MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou



Faculté de Génie Électrique et d'Informatique Département d'Électronique

MEMOIRE

Présenté par:

M^{elle} LADJALI Kahina

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

En : Électronique Option: Microélectronique

Thème:

« Identification de l'orientation cristallographique des grains d'une plaquette de silicium multicristallin par attaque chimique »

Soutenue le : 15 /06 / 2011, devant le jury composé de :

MrBELKAID M.S.	Professeur UMMTO Prés	ident
Mr MOUSSIA.	Dr Maître de Recherche (A). UDTS	Rapporteur
MrKHELOUFI A.	Dr Maître de Recherche (B). UDTS	Examinateur
Mr LAGHROUCHEM.	Dr Maître de Conférence (A). UMMTO	Examinateur
Mr BENNAMANE K.	Dr Maitre de Conférence (B). UMMTO	Examinateur

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués à l'UDTS (Unité de Développement de la technologie du Silicium). Ils n'auraient pas pu aboutir sans la collaboration, l'aide et le soutien de plusieurs personnes que je tiens tout particulièrement à remercier.

Je tiens tout d'abord à remercier Dr. M. BOUMAOUR Directeur de l'UDTS, pour m'avoir accueilli au sein de son établissement, et m'avoir permis de suivre une expérience très enrichissante dans le milieu de la recherche, et d'avoir mis à ma disposition tout le matériel nécessaire pour réaliser mon travail.

Je remercie également monsieur Abderrahmane MOUSSI qui m'a dirigé tout au long de ce travail, pour ses conseils, sa grande disponibilité et son encouragement avec constance dans les moments de doute et d'incertitude.

Je remercie Mr M.S. BELKAID professeur à l'UMMTO, de l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie vivement M^I.A.KHELOUFI, maitre de recherche à l'UDTS, M^I. M. LAGHROUCHE, maître de conférence à l'UMMTO, M^I K. BENNAMANE, Maître de conférence à l'UMMTO, d'avoir accepté d'évaluer et de critiquer ce travail en participant au jury.

Je souhaiterais également remercier toutes le personnel de l'UDTS, en particulier M^{me} MAHIOU, la chimiste de l'équipe pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour son aide dans la réalisation des attaques chimiques. Ainsi que M^{e} Meziani et M'Zaouche pour leurs aides et leurs soutiens durant tout mon séjour à l'UDTS.

J'adresse mes remerciements et ma reconnaissance à M^I Daniel Avignant, et M^I Rachid MAHIOU du LMI (Laboratoire des Matériaux Inorganiques) à l'Université Blaise Pascal en France pour les analyses DRX. Ainsi que M^{Ime} BELAROUSSI responsable de la division de caractérisation pour les observations MEB au CDTA, et M^I KHEIREDDINE ; responsable de la technique de caractérisation DRX au CDTA.

Je présente également mes remerciements à M^e DJADDOUN responsable du laboratoire de cristallographie au département de géologie à l'USTHB, pour la caractérisation DRX.

Finalement, je remercie chaleureusement tous mes proches : mes très chères parents, mes sœurs et frères, ainsi que tous mes amis qui ont toujours été là pour me soutenir et m'encourager durant mes études.

Sommaire

Introduction générale	1
Chanitre I. Silicium · structures at techniques d'élaboration	
1 Introduction	3
2 La structure cristalline et quelques notions de la cristallographie	3
3 Différents type du silicium	3 4
a) Le silicium monocristallin	i 4
b) Le silicium multicristallin	1
4 Élaboration du silicium	0
1 La purification du silicium	0
 2 Fabrication des plaquettes du silicium 	,
2.1 Techniques de croissance du silicium	9
2.1.1 Croissance du silicium monocristallin	9
2.1.1. Croissance du silicium multicristallin par solidification directionnelle	
5 Sciage des lingots du silicium multicristallin	12
6 Propriétés optiques de silicium multicristallin	15
7 Technologie pour la réduction des pertes de réflexion	17
8 Techniques de caractérisation	20
8.1 La diffraction par rayon X (DRX)	20
8.2 Le microscope électronique à halavage (MFB)	20
9 Conclusion	22
7. Conclusion	
Chapitre II :Traitement chimique de la surface du silicium multicristallin	
1. Introduction	25
2. Attaque isotope et anisotrope	25
2.1. Attaque isotrope	25
2.2. Attaque anisotrope	25
3. Techniques de texturisation du silicium multicristallin	26
3.1. Techniques de texturisation mécanique	26
3.1.1. Texturisation mécanique	26
3.1.2. Texturisation par laser	26
3.1.3. Texturisation par gravure ionique réactive RIE (Réactive Ion Etching)	28
3.2. Méthode de texturisation chimique du silicium multicristallin	29
3.2.1 Texturisation alcaline du silicium multicristallin	29
3.2.2. Texturisation acide du silicium multicristallin	27
4 Texturisation par formation du silicium poreux	32
4. 1 La norosité	
4.1. La poissie	
4.2.1 La méthode électrochimique	
4.2.7. La methode de l'attaque chimique assistée par un métal	
4.2.3. La méthode de l'attaque chimique assistee par un metar	
4.2.5. La methode photoeminique	
1. Principe du stainetching	
1. I incipe du stanietening	
2. Dispositif expérimental de la méthode « stainetching »	39
3. Propriétés optiques du silicium poreux obtenu par « stainetching »	39
4. Étude de la réflectance du SiP obtenue par « stainetching » en fonction de la	
concentration de l'HF et du HNO ₃	41
5.Conclusion	43

Chap	itre III : Identification de la structure cristalline des grains de silicium multicri	stallin
1. In	troduction	44
2. Pi	réparation des échantillons	44
3. La	a decoupe des plaquettes	45
4. A	nalyse MEB des échantillons avant traitement chimique	45
5. A	1 Solutions d'attaque chimique des échantillons	47 /8
5	2 Résultats d'analyse MFB après traitement chimique	48 <u>4</u> 9
5.2.1	Résultants d'observation MEB des échantillons avec la solution n°1	
0.2.11	(HF : CH3COOH :HNO3 : 1 : 3 :3)	49
5.2.2.	Résultants d'observation MEB des échantillons avec la solution n°2 (double	
	attaque acide)	51
5.2.3.	Résultants d'observation MEB des échantillons avec la solution n°3 (solution	
	PS de l'UDTS)	55
5.2.4.	Résultants d'observation MEB des échantillons avec la solution n°4	
	(solution alcaline NaOH-IPA-H ₂ O)	58
5.2.5.	Résultants d'observation MEB des échantillons avec la	
	solution n°5 (HF:HNO ₃ :CH ₃ COOH :H ₂ O avec 8:31:10 :8)	61
5.3. A	nalyse des résultats MEB	64
	5.3.1. Interprétation des résultats MEB	64
-	5.3.2. Identification de l'orientation cristallographique des grains d'après les	
morp	hologies obtenues par MEB	71
) 6 An	.4. Conclusion pour les resultats d'analyse MEB	12
0. All	aryse par diffraction des pics de diffraction	75 74
0.1 6 2	 Résultats de la diffraction de rayons X 	74 75
6.2	5.2.1. Première analyse DRX (au CDTA)	
e	5.2.2. Deuxième analyse DRX (au CRNA)	
e	5.2.3. Troisième analyse DRX (au LMI)	79
6.3	3. Indexation des pics	80
	6.3.1. Identification de l'orientation cristallographique des grains d'après les	
résult	ats DRX	
6	5.3.2. Résultats et interprétations	84
6.4.A	nalyse DRX sous forme de poudre	86
6.4.1.	Analyse DRX sous forme de poudre des 12 grains	86
6.4.2.	Analyse DRX sous forme de poudre des grains non identifiés	89
6.4.3.	Analyse DRX sous forme de poudre des plaquettes de silicium multicrisatallin a	vec
	des gros et petits grains	91
7. C	onclusion	92
Conc	lusion générale	94
Référ	ences	96
Anne	xe : calcul de la distance interreticulaire	100

Motivations

Les motivations de ce travail sont dictées par des considérations purement pratiques donc expérimentales. En effet, très souvent au sein de nos laboratoires de recherche, des instruments d'analyse aussi important que le MEB (Microscope Électronique à Balayage) et la DRX (Diffraction de Rayons X)tombent souvent en panne et restent indisponibles pour de longues périodes.

Pour cela, nous avons pensé développer une méthode qui permettra d'identifier l'orientation cristallographique des grains de silicium multicristallin uniquement en utilisant une révélation chimique et une observation au MEB, sans recourir à la méthode DRX.

Nous comptons donc créer une base de données qui fait correspondre à chaque morphologie de la surface traitée chimiquement une orientation cristallographique.

Introduction

Introduction :

La conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique à l'aide de photopiles au silicium fait actuellement l'objet d'intenses recherches tant pour définir les procédés de fabrication des cellules que pour élaborer un matériau de coût réduit.

L'un des axes de réduction du coût a été fait par le choix du développement de la filière multicristalline. Cependant, la qualité de ce matériau est moins bonne que celle du monocristallin à cause de la présence des joints de grains qui introduisent des zones à fortes recombinaisons. Ces joints de grains sont constitués par des surfaces adjacentes de grains d'orientations cristallographiques différentes.

Afin de limiter les effets néfastes de ces joints de grains, on privilégiera les techniques de croissance qui assurent la formation d'une structure colonnaire avec de gros cristaux. Une de ces méthodes qui s'est avérée jusqu'à présent être la plus efficace consiste à procéder à une solidification directionnelle qui permet de cristalliser une charge de silicium dans un creuset avec un gradient de température axial contrôlé.

Les caractéristiques électriques, chimiques et cristallographiques du matériau multicristallin ainsi obtenu, dont la composition et l'aspect cristallin varient dans le volume même du lingot, doivent être connues avant de procéder à la fabrication des cellules solaires. Il a été montré que le rendement photovoltaïque dépendait des « zones de cristallinités » du lingot. Il est donc intéressant de vérifier, s'il existe dans un tel matériau, des orientations de croissance cristalline privilégiées.

Dans cet objectif, ce présent mémoiredécrit les méthodes misesen ouvre pour déterminer les propriétés cristallographiques des grains d'une plaquette de silicium multicristallin. Pour cela, ce travail pratique à pour but de mettre une nouvelle méthode à la disposition de l'expérimentateur qui par une simple observation de la morphologie de la surface lui permettra de se renseigner sur l'orientation cristallographique des grains d'une plaquette de Silicium multicristallin.

L'utilisation de la technique de caractérisation usuelle de diffraction de rayons X, est destinée à déterminer l'arrangement atomique d'une structure cristallisée. Le développement d'une méthode d'identification de phase de silicium, basée sur l'observation de la morphologie

de la surface obtenue par MEB après traitement chimique, devrait donner un nouvel élan à la technique, mais avec un très faible coût et un principe d'utilisation très facile à mettre en œuvre.

Le travail effectué eststructuré en trois chapitres :

Nous rappellerons dans le premier chapitre les différents types du silicium et les étapes à suivre pour obtenir du silicium de qualité électronique, puis nous présentons les propriétés physiques et optiques du silicium, ainsi que les différentes méthodes de son élaboration, et enfin nous allons présenter les techniques de caractérisation qui seront utilisées au cours de notre travail.

Le deuxième chapitre est divisé en deux grandes parties, la première partie est consacrée à la présentation des différentes méthodes chimique et mécanique de texturisation du silicium multicristallin, alors que la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à donner les différents mécanismes de formation du silicium poreux, ainsi que les principales méthodes de son élaboration.

Le troisième chapitre étant le plus important car il présente la partie expérimentale de notre travail, il est divisé en deux parties essentielles. La première décrit toutes les étapes de la procédure que nous allons suivre pour effectuer les attaques chimiques, la seconde, donnera les résultats de la caractérisation MEB et DRX. Et c'est dans ce même chapitre que sont exposés les résultats expérimentaux ainsi que les analyses et les interprétations de ces derniers.

Une conclusion générale rappelle les résultats originaux et les principaux apports de cette étude.

ChapitreI:

Silicium : structures, et techniques d'élaboration

1. Introduction :

Le silicium existe en grande quantité à la surface du globale terrestre, c'est le deuxième élément le plus répondu après l'oxygène. Il n'existe pas à l'état libre mais le plus souvent sous sa forme oxydée (sable, silice, quartz, ...). Le silicium est un semi-conducteur qui représente le matériau de base utilisé par plus de 80% des industries électronique. D'un point de vue structural, il peut se présenter sous différentes formes : amorphe, monocristallin, microcristallin, poly et multicristallin.

2. La structure cristalline et quelques notions de la cristallographie :

Dans la plupart des solides, les atomes sont arrangés selon une structure périodique dans l'espace, plus ou moins complexe, qui représente donc un ordre à grande distance aussi bien qu'à courte distance. Ces structures sont dites cristallines. Les matériaux pour lesquelles il n'en est pas ainsi sont dits amorphes, cet état ne diffère de l'état liquide que par le taux de viscosité. Tout liquide dont la viscosité est supérieur à 10¹³ poise est appelé verre.

Le réseau est un ensemble infini de points ordonnés et répartis régulièrement dans l'espace. Les points du réseau sont appelés nœuds.

Le nœud peut être occupé par un objet qui est répété périodiquement qu'on appelle motif.

Dans le cas d'un réseau tridimensionnel, la maille est un parallélépipède construit sur huit nœuds c'est à dire sur trois vecteurs. Elle est définie par les longueurs des vecteurs, et les angles entre eux α , β et γ , figure (I-1).



Figure I-1 : maille tridimensionnelle

Le choix des vecteurs peut se faire de plusieursfaçon, mais souvent on considère ceux qui engendrent la maille la plus petite qui, par des translations, décrit tout le réseau. Si le motif est une particule (atome, ion ou molécule), on obtient un réseau cristallin. Par conséquent, un solide cristallin est un réseau dont la structure microscopique est caractérisée par un arrangement ordonné et périodique des particules dans l'espace.

• Plans réticulaires :

Un plan réticulaire est un plan passant par trois nœuds non colinéaires du réseau. Une famille de plans réticulaires est un ensemble de plans parallèles et équidistants qui passent par tous les nœuds du réseau. Elle est notée (hkl) où h, k et l sont des entiers relatifs, premiers entre eux, dits indices de Miller. Ces indices sont ceux du plan de la famille le plus proche de l'origine, qui coupe les axes ox, oy et oz respectivement en p=a/h, q=b/k et r=c/l (figure I-2).



