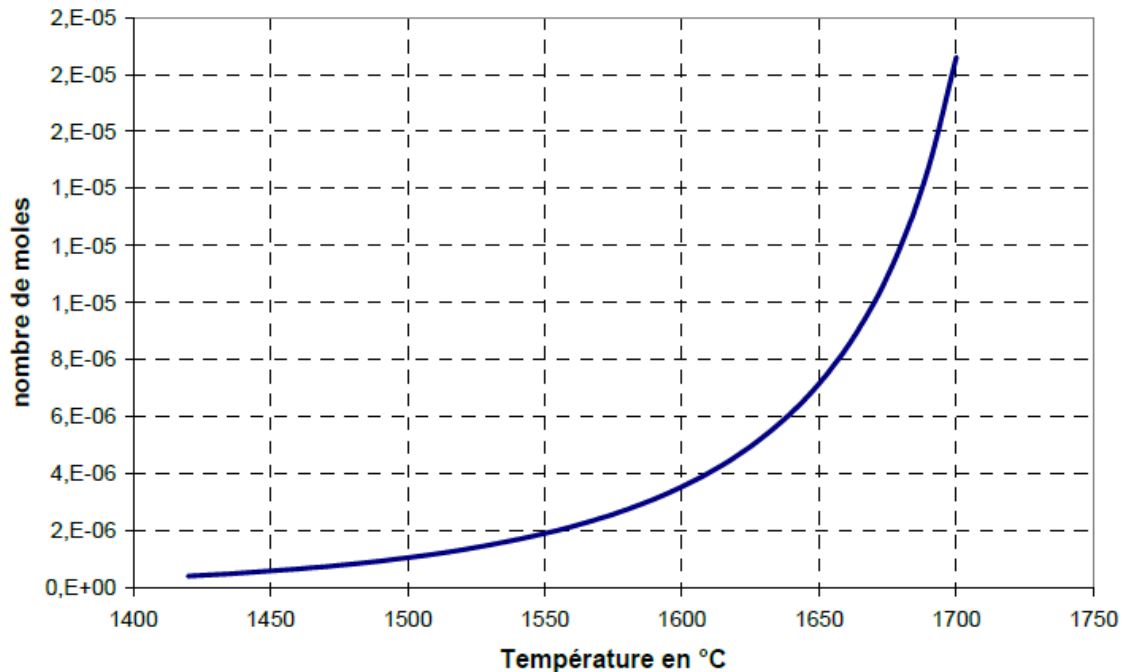


Figure 47: Calcul de la quantité de bore en fonction de la température en limite de formation de couche de silice [33].

D'après [34] La vitesse de volatilisation du bore croît avec la teneur en oxygène, mais la volatilisation de silicium augmente plus vite, ce qui réduirait le temps de traitement mais diminuerait le rendement matière.

6.10. Purification par les procédés de gettering des impuretés dans le silicium

6.10.1 Principe du procédé

Le gettering par phosphore est probablement le procédé le plus étudié pour les applications photovoltaïques, principalement dû à la facilité de formation de l'émetteur n^+p . L'efficacité de gettering dépend de la qualité cristallographique du matériau de départ et par conséquent de la partie du lingot duquel les plaquettes sont coupées. De plus la mobilité des impuretés qui limitent la durée de vie des porteurs, affecte fortement l'efficacité du gettering. Le but final de l'étape de gettering est naturellement d'augmenter la longueur de diffusion des porteurs dans le substrat. Ces facteurs doivent être pris en considération pour évaluer l'efficacité de procédé.

Le mécanisme de gettering dans le silicium dépend de plusieurs facteurs : la génération des sites de piégeage et d'interstitiels qui favorisent La diffusion des impuretés métalliques, la température de traitement, la concentration de précipités d'oxygène ainsi que celle de carbone dans le matériau de départ et aussi la méthode par laquelle ont introduit le dopant (comme le phosphore) à travers la surface de la plaquette. Différentes techniques de dopage de silicium multicristallin au phosphore, ont donné différents résultats dans le but d'amélioration de la longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaires. Nous citons la diffusion par source gazeuse de POCl_3 , pates de phosphore, source solide ; comme techniques les plus répondues dans le domaine photovoltaïque, appliquées notamment aux plaquettes de silicium multicristallin.

6.10.2. Gettering par diffusion du phosphore

Les plaquettes de silicium multicristallin que nous utilisons dans le processus de fabrication les cellules solaires possèdent des caractéristiques structurales et électriques en corrélation directe avec l'étape de croissance du lingot. En effet, durant cette étape les taux d'oxygène et de carbone et d'autres impuretés métalliques telles que le fer, le cuivre et le nickel seront déterminés. Aussi les défauts cristallins, sont générés au cours de croissance du processus de croissance de lingot.

En raison de leurs coefficients de diffusion élevés. Les matériaux de transition (Fe, Cu, Ni, Co, Au) sont des plus observés dans les composants optoélectroniques à base de silicium. Leur présence dans le matériau joue un rôle néfaste sur les qualités et performances de dispositifs tel que le rendement de conversion photovoltaïque. En plus de leur origine durant la croissance du lingot, les procédés de fabrication des dispositifs en passant par la préparation des plaquettes, le traitement de surface par voie chimique, oxydation et la diffusion thermique, constituent des sources de contamination par les métaux de transition susmentionnés. La figure 48 présente la solubilité des principaux métaux de transition dans le silicium de 500°C à 1300°C . Ces études montrent que le cuivre possède une constante de diffusion thermique élevée et une activité électronique complexe.

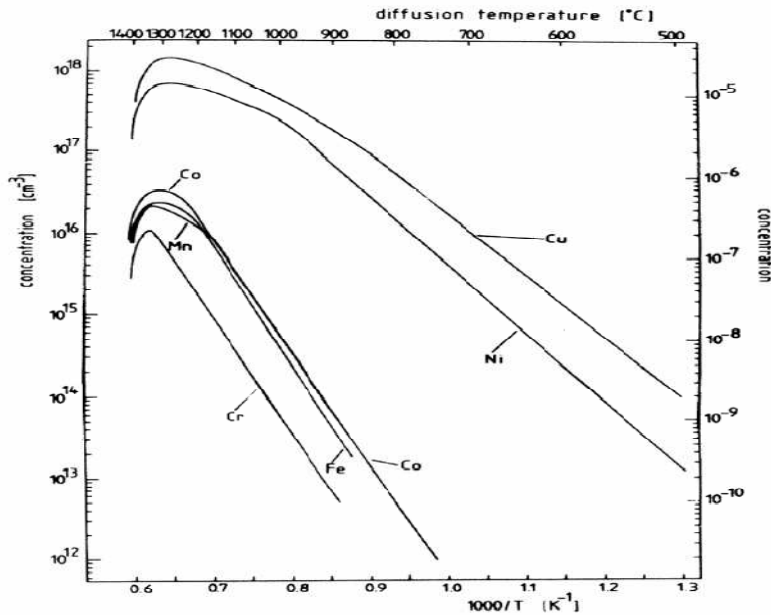


Figure 48 : Solubilité limite dans le silicium, des métaux de transition 3d [35].

Une fois les plaquettes découpées et nettoyées, on peut réduire par l'effet getter le taux d'impuretés métalliques (Fe, Cu, Ni, Co, Au) par diffusion de phosphore à des températures de 850°C à 1200°C pendant différents temps de traitement. Ce procédé de « gettering » s'effectue par voies : interne et externe.

a) Gettering externe :

Les techniques utilisant les régions superficielles sont appelées gettering externe. Le gettering externe s'agit dans ce cas d'extraire les impuretés des régions actives du composant et de les éliminer ensuite selon ces trois étapes :

- 1- Extraction des impuretés des sites substitutionnels.
- 2- Diffusion rapide vers la surface.
- 3- Capture par les sites de piégeage.

Le schéma représentatif des trois étapes est illustré dans la figure 49.

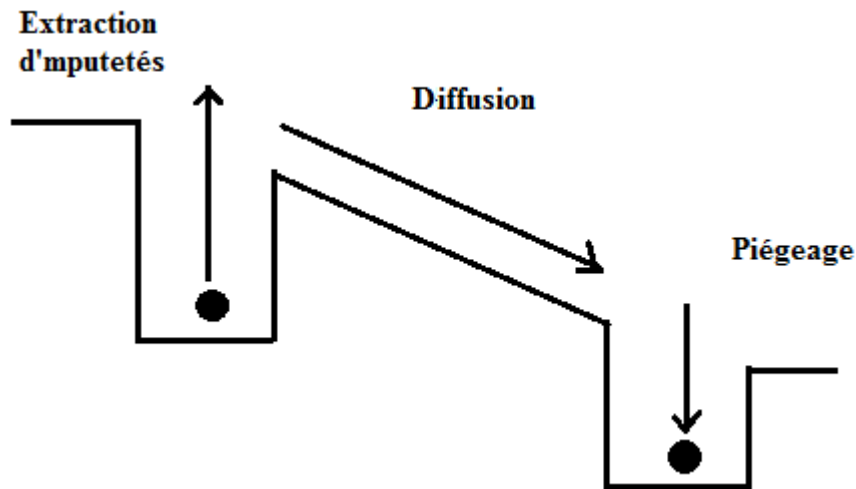


Figure 49: principe du gettering externe [35]

La première étape est dépendante de la température mais aussi de la concentration des sites interstitiels et d'autres précipités comme le SiP ou celles créées par la présence d'oxygène. Pour cette raison, la concentration d'oxygène joue un rôle important durant l'étape de gettering, il dépend aussi de la concentration de phosphore parce qu'il forme des complexes avec les impuretés métalliques. Les sites de piégeage peuvent être aussi des défauts cristallographiques étendus et des lacunes.

Pour que l'effet getter soit efficace il faut :

- Que la concentration des sites interstitiels soit importante parce qu'à travers ces sites transite les impuretés ;
- Une diffusivité rapide des éléments métalliques, de façon à ce que la longueur de diffusion des impuretés à la température de gettering $[2(D.t)^{1/2}]$, soit plus grande que la distance entre les sites de capture et ceux d'extraction.
- Que la température de traitement soit optimale de façon à pouvoir extraire les impuretés des sites substitutionnels et des précipités. Mais dans la pratique ceci est très complexe du fait de l'existence des grains, joints de grains, précipités et une grande concentration de défauts cristallins (dislocations, lacunes). Dans certains cas, en dépassant des températures de 900°C, il résulte la dégradation de la durée de vie des porteurs de charge électronique τ_e . Pour extraire des impuretés de la plupart des régions (joints de grains, défauts précipités) il faut des températures de 1000°C à

1100°C durant 5 heures, ce qui est très long comme process et très couteux pour l'industrie photovoltaïque.

- Il faut rappeler qu'un procédé de gettering efficace et fiable, est celui qui améliore la qualité électronique du matériau avec des températures et des temps optimisés.

Les sources préformes comme moyen de gettering externe du silicium, dans le domaine photovoltaïque ont été utilisées pour la première fois par H.Djani en utilisant des substrats monocristallins. Elle présente des résultats comparatifs entre trois procédés de gettering selon la source de dopage : POCl_3 , sources solides et sources préformes. Pour les mêmes conditions technologiques de diffusion (temps et température), l'auteur a obtenu des profondeurs de jonction n^+p de 1,5 et 2.5 μm avec les sources POCl_3 et préformes respectivement. La profondeur de la jonction remarquable pour les sources préforme, est un premier indicateur sur l'éventualité de réaliser un gettering externe plus efficace.

b) Gettering interne :

Le principe de ce mode de gettering repose sur la migration d'impuretés métalliques des régions actives du composant vers des précipités formés essentiellement par l'oxygène, mais aussi de la concentration des sites interstitiels. Ce procédé qui donne lieu à une zone de plusieurs microns, quasi déserte des impuretés indésirables est appelé MDZ (Magic Denued Zone). La figure 50 montre le résultat final d'un tel procédé sur une plaquette de silicium monocristallin FZ (Float Zone). Il convient de noter aussi que le gettering interne est souvent utilisé pour les plaquettes de Si monocristallin destinées à la fabrication des circuits intégrés et des transistors.

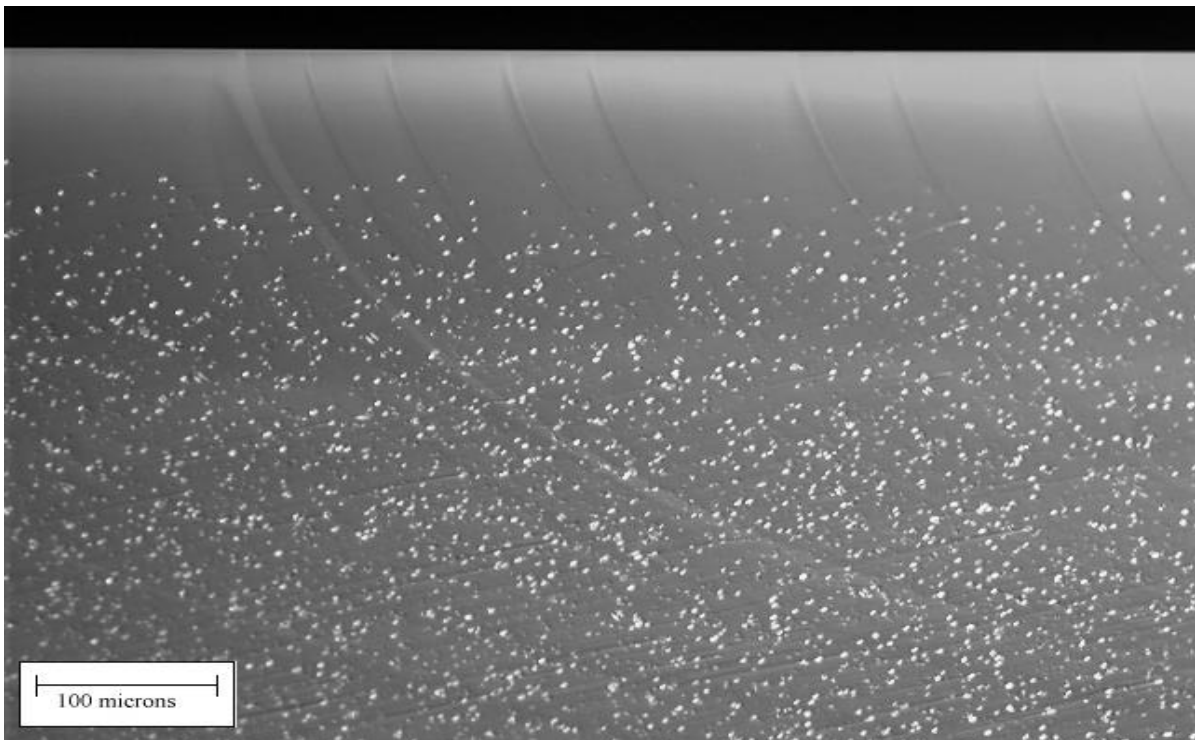


Figure 50 : vue en section d'une plaquette de silicium monocristallin (après révélation chimique) avec une distribution idéale de précipités d'oxygène (8.10^9cm^{-3}). Après gettering interne, la zone dénudée est d'environ 80 microns [35].

Les principales étapes de gettering interne sont les suivantes :

- 1- Traitement à des températures élevées, souvent supérieures à 950°C pour permettre l'exo diffusion de l'oxygène qui existe en surface de la plaquette et une diffusion interne vers le volume de la plaquette du silicium. C'est cet oxygène qui migre en volume qui va former des précipités qui seront le cœur de getter par la suite du procédé.
- 2- Un recuit à une température moyenne 800°C pour générer des vacances, une sorte de nucléation de micro – défauts ainsi que des défauts d'empilement.
- 3- Traitement à haute température ($950^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$) pour la croissance des précipités d'oxygène autour des défauts générés et qui vont servir à des centres de piégeage d'impuretés métalliques.

6.10.3. Gettering par Aluminium

Le gettering par aluminium est souvent utilisé, comme le phosphore, pour la purification du silicium. Dans le domaine photovoltaïque les deux procédés (gettering par aluminium et phosphore) peuvent être effectués simultanément. Ce procédé est basé sur la ségrégation dans une deuxième phase impliquant la présence d'une région spécifique constituée du silicium et quelques autres espèces, généralement le bore ou l'aluminium avec une forte concentration. Dans le gettering par ségrégation dans une deuxième phase ; la solubilité des impuretés métalliques est beaucoup plus élevée dans la couche riche en atomes métalliques (Al) que dans le volume de la plaquette, et ainsi, à des températures assez élevées pour permettre une mobilité suffisante.

Ce procédé consiste à déposer une couche métallique d'aluminium de quelques microns d'épaisseur suivie d'un recuit à des températures supérieures (577°C). On obtient un fondu d'alliage Al/Si riche en impuretés métalliques qui ont migré durant le traitement thermique. A la fin de l'opération, la couche Al/Si sera décapée complètement dans un bain chimique. La figure 51 montre le résultat d'un gettering par Aluminium effectué sur des plaquettes de silicium multicristallin à 1100°C durant 4 heures. Sur une demi-plaquette, une couche de $1\mu\text{m}$ d'aluminium a été évaporée et sur cette surface on observe une amélioration de la longueur de diffusion L_n comme le montre la cartographie LBIC (Light Beam Induced Current).

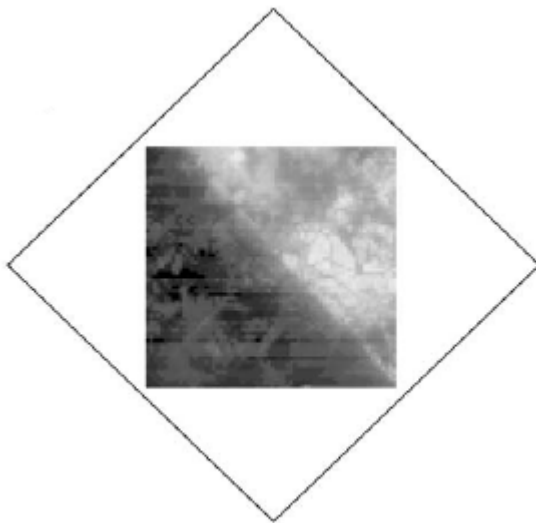


Figure 51: Cartographie LBIC de la longueur de diffusion d'une plaquette de Si-mc.

6.11. Conclusion

L'élimination des impuretés de la poudre métallurgique est obtenue par leur évaporation partielle dans le plasma. Grâce à son importante réactivité thermique et chimique, notamment en présence d'hydrogène ou d'oxygène, celui-ci permet l'élimination d'éléments dopants comme le bore et le phosphore. En fin, l'hydrogénation des dépôts, en vue de la passivation des défauts cristallographiques, est réalisée en même temps que l'étape de projection, elle conduit à une concentration d'hydrogène de l'ordre de 10^{15}cm^{-3} dans le matériau final.

Nous avons consacré une partie de l'étude au phénomène de gettering dans le silicium et les différents procédés utilisés dans ce domaine tels que : le gettering externe par diffusion de phosphore, gettering par aluminium et le gettering interne par diffusion de phosphore. Il ressort que le mécanisme « getter » est très complexe et il dépend d'une multitude de paramètres tels que : l'histoire thermique du lingot (technique de tirage), la concentration d'impuretés métalliques, les précipités et leurs natures (oxygène, carbone et autre agrégats ou cluster). Le coefficient de diffusion de différents métaux de transition, connus pour leur rôle néfaste dans la dégradation de la qualité électrique du matériau, est un paramètre important pour réaliser un process de gettering efficace. Nous avons noté aussi que les différentes techniques utilisées améliorent la longueur de diffusion, mais le degré de cette amélioration diffère d'une technique à une autre. Parfois il faut combiner deux techniques comme le gettering par phosphore et par aluminium. Il est à noter que le gettering externe est le plus utilisé dans le domaine photovoltaïque à l'inverse d'interne qui accompagne souvent les process de fabrication en microélectronique.

Chapitre III

Techniques de caractérisation

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous détaillerons les principales techniques de caractérisation des matériaux qui existent actuellement. Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation des types d'échantillons qui nous intéressent. Notre étude est orientée spécialement vers la détermination des qualités morphologiques des échantillons : la rugosité, l'homogénéité, la hauteur de marche...etc. Nous ferons également une description précise des appareillages et les principes de mesure.