Figure I-2 : exemples de plans réticulaires

3. Différents types du silicium :

a) Le silicium monocristallin :

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

Le Silicium cristallise dans la structure diamant, chaque atome est entouré de 4 atomes plus proches voisins, ce qui permet de former des liaisons covalentes. Elle peut être décrite comme étant formée de2 structures c.f.c déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale comme c'est montré sur la figure (I-3). La position de l'origine de la seconde structure c.f.c. par rapport à l'origine de la première est (1/4, 1/4, 1/4).



Figure I-3: La structure diamant du silicium monocristallin [1]

Le silicium monocristallin est constitué d'un seul grain monocristallin,ce qui présente deux principaux avantages : l'absence des joints de grains qui permet d'éviter la recombinaison des porteurs et la présence d'une seule orientation cristallographique. Il correspond à la structure idéale de ce cristal. Les atomes sont arrangés de façon périodique dans la structure diamant avec une distance interatomique d=2.35A°. Le gap de ce matériau est indirect, il est de l'ordre de 1.12 eV à la température ambiante.La figure (I-4) représente un lingot du silicium monocristallin.



Figure I-4 : lingot du silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est une matière première d'une très grande pureté. Il est généralement obtenu par tirage selon le procédé de « Czochralski » ou par fusion de zone.

b) Le silicium multicristallin :

Le silicium multicristallin est moins performant que le silicium monocristallin, mais beaucoup moins cher. Il a été introduit dans l'industrie photovoltaïque à partir des années 1970, il se présente sous forme de lingots. Ce dernier étant d'une structure colonnaire est constitué de la juxtaposition de plusieurs grains, figure(I-5), différents par leur taille qui varient entre le millimètre et quelques centimètres et surtout par leur orientation cristallographique. Les monocristaux sont séparés les uns des autres par des zones perturbées appelées joints de grains.

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



Figure I-5 : plaquette de silicium multicristallin

La figure I-5, montre les différents grains disponibles dans une plaquette du silicium multicristallin fabriquée à l'UDTS.

4. Élaboration du silicium :

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

Les principales étapes qui seront abordées sont :

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

4.1.La purification du silicium:

a) Les réactions de carbo-réduction :

Le silicium est obtenu par réduction de la silice dans un four électrique qui contient un mélange de coke et du sable riche en silice ce qui fournit le matériau dit « métallurgique » [3]. Pour cela les réactions chimiques sont les suivantes [2]:

 $SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$ $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$ $SiO_2 + 2SiC \rightarrow 3Si + 2CO$

b) La purification du silicium :

Pour mieux purifier le silicium obtenu, on le traite avec du Hcl anhydre (sans eau) vers 250° C pour obtenir un composé gazeux plus facile à purifier : Trichlorosilane SiHCl₃. Après une distillation fractionnée, ce dernier est réduit par H₂ vers 1000°C pour former du silicium polycristallin en lingot.

Les réactions sont les suivantes [2]:

 $\begin{array}{rcl} 4\mathrm{SiHCl}_{3} & \rightarrow & \mathrm{Si} \, + \, 3\mathrm{SiCl}_{4} \, + \, 2\mathrm{H}_{2} \\ \mathrm{SiHCl}_{4} \, + \, \mathrm{H}_{2} & \rightarrow & \mathrm{SiHCl}_{3} \, + \, \mathrm{HCl} \\ \mathrm{SiHCl}_{4} \, + \, \mathrm{H}_{2} \, \rightarrow & \mathrm{Si} \, + \, 3\mathrm{HCl} \end{array}$

Le matériau obtenu est de qualité électronique, appelé silicium polycritallin, il sert de produit de départ pour la croissance du silicium massif. Le Si monocristallin et multicristallinsont élaborés à partir du silicium polycristallin comme l'indique le graphe cidessous (figureI-6) [3].



Figure I-6 : Diagramme représentant les étapes de fabrication des siliciums monocristallin et multicristallin[3].

4.2. Fabrication des plaquettes du silicium:

La fabrication des plaquettes à partir du silicium purifié nécessite un grand nombre d'étapes, il faudra tout d'abord réaliser un cristal sous forme de lingot qui sera ensuite découpé en rondelles pour constituer les plaquettes.

4.2.1. Techniques de croissance du silicium :

4.2.1.1.Croissance du silicium monocristallin :

a) La méthode Czochralski :

La technique la plus utilisée aujourd'hui pour la production des monocristaux est le tirage Czochralski. Elle consiste à cristalliser lematériau à partir de sa phase liquide, comme montré sur la figure I-7-b.



-a-.



-b-

Figure I-7 : a- Dispositif expérimental de la méthode CZ [5], *b-* Étapes de la croissance du silicium monocristallin par la CZ.

L'appareillage de tirage Czochralski est généralement composé de 2 parties : une partiesupérieure supportant la tête de tirage et une partie inférieure où se trouve le creusetcalorifugé, chauffé par induction haute fréquence. Pour certains cristaux (silicium,par exemple) un chauffage résistif peut être utilisé. L'ensemble doit pouvoirtravailler aussi bien à l'air ambiant que sous gaz inerte ou sous vide. La perfection du cristal est souvent liée à la précision mécanique du dispositif de tirage, à la sensibilitéde la pesée et au dispositif thermique entourant le creuset.

Le principe de base de cette technique est simple, il peut être décrit selon les étapes suivantes [6]:

- a. L'alliage fondu est monté à une température un peu supérieure à la température de fusion.
- b. Le germe animé d'une faible vitesse de rotation, est amené lentement en contact avec la surface fondu. Si la température de fusion est à sa valeur optimale, le germe commence à fondre, il reste ainsi en contact avec l'alliage fondu.
- c. Après un instant (1 à 3mn), l'étirage commence à vitesse réduite. Le nouveau cristal doit croitre avec le diamètre du germe.
- d. La vitesse de croissance et la vitesse de rotation doivent augmenter jusqu'à leur valeur finale.
- e. La température de l'alliage fondu diminue lentement et le diamètre du cristal augmente. A un point déterminé expérimentalement, la température de l'alliage fondu est stabilisée et après un court instant, le cristal doit atteindre son diamètre final.
- f. La croissance à un diamètre constant est maintenue jusqu'à la longueur désirée.
- g. La croissance est terminée et le système est refroidi lentement.

Pour la croissance de certains matériaux qui doivent être obtenus en grand diamètre, uneméthodeCzochralski modifiée a été mise au point, c'est la méthode Kyropoulos [4]. Le concept de baseest le même que pour le Czochralski mais après démarrage de la croissance, la translation est stoppéeet le contrôle de la croissance est réalisé par une diminution de la puissance du générateur à haute fréquence.

b) La méthode Bridgman :

Le principe de cette technique consiste à faire abaisser lentement un bain fondu dans un gradient de température, en faisant passer le bain de l'état liquide à l'état solide. À l'origine la méthode Bridgman consistait à réaliser une croissance sous tubes horizontaux (méthode fusion de zone). L'appellation Bridgman a été donnée à la croissance en creusets verticaux. Cette méthode a été développée essentiellement pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications pour les cristaux d'halogénures alcalins et de fluorures [6].



Figure I-8: Principe de la méthode de tirage Bridgman [4].

De nombreuses modifications ont été apportées à cette technique en cherchant notamment àconserver le creuset fixe. Ainsi s'est développée la méthode de l'échangeur thermique (HEM) quiassocie la présence d'un germe, placé au fond du creuset, avec un échangeur de chaleur qui permetd'extraire à la partie inférieure du lingot, la chaleur latente de solidification. Le four HEM sera décrit ci-dessous.

4.2.1.2. Croissance du silicium multicristallin par solidification directionnelle :

La solidification directionnelle est une méthode qui consiste à faire croître un lingot de silicium multicristallin avec des grains colonnaires, c'est à dire une croissance des monocristaux du bas vers le haut du lingot. Ceci est basé sur la création d'un gradient de température à l'intérieur d'un four où se trouve un creuset qui contient un bain de feedstock (silicium polycristallin + chutes de silicium monocristallin).

• Description du four HEM (Heat Exchange Method):

Le silicium multicristallin est connu sous plusieurs appellations, dérivant des compagnies de fabrication :

Le Silso de Waker en Allemagne, le Polix de Photowatt en France, le Semix de Solarex, le HEM (Heat Exchange Method) de crystalsystems aux USA et le EMC (ElectroMagnetic Casting) de Sumitomo au Japon.

En Algérie, le silicium multicristallin est mis au point par l'UDTS (Unité de Développement de la Technologie du Silicium) par le procédé HEM (figure I-9).



Figure I-9 : l'intérieur du four HEM de l'UDTS [8]

Le four HEM (figure I-10) est composé d'une grande enceinte à l'intérieur de la quelle se trouvent des résistances chauffante en graphite, cette enceinte est couverte à l'intérieur d'une couche isolante en graphite. L'enceinte est composée d'un porte creuset qui peut effectuer un déplacement vers le bas.

Le creuset en silice repose sur un bloc en graphite appelé Hex(Heatexchanger) qui se déplace verticalement pendant le cycle de croissance du lingot. Un système de pompage permet d'obtenir une certaine pression de l'ordre de 10⁻² (vide primaire) à l'intérieur de l'enceinte pendant le chauffage et assurent une pression contrôlée pendant la suite du process. Le four est lié à un système de refroidissement et de contrôle de la température et de pression. Pour pouvoir contrôler les différentes étapes de la croissance, tout le dispositif est relié à un système de contrôle automatique.



Figure I-10 : Description du four HEM [7].

• Croissance d'un lingot du silicium multicristallin :

Un gradient de température est créé par le mouvement de la plaquette isolante vers le bas. Le silicium liquide est solidifié de manière contrôlée en descendant lentement le creuset vers le bas. Par ce procédé une interface plane solide-liquide se déplace du bas vers le haut du creuset (croissance directionnelle). Ce mouvement permet d'avoir une croissance colonnaire de gros grains et la ségrégation des impuretés métalliques vers la couche supérieure du lingot [7].

A la fin de la croissance, le lingot subit un recuit sous vide.

L'amélioration du fonctionnement de la technique étudiée précédemment et la solidification directionnelle multiple, on peut utiliser pour son fonctionnement plusieurs sources de chaleur espacées de façon égale, la distance entre les sources de chaleur doit être déterminée en fonction de la qualité d'impuretés présentes initialement dans l'élément, les sources de chaleur peuvent être constituées de lampes infrarouges, de bobines d'induction, de laser, d'impulsion de courant longitudinal ou transversal ... etc.

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

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

D'autres méthodes de production se développent, tel que le silicium en ruban, cette solution consiste à produire directement des plaques minces ($<200\mu$ m) de silicium multicristallin en utilisant un ruban de carbone qui passe dans un bain de silicium fondu. Par adhérence, un film de silicium se dépose. Il suffit ensuite de brûler le carbone et on se retrouve avec de fines plaques de silicium prêtent à être découpées en cellules photovoltaïques, permettant ainsi d'éviter l'étape de découpe très préjudiciable. Cependant cette technique n'a pas réussi à s'imposer, en raison notamment de la moins bonne qualité du silicium obtenu (purification moins poussée, cristallisation moins bonne, ainsi que l'uniformité et l'état de surface) et des vitesses de tirage trop faible (quelques cm/min). Cependant les meilleures cellules produites présentent des rendements de conversion moyens d'environ 14 %[9].

5. Sciage des lingots du silicium multicristallin:

Le lingot qui est extrait du four se présente sous la forme d'une brique parallélépipédique de dimensions $L_{\times}l_{\times}hcm^3$. Les parties supérieures, inférieures et les cotés sont contaminées (figure I-11-a).

- la partie inférieure a subi des chocs thermiques durant la croissance du lingot ; ce qui favorise l'apparition des dislocations.

- la partie supérieure est contaminée par les impuretés qui remontent vers le haut durant la création du gradient de température (ségrégation).

 les cotés du lingot sont contaminées essentiellement par la diffusion des impuretés du creuset vers le silicium.

Ces parties présentant des défauts et doivent être éliminées.



- a- Lingot de Si-mc
- b- Bloc de Si-mc

c- Wafer de Si-mc

Figure I-11 : obtention d'une plaquette de silicium à partir d'un sciage du lingot [5].

Le lingot est coupé en briquettes à l'aide d'un fil d'une scie diamantée, comme c'est présenté sur la figure I-11-b. Les bouts de ces dernières sont éliminés par des scies annulaires (scie ID ou InnerDiameter). Chaque briquette est localisée par sa position dans le lingot ; cette position définit la qualité de la briquette correspondante. Celles du cœur sont de qualité meilleure parce que la concentration des impuretés dans cette zone du lingot est faible.

En phase finale, les briquettes seront sciées en plaquettes (wafers) d'épaisseur 0.2 à 0.35 mm grâce à une scie diamantée à diamètre intérieur, qui 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 du sciage. On utilise aussi d'autres types de scies à fil

diamanté(figureI-12). Quelques plaquettes sont enlevées du lot pour subir des testes et des mesures, à savoir, le diamètre, la planéité et l'épaisseur [10].



Figure I-12: Schéma d'une scie à fil [7].

Pour remédier aux dommages causés par le sciage, les plaquettes de Si-mc sont traitées par de la soude NaOH puis rincées dans de l'eau désionisée, puis dans l'acide sulfurique H₂SO₄ pour neutraliser la soude et de nouveau rincées dans de l'eau[11].

Le traitement des surfaces de silicium avec une solution de soude ou d'hydroxyde de potassium est appelé texturisation alcaline. Ce traitement permet d'avoir des formes qui piègent la lumière d'où l'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque.

Il est à noter que les vitesses d'attaque sont différentes suivant l'orientation cristallographique des grains du silicium multicristallin.

La figure I-13 présente le procédé de disparition des microfissures causées par l'abrasif lors du sciage. Ces plaquettes de Si-mc sont plongées dans une solution de soude à 2% chauffée à 85°C [12].



Figure I-13 : Images MEB des surfaces attaquées par NaOH et leur temps d'immersion [12].

Une bonne texturisation est aussi donnée par un double traitement NaOH. La première étape consiste à enlever les dommages causés par le sciage et la deuxième sert à donner une bonne texturisation de la surface [13].