D'un point de vue général, les techniques de caractérisation peuvent être vues comme une réponse d'un matériau à une excitation comme le montre la figure 52. Selon la propriété mesurée, on a les techniques de caractérisation morphologiques, chimiques, structurales et fonctionnelles.

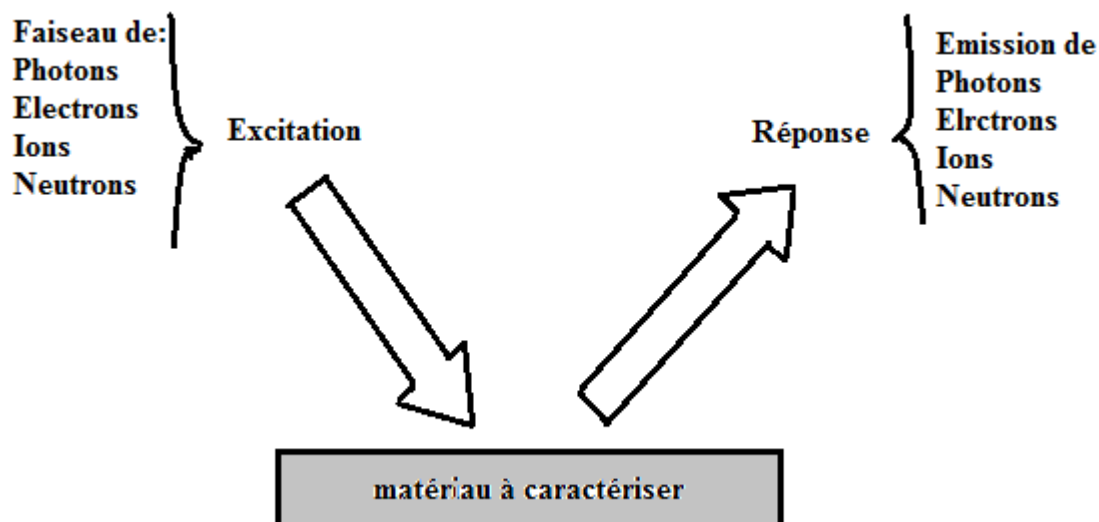


Figure 51 : Description générale des techniques de caractérisation

2. Microscopie électronique à balayage

2.1. Histoire

Il existe deux types de microscopes électroniques : à transmission et à réflexion. En transmission, ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons (quelques centaines de nanomètres). En réflexion, ils opèrent à la surface d'objet massif. Ces microscopes sont dits « à balayage » lorsque l'image est obtenue point par point.

La microscopie électronique à balayage (MEB) créée en 1930 en Allemagne, a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons. Cette technologie a permis l'observation du relief d'échantillons massifs grâce à sa résolution importante ainsi qu'à ses grandes profondeurs de champ et de foyer. La microscopie électronique à balayage est surtout utilisée pour la topographie, la cristallographie, la détection de cassures des matériaux.

Un MEB fournit des informations sous forme d'images lumineuses résultant d'interaction d'un faisceau d'électron avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. En effet, lorsque des électrons pénètrent dans une cible, ils subissent un certain nombre d'interactions avec les atomes de celle-ci dépendant des caractéristiques relatives du faisceau électronique et de la nature du matériau analysé. Les interactions peuvent être :

- des chocs élastiques qui affectent la trajectoire des électrons sans modifier leur énergie : ils engendrent des phénomènes de rétrodiffusion.
- des chocs inélastiques qui se traduisent par un transfert d'énergie au matériau : ils conduisent à l'émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de photons caractéristiques, de rayonnements électromagnétiques dans les domaines de l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge (Figure 52).

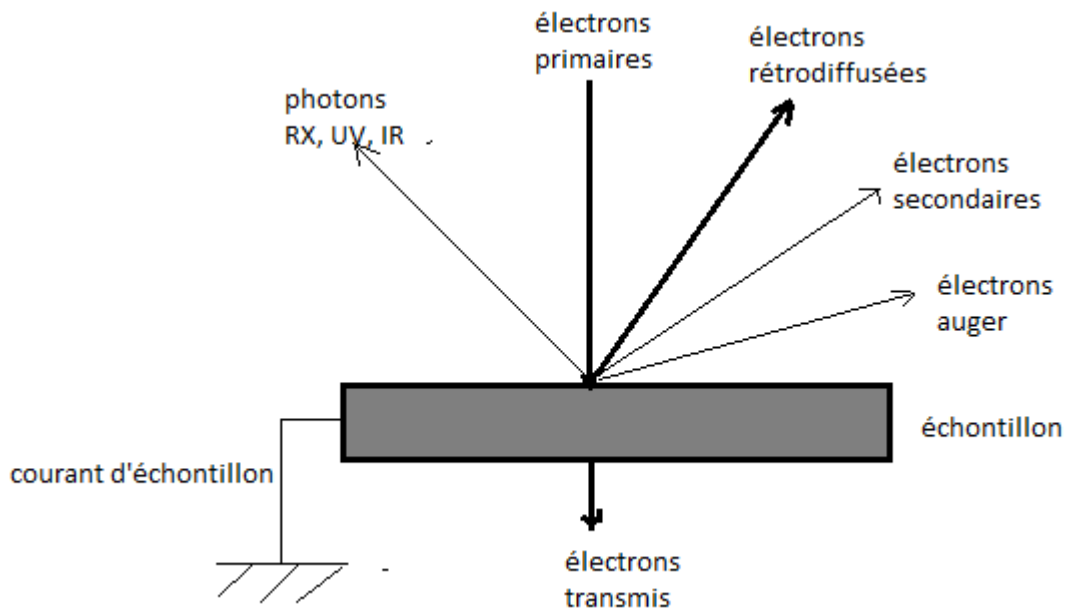


Figure 52: Interaction entre le faisceau électrique et l'échantillon

La conséquence de cette suite de collisions est le changement progressif de direction et de vitesse des électrons le long de leur parcours dans la cible.

2.2. Fonctionnement du MEB

Un MEB est essentiellement composé d'un canon à électron, d'une colonne d'une platine porte-objet pour déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs (Figure 53). En outre, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

Un faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons, qui joue le rôle d'une source, et focalisé par des lentilles électroniques. Celles-ci agissent vis à vis du faisceau d'électrons comme des lentilles conventionnelles photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe de faisceau sont parcourues par des courants synchronisés. Elles soumettent le faisceau d'électrons à un balayage de même type que celui de télévision. Les lentilles électronique, qui sont généralement des lentilles magnétiques, et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle « colonne ». Le faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère, entre autres, des électrons secondaires de basse énergie. Ces derniers sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de

l'échantillon et de la topographie de l'échantillon au point d'impact. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur. Les électrons émis sont recueillis à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. L'image de l'échantillon apparaît alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et peut être enregistrée sur un film photographique ou exportée vers un ordinateur.

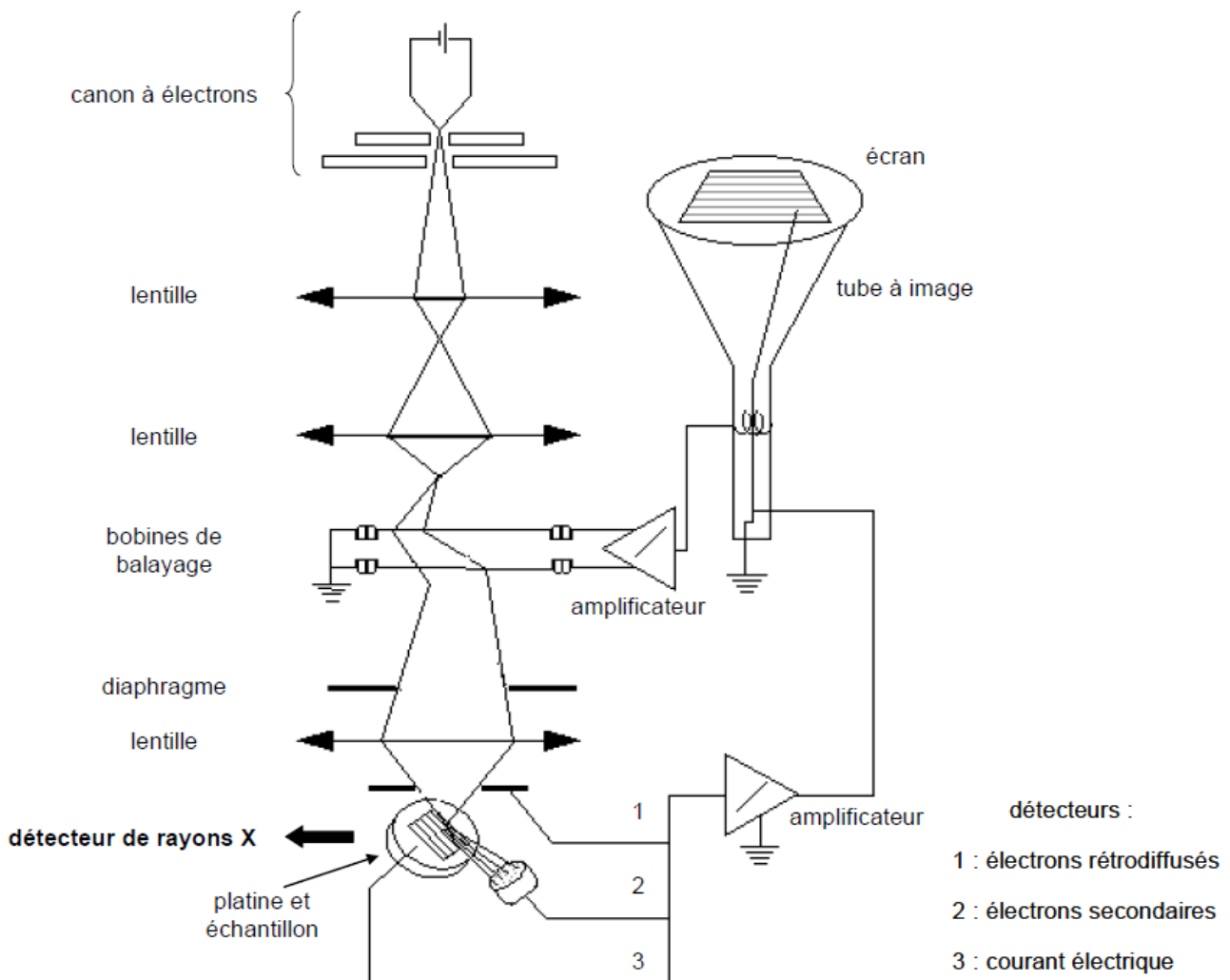


Figure 53 : Fonctionnement du MEB

2.3. Technique de mesure par MEB

a) L'échantillon

La préparation de l'échantillon constitue une étape prépondérante de l'analyse par microscopie électronique à balayage. Dans le MEB conventionnel, la chambre objet a un volume important. Le système de vide, de type secondaire, doit être à fort débit. Pour diminuer la contamination par les vapeurs d'huile résiduelle, on met de plus en plus en œuvre des pompes turbomoléculaires qui donnent un vide propre de l'ordre de 10^{-8} torrs, directement à partir d'une pression atmosphérique.

b) Production de la sonde

Le système de production de la sonde comprend le canon à électron à la tension d'accélération négative V_0 de quelques dizaines de kilovolts, un système de condensateurs électromagnétiques (2 lentilles en général) qui forme une image très réduite, cette image est projetée par une lentille objective sur l'objet.

Aux tensions d'accélération courantes de 20 – 40 KV et avec un canon à filament, on arrive à une intensité de courant de l'ordre de 10^{-12} - 10^{-11} A (1 – 10 PA).

c) Système de balayage :

La sonde est déplacée sur l'objet par un système de déflexion, généralement à bobines électromagnétiques, alimenté par un générateur de balayage à large gamme de périodes. Le grandissement est déterminé par le rapport entre l'amplitude de balayage image qui est fixe et celle de balayage objet qui est réglable.

En plus de divers mode de balayage lents (période de l'ordre de la seconde à la dizaine de secondes) pour l'observation et la mise au point à fort grandissement, les microscopes comportent couramment un mode de balayage rapide aux normes TV pour l'observation agréable aux faibles grandissements.

d) Traitement de l'information et formation de l'image

L'interaction électrons-matière donne naissance à divers rayonnements qui transportent des informations sur l'objet dont ils sont issus : électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger caractéristiques, lumières. La mesure de courant absorbé par l'échantillon peut également servir d'information, ainsi que d'autres effets de l'interaction.

A chacun des phénomènes d'interaction peut correspondre un mode de fonctionnement avec formation d'image. Pour un mode de fonctionnement sélectionné, la variation d'intensité du faisceau image, d'un point à l'autre de l'écran, produit le contraste de l'image.

Le mode de formation d'image par balayage, pixel par pixel, est particulièrement favorable à sa numérisation et à son traitement pour en tirer le maximum d'information.

e) Formation du contraste de l'image

On peut distinguer deux causes de contraste par émission d'électrons : contraste topographique et contraste de composition ou de numéro atomique.

Le coefficient de rétrodiffusion I_r/I_0 croît avec le numéro atomique. Les électrons rétrodiffusés pouvant traverser facilement une éventuelle couche superficielle étrangère très fine, ils sont à l'origine d'un contraste de composition ou de numéro atomique.

2.4. Caractéristiques courantes du MEB

Les caractéristiques courantes du MEB, dans le mode image de base, par émission d'électrons secondaires, sont :

- Résolution de l'ordre de 30 à 100 Å.
- Grandissement pouvant varier de 10 à 100 000 ou plus.
- Possibilité d'observer des échantillons massif de taille centrimétrique ou même décimétrique avec une grande profondeur de champ.

3. Le microscope à force atomique (AFM)

3.1 Principe de fonctionnement

L'AFM fonctionne selon un principe conceptuellement simple, illustré par la figure (54). Une sonde (pointe) de taille microscopique est approchée de la surface à balayer au moyen d'un positionneur de haute précision. Au voisinage de la surface, la sonde est soumise à une force qui dépend de la nature des éléments composant la pointe et la surface. En mesurant cette force à l'aide d'un détecteur adapté, la distance sonde – surface peut être contrôlée à chaque instant. Il suffit que la sonde balaye la surface à l'aide d'un positionneur tout en gardant la force d'interaction constante. La trace x, y, z des déplacements représente une « image » de la surface étudiée.

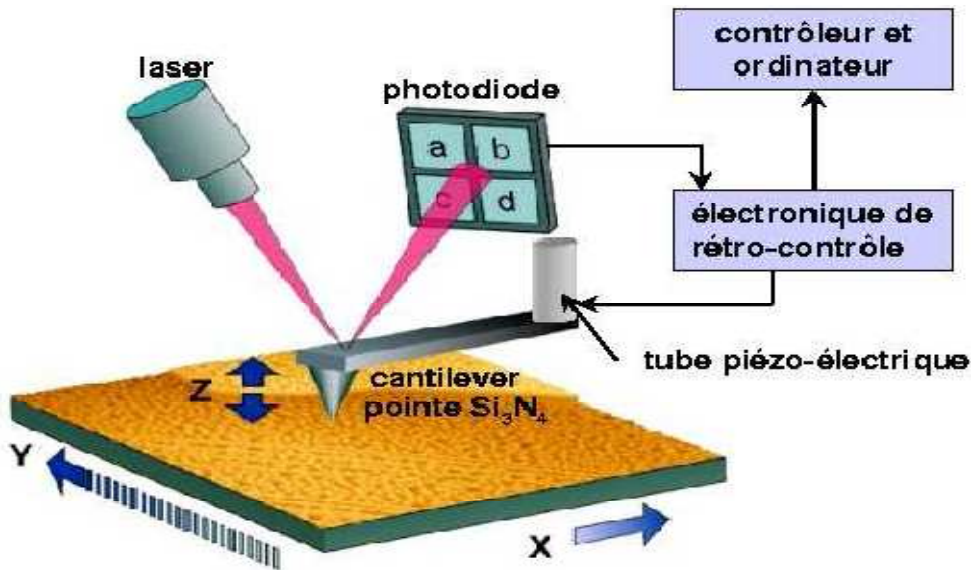


Figure 54 : représentation schématique d'un microscope à force atomique.

Selon la distance pointe/surface, deux types de forces peuvent s'exercer sur la pointe (attractive ou répulsive). Ces forces peuvent avoir des origines diverses. Il peut s'agir de forces de type magnétiques, électrostatiques ou encore capillaires selon la nature de l'échantillon analysé. On distingue deux modes d'utilisation de l'AFM schématisés sur la figure 55. Le mode contact (forces répulsives) où la pointe est systématiquement en contact doux avec la surface. Par contact doux, il faut comprendre un contact tel que les forces de contact soient inférieures en norme aux forces de liaison qui existent au sein de l'échantillon. Le mode vibrant (tapping en anglais) utilise une pointe en vibration permanente de telle sorte que la pointe touche l'échantillon uniquement au plus bas de la déflexion. Ce mode permet une résolution latérale meilleure (1 à 5 nm) et permet d'analyser des échantillons mous.

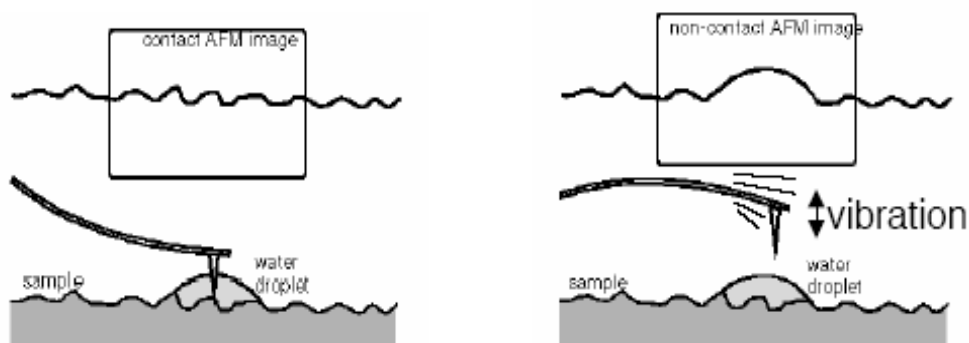


Figure 55: mode contact et mode tapping en AFM

3.2 Composantes d'un microscope AFM

3.2.1. le scanner

le translateur ou « le scanner » est composé d'un matériau piézoélectrique. Il s'agit d'un solide cristallin dont la maille unitaire se déforme sous l'action d'un champ électrique. La déformation dépend de l'intensité du champ et de la direction par rapport au moment du dipôle électrique permanent de solide. Les matériaux aux propriétés piézoélectriques couramment utilisés pour la fabrication des scanners sont des céramiques de titanate de baryum et de plomb. Géométriquement le scanner se présente sous forme d'un tube polarisé radialement. Sur la partie interne et externe du tube sont évaporées deux électrodes métalliques. L'électrode interne sert de référence, et l'externe est divisée en cinq segments, dont quatre disposés radialement. Si l'on applique des tensions symétriques entre deux électrodes opposés, le tube se déforme suivant une direction perpendiculaire à son axe (par exemple X), le deuxième couple d'électrodes permet un mouvement dans la direction orthogonale Y. Le mouvement suivant Z s'obtient par application d'une tension à la cinquième électrode externe.

3.2.2 La pointe

Dans sa version originale et dans la plupart des versions actuelles, la sonde est une pointe très fine intégrée ou collée à l'extrémité libre d'un levier (ou cantilever). La force F résultante sur l'apex de la pointe provoque une déflexion z du levier, ce dernier est mesuré par un capteur de déflexion donnant la force par la loi de Hooke, $F=k z$. La longueur du cantilever est comprise entre 100 et 200 μm , le rayon de courbure de l'apex de la pointe est d'environ 10 nm et la raideur k comprise entre 0,012 et 3 N.m^{-1} . Le matériau utilisé pour les pointes est généralement du silicium ou du nitrure de silicium. La figure 56 présente une pointe au silicium d'un AFM.