6. Propriétés optique du silicium multicristallin :

Lorsqu'un matériau semi-conducteur (silicium) est illuminé, une partie du rayonnement est absorbée et entraîne la création de paires électron-trou qui modifie localement la conductivité du matériau: l'énergie d'un photon permet à un électron de la bande de valence de passer dans la bande de conduction. Celui-ci laisse une pseudo-charge positive dans la bande de valence : le trou. Cette transition est possible lorsque l'énergie du photon est supérieure au gap de ce matériau.

• La réflectivité :

Pour une incidence quasi normale sur une surface de séparation entre deux milieux 1 et 2 d'indice de réfraction n_1 et n_2 , le coefficient de réflexion, ou de l'intensité lumineuse réfléchie, est donné par la formule [7]:

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 \qquad \dots \qquad \text{Équation I-I}$$

Pour une interface silicium $(n_2=3.9)/air (n_1=1)$, R est de l'ordre de 35%.

Dans le cas d'un substrat de Si-mc, on considère la réflectivité moyenne vu les différentes orientations cristallographiques des grains[7].

7. Technologie pour la réduction des pertes de réflexion :

Le rayonnement solaire incident sur la surface d'un semiconducteur en silicium, va subir une réflexion de prés de 35% de sa quantité.

Pour cela on doit traiter la surface du semiconducteur afin d'avoir moins de pertes. Les deux technologies utilisées pour la réduction des pertes par réflexion sont soit la texturisation de la surface du silicium ou bien la formation du silicium poreux.

• La texturisation :

Toute rugosité de la surface réduit la réflectivité en favorisant les chances pour la lumière de se réfléchir sur le matériau et d'être absorbé une deuxième fois. L'opération de texturisation vise à développer en surface un relief micrométrique (typiquement 5-10 μ m), permettant des réflexions multiples (figure *I-14*). Par exemple, un rayon arrivant en incidence normale par rapport au plan de la cellule est réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, diminuant ainsi le coefficient de réflexion de R à R² [14].



Figure I-14 : Schéma comparatif des phénomènes de réflexion sur surface plane et texturée. I est l'intensité lumineuse incidente, R est le coefficient de réflexion T celui de transmission [14].

• Texturisation alcaline du silicium monocristallin :

L'avantage d'utiliser la texturisation alcaline, est qu'elle présente un bon compromis entre le coût de réalisation et l'efficacité des résultats obtenus. L'industrie photovoltaïque utilise, depuis de nombreuses années, des solutions de texturisation à base d'hydroxyde de potassium (KOH) ou d'hydroxyde de sodium (NAOH) [15]. Ces solutions alcalines gravent le silicium de façon anisotrope et révèlent les plans d'orientation <100> qui forment des pyramides à la surface du silicium. Ces pyramides entrainent des réflexions multiples améliorant ainsi l'absorption de la lumière dans la cellule [15].

La présence d'une seule orientation cristallographique dans le silicium monocristallin permet d'avoir une uniformité de la texturisation de la surface, donc de réduire les pertes optiques des cellules photovoltaïques à base de silicium monocristallin.

Dans le cas d'une plaquette de silicium multicristallin, une texturisation alcaline de la surface est anisotrope car les plans d'orientation (100) sont attaqués plus rapidement et forment des pyramides tétragonales comme le montre la figure I-15. Ces pyramides piègent bien les photons et permettent de diminuer la réflectivité de 34.9% à 12%.



Figure I-15 : Structure obtenue par texturisation NaOH des grains d'orientations (100), image UDTS.

Donc pour ce qui concernele silicium multicristallin, on estime que 20% seulementde la surface est constituée par des grains ayantcette orientation cristallographique, ce qui entraîne uneefficacité moindre du traitement vis à vis de la réflectivitéoptique. Cette méthode n'est donc entièrement efficaceque dans le cas particulier du silicium monocristallin avecune orientation cristallographique (100). Pour remédier à cet inconvénient, ils existent plusieurs méthodes qui permettent d'atteindre cerésultat et conduisent à une texturisation uniforme de lasurface en révélant des plans cristallographiques biendéfinis. On peut citer des méthodes comme la texturisation acide, la gravuremécanique, la gravure laser, la photolithographie, le masquage, etc (objet d'étude du chapitre suivant). Mais leur mise en œuvre est complexeet coûteuse.

8. Techniques de caractérisations :

Les dispositifs expérimentaux qui seront utilisés pour la caractérisation des échantillons au cours de notre étude ; sont la DRX et le MEB, la diffraction par rayons X sera utilisé pour l'identification de l'orientation cristallographique des échantillons. La deuxième technique qui est le microscope électronique à balayage sera utilisée afin d'analyser la morphologie de la surface des échantillons avant et après traitement chimique. Le principe de fonctionnement de ces deux techniques est donné dans ce qui suit.

8.1. La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser rapidement un composé cristallisé. La structure cristalline d'une couche se caractérise par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants, les plans réticulaires (hkl). La distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance interréticulaired_{hkl}. Les distances de chaque famille de plans (hkl) sont la signature d'une phase et elles peuvent être mesurées par diffraction de rayon X.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique arrive en incidence θ sur les plans cristallins, il est diffracté par une famille de plans réticulaires lorsque la condition de Bragg est réalisée [16] :

 $2d_{hkl}sin\theta = n\lambda$ Équation I-2

 $O\dot{u}d_{hkl}: distance \ interréticulaire, \ c'est-à-dire \ la \ distance \ entre \ deux \ plans \ cristallographiques \ ;$

 $\boldsymbol{\lambda}$: est la longueur d'onde du faisceau de rayon X ;

 θ : angle de Bragg ;

n : ordre de réflexion (nombre entier) dans la famille de plans parallèles.

Si nous envoyons une radiation de longueur d'onde λ sur un réseau cristallin et si nous détectons une réflexion à l'angle 2 θ , l'équation nous permet de déterminer la distance interréticulaire d et donc la famille de plans qui diffractent [17].



Figure I-16: schéma de la diffraction de Bragg [17]

a) Principe de fonctionnement :

La méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X, et à retenir l'intensité de rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. La connaissance des angles θ et l'intensité des pics nous permet alors d'obtenir une série de valeur d {*h*, *k*, *l*} qui constitue la signature d'un solide cristallisé.Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller, on peut donc indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Cette méthode d'analyse permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein de cristaux. Cependant, cette technique ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes [18].

b) Appareillage de la DRX :

C'est le montage le plus courant (figure I-17). Le faisceau qui sort du tube de rayons X est divergent sur l'échantillon et du fait de la géométrie, il converge sur le détecteur. Des accessoires sont placés à différents niveau du faisceau afin de limiter la divergence horizontale.

L'échantillon peut être une plaquette solide ou une poudre. Afin de respecter la géométrie de Bragg-Brentano, la hauteur de l'échantillon est définie et doit être respectée.

Il existe différents porte-échantillons qui sont installés sur un « spinner » (figure I-18)qui permet de faire tourner l'échantillon sur lui-même [19].



Figure I-17: principe d'un montage Bragg-Brentan [20]



Figure I-18 :Spinner[19]



Figure I-19 : Porte-échantillon pour poudre et plaquette [19]

8.2.Le microscope électronique à balayage (MEB) :

a) Les différents types d'interaction électron – matière :

L'interaction d'un faisceau d'électrons avec de la matière provoque différentes émissions de particules telles que :

- Les électrons rétrodiffusés, qui proviennent d'une collision élastique avec l'échantillon, et qui sont renvoyés vers la source.
- Les électrons secondaires, qui proviennent des couches situées près de la surface ;
- Enfin, le rayonnement X, qui provient de la désexcitation de certains atomes.

Chaque type de rayonnement est exploitable pour connaître la nature d'un matériau, le MEB utilise ces trois types d'émission, l'émission des rayons X et l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés.

Le microscope électronique à balayage est un appareil d'analyse, pouvant fournir des informations sur la morphologie de la surface d'un objet solide, son principe de base est donné comme suit :

b) Principe de fonctionnement :

La surface de l'échantillon à analyser est balayéepoint par pointpar un faisceau d'électrons, les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et constitue un volume d'interaction dit poire de diffusion.

Le volume de cette poire dépend du matériau analyser (numéro atomique) et de l'énergie des électrons incidents, la profondeur totale de la poire et de l'ordre de $0,2\mu m$ et la largeur maximale est de l'ordre de $0,1\mu m$ [21].

Dans ce volume d'interaction, des électrons du faisceau vont perdre leurs énergies par collisions multiples avec les atomes du matériau donnant ainsi naissance à diverses émissions de particules, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X ... (comme le représente la figure I-20)[21].



Figure I-20: Interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons

L'échantillon balayé par la sonde électronique émettant des informations de différentes formes et qui sont par la suite transformées en un signal électrique, avec une correspondance ponctuelle entre un point de la surface et un point de l'image sur l'écran.

L'image est transmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage, c'est une image de type télévision qui permet une grande souplesse dans le traitement des informations. La résolution du MEB atteint 100 A° et un agrandissement variant de quelques unités jusqu'à 400.000.

9. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté en premier lieu les différents types du silicium et les étapes à suivre pour obtenir un silicium de qualité électronique ou photovoltaïque, Nous avons aussi présenté les techniques d'élaboration du silicium mono et multicristallin. En deuxième partie, nous avons décrit les méthodes de caractérisation qui seront utilisées au cours de notre étude.

Dans ce chapitre, nous avons introduit une étude brève des techniques de réduction de la réflectance, que nous détaillerons dans le chapitre suivant, dans lequel nous allons citer les différentes méthodes de texturisation chimique et mécanique du silicium multicristallin, et les méthodes de formation du silicium poreux.

Chapitre II :

Traitement chimique de la surface du silicium multicristallin

1. Introduction :

Comme nous l'avons brièvement présenté dans le premier chapitre, la texturisation, permet d'augmenter la collection de la lumière dans la cellule solaire et ainsi d'accroitre son rendement. La rugosité de surface peut être réaliséepar différents moyens, soit par texturisation soit par formation du silicium poreux.

Le chapitre suivant est divisé en deux grandes parties, la première partie est consacrée pour présenter les méthodes de texturisation mécanique et chimique du silicium multicristallin ; la deuxième partie de ce chapitre présentera l'étude des méthodes de formation du silicium poreux, en particulier la méthode chimique « stainetching ».

2. Attaque isotope et anisotrope :

2.1. Attaque anisotrope :

La solution d'attaque anisotrope est composée d'un élément oxydant, d'eau et d'un agent qui solubilise le silicate formé au cours de la réaction [1].

L'attaque anisotrope s'effectue dans un milieu alcalin, les solutions les plus utilisées sont les solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium (KOH)ou d'hydroxyde de sodium (NaOH). Ces solutions sont couramment employées dans deux opérations technologiques : le polissage de plaquettes brutes de sciage et la texturisation de la surface qui donne des pyramides pour l'orientation (100). Cette attaque est sélective en ce qui concerne les plans cristallographiques [2], et la vitesse d'attaque chimique diffère d'une orientation cristallographique à une autre, la vitesse d'attaque (v) décroit dans l'ordre suivant : v(100), v(110), v(111) [1].

2.2. Attaque isotrope :

Le décapage isotrope d'un matériau, attaque toutes les directions cristallographiques de la même manière et avec la même vitesse. Pour cela, la solution acide la plus utilisée est le mélange de l'acide nitrique HNO₃, l'acide acétique CH₃COOH, et l'acide fluorhydrique HF. Dans le cas du silicium, le HNO₃ fait oxyder la surface du silicium, les ions de fluores de l'HF produit du silicium soluble qui contient H_2SiF_6 . L'acide acétique aide la formation des espèces d'oxydation par l'empêchement de la dissolution du HNO3 en NO₃⁻ ou en NO₂⁻ [3].

Les surfaces du silicium attaquées par des solutions isotropes sont très lisses. Toutefois, ces solutions attaquent le dioxyde de silicium plutôt rapidement qu'elle attaque le silicium, à savoir que la vitesse d'attaque du silicium varie de 0,7 à 7 μ m/min [3].

3. Techniques de texturisation du silicium multicristallin :

3.1. Techniques de texturisation mécanique du silicium multicristallin :

3.1.1 Texturisation mécanique :

La texturisation mécaniquepar scie multifils permet la production régulière de canaux alignés en forme de V, qui abaisse de manière efficace la réflectivité à une valeur de RE = 8.6% [4].

Le problème de cette texturisation est qu'elle crée une quantité importante de défauts sur une grande profondeur près de la surface, ce qui nécessite de décaper chimiquement la surface plus en profondeur. Plusieurs conséquences actuellement non résolues rendent ce traitement moins efficace du point de vue d'une application industrielle. Citons entre autres le besoin d'utiliser des plaquettes de plus grande épaisseur, la dégradation de la structure géométrique idéale au cours du décapage et la fragilité des plaquettes résultant en une casse importante [4].

3.1.2. Texturisation par laser :

Afin de minimiser les pertes par réflexion à la surface d'une cellule solaire à base de silicium multicristallin, l'utilisation d'un laser peut être envisagée. Le principe de cette méthode est basé sur l'utilisation d'un faisceau de laser pour créer des rainures (c -à-d faire tailler en longueur des conduites) à la surface de la plaquette du Si-mc, avec des espaces de séparation équidistant entre les rainures.

Une analyse MEB de la surface texturisé par laser, révèle des résidus du silicium qu'on peut bien observer sur la figure II-1. Ces résidus du silicium solidifié sont dus à l'interaction du faisceau du laser avec la surface traitée. Le principe est le suivant : l'absorption du laser par la matière (silicium) provoque l'échauffement de ce dernier, ce qui peut causer une fondation partielle de la surface du silicium, une absorption suffisamment élevé du laser par la matière provoque l'évaporation de la couche fondue.D'après ce processus, la baisse de la pression du silicium évaporé et la formation du plasma, permet l'éjection d'une partie du liquide formé, ce qui en résulte de cette éjection violente de la matière fondue la formation et la déposition des gouttelettes du silicium liquide solidifié à l'intérieur et à l'extérieur des rainures [5] ; ce qui est montré sur la figure II-1.



Figure II-1 : Images MEB d'une texturisation par laser qui correspond à des rainures parallèles produites avec une vitesse de balayage du faisceau de laser égale à 20 mm/s et un espacement de 0.09 mm [5].

La texturisation par laser, est suivie d'un décapage chimique. Cette étape est indispensable, car elle permet l'élimination de la couche défectueuse de la surface, ce qui donne de meilleurs résultats avec une surface régulière et lisse.