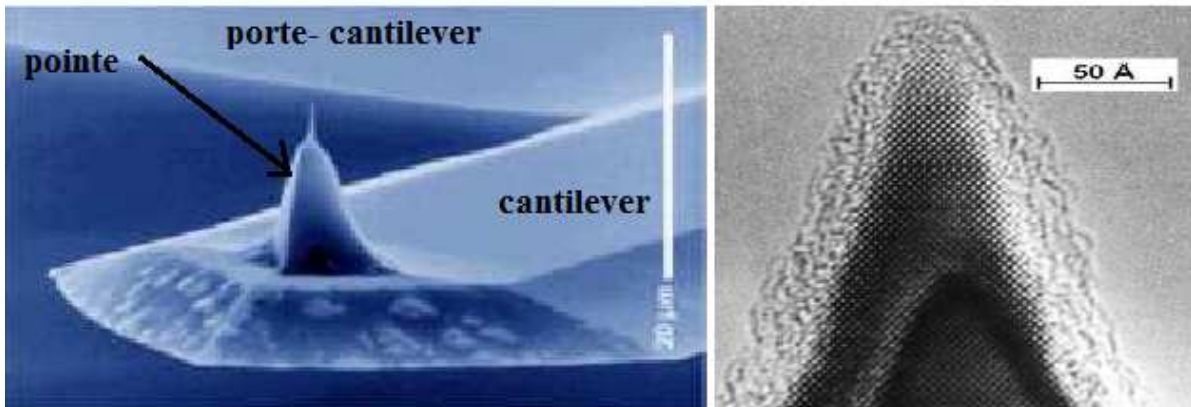


Figure 56 : Images de pointes de silicium pour microscope à force atomique.

3.2.3. Le micro-levier

Les micro-levier de nitrure du silicium utilisés sont fabriqués par lithographie. Ils sont rectangulaire, de dimension de $225 \times 38 \times 7 \mu\text{m}$. Ces micro-leviers possèdent des caractéristiques propres :

- ✓ Fréquence de résonances F_r de l'ordre de 160 KHz en fonction de la forme de levier ;
- ✓ Facteur de qualité Q de l'ordre de 400. Il dépend du bon positionnement du micro-levier dans le système porte levier. Plus le facteur de qualité sera élevé, plus le système se rapprochera d'un oscillateur harmonique.
- ✓ Forme pyramidale avec un rayon de courbure de 10 nm en tête de la pointe.

Lorsque on travaille sur des matériaux mous comme les polymères, la pointe se contamine, ce qui diminue la résolution spatiale.

3.2.4. Système de mesure de la déflexion

La lecture de la déflexion du levier se fait à partir de la mesure de la déviation du faisceau laser, émis par une diode laser, et réfléchi par l'extrémité du levier puis par un miroir. La position de la tache laser est déterminée par une photodiode segmentée.

3.3. Interaction pointes-surface

L'ensemble des forces d'interactions sont principalement :

Les forces de Van Der Waals : forces attractives qui opèrent à quelque Angstroms de la surface.

Les forces coulombiennes : forces répulsives qui sont actives lorsque la pointe est en contact avec la surface.

4. La technique de diffraction des rayons X

4.1. Historique

Les techniques de diffraction des rayons X ont pris leur essor à partir de 1912, date à laquelle Max Van Laue et ses collaborateurs réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction par un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés. La technique a évolué très rapidement et les premières structures cristallines simples ont été déterminées un an après l'expérience de Laue, par W.H et W.L. Bragg. Des progrès considérables ont été réalisés, en particulier grâce au développement des méthodes de mesures précises et grâce à l'utilisation de l'informatique.

4.2. Principe

Dans un réseau cristallin l'arrangement des atomes est régulier et périodique, la distance entre les plans atomiques d'une famille de plan (hkl) est dite distance interréticulaire. Lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de longueur d'onde λ sous une incidence θ le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n$$

Avec : n est ordre de diffraction ;

λ : longueur d'onde de rayonnement ;

d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans (hkl) ;

θ : angle de diffraction

Cette équation comporte deux paramètres expérimentalement variables λ et θ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des paramètres peut être fixé. Le choix des paramètres variables détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- θ fixé, λ variable : méthode de Laue.
- λ fixé, θ variable : méthode du cristal tournant et méthodes des poudres.

La diffraction X permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. Le tableau 3 présente quelques applications de la diffraction. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et leur intensité, permet entre autres la détermination :

- ✓ des phases présentes
- ✓ des contraintes résiduelles
- ✓ des paramètres de maille
- ✓ de la taille des grains

Position des pics de diffraction (2θ)	<ul style="list-style-type: none"> - Nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique ; - Composition d'une solution solide ; - Transformation ordre- désordre.
Variation de position d'un pic de diffraction ($\Delta 2\theta$)	<ul style="list-style-type: none"> - Contraintes résiduelles.
Variation de l'intensité d'un pic de diffraction (ΔI)	<ul style="list-style-type: none"> - Texture cristallographique, mesure d'épaisseur.
Forme d'un pic de diffraction	<ul style="list-style-type: none"> - Taille de grains ; - Microformation (taux d'écroutissage).

Tableau 3. Récapitulatif des paramètres de diffraction X utilisés pour des applications métallurgiques.

4.2. 1. Profondeur de pénétration

En diffractométrie X, la configuration $\theta/2\theta$ (figure 57) est la plus utilisée. L'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre à une vitesse $w = d\theta/dt$ constante. Le détecteur placé dans le même cercle que la source X se déplace avec la vitesse double $w' = 2w$. Avec cette géométrie, la technique de diffraction X est de moins en moins sensible.

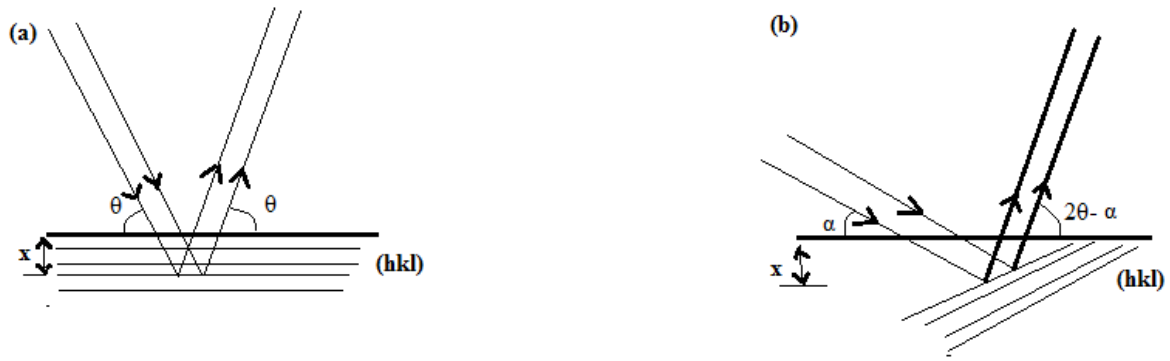


Figure 57 : Schéma de deux configurations de diffraction X.

- (a) Géométrie symétrique $\theta/2\theta$;
- (b) Géométrie incidence rasante.

4.2.2 Détermination de la structure d'un matériau

En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure du matériau par le biais de la diffraction X traversant le dit matériau. Avec les films en égard à leur faible épaisseur, cette technique manque de sensibilité. De plus, la présence d'un substrat conduit généralement à des interférences complémentaires de type orientation préférentielle des grains, macro ou microcontraintes liées au processus de préparation. Il faudra donc prendre des précautions particulières si l'on veut, à l'aide des RX, obtenir des informations utiles sur la structure : choix de rayonnement, champ balayé, etc.

Les effets des contraintes internes peuvent se traduire par des changements de position et/ou l'élargissement des raies du spectre de RX. La dérive de raies est caractéristique d'un changement des paramètres du réseau, ou d'une présence de contraintes résiduelles.

L'étude de la forme des lignes de diffractions donne des indications sur la taille des cristallites mais les microcontraintes ont aussi un effet sur cette forme. On peut faire la discrimination entre ces deux causes en raison de fait que seuls les effets de taille de grains s'appliquent sur tous les ordres de diffraction.

4.2.3 Effet des microdéformations

L'effet des déformations à l'échelle microscopique se traduit par la modification de la forme de pic de diffraction. Le pic de diffraction est d'autant plus large que les domaines cohérents de diffraction sont de petite taille et déformés élastiquement.

La forme d'un pic de diffraction peut être due à un effet :

- ✓ de taille ;
- ✓ déformation ;
- ✓ expérimental : élargissement dû à la divergence du faisceau, à la largeur des fentes, et à la largeur spectrale.

5. Mesure de l'épaisseur par profilométrie

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Les propriétés physiques d'une couche mince et tout particulièrement les propriétés de transport sont fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible.

Dans les mesures d'épaisseur par profilométrie, le palpeur à vitesse constante parcourt la surface à mesurer en la balayant latéralement à un mouvement vertical. Un profil d'épaisseur peut être établi grâce à l'enregistrement de l'amplitude Z en fonction du déplacement horizontal de la pointe.

6. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

6.1. Principe

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des éléments chimiques présents dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistra une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de la symétrie.

Les spectroscopies FTIR sont moins chères que les spectroscopies conventionnelles. De plus, la mesure d'un spectre est plus rapide en FTIR car l'information, à toutes les fréquences, est collectée. Cela permet d'analyser de nombreux échantillons.

6.2 Instrumentation

Le spectromètre à transformée de Fourier envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde absorbées et les intensités de l'absorption. La figure 58 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quant les deux faisceaux se recombinaient, les interférences constructives ou destructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions ont lieu. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.



Figure 58. Schéma d'un spectroscope à transformée de Fourier.

Le signal du détecteur obtenu est comme un interférogramme (figure 59). C'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération appelée transformée de Fourier.



Figure 59. Interférogramme.

Les informations tirées des spectres FTIR sont de deux sortes :

➤ **Informations qualitatives**

Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

➤ **Informations quantitatives**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante d'avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres.

6.3. L'intérêt de la méthode

La méthode FTIR présente de nombreux avantages :

- ✓ C'est une méthode d'analyse simple à mettre en œuvre et non destructrice ;
- ✓ Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques ;

- ✓ La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de tout type d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface.

7. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

7.1. Historique

L'histoire de la SIMS est largement développée dans le livre *Secondary Ion Mass Spectrometry*. Les premières observations ioniques ont été faites par Thomson en 1910. C'était à Herzog and Viehboeck que l'on doit les travaux de base qui ont conduit à l'élaboration de la technique en 1949, à l'université de Vienne, en Autriche.

Deux projets d'instruments de SIMS ont été développés de façon indépendante dès la fin des années cinquante. Les deux premiers instruments, américain et français, intégraient tous les deux un analyseur magnétique. Au début des années 70, des instruments SIMS furent développés avec des quadripôles en guise d'analyseurs. Au début des années 80, à l'université de Münster, des analyseurs à temps de vol furent intégrés à des instruments SIMS.

7.2. Principe

La spectrométrie de masse d'ions secondaires est un procédé d'analyse de surface connu sous le nom "SIMS" (Secondary Ion Mass Spectrometry), qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions. L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de surface de l'échantillon. Le SIMS est la technique d'analyse de surface la plus sensible, mais présente plus de difficultés dans l'interprétation quantitative précise que dans d'autres techniques.

7.3. Instrumentation

Un instrument SIMS comporte une colonne d'ions primaire qui produit sur l'échantillon à analyser une sonde d'ions primaires. La colonne primaire peut être équipée de deux sources produisant respectivement des ions d'éléments chimiques électro-négatifs (oxygène) ou électro-positifs (césium).

L'échantillon est porté à haute tension et les ions secondaires sont accélérés vers un spectromètre de masse magnétique. Comme les ions SIMS ont souvent une dispersion en énergie élevée, il est nécessaire que le spectromètre de masse soit « à double focalisation »,

c'est-à-dire que la dispersion en énergie d'aimant doit être compensée: c'est le rôle du secteur électrostatique qui produit une dispersion en énergie inverse de celle de l'aimant.

Une optique ionique d'adaptation constituée de lentilles électrostatiques est disposée entre l'échantillon et la fente d'entrée de spectromètre. Le fait que le secteur électrostatique, sphérique, et l'aimant soient tous deux stigmatiques permet de transporter l'image de l'échantillon et de projeter une image ionique, filtrée en masse sur un dispositif de conversion ion-photons. Pour les analyses quantitatives, les ions secondaires sont acheminés sur des dispositifs détecteurs, multiplications d'électrons ou puits de Faraday.

7.3.1. Source d'ions primaires

Différents types de canons à ions sont utilisés, la nature des ions primaires varie avec les conditions opératoires. S'il s'agit d'éviter des altérations chimiques de l'échantillon, on utilise de préférence des ions de gaz rares, principalement d'argon ; il leur correspond un assez faible taux de pulvérisation (nombre d'ions secondaires par ion incident). Ce taux varie avec la nature des atomes à pulvériser. Les ions oxygène ou césium conduisent à un taux de pulvérisation plus élevé et relativement plus dépendant du numéro atomique.

L'énergie optimale est généralement entre 3 et 10 keV. La densité de courant (intensité incidente par unité de surface) dépend du mode d'analyse choisi : analyse de surface ou profil de concentration en profondeur.

L'échantillon à analyser doit être placé dans l'ultravide pour éviter la contamination de sa surface, la vitesse d'absorption du gaz résiduel sur la surface doit être inférieure à la vitesse de pulvérisation.

7.3.2. Spectromètre de masse

Un système d'électrodes accélère les ions secondaires à un potentiel V de quelques kilovolts et les focalise sur la fente d'entrée S du spectromètre de masse proprement dit. Ce dernier doit séparer des ions de rapport m/e différents, mais pouvant être voisins. Dans les appareils à haute résolution de masse, on utilise généralement un spectromètre à secteur magnétique, précédé d'un filtre d'énergie à secteur électrostatique, ce dernier ayant pour objet de compenser la dispersion énergétique importante des ions secondaires à la source.

7.3.3. Système d'acquisition

La détection et l'enregistrement du spectre pourrait se faire par photographique, avec une haute résolution dans des montages à focalisation plane sur le film.

L'intensité du faisceau ionique est mesurée le plus souvent par l'intermédiaire d'une électrode de conversion, sur laquelle il produit une émission d'électrons. La mesure du courant ionique peut aussi se faire directement par une électrode en cage de Faraday, reliée à un électromètre à condensateur vibrant. Un système d'acquisition des données assure le traitement et l'enregistrement du spectre.

7.4. Avantages de la technique

- Le SIMS permet d'obtenir des détections limite d'éléments trace entre 10^{12} et 10^{16} atomes/cm³. Du fait de la pulvérisation de la surface de l'échantillon, la technique permet la reconstitution de « profils en profondeur » jusqu'à une profondeur de 10 micromètres. Lorsque le faisceau primaire a une énergie d'impact inférieure à 500 eV, la résolution en profondeur est de l'ordre du nanomètre.
- En analyse de surface, il est courant de distinguer le **SIMS statique** et le **SIMS dynamique**. Le SIMS statique correspond à l'analyse de couches monoatomiques à la surface de l'échantillon, alors que le SIMS dynamique correspond à une analyse de volume. Les processus physiques de production des ions secondaires sont sensiblement différents dans les deux cas.

8. L'ellipsométrie spectroscopique

8.1. Historique:

L'ellipsométrie, dont le principe a été découvert il y a plus d'un siècle par Drude, connaît un grand essor depuis une vingtaine d'années, grâce à l'utilisation de l'informatique et de commande électronique des moteurs. Elle est dédiée à la mesure des épaisseurs et des indices de réfraction de couches minces dans le domaine des semi-conducteurs ou des revêtements optiques.

8.2. Principe

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface plane. La nature intrinsèque de la fonction diélectrique complexe fournit une empreinte du matériau à partir de

laquelle on peut extraire un bon nombre d'informations utiles comme la dispersion de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction ou l'épaisseur. Pour les matériaux particulièrement transparents, on commence donc toujours par chercher la fonction diélectrique de l'échantillon Σ .

$$\Sigma = \Sigma_1 + i.\Sigma_2 = (n+i.k)^2$$

Avec: n: indice de réfraction du matériau

k: coefficient d'extinction du matériau

$$\Sigma_1: n^2 - k^2$$

$$\Sigma_2: 2nk$$

La détermination de l'épaisseur par ellipsomètre spectroscopique consiste à trouver un modèle d'ajustement aux données expérimentales Σ_1 et Σ_2 . Elle se déroule en trois étapes:

- Préparer un modèle optique suivant la structure de l'échantillon (couche anisotrope, rugosité, interface...);
- Définir les fonctions optiques de chaque couche: valeurs initiales de tous les paramètres du modèle comme l'épaisseur ou l'angle d'incidence.
- Ajuster les données et modifier les paramètres du modèle en fonction des erreurs.

Les données calculées convergent vers les données expérimentales suivant des modèles mathématiques. Le plus connu est celui de Cauchy.

8.3. Instrumentation:

D'un point de vue instrumental, un ellipsomètre est généralement constitué d'une source, d'un polarisateur d'entrée qui impose l'état de polarisation à l'entrée, d'un polarisateur de sortie appelé « analyseur » qui mesure l'état de polarisation en sortie et d'un détecteur (Figure 60).

Cependant, il existe diverses stratégies de mesure:

- Mesure par annulation ou méthode de zéro : l'état de polarisation de chaque élément de l'ellipsomètre est fixé, seule une lame quart d'onde utilisée comme indicateur de phase effectue une rotation de façon à ce qu'il y ait extinction du faisceau atteignant le détecteur.
- Méthode à modulation par élément tournant : le faisceau est modulé en polarisation par la rotation du polariseur ou de l'analyseur.

- Méthode à modulation de phase: l'ellipsométrie comporte une lame biréfringente qui oscille à une fréquence de 50 KHZ, ce qui engendre un déphasage périodique entre deux composantes orthogonales du faisceau. Certains ellipsomètres sont équipés d'un goniomètre permettant de travailler à des angles d'incidence différents ou encore d'un système polychromatique.

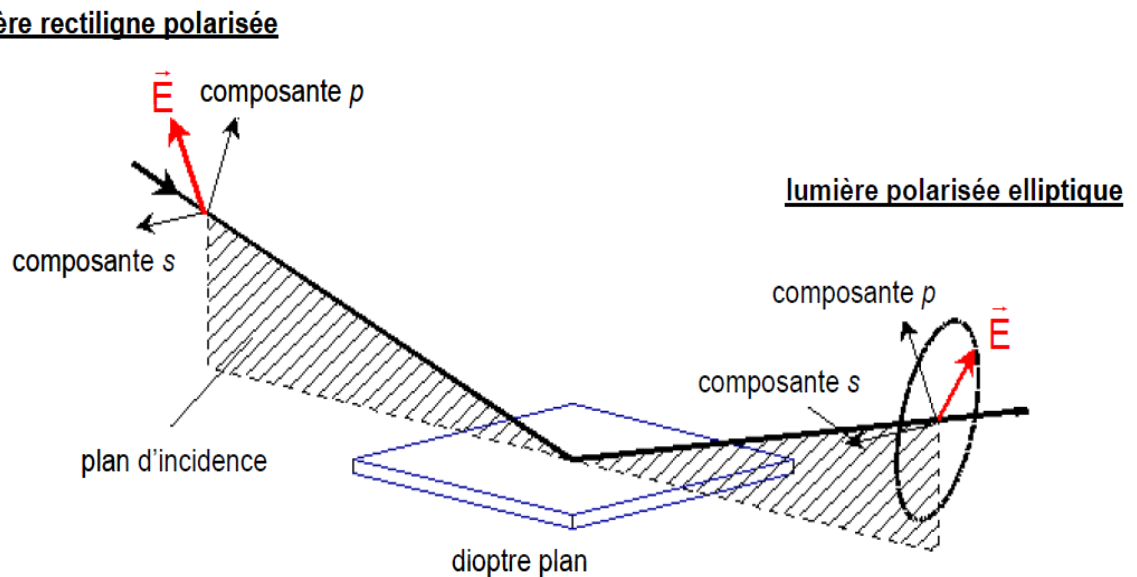


Figure 60: Changement de l'état de polarisation après réflexion sur un dioptre plan.