Après décapage, on peut avoir l'angle entre les rainures qui augmente et qui permet la formation de ce que on appelle V- grooves(ou bien des rainures en forme de V), c'est ce qui est montré sur lafigure II-2. Avec ces images MEB, on peut observer des zones avec des formes régulières qui se forment indépendamment de l'orientation cristallographique du substrat.



Figure II-2 : Images MEB d'une texturisation par laser qui correspond à des rainures parallèles produites avec une vitesse de balayage du faisceau de laser égale à 20 mm/s et un espacement de 0.09 mm, après élimination de 80 µm de la couche défectueuse [5].

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

3.1.3. Texturisation par gravure ionique réactive RIE (Réactive Ion Etching):

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



Figure II-3 : Schéma du réacteur RIE [6].

Pour la technique dela gravure ionique réactive (ou RIE pour "Reactive Ion Etching"), l'échantillon est bombardé par un plasma qui réagit en surface pour former un composé volatil avec les atomes arrachés. Les paramètres du réacteur sontmodifiés, afin de s'adapter à la gravure profonde de plaquettes de silicium. Ainsi, le gaz à l'origine du plasma est du SF₆ dont la réaction avec le silicium produit du SiF₄ qui est évacué par pompage[6].

En résumé, le principe de base de la texturisation par RIE est de mettre en contact les plaquettes de silicium avec le plasma à ions hautement réactif, afin de produire sous certaines conditions la gravure des échantillons.
3.2. Méthode de texturisation chimique du si-mc :

3.2.1. Texturisation alcaline du silicium multicristallin :

La figure II-4, montre les images MEB des résultats de textuirisation par décapage pour sept échantillons avec une solution alcaline NaOH de faible concentration, les sept échantillons représentent sept grains avec sept orientations cristallographiques différentes,comme montré sur la figure II-4. Ces sept grains sont découpés d'une même plaquette du silicium multicristallin.



Figure II-4: images MEB de la morphologie de la surface pour la texturisation par décapage des plaquettes a- vue de dessus, b- vue de profil [7].

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

La morphologie dominante de la surface est les pyramides données pour l'orientation cristallographique (100), des pyramides bien régulières et bien élevées qui permettront une double incidence du rayonnement dans l'air, comme c'est schématisé sur la figure II-5.



Figure II-5: géométrie de pyramides qui permettent une deuxième incidence du rayonnement solaire [7].

Le rayonnement Ray1 arrivant sur le coté d'une pyramide permettant une première absorption, le (i) sur la figure II-5, et il sera réfléchis sur le coté d'une pyramide adjacente permettant une deuxième absorption, c'est le (ii) sur la figureII-5. C'est cette double incidence et double absorption qui permet de réduire la reflectance et ainsi d'accroitre le rendement de la cellule.

La probabilité pour laquelle il pourrait y avoir une double ou une triple absorption d'un rayonnement incident, dépend de l'angle entre le coté de la pyramide et le plan de la surface, c'est l'angle α sur la figure [7].

Un angle $\alpha > 45^{\circ}$ assure une double absorption, comme c'est le cas des pyramides de l'orientation (100).

Un angle $\alpha > 60^{\circ}$ assure au moins une triple absorption.

Pour un angle $\alpha < 45^{\circ}$, peu de rayonnement qui pourrontêtre absorbé une deuxième fois. Comme c'est le cas des pyramides inclinées données par l'orientation(311) après texturisation avec du NaOH faiblement concentré. Jusqu'à un angle α inférieur à 30°, aucun rayonnement ne soit absorber une deuxième fois, c'est le cas du rayonnement Ray 2 de la figure II-5. Dans ce cas, le degré de la réflectance sera équivalent à celle d'une surface polie non texturisée.

La structure de la surface texturisée d'une plaquette du silicium multicristallin, est non uniforme et diffère d'un grain à un autre ; en parlant de la taille et de la distribution au long de la surface de la plaquette. Parfois ils existent des zones ou il n ya pas de texturisation c'est-àdire des surfaces planes comme c'est le cas par exemple des orientations (110) et (221), on peut dire dans ce cas, que ces grains sont stables à la faible concentration alcaline de la solution de texturisation.

Pour cela, et à cause de ces zones non texturisées qu'on peut trouver sur une plaquette du silicium multicristallin après texturisation avec une solution alcaline, ces zones non texturisées dépendent essentiellement de l'orientation cristallographique des grains. La texturisation alcaline n'a guère d'efficacité pour la réduction de la réflectance en utilisant une plaquette du si-mc. On dit que la texturisation alcaline est anisotrope.

Une autre méthode chimique qui est aussi beaucoup utilisée et qui donne de meilleurs résultats, est la texturisation acide isotrope, cette méthode est utilisée pour remédier à l'inconvénient de la texturisation alcaline, en donnant une morphologie de la surface uniforme.

3.2.2. Texturisation acide du silicium multicristallin:

La technique de décapage acide est devenue de plus en plus populaire à cause de sa facilité de mise en œuvre et son faible coût. Cette technique est basée sur l'utilisation d'une solution qui contient l'acide nitrique HNO₃, et de l'acide fluorhydrique HF avec quelques additifs pour le mouillage.

La figure II-6, montre des images MEB d'une surface du silicium multicristallin traitée (décapée) isotropiquement avec la solution acide décrite précédemment.

La structure de la surface qui résulte après texturisation par la solution acide et qui est donnée par l'image MEB de la figure II- 6, présente une morphologie qui contient des trous avec une taille de diamètre qui varie entre 1 à 10 μ m. des trous qui sont uniformément distribués au long de la surface sans tenir compte de l'orientation cristallographique des grains [8].



Figure II-6: image MEB d'une texturisation acide isotrope de la surface Si-mc. a- vue sous un angle donné, b-vue de dessus [8].

L'acide utilisé pour le décapage chimique isotropique est similaire à celui utilisé dans la technique « stainetching » pour la formation du silicium poreux [9].

3.2.3. Micro-texturisation et double texturisation

L'attaque chimique du Si de type P en milieu acide fluoré conduit à la formation d'une microtexturisation de la surface du Si similaire à celle obtenue par voie électrochimique en milieu aqueux. La texturisation de la surface se fait uniformément sur les grains indépendamment de leur orientation cristallographique. La surface obtenue est caractérisée par la présence de trous d'un diamètre typique du dixième de micron.

Dans ce cas, la micro-texturisation est effectuée sur une surface prétexturisée à la soude. L'association de la micro-texturisation à la texturisation alcaline paraît être prometteuse avec une réflectivité effective de 15% pour une surface en Si multicristallin, comparée à une réflectivité de 30% pour la même surface après simple traitement NaOH [10].

4. Texturisation par formation du silicium poreux :

Le silicium poreux est une forme nanostructurée du silicium. Sa morphologie est usuellement classifiée en trois catégories suivant la taille des nanocristallites de silicium qui la composent, dont la taille peut aller de quelques nanomètres à quelques micromètres. On parlera de silicium :

- nano-poreux : cristallites entre 1 et 5 nm
- méso-poreux : cristallites entre 10 et 100 nm
- macro-poreux : cristallites entre 100 nm et 1µm.

Pour le silicium nano-poreux, il y a formation d'une structure spongieuse avec une disposition aléatoire des cristallites les unes par rapport aux autres. Le silicium méso-poreux présente une structure pseudo organisée pour laquelle il y a à la fois apparition d'une organisation colonnaire verticale et d'un reste d'interconnections entre ces colonnes. Les cristallites du silicium macro-poreux, quant à elles, sont disposées de façon très organisée, et vont offrir des propriétés et des applications très différentes des autres morphologies [11].

4.1. La porosité

La porosité est définie comme la fraction volumique de l'espace vide dans une couche poreuse:

$$P = \frac{V0 - Vsi}{V0} \qquad \qquad \qquad \text{Équation II-1}$$

Où V0 est le volume total occupé par la couche poreuse et Vsi le volume de silicium qui reste dans cette couche. La plage de porosités techniquement accessibles se trouve entre 30 % et 90 %.

Une des méthodes d'évaluation de la porosité est la méthode gravimétrique. Si m1 est le poids de l'échantillon avant la porosification, m2 son poids après la porosification, et m3 le poids du substrat après enlèvement de la couche poreuse, on obtient alors [12] :

4.2. Méthodes d'élaboration du silicium poreux

Les quatre grandes méthodes d'élaboration du silicium poreux, sont la méthode électrochimique, photochimique, le décapage chimique assisté par métal, et le décapage chimique ou « stainetching ».

4.2.1. La méthode électrochimique :

Lors de la formation du silicium poreux par attaque électrochimique du silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol, la face arrière du wafer se comportecomme une anode (elle est reliée au pôle positif de l'alimentation). Sa face avant est exposée à la solution électrolytique qui est maintenue à un potentiel électrique négatif par rapport à la face arrière.

Les ions en solution sont majoritairement H^+ et F⁻. Sans l'apport d'un courant électrique, le silicium ne se dissout pas, ou très peu, dans le HF car une couche de passivation par hydrogène est immédiatement crée sur la surface (liaisons Si-H).La dissolution du silicium n'est possible que si le courant délivre des trous issus du matériau à l'interface: C'est la réaction d'anodisation.

En effet, au contact de la solution, les atomes de silicium de l'extrême surface ont créé des liaisons Si-H. Un apport de trous sur la surface détruit ces liaisons Si-H et favorise la formation de liaisons Si-F (Figure II-7).



FigureII-7: Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions F⁻ et l'apport de trous [13].

Une fois que la couche de passivation par hydrogène a été complément éliminée, les ions fluors peuvent attaquer directement les liaisons Si-Si, libérant ainsi des atomes de silicium de la matrice sous forme gazeuse (Figure II-8).



Figure II-8 : Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse [13].

Les propriétés des couches de silicium poreux comme la porosité, le diamètre des pores, lamorphologie et l'épaisseur des couches, sont fortement dépendantes des conditions d'anodisation suivantes :

- L'orientation cristallographique et le niveau du dopage du silicium ;

- la concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte ;

- la densité du courant anodique de formation ;

- La température d'anodisation.

Si ces paramètres sont contrôlés, la maitrise du processus de formation et la reproductibilité des résultats deviennent possibles [14].

4.2.2. Méthode de l'attaque chimique assistée par un métal :

Le principe de cette méthode repose sur la déposition d'une couche mince métallique $(\leq 20 \text{nm})$ sur une plaquette de silicium avant son immersion dans une solution d'acide fluorhydrique et un agent oxydant. Des couches de silicium poreux avec différentes propriétés morphologiques et optiques peuvent être élaborées. Cette formation se produit sans application d'une tension de polarisation.

Le décapage chimique peut être considéré comme un processus électrochimique localisé, le métal déposé agissant comme une cathode locale et il s'interpose à la réduction de l'agent oxydant, d'où l'injection des trous dans le silicium. Des sites microscopiques d'anode locale (Si) et de cathode locale (métal) se forment sur la surface décapée. Le courant circule entre l'anode et la cathode locale durant l'attaque chimique formant ainsi une cellule locale. Exemple : le mécanisme d'attaque dans le cas de l'utilisation du H_2O_2 comme agent oxydant et le platine comme dépôt métallique est le suivant [15, 16]: Cathode (Pt):

$$\begin{array}{rrrr} H_2O_2 &+ 2H^+ &\rightarrow 2H_2O &+ 2h^+ \\ & 2H^+ &\rightarrow & H_2 &+ 2h^+ \end{array}$$

Anode (Si):

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Si} + 4\mathrm{h}^{+} + 4\mathrm{HF} & \rightarrow & 4\mathrm{SiF}_{4} + 4\mathrm{H}^{+} \\ & \mathrm{SiF}_{4} + 2\mathrm{HF} & \rightarrow & \mathrm{H}_{2}\mathrm{SiF}_{6} \end{array}$$

La réaction complète :

$$Si + H_2O_2 + 6HF \rightarrow 2H_2O + H_2SiF_6 + H_2$$



Figure II-9: Illustration schématique de la réduction de H_2O_2 sur les nanoélectrodes de platine (Pt) en injectant des trous dans le substrat de silicium pour initier le décapage chimique [14].

La génération de trous à partir du H_2O_2 et la réduction de H^+ pour former H_2 sont les principales caractéristiques de ce processus, elles sont facilitées par les particules du métal.

4.2.3. La méthode photochimique :

Chapitre II :

La méthode photochimique est une méthode qui ne nécessite pas une polarisation de l'échantillon pour la formation des couches poreuses. Cette méthode a été beaucoup moins étudiée en raison de la non reproductibilité des résultats. Elle a été améliorée par l'utilisation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme agent oxydant par Yamamoto et al [17]. Dans ce cas, la formation des couches poreuses devient fiable et reproductible.

Dans la méthode de l'attaque photochimique, on irradie un échantillon de silicium immergé dans une solution aqueuse de l'HF contenant un agent oxydant H_2O_2 par un laser émettant dans le visible. Une mince couche de silicium poreux se forme uniquement dans la région irradiée.

Un modèle schématique de réaction chimique est représenté sur la figure II-10, les réactions se font selon les étapes suivantes [18]:

- Une radiation de laser He –Ne génère une paire électron-trou comme un porteur dans le substrat du silicium
- Un atome du silicium est oxydé par H₂O et des trous.
- Par l'action du HF, l'oxyde du silicium formé se dissout et donne le composé SiF₄.
- H₂O₂ comme agent oxydant enlève les électrons laissés dans le substrat, et la molécule
 H₂O₂ ainsi que l'ion H⁺ qui a été généré se transforment en une molécule d'eau.



Figure II-11 : schéma du modèle de réaction chimique d'un processus de décapage photochimique des atomes de silicium [14].

4.2.4. Le stainetching :

Chapitre II:

1. Principe du stainetching :

Mis à part la technique électrochimique et les autres méthodes, le SiP peut être aussi formé par une simple et pure dissolution chimique du silicium dans une solution d'acide fluorhydrique HF et d'acide nitrique HNO₃ [19], sans l'intervention d'un courant électrique et sans l'assistance d'un métal. Des études faites sur le SiP formé par « stainetching » révèlent l'existence d'une large variété de la morphologie de la surface qui peut dépendre du dopage du substrat [20].

Des films de silicium poreux sont produis par une immersion d'une plaquette du Si dans une solution HF/HNO₃/H₂O. La dissolution chimique peut être effectuée dans une bécher en téflon à une température ambiante. Durant la réaction, un dégagement du gaz sur la surface du silicium et un changement de la couleur de la surface du silicium est aussi observé [18], d'où le nom « stainetching » qui signifie un décapage avec coloration. La dissolution chimique produit des structures similaires à celles obtenues par anodisation. La similarité entre le silicium poreux obtenu par anodisation et par stainetching, nous conduit à conclure que leurs processus de formation sont similaire [19, 21]. Le décapage chimique des semiconducteurs peut être considéré comme un processus électrochimique localisé [22]. Microscopiquement, des sites d'anode locale et de cathode locale se forment sur la surface décapée avec des courants des cellules locales circulant entre les sites durant le décapage. Par conséquent, le mécanisme de décapage chimique devrait incorporer des sources de trous et d'électrons en excès pour décrire le transfert de charges entre les électrodes. La réaction sur la cathode locale est une réduction du HNO₃ qui produit NO et l'eau. Cette réduction entraine l'oxydation des atomes de silicium par l'injection des trous. L'oxyde de silicium réagit avec HF, formant un complexe soluble (H₂SiF₆) dans l'eau. Les réactions proposées sur les sites d'anode locale et de cathode locale sont données comme suit [23, 24]:

Cathode: $HNO_3 + 3H^+ \rightarrow NO + 2H_2O + 3h^+$ Anode: Si + $2H_2O + nh^+ \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + (4 - n)e^-$

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$$

Où n est le nombre moyen des trous nécessaires pour dissocier un atome de silicium.

Par ailleurs, la reproductibilité des échantillons formés par l'attaque chimique est très difficile et le contrôle du procédé n'est pas aisé à acquérir.

Comme on vient de le voir, la dissolution chimique peut être considérée comme un processus électrochimique local. Toutefois, l'épaisseur du SiP obtenu par « stainetching » est limitée, car en effet, après un certain temps le processus chimique s'arrête de lui-même [21].

Pour le silicium de type P, généralement, le diamètre des pores et l'espace entre les pores sont extrêmement petit qui est de l'ordre de 1 à 5 nm avec une grande homogénéité de l'ensemble des pores [25].

Pour le silicium de type N, le diamètre des pores et l'espace moyen entre les pores diminuent avec l'augmentation de la concentration du dopage. Le diamètre des pores du Si de type N est plus large que celui des pores du Si de type P. Et il y a une forte tendance à ce qu'il se forme des canaux droits pour un faible dopage du silicium [26].

2. Dispositif expérimental de la méthode « stainetching » :

L'installation expérimentale de la dissolution chimique « stainetching » du silicium est très simple par comparaison avec le décapage par anodisation comme c'est schématisé sur la figure II-11. La solution de décapage chimique est constituée d'un mélange du HF : HNO₃ :H₂O qui s'utilise avec différent volume et concentrations. La solution est mise dans un becher en téflon ou en polypropylène. La dissolution chimique est faite généralement sous la température ambiante, sous aucune condition concernant la lumière, et sans aucun apport de chaleur. Sauf que, quelque fois des rayonnements UV sont utilisés, mais seulement dans le cas de l'étude de l'effet du dopage sur la formation du silicium poreux [27].



Figure II-11: dispositif du « stainetching » [27].

3. Propriétés optiques du silicium poreux obtenu par « stainetching » :

Les propriétés optiques du SiP obtenu par « stainetching » dépendent fortement des paramètres du processus de décapage, à savoir : la solution chimique, la durée et la température du traitement chimique. Dans le cas du décapage chimique ou « stainetching », il est difficile de séparer l'effet de composition chimique de la solution et la durée du processus de traitement chimique [28]. À savoir que la concentration de l'acide nitrique dans la solution chimique affecte la porosité du SiP et son taux de formation [28].

Les paramètres technologiques les plus importants doivent êtres en fonction de la composition chimique de la solution et aussi de la durée du traitement chimique, ce qui est nommé Ct, avec C le rapport HF/HNO₃ et t la durée de décapage chimique [29, 30].

Les caractéristiques de la réflectance des plaquettes du silicium multicristallin avec une couche du silicium poreux obtenue par « stainetching » pour des paramètres de Ct variables sont représenté sur les figures II-12 et II-13. La figure II-12 montre la caractéristique de la réflectance du SiP préparé par « stainetching » dans des différentes solutions chimiques pour une durée t fixe. Tandis que la figure II-13 montre la caractéristique de la réflectance du SiP obtenu pour des différentes durées de traitement pour une solution fixe [28].



Figure II-12 : Courbe de la réflectance des couches du SiPresultant des conditions différentes de trois préparations données par les paramètres Ct, aves t une constante [28].

D'après la figure II-12, on peut constater que plus C augmente, plus on a la valeur de la réflectance qui augmente, comme on peut remarquer que la valeur minimum de cette réflectance est presque la même quelque soit la variation de C. alors que d'après la figure II-13, on la valeur de la réflectance qui augmente avec un temps t qui diminue, et on a la variation de l'emplacement du minimum de cette réflectance qui vari avec la variation de la durée de décapage t.



Figure II-13 : Courbe de la réflectance des couches du SiPresultant des conditions différentes de trois préparations données par les paramètres Ct, aves C une constante [28].

Donc en conclusion, on peut dire que la durée du traitement chimique affecte l'emplacement du minimum de la réflectance, alors que la teneur du HNO₃ affecte principalement cette valeur minimum [30, 31].

4. Étude de la réflectance du SiP obtenue par « stainetching » en fonction de la concentration de l'HF et du HNO₃:

Le taux de décapage chimique ainsi que la morphologie de la surface du silicium, par conséquent sa réflectance, dépendent essentiellement de la composition chimique de la solution acide utilisée et leurs concentration.

Pour cela, cette partie est consacrée pour l'étude de la réflectance en fonction de la concentration de l'HF et du HNO₃ de la solution de décapage. La figure II-14 montre la réflectance de la surface pour différentes couches du SiP pour des solutions avec des concentrations d'acide nitrique variable. La réflectance est mesurée pour une gamme de longueur d'onde entre 300 à 1200nm. La figure II-15 montre les résultats de la mesure de la réflectance en fonction de la concentration de l'HF dans la solution HF/HNO₃.



Figure II-14: La réflectance totale pour les couches du silicium poreux décapé par une solution avec des concentrations variables de l'acide nitrique [8].

D'après les figures II-14, une concentration élevée de l'acide nitrique provoque l'augmentation de la réflectance de la couche du SiP formé par la solution qui contient 5 portions du H₂O et une portion de HF[8]. La réflectance minimum tend de changer envers de petites longueurs d'onde avec l'augmentation de la concentration de l'acide nitrique. Pour un mélange de H₂O/HNO₃/HF avec les proportions 5/3/1, la valeur de la réflectance est minimum à 550 nm avec une valeur de 10%.



Figure II-15: La réflectance totale pour les couches du silicium poreux décapé par une solution avec des concentrations variables de l'acide fluorhydrique [8].

La figure II-15 montre que la réflectance décroit avec l'augmentation de la concentration de l'HF. En plus, la réaction se produit rapidement et plus uniformément avec l'augmentation de la concentration de l'HF[8]. La réflectance minimum a changé avec l'augmentation de la concentration du HF à cause du changement de la porosité, mais sa valeur reste toutefois élevé (~10%).

Les figures II-14 et II-15 montrent aussi que ces reflectances restent inférieur à celle obtenue en utilisant la couche SiNx comme une couche antireflection [8].

Ainsi, la solution basée sur l'acide fluorhydrique est utilisée pour accomplir rapidement et uniformément une couche du SiP. Pour 0,5% de HNO₃de la solution (c-à-d1proportion du HNO₃, 200 proportions du HF) pour obtenir le SiP,leHNO₃est utilisé pour mieux contrôler la porosité pendant que la réalisation des couches du SiP reste rapide et uniforme par l'utilisation de la concentration de l'HF élevée. Le résultat de cette solution a une reflectance similaire à celle produite par la couche antireflectionSiNx, comme c'est montré sur la figure II-15 par la courbe nommée « 2dip ~1% HNO₃ » [8].

En conclusion, on peut dire que l'acide HF provoque beaucoup plus l'uniformité des couches du SiPen une courte durée, et l'acide nitrique fait contrôler la porosité du film du SiP.

5. Conclusion :

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

Après cette étude théorique, nous avons constatéque la morphologie de la surface après traitement chimiques varie selon l'orientation cristallographique des grains, pour cela nous avons opté pour développer une méthode pour l'identification des grains d'une plaquette du silicium multicristallin à l'aide d'une révélation chimique sans passer par la méthode de diffraction de rayons X. Le principe de base de cette méthode fera l'objet d'étude du chapitre suivant, qui présentera toutes les étapes à suivre afin de développer cette nouvelle méthode.

Chapitre III :

Identification de la structure des grains du silicium multicristallin

1. Introduction :

La partie expérimentale de notre travail porte sur la présentation des différents procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration des couches poreuses et texturisées sur des différents grains d'une plaquette de silicium multicristallin,

L'autre partie de ce travail, portera sur la présentation des résultats de la caractérisation morphologique de la surface de ces grains avant et après traitement chimique, et l'interprétation des résultats obtenus afin d'identifier l'orientation cristallographique de ces grains.

2. Préparation des échantillons :

Les plaquettes de silicium multicristallin utilisées, ont été élaborées par la méthode de solidification directionnelle dans un four HEM à l'UDTS (Unité de Développement de la Technologie du Silicium) qui permet l'élaboration du lingot par cristallisation et refroidissement directionnel. Le matériau obtenu est une structure colonnaire formée de grains de silicium dont l'orientation cristallographique est différente.

On utilise pour notre étude des plaquettes de silicium multicristallin dont la découpe se fait longitudinalement, afin d'avoir des grains de grandes dimensions.



Figure III-1 : plaquettes de Si-mc élaborées à l'UDTS [10×10cm²] a- Plaquette découpée transversalement. b- Plaquette découpée longitudinalement. c- Séparation des grains de la plaquette

Comme montré sur la figure III-1, on notera la taille des grains qui est nettement révélée par la découpe longitudinale. Les grains présentent une longueur de quelques centimètres (figure III-1.b), contrairement à ceux de la (figure III-1.a) qui sont de quelques millimètres seulement.

Avant tout traitement chimique, les plaquettes subissent un dégraissage selon les étapes suivantes :

- Dans du TCE (trichloroéthane) chauffé jusqu'à l'ébullition
- Dans de l'acétone utilisée à froid
- Rinçage abondant à l'eau disionisée
- Séchage des plaquettes à l'aide d'un flux d'azote.

L'étape du dégraissage est suivie d'un polissage qui se fait selon les étapes suivantes :

- Dans du NaOH à 30% chauffé jusqu'à 80° durant 1min
- Un rinçage abondant avec de l'eau désionisée
- Une neutralisation des plaquettes avec du HCl à 50% (c.-à-d. enlever les Na⁺ qui pourraient rester en surface).

L'intérêt du polissage réside dans :

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

3. La découpe des plaquettes :

Afin de séparer les grains d'une plaquette de silicium multicristallin après polissage, on procède à une découpe manuelle des plaquettes à l'aide d'un stylo à pointe diamantée (comme montré sur la figure III-2, c). On a obtenu 12 échantillons, c'est-à-dire 12 grains avec des orientations cristallographiques qui paraissent à prioridifférentes. Chaque grain est découpé en six petits échantillons, un parmi les six est destiné pour l'analyse DRX (Diffraction de Rayons X) afin d'identifier l'orientation cristallographique ; les cinq autre échantillons sont destinés pour l'attaque chimique avec 5 solutions chimiquedifférentes.

4. Analyse MEB des échantillons avant traitement chimique :

Après les étapes de dégraissage et de polissage, les échantillons obtenus après la découpe sont analysés à l'aide du MEB (Microscope Électronique à Balayage), afin d'observer la morphologie de la surface avant traitement chimique et de faire une comparaison avec la morphologie qu'on va obtenir après attaque chimique.

Le principe de ce microscope est basé sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons très fin suivi de la détection des électrons secondaires émis par l'échantillon. Cet effet est transformé en un signal électrique qui permet l'obtention de l'image de la surface.

Les images ci-dessous représentent les résultats d'observations MEB des différents grains avant attaque chimique de la surface.



Grain 1 à 45°



Grain 2 à 45°



Grain 3 à 45°



Grain 4 à 45°



Grain 5 à 45°



Grain 6 à 45°



Grain 7 à 45°



Grain 8 à 45°



L'analyse MEB pour les 12 grains avant traitement chimique a été faite à l'UDTS.

Les images (photos) MEB ci-dessus correspondent à chaque grain observé. On remarque la morphologie de la surface qui change d'un grain à un autre, cette variation de la morphologie peut être expliquée par la variation de l'orientation cristallographique de ces grains.

A première vue, on note aussi une similitude entre certains grains tels que les grains $n^{\circ}1$ et 3, les grains n° 9 et 12. Les traitements chimiques ultérieurs nous permettrons de conclure s'il s'agit des mêmes grains avec la même orientation cristallographique.

5. Analyse MEB des échantillons après traitement chimique :

Le microscope électronique à balayage utilisé est un « Jehol JSM 6360LV » de la division caractérisation CDTA(Centre de Développement des Techniques Avancées). Cet appareil est équipé d'un détecteur de rayon X de type « SUTW-SAPPHIRE » pour l'analyse EDS. L'appareil est piloté par deux microordinateurs, l'un est utilisé pour l'acquisition et la visualisation de l'image de la partie analysée, alors que l'autre est utilisé pour le traitement et l'enregistrement des spectres (EDS) de cette partie.

Dans notre travail, on s'intéresse seulement à l'acquisition et à l'analyse de l'image MEB de la surface observée.

5.1. Solutions d'attaque chimique des échantillons :

Les différentes solutions chimiques utilisées pour révéler l'orientation cristallographique des grains utilisées dans ce travail sont données dans le tableau ci-dessous.

Dans ce tableau III-1, il est donné la solution chimique, ses proportions ainsi que les références tirées de la littérature.