8.4. Avantage de la technique

Les avantages de l'ellipsométrie spectroscopique sont les suivants:

- ✓ La précision des mesures est de l'ordre de $10^{-3}\mu\text{m}$.
- ✓ C'est une analyse non destructive.
- ✓ Elle ne nécessite pas de préparation de l'échantillon.

8.5. Conclusion :

Nous avons présenté, dans ce chapitre, les techniques de caractérisations les plus utilisées pour évaluer les propriétés structurales et optoélectriques des couches de silicium. Dans notre travail, nous nous sommes focalisées sur la technique AFM que nous avons utilisée pour étudier les propriétés microstructurales des couches de silicium purifiées, les résultats de ces caractérisations sont donnés dans le chapitre 4.

Chapitre VI

Résultats et interprétations

1. Caractérisation microstructurale de wafers multicristallin après purification

Notre équipe a effectué des caractérisations sur des wafers issus d'un lingot de silicium multicristallin purifié qui a été produit par le CRTSE (ex UDTS - Alger) en utilisant leur four de solidification directionnelle. Nous avons effectué des mesures AFM sur ces wafers pour évaluer leur rugosité ainsi que leur qualité cristalline en utilisant le microscope de type SPM/AFM Multimode Nanoscope de marque "*NT-MDT Solver*" fonctionnant à l'air sous conditions ambiantes. Les analyses de rugosité des couches ont été effectuées à l'aide du logiciel "Nova" fourni par le constructeur de l'AFM. La topographie des couches de silicium multicristallin purifiées est représentée sur la figure 16.

Pour avoir des informations sur l'état de surface de ces wafers, nous avons fait une étude de rugosité de surface en mesurant le RMS de rugosité (Root Mean Square roughness). Ces valeurs RMS de rugosité de surface sont déterminées sur une aire de $1.5 \mu\text{m}$ par $1.5 \mu\text{m}$ pour tous les échantillons.

2. Etude comparative avec des wafers de silicium monocristallin

2.1. Comparaison entre propriétés morphologiques

La figure 63 présente une image AFM d'une couche de silicium monocristallin. Comme nous pouvons le voir sur les deux figures 62 et 63, Les analyses AFM révèlent la présence des joints de grains (lignes de dislocations) dans les wafers de silicium multicristallin et illustre un bon contraste optique entre les différents grains contrairement aux wafers de silicium monocristallin où on constate une morphologie uniforme et unie.

2.2. Comparaison entre mesures de rugosités

Comme le montre les figures 62 et 63, La couche de silicium monocristallin est assez polie avec une rugosité moyenne à la surface (R_{rms}) de 2.5 nm tandis que la surface des wafers de silicium multicristallin est relativement rugueuse avec des rugosités moyennes de 10.36 et 14.03 nm.

Résultats et interprétations

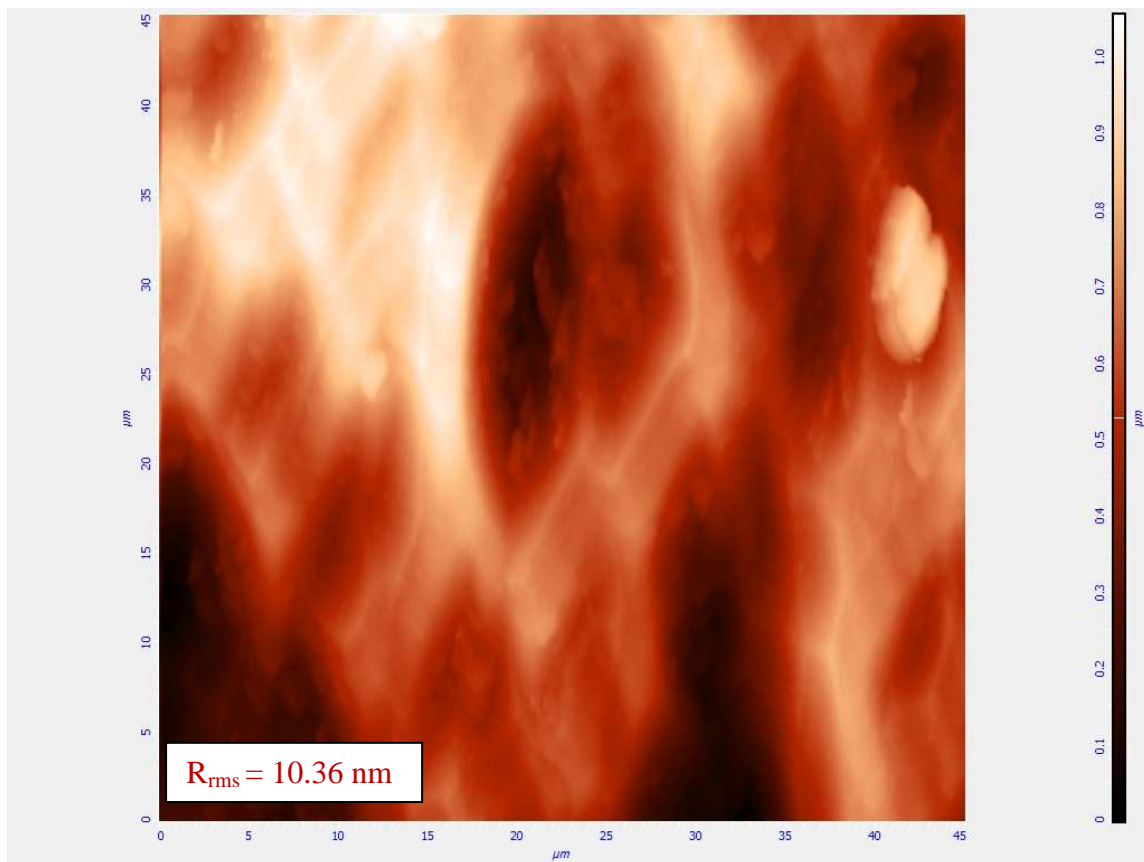
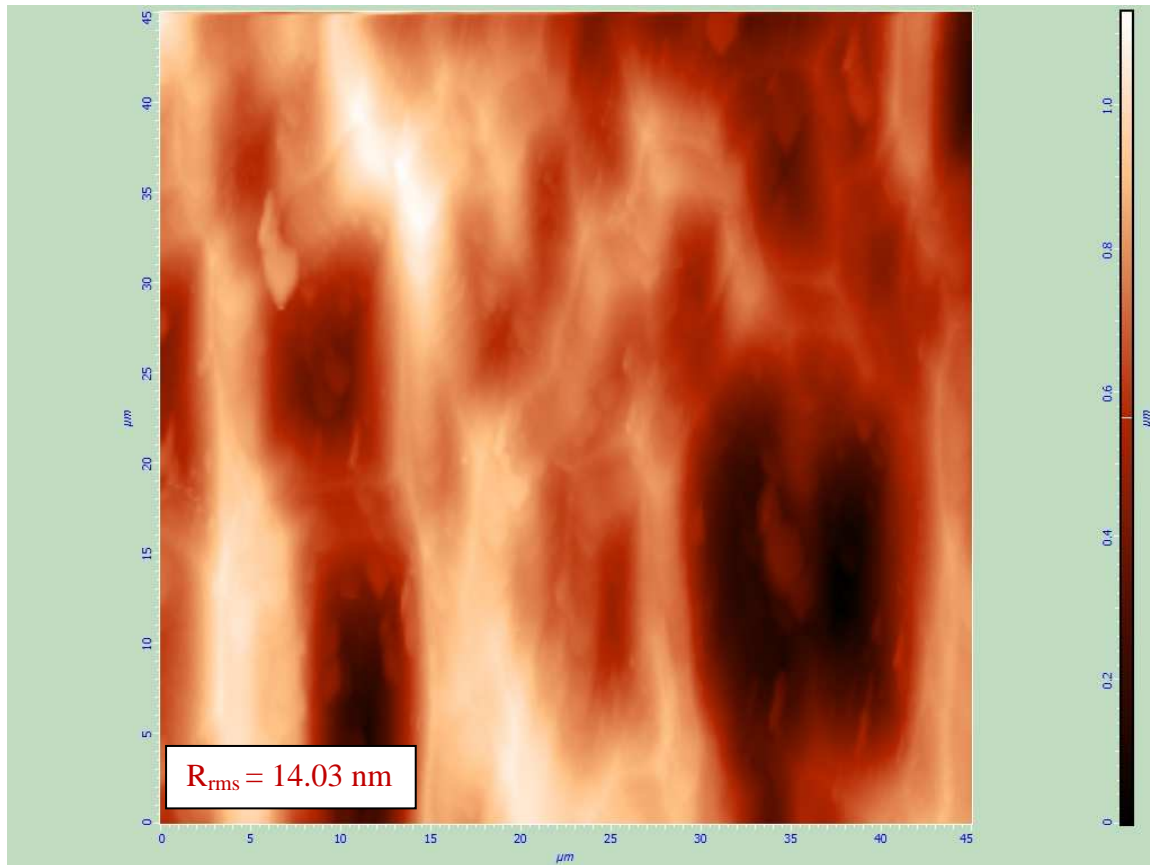


Fig. 62. Images AFM de wafers de silicium multicristallin après purification (reconnaissance des joints de grains).