Les solutions	Les proportions	références
Solution n°1 : HF : CH ₃ COOH :HNO ₃	1 : 3 :3 après 8min (nous avons choisis de faire le traitement durant 6min)	[1] ULYASHIN.Aet al, «Comparison of multicrystalline silicon surfacesafter wet chemical etching and hydrogen plasma treatment: application to heterojunctionsolarcells», Solar Energy Materials & Solar Cells 74 (2002), p195–201
Solution n°2 : Étape n°1 : Formation des mesopors avec: HF : HNO ₃ et eaudisionisée Étape n°2: dans du HNO ₃ :HF suivi d'un rinçage à l'eau disioniséeet séchage.	14:1:5 durant 2 min HNO3:HF (98:2)entre 2 et 5min (nous avons choisis de faire le traitement durant 3min et 30s)	[2] GANGOPADHYAYA. U et al, «Comparative study of different approaches of multicrystalline silicontexturing for solar cell fabrication» Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007), p 285–289.
Solution n°3 : Solution PS	une solution fortement concentré en HF. Le temps du traitement chimique est de 5min.	équipe UDTS.
Solution n°4 : Texturisation avec une solution alcaline qui contient NaOH-IPA-H ₂ O	Le temps du traitement est de 15min, on maintient la température de la solution entre 85 à 90°C.	équipe UDTS.
Solution n°5 : HF :HNO ₃ :CH ₃ COOH :H ₂ O	Avec les proportions: [8:31:10:8] durant 3 min.	[3]GUNASEKARAN.Met al, «A new vapor texturing method for multicrystalline silicon solar cell applications», Materials Science and Engineering B 153 (2008), p 66–69

Tableau III-1 : Solutions d'attaque chimique des grains

5.2. Résultats d'analyse MEB après traitement chimique :

5.2.1. Résultants d'observation MEB des échantillons avec la solution n°1 (HF : CH3COOH :HNO3 : 1 : 3 :3):

Les différents grains sont observés sous un angle de 45° , avec un agrandissement de $\times 1000$ et sans métallisation.



Grain n°1



Grain n°3



Grain n°2



Grain n°4



Grain n°5



Grain n°6



Grain n°7



Grain $n^{\circ}8$



Grainn° 11

Grain n°12

D'après les images MEB pour les grains traités avec la solution n°1 qui contient l'HF/CH₃COOH/HNO₃ avec les proportions 1/3/3. On peut dire qu'il s'agit seulement d'un traitement de polissage, car l'attaque avec cette solution donne des surfaces brillantes, lisses et peu rugueuses, comme c'est le cas des échantillons 1, 3, 7, 10 et 11.

On observe pour ces grains, une surface presque plane avec formation des crevasses en surface non profondes. Par contre, pour les grains n°4,5 et 6, on observe une perturbation plus ou moins marquée. Il y a formation de quelque macropores profonds avec une taille de diamètre entre 10 à 40 μ m et qui possèdent des arrêtes perpendiculaire à la surface des échantillons (c'est le cas du grain n°6).

Pour les grains n° 8 et 9, la perturbation est fortement observée, on remarque en surface la présence de macropores d'une taille qui dépasse $30\mu m$ avec une profondeur de l'ordre de 10 à $20 \mu m$, ces pores présentent aussi des arrêtes perpendiculaires à la surface des grains.

5.2.2. Résultants d'observation MEB des échantillons avec la solution n°2 : une double attaque acide 1) HF : HNO₃ : H₂O avec 14:1:5 durant 2min, et 2) HF : HNO₃avec les proportions 2 :98 durant 30min et 30s]:

Les différents grains sont observés sous un angle de 45° , avec un agrandissement de $\times 1000$ et de $\times 10000$.



Grain 1 à 10^3



Grain 1 à 10^4





Grain à 10^3



Grain 4 à 10^3



Grain 3 à 10^4



Grain 4 à 10^4



Grain 5 à 10^3



Grain 5 à 10^4



Grain 6 à 10^3



Grain 6 à 10^4



Grain 7 à 10^3



Grain 7 à 10^4



Grain 8 à 10^3



Grain 8 à 10^4



Grain 9 à 10^3



Grain 9 à 10^4



Grain 10à 10³



Grain 10 à 10^4



Grain 11 à 10^3



Grain 11 à 10^4



Grain 12 à 10^3



Grain 12 à 10⁴

Chapitre III : Identification de la structure cristalline des grains de silicium multicristallin.

Après traitement des 12 grains avec la solution n°2 qui se présente en une double attaque acide, nous avons obtenu les images qui sont représenté ci-dessus.

D'après ces résultats, on observe avec l'agrandissement à 10^3 des surfaces plus ou moins perturbées pour les différents grains. Une forte perturbation est marquée pour les grains n°1, 2, 7, 8, 9 et 10. Qui présentent des macropores avec des arrêtes perpendiculaire à la surface. On observe pour le grain n°1 et 10 la formation de macropores avec un diamètre de l'ordre de 10 à 40µm, et une profondeur qui varie entre 5 à 10µm pour les grains n° 7, 8 et 9.

Une certaine rugosité est aussi observée pour les grains n°3, 4, 5 et 6. Mais qui reste faible par rapport aux grains décrits précédemment. A la surface de ces grains, il existe quelque macropores mais qui sont d'une profondeur très faible.

En fin, pour les grains n°11 et 12, on remarque que la surface est faiblement perturbée avec quelque zones qui n'ont pas réagit vis-à-vis de la solution d'attaque chimique n°2.

Avec l'agrandissement à 10^4 , on observe une structure spongieuse de la surface pour tous les grains traités, avec un degré de profondeur des pores variable, c'est le cas par exemple du grain n°1 et 8. On peut dire qu'à 10^4 , la distribution, la profondeur et la taille des pores est plus ou moins uniforme. La structure mesoporeuse est révélée pour la totalité des grains et de façon répétitive. La taille des mésopores est de l'ordre de 1 à 2 µm.

5.2.3. Résultants d'observation MEB des échantillons avec la solution n°3 (solution PS de l'UDTS) :

Les différents grains sont observés sous un angle de 45°, avec différents agrandissements de $\times 100, \times 1000, \times 3.10^4$, et de $\times 7.10^4$.



Grain 1 : a- sans métallisation



Grain 2 : sans métallisation





Grain 3 : sans métallisation







Grain 5 : avec une couche de métallisation a- avec un agrandissement à 10^2



Grain 4 : avec une couche de métallisation b- avec un agrandissement à 3.10^4 à 45°



Grain 5 : avec une couche métallisation b- avec un agrandissement à 10³





Grain 5 : c- avec une couche de métallisation Grain 6 : d- avec une couche de métallisation



Grain 7 : sans métallisation a- agrandissement à 10³



Grain 7 :sans métallisation b- agrandissement à 7.10⁴



Grain 8 : sans métallisation



Grain 9 : sans métallisation



Grain 10 : avec une couche de métallisation





Grain 11 : avec une couche de métallisation a- agrandissement à 10^3

Grain 11 : avec une couche de métallisation b- agrandissement à 3.10^4



Grain 12 : avec une couche de métallisation

D'après les images MEB, on peut dire que la solution attaque différemment la surface des 12 grains, en commençant par une attaque douce pour les grains $n^{\circ}1$, 2, 3, 4, 5, 6, 10 et 12.

La morphologie de ces grains est montrée avec l'agrandissement à 10^3 pour les grains n°1 et 5 et qui présentent en surface quelque large crevasse. Avec l'agrandissement à 3.10^4 , ces grains présentent une texture uniforme mais qui diffère d'un grain à un autre en parlant de la taille des pores qui varie entre 0,05 pour le grain n°2 et 3 à 0,3µm pour les grains 4, 5 et 6.

Pour les grains n° 7, 8 et 9, on observe une très forte perturbation, en passant par une rugosité moyenne pour le grain n°11, On remarque que les macropores du grain n°7 sont très profonds et d'une forme orientée de gauche vers la droite, le diamètre de ces pores est d'une taille qui varie de 1 à 30μ m. pour le grain n°8, les pores sont d'une forme allongé et sont orienté verticalement. L'ensemble des macropores pour les grains n°7, 8 et 9, donne une structure sous forme d'un nid d'abeilles.

A faible grossissement ($\times 1000$) la structure en surface est plane sans aucune aspérité, cette solution ne révèle rien à faible grossissement.

5.2.4. Résultants d'observation MEB des échantillons avec la solution n°4 (Solution de texturisation alcaline qui contient NaOH-IPA-H₂O) :

Les différents grains sont observés sous un angle de 45°, avecl'agrandissement de×1000, et × 10000.



Grain 1 à 10^3



Grain 2 à 10^3



Grain 1à 10⁴



Grain 2 à 10⁴



Grain 3 à 10^3



Grain 4 à 10^3



Grain 3 à 10^4



Grain 4 à 10^4



Grain 5 à 10^3



Grain 5 à 10^4



Grain 6 à 10^3



Grain 6 à 10^4



Grain 7 à 10^3



Grain 7 à 10⁴



Grain 8 à 10^3



Grain 8 à 10⁴



Grain 9 à 45• à 10³



Grain 10 à 45° à 10³



Grain 9à 45° à 10⁴



Grain 10à 45• à 10⁴



Grain 11 à 45° à 10³



Grain 12 à 45° à 10³



Grain 11à 45• à 10⁴



Grain 12à 45• à 10⁴

Les résultats d'observation MEB obtenu pour les 12 différents grains après une attaque chimique avec une solution alcaline sont représentés sur les images ci-dessus.

D'une manière générale, on peut dire que la rugosité de la surface est observée pour tous les grains avec une variation de la morphologie d'un grain à un autre. La structure dominante pour ces échantillons, est une formation de pyramides pour les grains n°2, 4 et 12. Des pyramides régulières pour le grain n°12, et inclinées pour les grains n°2 et 4. Ces pyramides se présentent avec des tailles variables, on observe de petites pyramides (de 1 à 2μ m), comme il existe aussi des pyramides en début de formation, qu'on peut voir avec l'agrandissement à 10⁴. Ce début de formation est aussi observé pour les grains n°5et 6, avec quelque grandes pyramides qui sont déjà formé.

Pour les grains n°7,8 et 9, une formation de triangle dessiné en surface est observée avec l'agrandissement à 10^4 , comme on observe aussi sur ces même grains des zone ou il n ya pas de perturbation qu'on peut voir à 10^3 .

D'après ces images MEB, on observe aussi des zones sur la surface de ces grains qui n'ont pas réagi vis-à-vis de la solution alcaline utilisée, qui se présente par des surfaces planes qu'on peut visualiser avec l'agrandissement à 10^3 pour les grains n°1 et 3, comme on peut voir aussi des perturbations marquées sur ces mêmes grains avec l'agrandissement à 10^4 .

5.2.5. Résultants d'observation MEB des échantillons avec la solution n°4 (HF:HNO₃:CH₃COOH:H₂O avec les proportions 8:31:10:8 durant 3minutes):

Les différents grains sont observés sous un angle de 45°, avec l'agrandissement à 10000.



Grain n° 1



Grain n° 2



Grain n° 3



Grain n° 4



Grain n° 5



Grain n° 6



Grain n° 7



Grain n° 8



Grain n° 9



Grain n° 10



Grain n° 11

Grain n° 12

Après analyse des images MEB des 12 grains après attaque chimique avec la solution $n^{\circ}5$, nous avons constaté que la morphologie de la surface est en grosso modo presque identique avec celle obtenue avec la solution $n^{\circ}1$.

On peut observer en surface la formation de large crevasse avec des profondeurs qui varient d'un grain à un autre. On a par exemple une profondeur des macropores plus marqué pour les grains n°1, 7, 9 et 12 qui est de l'ordre de 10 à 15μ m, avec les macropores des grains n°7 et 9 qui présentent des arrêtes perpendiculaires à la surface. On a aussi les grains n°3 et 10 qui présentent des crevasses peu profondes de l'ordre de 1 à 5 µm. Par contre, on peut observer pour les grains n°4, 6 et 11, ou on a juste des crevasses dessinées en surface avec presque aucune profondeur, exception faite pour quelque uns.

On peut aussi observer pour les grains $n^{\circ}5$ et 8, qui possèdent en surface une structure qui n'a pas beaucoup changé avec cette attaque chimique par comparaison avec la morphologie avant attaque chimique. Pour cela, on peut dire que ces grains ($n^{\circ}5$ et 8) n'ont pas réagit vis-à-vis de la solution $n^{\circ}5$.

La remarque importante aussi à donner pour cette solution, est que la morphologie des grains n°3, 10 et 11 donnée avec la solution n°5 est identique avec celle donnée avec la solution n°1 pour ces mêmes grains.
5.3.Après analyse MEB :

5.3.1.Interprétation des résultats :

D'après l'analyse des images MEB, on remarque une certaine similitude de la morphologie de la surface pour certain grains, cette ressemblance qui est différente d'une solution à une autre, mais aussi différente avant traitement chimique des grains, comme montré ci-dessous:

1. Avant traitement chimique :

La ressemblance observée est entre les grains n°2 et 4 :



Grain 2 à 45°

Grain 4 à 45•

Entre les grains n°8 et 9 :



Grain 8 à 45°

Grain 9 à 45•

2. D'après la solution n°1 :

Entre les grains n° 2, 6 et 12 :



Grain 6à 45°

Grain 2 à 45•

Grain 12 à 45•

Entre les grains n°8 et 9 :



Grain 8 à 45°

Grain 9 à 45•

Entre les grains 3, 10 et 11 :



Grain 10 à 45•

Grain 11 à 45•

Grain 3 à 45°

3. D'après la solution $n^{\circ}2$:

Entre les grains n° 5, 6, 7, 8 et 9 :



Grain 5à 45• à 10³

Grain $6\dot{a}$ 45° \dot{a} 10³



Grain 7à 45• à 10³

Grain $8\dot{a} \ 45^{\bullet} \dot{a} \ 10^{3}$ Grain $9\dot{a} \ 45^{\bullet} \dot{a} \ 10^{3}$

Cette ressemblance est beaucoup plus marqué entre les grains n°5 et 7, et entre les grains n° 6 et 9.

Entre les grains $n^{\circ} 3$ et 4 :



Grain 3 à 45° à 10^{3}

Grain 4 à 45° à 10³

4. D'après la solution n°3 :

La similitude est entre les grains n° 1 et 5 avec l'agrandissement à 1000 :



Grain 1à 45• Entre les grains n°7, 8 et 9 :



nue les grains ir 7, 6 et 7.



Grain 7 à 45°

Grain 8à 45°

Grain 9à 45°

Entre les grains 4 et 6 avec l'agrandissement à 10 000 :



Grain 4 à 45°

D'après la solution alcaline n°4 :

Pour cette solution, on regroupe les grains qui ont la même morphologie et on les compare avec des morphologies de grains déjà obtenus d'après la littérature [4] :

• La morphologie du grain n°1 qui donne en surface une sorte d'avalanche de neige.



Images MEB de la morphologie de la surface après texturisation, d'après la littérature [4], a- Vue de dessus, b- vue de profil.

• La morphologie des grains n°2 et 4 qui sont identiques, et qui présentent des pyramides inclinées en surface.





Images MEB de la morphologie de la surface après texturisation, d'après la littérature [4], b- Vue de dessus, b- vue de profil.

• Les grains n°5 et 6 qui se ressemblent, et qui présentent des grandes pyramides en formation et début de formation.



Images MEB de la morphologie de la surface après texturisation, d'après la littérature [4], c- Vue de dessus, b- vue de profil.

• Les grains n°7, 8 et9 ; présentent des triangles dessinés en surface.



Grain 7 à 45° à 10^{3} Grain 8 à 45° à 10^{3} Grain 9 à 45° à 10^{3}



Images MEB de la morphologie de la surface après texturisation, d'après la littérature [4], d- Vue de dessus, b- vue de profil.

Entre les grains n°10 et 11 : •



Grain 11 à 45° à 10³

Enfin, la morphologie du grain n°12 qui donne des pyramides droites. •



Grain 12à 45° à 10⁴



Images MEB de la morphologie de la surface après texturisation, d'après la littérature [4], e- Vue de dessus, b- vue de profil.

D'après la solution n°5 :

Entre les grains n°7 et 9 : •



Grain 7à 45° à 10⁴

Grain 9à 45° à 10⁴

Entre les grains $n^{\circ}4$ et 6 :



Grain 4à 45°

Grain 6à 45

Entre les grains n°3 et 10:



Grain 3à 45°

Grain 11à 45° à 10^4

D'après cette ressemblance de la morphologie de la surface des grains trouvée pour chaque solution utilisée, on peut conclure que :

- La similitude des morphologies des grains veut dire une similitude de l'orientation _ cristallographique de ces mêmes grains, c'est le cas par exemple des grains n° 8 et 9, cette ressemblance est confirmé pour les cinq solutions chimique utilisées à part la solution n°5.
- Chaque solution chimique attaque différemment les grains d'une plaquette du silicium multicristallin qui possède différentes orientation cristallographique. On a par exemple la solution n° 1, qui donne la même morphologie pour les grains n° 2, 6 et 12 ; alors qu'aucune des quatre solutions ne donnent cette ressemblance pour ces mêmes grains. On a aussi la solution n° 3, qui donne la même morphologie pour les grains n°1 et 5, et aucune des autres solutions donne ce résultat.
- Par contre, il existe des solutions différentes en leur contenu et proportions de leurs constituants mais qui donnent la même morphologie pour certains grains, c'est le cas exemple de la solution n° 1 et 5 avec les proportions par [HF/CH3COOH/HNO3 :1/ 3/3] et [HF/HNO₃/CH3COOH/H₂O : 8/31/10/8] respectivement, mais qui donne la même morphologie pour les grains n° 1, 10 et 11.

Après étude de la morphologie de la surface obtenue après les différents traitements chimiques. Nous avons constaté que parmi les 5 cinq solutions utilisées, la solution alcaline est celle qui donne le plus de contraste entre les différents grains.

En effet, cette solution à base de NaOH présente une attaque anisotrope contrairement aux solutions acides qui présentent une attaque isotrope. Le résultat est assez net avec la solution alcaline, du fait que les différentes orientations cristallographiques sont attaquées avec des vitesses différentes.

5.3.2.Identification de l'orientation cristallographique des grains d'après les morphologies obtenue par MEB:

Une comparaison des morphologies des 12 grains obtenus par MEB, après attaque chimique avec la solution n°4 (la solution alcaline de l'UDTS), avec les résultats déjà obtenus d'après la littérature [4]. Peut nous permettre d'identifier l'orientation cristallographique de certains grains analysés, de la manière suivante ;

- les grains n°2 et 4 avec les pyramides inclinées correspondent à l'orientation (311).
- Le grain n°1 correspond à l'orientation (321).
- Les grains n°5 et 6 correspondent à l'orientation (210).
- Les grains n°7, 8 et 9 avec des triangles dessinés en surface. correspondent à l'orientation (111).
- Le grain n°12 avec des pyramides régulières correspond à l'orientation (100).

Le numéro du grain	(hkl) interprété par
	l'article [4]
Grain n°1	(321)
Grain n°2	(311)
Grain n°3	/
Grain n°4	(311)
Grain n°5	(210)
Grain n°6	(210)
Grain n°7	(111)
Grain n°8	(111)
Grain n°9	(111)
Grain n°10	/
Grain n°11	/
Grain n°12	(100)

Ces résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III-2 : identification de l'orientation cristallographique de certain grain d'après les résultats de la littérature

Remarque :

La remarque à faire pour ces résultats d'identification de l'orientation cristallographique de certain grain d'après l'analyse MEB, est que la similitude de la morphologie par exemple pour les grains n°2 et 4, ou bien pour les grains n° 5 et 6, pour les quels nous avons attribué respectivement les orientations (311) et (210), n'est pas confirmé par les autres solutions. Donc, est ce qu'on peut dire pour ces grains qui ont la même morphologie de la surface, qu'ils ont la même orientation cristallographique ?

C'est ce qui reste à prouver avec l'analyse par diffraction de rayon X.

5.4. Conclusion des résultats d'analyse MEB:

L'étude de la morphologie de la surface des grains d'une plaquette du silicium multicristallin obtenue après traitement à l'aide de différentes solutions chimiques est reportée dans cette première partie. Après l'étude de la morphologie obtenue par MEB et par comparaison avec des résultats déjà obtenus d'après la littérature, nous avons réussi à identifier l'orientation cristallographique de certains grains.

Ces premiers résultats de l'identification restent à confirmer avec la caractérisation DRX, qui sera l'objet d'étude de la partie suivante, qui fera une correspondance entre chaque orientation cristallographique obtenu par DRX avec chaque grain analysé, et chaque morphologie du grain avec son orientation cristallographique.

Au cours de cette étude d'identification de l'orientation cristallographique des grains d'après la morphologie de la surface, nous nous sommes intéressés qu'aux résultats de la solution n°4. Cela est dû au fait que les morphologies obtenues par les solutions acides ne sont pas régulières, et que leurs structures sont difficile à décrire.

6. Analyse par diffraction de rayons X :

La diffraction des rayons X (de longueur d'onde λ entre 0.1 et 10nm) consiste à enregistrer les rayons X diffractés par unéchantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction del'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta/2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support, (voir chapitre 1).

La connaissance des angles θ et l'intensité des pics nous permet alors d'obtenir une série devaleur d {*h*, *k*, *l*} qui constitue la signature d'un solide cristallisé.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller, onpeut donc indexer les pics de diffraction selon ces indices $\{h, k, l\}$.

Une fois que l'analyse DRX faite, on obtient des spectres de l'intensité en fonction de l'angle θ , ou bien en fonction de la distance interreticulaire d. L'étude du spectre obtenu par diffraction de rayon X, nous permet de déterminer la façon dont les atomes sont arrangés dans le matériau analysé en donnant les (hkl) de chaque pic que contient le spectre. Le spectre DRX, nous renseigne aussi sur le taux de cristallinité du matériau étudié, comme c'est montré sur la figure suivante (figure III-2).



Figure III-2 : taux de cristallinité donné d'après le spectre de diffraction de rayon X [5].

La présence de bosse toute seule dans le matériau (spectre en grenat sur le la figure III-2), veut dire que le matériau est amorphe, alors que la présence de pic (spectre en vert) dit que le matériau est cristallin, par contre la présence à la fois de pic et d'une bosse dans le spectre (spectre en bleu) veut dire que le matériau est semi-cristallin.

Remarque :

La présence de bosse dans le spectre DRX est due à deux causes principales :

- La première est que le matériau analysé est vraiment amorphe (figure III-2)
- La seconde, est que le manipulateur a mal choisi les paramètres du diffractomètre.

6. 1. Indexation des pics de diffraction :

Une fois l'analyse par diffraction de rayon X est effectuée, on obtient un diagramme de diffraction, représentant le nombre de coups vus par le détecteur en fonction de l'angle de détection 20. Les pics mis en évidence doivent alors être comparés aux tables internationales du *Joint Committee on Powder DiffractionStandards*(JCPDS), qui recensent toutes les réponses aux rayons X des structures connues. On peut alors, par comparaison avec ces fiches, établir la structure et l'orientation du matériau analysé.

Sur la figure III-3 est donnée à titre d'exemple, la fiche JCPDS du silicium. Elle est repérée par son numéro, ici 00-003-0544. On peut y trouver l'intensité des pics de diffraction (I) des différents plans repérés par leurs indices de Miller (h, k et l). A chaque ligne correspond une distance interréticulaire propre à la famille de plans considérée (notée d).Ou, comme sur l'exemple donné, un angle de diffraction 20.



Chapitre III : Identification de la structure cristalline des grains de silicium multicristallin.

Figure III-3 : Exemple de fiche JCPDS du silicium, obtenu à partir du logiciel EVA.

Des renseignements complémentaires y apparaissent : le groupe d'espace auquel appartient le matériau (S.G) sur le tableau, la nature de la maille élémentaire (lattice), dans notre cas c'est cubique, les différents paramètres de maille (a et c), le volume du motif élémentaire ainsi que le nombre d'atomes (Z) qu'il contient.

La fiabilité de la fiche et les références bibliographiques qui ont permis d'obtenir ces données, sont également des informations très importantes qu'on peut trouver aussi sur cette fiche.

6.2. Résultats de la diffraction de rayons X :

Lesorientations cristallines de nos 12grains (échantillons) découpés d'une plaquette du silicium multicristallinont été déterminées par la diffraction des rayons X.

Durant notre étude nous avons effectué plusieurs analyses DRX, comme c'est expliqué ci-après:

6.2.1.La première analyse DRX :

Cette caractérisation a été réalisée au CDTA (Centre de Développement des Techniques Avancées), en utilisant un diffractomètre de type « Bruther D8 Advance (θ , 2θ) ».

Spectres obtenus au CDTA :

L'analyse avec cet appareil, avec les conditions d'acquisition : intervalle d'angle 2θ variant de 10 à 89° par pas de 0,05°, nous a donné des spectres qui ne possèdent aucune information concernant le cristal du silicium, car nous avons obtenu un spectre d'une structure amorphe, qui présente un bruit avec aucun pic significatif.



- 76 -



Une deuxième analyse a été faiteavec le même appareil, c-à-d le « Bruther D8 Advance (θ , 2 θ) », mais en changeant les paramètres du diffractomètre. Le manipulateur a utilisé un intervalle d'angle de 5,000° à 88,000°, avec un pas de 0,0010° et une durée du pas qui est de 2 secondes. Cette analyse pour le grain n°1 a duré quatre heures et nous avons obtenu le spectre ci-dessous ; sur lequel on remarque toujours le bruit et la présence d'aucun pic.



6.2.2.La deuxième analyse :

Pour cette analyse, nous avons utilisé un diffractomètre de type « Xpert – pro » du CRNA (Centre de Recherche Nucléaire d'Alger), cet appareil qui est de marque PHILIPS.

Ce type de diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X avec anticathode en cuivre d'une longueur d'onde $\lambda_0 = 1,5406 \text{ A}^\circ$.

> Spectre obtenu au CRNA :

Pour le spectre obtenu avec ce type de diffractomètre, nous avons rencontré la même difficulté que l'analyse faite au CDTA, car nous avons aussi obtenu un bruit sans aucun pic. Le spectre ci-dessous est donné pour le grain n°1 :



Grain 1

6.2.3.La troisième analyse :

La troisième analyse de diffraction des rayons X effectuée, a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI), à l'université Blaise Pascal (Sciences et Technologiques), en France. L'appareil utilisé est un diffractomètre de type « Xpert – pro »,qui fonctionne en mode θ / 2 θ et qui est équipé d'une anode en cuivre d'une longueur d'onde $\lambda = 1.5405980$ Å. Les conditions d'acquisition ont un intervalle d'angle 2 θ variant de 10,03478 à 99,94139° par pas de 0,08355°.

Nous présentons sur les figures suivantes, les spectres de diffraction des rayons Xobtenus pour les 12 grains analysés :





6.3.Indexation des pics :

Afin d'indexer les pics obtenus et d'identifier l'orientation cristallographique de nos échantillons, nous avons utilisé deux méthodes, une méthode manuelle (les fiches JCPDS), et la méthode automatique (l'utilisation du logiciel EVA).

> La première méthode :

Le principe de cette méthode, consiste à faire une comparaison manuelle de notrespectre (positions 2θ des pics) avec des spectres de phases connues, dans notre cas, on utilise les fiches JCPDS du silicium, qui est montré sur la figure III-4 (à savoir qu'il existe plusieurs fiches JCPDS du silicium).



Figure III-4 : exemple de fiche JCPDS du silicium obtenu à partir d'une base de données de 2004.

Afin de pouvoir comparer des spectres obtenus à partir de différentes radiations (λ) on utilise, soit les angles $2\theta_{hkl}$, ou bien les valeurs d_{hkl} , qui sont une propriété caractéristique du cristal.

La deuxième méthode :

Cette méthode se fait par l'utilisation du logiciel EVA, qu'on peut trouver à l'UMMTO; au laboratoire de caractérisation DRX. On peut aussi le trouver au CDTA, à la division de caractérisation. Mais aussi à l'USTHB, dans le laboratoire de la cristallographie au département de géologie. C'est-à-dire que tout les laboratoires qui possèdent la technique de Diffraction de Rayons X, possède ce logiciel EVA.

Le principe de base de ce logiciel, est d'introduire les spectres en extension .RAW (seulement avec cette extension). Ensuite, une superposition des ces spectres à identifier avec les spectres propres du logiciel EVA se fait automatiquement, ce qui donnera les indices (hkl) du matériau analysé.

Remarque :

 Le principe de base de ces deux méthodes est le même, mais on peut dire que l'utilisation du logiciel EVA est la méthode la plus précise pour désigner les angles 2θ, et donner les (hkl). Pour avoir les (hkl) des pics de diffraction d'un matériau donné, on peut aussi utiliser le logiciel X.POWDER, dont la page de démarrage est représentée sur la figure cidessous (figure III-5).