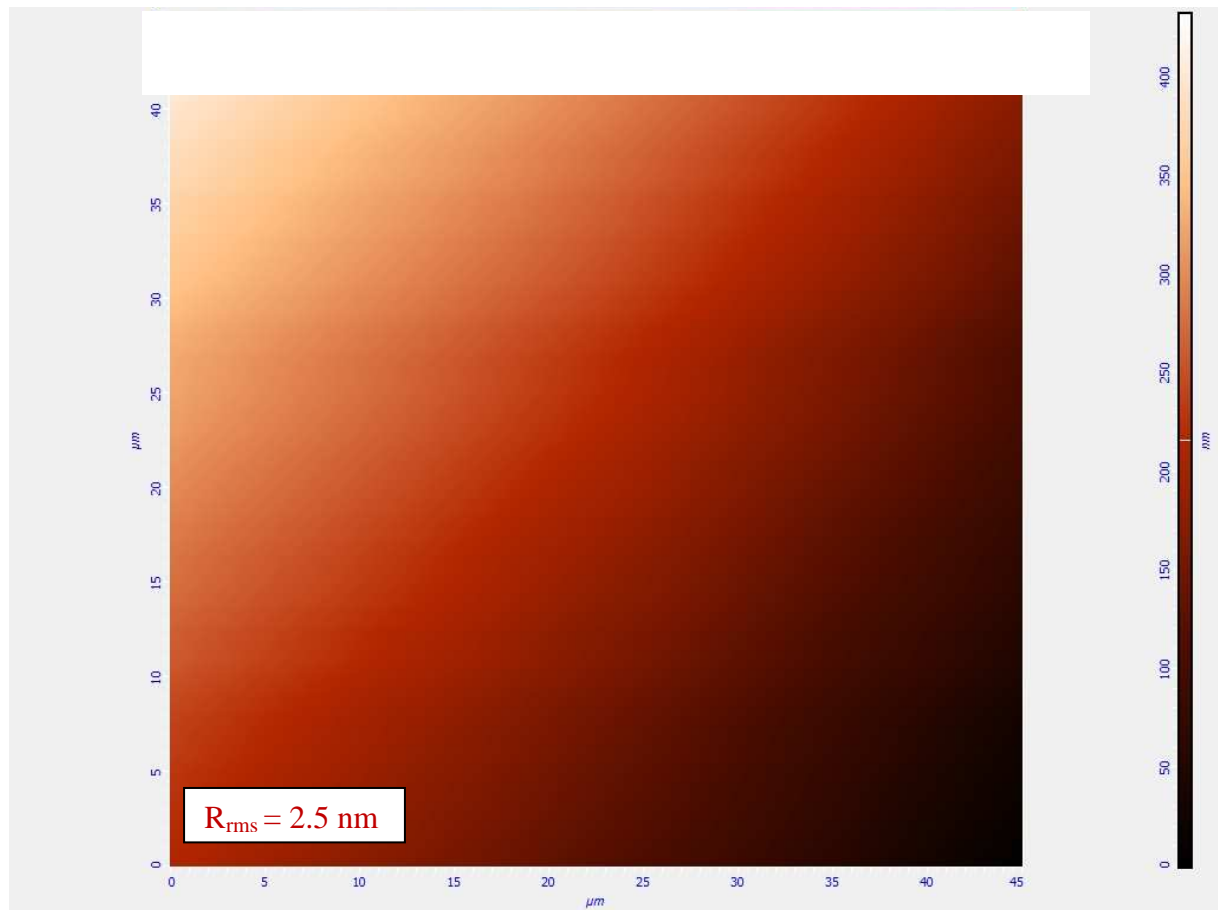


Figure 63. Image AFM d'un wafer de silicium monocristallin[63].

3. Conclusion

Les analyses AFM montrent que les couches de silicium multicristallin élaborées et purifiées au CRTSE d'Alger (ex UDTS), présentent de bonnes qualités morphologiques avec des surfaces denses et des structures présentant de gros grains, ce qui est très avantageux pour la conversion photovoltaïque. En effet, les structures multicristallines à gros grains permettent un meilleur rendement en cellules solaires comparativement aux structures à petit grains.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Notre travail de recherche s'est focalisé sur l'étude de la purification du silicium en vue de son utilisation pour la réalisation de cellules photovoltaïques. De nombreux développements sont effectués par d'autres équipes de recherches en utilisant des moyens conséquents pour optimiser les procédés de purification du silicium et améliorer la qualité électronique de ce matériau.

Dans le cadre de notre étude, nous avons décrit les procédés d'élaboration et de purification du silicium. Nous avons caractérisé des wafers de silicium multicristallin qui sont élaborées et purifiées au CRTSE d'Alger (ex-UDTS) dont l'objectif est axé sur l'élaboration de matériaux à moindre coût pour la conversion photovoltaïque.

Nous avons analysé les propriétés cristallographiques et la morphologie de wafers de silicium multicristallin après purification en effectuant des analyses AFM. Les topographies AFM que nous avons obtenues nous ont permis d'observer les contours des joints de grains illustrant un bon contraste optique entre les différents grains. Ces échantillons présentent une surface relativement rugueuse avec des rugosités moyennes (R_{rms}) estimées à 10.36 et 14.03 nm.

A titre de comparaison, une étude similaire a été effectuée pour les wafers de silicium monocristallin illustrant une morphologie uniforme et une surface relativement lisse avec une rugosité estimée à 2.5 nm.

D'après ces analyses, nous en déduisons que les wafers de silicium multicristallin, élaborés et purifiés au CRTSE d'Alger, présentent de bonnes propriétés cristallographiques et sont donc très compatibles pour des applications en cellules solaires du fait de leur surface dense et de leur structure à gros grains. En effet, les structures à gros grains permettent d'obtenir un bon rendement de conversion photovoltaïque.

En perspective, Il serait intéressant d'effectuer d'autres types de caractérisations structurales et électriques pour une meilleure compréhension des propriétés électroniques du silicium ainsi purifié ; ceci permettra d'optimiser le procédé de purification de ces wafers pour un meilleur rendement de conversion photovoltaïque.

Références

Bibliographie

- [1] : HELALI KAMELIA « Modélisation d'une cellule photovoltaïque Etude comparative » à L'UMM T.O, 2012.
- [2] : MEHIMMEDETSI Boujemla « Application du formalisme Bond Graph à une chaîne de conversion d'énergie photovoltaïque » Constantine 2007.
- [3] : Nichiporuk Oleksiy « Simulation, Fabrication et analyse de cellules photovoltaïque à contact arrières interdigités » Lyon 2005.
- [4] : Zouak Belkacem « Etude de l'évolution des caractéristiques des matériaux thermoélectriques des anciennes et nouvelles générations et application photovoltaïques – thermoélectricité.
- [5] : « La fabrication des cellules photovoltaïques » 2000.
- [6] : Etinne Moulin « Accroissement de l'absorption lumineuse au sein de cellules solaires à couches mince de silicium solaires par addition de nanoparticules et nanostructures métalliques » Docteur de l'université poul Vertine – METZ ,2009.
- [7] : Vanessa Terrazzouni- Daurdrix « Cellules solaires au couches minces du silicium amorphe : Effets du substrat réflecteur texture et de la couche intrinsèques sur le courant photogénéré » Thèse de doctorat, 2004.
- [8] : Mailys grau « Réalisation de nouvelles structures de cellules solaire photovoltaïques à partir de couches mince de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudre » Thèse de doctorat 2012.
- [9] : Ynnick Vechetti « Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince » Thèse de doctorat, 2005.
- [10] :M. Madani, A.Bensaoula et N.E chabane Sain « Réalisation des cellules solaires à couches minces à base de silicium poreux » Unité de recherche des matériaux et énergie renouvelables, Département de physiques, Faculté des sciences exactes.
- [11] :A.Mouhoub « Procédés technologiques Alternatif de réalisation des photopiles solaires au silicium cristallin » Laboratoire des cellules photovoltaïques, Unité de développement de la technologie de silicium, Alger – gare, Algérie.
- [12] :M^{me} BENHMED BENABDALLAH NADIA « propriétés physiques des semi conducteurs (Si monocristallin et Ge) et simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe » Juillet 2006.
- [13] : Julian DEGOULANGE « purification et caractérisation physico-chimique et électrique de silicium métallurgique destiné à la conversion photovoltaïques » 2008.
- [14] : « Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnement » 2012.

[15] : G.Nouet, P.lay, et JL chermant « Le silicium polycristallin polix, élaboration, propriétés et performances » Laboratoire de cristallographie, chimie et physiques des solides, France(1986,1987).

[16] : Benmeddour Amor »Etude et simulations numériques des contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïques » 20/05/2010.

[17] : « influences des interactions impureté-défauts et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin » thèse, université Aix Marseille 2007.

[18] : « Etude de l'affinage oxydant du silicium métallurgique et des ferrosilicium »Thèse, institut National polytechnique de Grenoble, 1995.

[19] : « Influence de la polarisation sur la purification de silicium fondu par plasma thermique »Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris, 2006.

[20] :G. Flamant. V.Kurenoglo « Purification de métallurgique silicium destiné à conversion photovoltaïques » Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006- 2009.

[21] : « Etude des phénomènes d'échanges dans la purification du silicium par plasma et induction » Thèse de doctorat, institut National polytechnique de Grenoble, 2005.

[22] :A. Ourmazd, W-Schroter , « Gettering des impuretés métalliques dans le silicium » 1985.

[23] : J-C Anglezio « Etude de silicium de qualité métallurgique, définition des nuances les mieux adaptées à la synthèse des silicones » Thèse, Université de Paris sud 1991.

[24] :N.yage. M.Abe. kohamazow, H.Baba « Purification de silicium métallurgique destinée à cellules solaire »Progress in photovoltaïques, Rsearch and Application 2001.

[25] :G. Develey « chauffage par induction électromagnétique technologie »technique de l'ingénieur, 2000.

[26] : « Mise au point d'une installation pilote de purification du silicium par plasma. Thermique inductif et modélisations des phénomènes de transfert de matières et de chaleur plasma particule » Thèse de doctorat de l'université de Paris, 1991.

[27] : B.Saadi « contrôle électromagnétique des transferts de masse aux interfaces liquide /liquide Thèse INPG Grenoble, 2006.

[28] : D. Pelletier « Modélisation de la cinétique chimique dans les plasmas inductif » Thèse INP Grenoble.2006

[29] : J.G. Lacombe « Transfert radiatifs dans les plasmas thermiques » Thèse INP Grenoble, 2008.

[30] :F.Roneesac « Analyse chimiques et techniques instrumentales » Dunot, Paris 2004.

[31] : PH. Haumesser, Thèse de doctorat de l'Université pierre et marie Curie « Elaboration par croissances Czochraski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par L'ytterbium »2000.

[32] : H.Mathieu « Physique des semi conducteur et des composants électroniques » Masson, Parie ,1996.

[33] : A Verneuil « Annales de chimie et de physique » 1904.

[34] :J.Czochralski, Zphysik, Chem, 1918.

[35] : Bouhafs Djoudi « Contribution au développement de cellules solaires au silicium multicristallin par gettering au phosphore et atomisation au d'émulsions dopantes » Thèse de doctorat, Année 2009.