XPowder Ver. 2004.04.59 PRO	ISBN	84-609-1497-6 (Dp.Lg. C	GR-1001/04. Reg 4	071204.)• 🗐 🕫 🔀
File Edit Tools Action Database Quantitative Stack Help				
▙ॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖॖ		1 × A Rofrord Unlost Roland	Becover Aritent Liter Depet Mart	- Roger essono n:Ramos (2004), XPowder
36328				
32695		i i	Wavelength setup	
29063			X-Ray tube anode Cu	*
25430			λ Και 1.5	40598 👻
21797			Ka2/Ka1 0.5	9
18164	9203		λ.Ka2 1.5	4433 💌
14531			Average K-Alpha	4184
			λKβ 1.3	9217 👻
7266			OK Cancel	Apply
3633		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
0 20 30 40	50 D:\1\spectres rd	x\DRX des grains LMI\G	11-plvXRywder Ve	r. 2004.04.59 PRO
File: D:\1\spectres rdx\DRX des grains LMI\G11-plv.xy	Counts / 1/100))isplay options		
47.236 1.3203	, 14101.5 / 53.0	Graphic d-values 🔽 🗤 🖓 Quantita	ative	
Nax= 36328 Step= 0.0836	Database	Bragg lines	Terence	
Total/Average counts = 3061021/2842±2305 7.824±6.344(%)	PDF2 C BBUE	K Beta pointer Based	detabase. 🔽	
		K Alpha1-2 pointer Average and st • Temperature :	shift 0	
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	- 2-theta offset H	I.F. 🔽 Overstep results 🔽		
Lower Upper Top counts Wavelengths 2.theta-limits	0.0000 Reset P	en size 🚺 📃 🛛 N Bragg orde	rs 1 💌	
	É.			
🛃 démarrer 🥖 🧿 🥵 🎽 XPowder Ver. 2004.0				FR 🔇 🎯 11:50

Figure III-5: la page de démarrage du logiciel X.POWDER

Le logiciel X.POWDER possède un principe d'utilisation presque identique à celui du logiciel EVA. Mais avec moins de précision, et l'extension .RAW n'est pas obligatoire pour X.POWDER.

6.3.1.Identification de l'orientation cristallographique des grains d'après les résultats DRX :

Dans notre travail nous avons rencontré de grandes difficultés pour l'obtention des pics de diffraction, il faut relever que l'obtention de spectre DRX exploitable dépend de plusieurs paramètres qui sont :

- 1. La bonne préparation de la surface
- 2. L'expérience du manipulateur du DRX (pour éliminer par exemple les pics dû au substrat).
- 3. L'utilisation de bons paramètres de mesure : temps d'acquisition, pas de l'angle (2θ) .

Chapitre III : Identification de la structure cristalline des grains de silicium multicristallin.

4. Une bonne indexation des pics.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons regroupé les résultats de l'identification de l'orientation cristallographique des 12 grains en donnant les (hkl) de chaque grain analysé.

T (1)	T (111) 1
Le numero du grain	Les (hkl) des grains
Grain n°1	/
~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	
Grain n°2	(311)
Grain n°3	/
Grain n°4	/
Grain n°5	/
	•
Grain n°6	/
Grain n°7	/
Grain n°8	(111)
Orani n o	(111)
Grain n°9	/
	•
Grain n°10	(220)
	· · ·
Grain n°11	(220)
	(100)
Grain n°12	(400)
1	

Tableau III-3 : résultats d'identification DRX des 12 grains

Quatre orientations cristallographiques ont été clairement identifiées, elles correspondent aux : (311), (111), (110) et (100).

Remarque :

D'après les valeurs des (hkl) interprétés par les fiches JCPDS, on remarque par exemple pour les (hkl) du grain n°12 qu'ils ont la valeur (400), mais d'après la littérature, l'orientation d'un grain à la surface de la plaquette est toujours définie par un plan de faibles indices [6], donc une orientation cristallographique (100).

La même chose pour les grains n°10 et 11, qui ont des indices (hkl) avec la valeur (220), donc correspondant à (110).

D'après des travaux déjà fait[6], A. Audonov a constaté que la distribution des orientations à la surface d'une plaquette du Si-mc, se fait comme suit : les cristaux dont les plans de surface sont voisins de l'orientation (211) sont majoritaires. Les plans (111), (311) et (331) se retrouvent avecla même probabilité de présence alors que les orientations(100) et (110) sont très défavorisées [6]. Cela explique pourquoi nous avons trouvé la répétition de certaines orientations malgré que nous ayons pris 12 grains différents de la plaquette du silicium multicristallin.

6.3.2. Résultats et interprétations :

Les résultats qu'on peut tirer d'après les deux analyses ; DRX et MEB, sont donnés comme suit :

Les grains n°2 et 4, présentent une ressemblance d'après la solution n°4 (la solution alcaline), qu'on ne trouve pas dans les autres solutions utilisées, ces grains pour les quels nous avons attribué l'orientation (311) d'après la littérature.

D'après nos résultats de diffraction de rayons X, l'orientation (**311**) **est confirmé pour** le grain n°2.

- La similitude de la morphologie de la surface des grains n°7,8 et 9, obtenue à l'aide de toutes les solutions utilisées, à part la solution n°5. D'après nos résultats DRX, le grain n°8 correspond à l'orientation (111), donc on peut conclure que ces grains n°7, 8 et 9 peuvent posséder l'orientation (111).
- Les grains n°10 et 11 présentent une similitude de la morphologie de la surface avec la solution alcaline, cette similitude qui est confirmé avec l'analyse de diffraction de rayons X, pour les quels nous avons attribué l'orientation (220) ou bien (110).
- On a le grain n°12, qui donne des résultats bien connus d'après la littérature en donnant des pyramides bien régulières en surface. Ce grain qui correspond à l'orientation (100), ce résultat qui est confirmé avec l'analyse DRX; qui donne l'orientation (400) ou bien (100).

Le numéro du	(hkl) interprété	(hkl) interprété
grain	par fiches	par l'article [4]
	JCPDS.	
Grain n°1	/	(321)
Grain n°2	(311)	(311)
Grain n°3	/	/
Grain n°4	/	(311)
Grain n°5	/	(210)
Grain n°6	/	(210)
Grain n°7	/	(111)
Grain n°8	(111)	(111)
Grain n°9	/	(111)
Grain n°10	(220) ou (110)	/
Grain n°11	(220) ou (110)	/
Grain n°12	(400) ou (100)	(100)

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III-4: identification des (hkl) des grains d'après la littérature, et d'après l'analyse DRX

Remarque :

D'après les données regroupées dans le tableau ci-dessus, nous retenons les informations suivantes :

A partir de nos résultats DRX, le spectre des grains n°1, 3, 4, 5, 6, 7 et 9, qui donne une courbe sous forme de bossesans aucun pic significatif, qui veut dire d'après la littérature qu'elle correspond à un spectre d'un matériau amorphe(figure III-2). Alors que pour la morphologie donnée par le MEB pour le grain n°1, on remarque qu'elle est identique avec celle déjà donnée d'après la littérature [4]. Ce grain qui correspondrait à l'orientation (321). Donc on peut conclure que la forme de la courbe donnée pour ce grain vient du mauvais choix des paramètres du diffractomètre.

C'est le même cas pour les grains n°4, 7 et 9, qui correspondent respectivement à l'orientation (311), (111) et (111).

Ce résultat peut être expliqué par le fait que pour les mêmes grains, nous n'avons obtenus des pics qu'après plusieurs analyses DRX avec différents diffractomètres, ou bien avec le même diffractomètre mais avec des paramètres différents.
C'était le cas de l'analyse faite au CRNA, et au LMI avec le même diffractomètre « X'pert-pro ». Pour le premier nous n'avons rien obtenu, mais pour le second, on a obtenu des pics.

7.4.Analyse DRX sous forme de poudre :

7.4.1. Analyse DRX sous forme de poudre des 12 grains :

La poudre analysée par DRX a été obtenue à partir des 12 grains que nous avons utilisés pour la première analyse. Ces grains ont été broyés et réduits en poudre.

L'analyse de la poudre nous a permis d'avoir le spectre ci-dessous :



Figure III-5 : spectre DRX, obtenu après analyse des grains sous forme de poudre.

Chapitre III : Identification de la structure cristalline des grains de silicium multicristallin.

À partir de ce spectre, nous avons obtenu les orientations, en indexant les pics de la manière suivante :

1^{er} pic : correspond à l'orientation (111).

2^{ième} pic : correspond à l'orientation (220), c'est-à-dire à l'orientation (110).

3^{ième} pic : correspond à l'orientation (311).

4^{ième} pic :correspond à l'orientation (222),c'est-à-dire à l'orientation (111).

 5^{ieme} pic: correspond à l'orientation (100).

 6^{ieme} pic: correspond à l'orientation (331).

7^{ième} pic :correspond à l'orientation (211).

Remarque :

- D'après le spectre ci-dessus, on remarque que le pic n°4 avec l'orientation (222) ne correspond pas au pic de Silicium.
- On peut dire que pour la plaquette de silicium multicristallin élaborée à l'UDTS, nous avons identifié en tout ; six orientations cristallographique différentes, qui sont représentées sur la figure III-5.
- L'inconvénient de cette analyse DRX sous forme de poudre, est qu'on ne peut pas attribuer ces orientations aux grains correspondant. La méthode des poudres donne une information exhaustive et non pas spécifique à chaque grain.

* Résultats et interprétations :

Un récapitulatif des résultats que nous avons obtenu d'après :

- 1. La comparaison de la morphologie des grains avec les résultats de la littérature.
- 2. L'analyse DRX sur monocristaux.
- 3. L'analyse DRX avec la poudre des grains ;

nous permet de déduire que :

Numéro du grain	L'orientation cristallographique
Grain n°2	(311)
Grain n°7	(111)
Grain n°8	(111)
Grain n°9	(111)
Grain n°10	(220)
Grain n°11	(220)
Grain n°12	(100)

Les orientations des grains sont données comme suit :

Tableau III-5 : un récapitulatif des résultats d'identifications des indices (hkl) des grains après l'analyse MEB, analyse DRX sur les grains, et analyse DRX sous forme de poudre

- ➤ La similitude de la morphologie de la surface des grains, comme montré ci-dessous :
- n°2 et 4.
- n°5 et 6.
- n°7, 8 et 9.
- $n^{\circ}10 \text{ et } 11.$
- En plus des grains n°1, 3 et 12 ;

permet d'éliminer les grains qui sont identiques. Dans ce cas, au lieu de dire qu'on a 12 grains avec 12 orientations cristallographiques différentes, on dit qu'il existe 12 grains avec 7 orientations différentes.

D'après l'analyse DRX des poudres, nous avons obtenu six orientations différentes. Mais nous n'avons pas trouvé l'orientation (321) et (210), qu'on a initialement attribué, respectivement au grain n°1 et 5-6.

Pour les grains n°5 et 6 avec l'agrandissement à 10^4 , on remarque qu'ils ont la même morphologie de la surface avec les grains n°2 et 4. Donc on peut conclure que les grains n°5 et 6 ont la même orientation qui est (311) au lieu de (210). Cela explique pourquoi on n'a pas trouvé l'orientation (210) dans l'analyse DRX des poudres.

Ainsi, avec l'élimination des orientations identiques, on se retrouve avec 6 orientations différentes.

- L'analyse DRX des poudres nous révèle deux orientations (331) et (422), pour lesquels on ne connait pas à quels grains parmi les 12 elles correspondent.
- L'absence de l'orientation (321) dans les résultats de l'analyse DRX des poudres, nous permet de dire que le grain n°1 ne peut pas correspondre à cette orientation (321).
- Donc il nous reste deux grains qui ne sont pas définis, qui sont les grains n°1 et 3. Et d'après les résultats d'analyse de poudre, il nous reste deux orientations qui sont (331) et (211), pour lesquelles on n'a pas fait correspondre des grains. Ces deux orientations pourrait être attribués aux grains n°1 et 3 ;

7.4.2. Analyse DRX sous forme de poudre des grains non identifiés (grains n°1 et 3):

Après avoir fait l'analyse des grains, sous forme solide et poudre, il nous restait deux grains non identifiés (grain n°1 et 3) et deux orientations non attribuées ((331) et (422)). Alors nous avons opté pour une autre analyse, afin d'identifier ces deux grains et d'attribuer ces deux orientations.

Nous avons essayé d'analyser chaque grain tout seul sous forme de poudre, mais comme la quantité de la poudre obtenue pour chaque grain ne suffisait pas pour avoir la diffraction de rayon X, alors nous avons voulu compléter cette quantité avec celle d'une poudre dont l'orientation est connue.

Analyse sous forme de poudre d'une plaquette du Silicium monocristallin d'orientation (100) :

La plaquette du silicium monocristallin d'orientation (100) a été broyée et réduite en poudre, l'analyse DRX de cette poudre donne le spectre représenté ci-dessous :



Figure III-6 : Spectre DRX d'un monocristal d'orientation (100) sous forme de poudre

Dans ce spectre, on remarque l'existence de plusieurs pics avec des orientations différentes, qui sont :

1^{er} pic : orientation (111);

2^{ième} pic : orientation (220) ;

3^{ième} pic : orientation (311);

4^{ième} pic : orientation (400) ;

 5^{ieme} pic : orientation (331).

* Résultats et interprétations :

Le résultat qu'on peut tirer de cette analyse DRX sous forme de poudre d'un monocristal d'orientation (100), est qu'un monocristal réduit en poudre devient un polycristal. Ce résultat est expliqué par l'obtention de plusieurs pics avec différentes orientations dans le spectre DRX sur poudre.

Comme c'est expliqué ci-dessus, nous avons voulu compléter la quantité de la poudre de chaque grain qui était insuffisante avec celle de la poudre du monocristal d'orientation (100). Mais comme un monocristal réduit en poudre donne avec DRX un spectre d'un polycristal avec plusieurs pics. Alors, nous n'avons pas pu identifier l'orientation cristallographique des deux grains $n^{\circ}1$ et 3.

7.4.3. Analyse DRX sous forme de poudre des plaquettes de Si-mc avec de gros et petits grains :

Une analyse DRX sous forme de poudre des deux plaquettes de Si-mc, avec de petits et de gros grains. Qui sont représentés sur la figure III-1, donne les deux spectres cidessous :



Figure III-7 : spectre DRX d'une plaquette de Si-mc avec de petits grains sous forme de poudre.



Figure III-8 : spectre DRX d'une plaquette de Si-mc avec de gros grains sous forme de poudre.

Chapitre III : Identification de la structure cristalline des grains de silicium multicristallin.

On remarque sur ces deux spectres, qu'il existe 5 pics avec les mêmes orientations cristallographiques qui sont données respectivement comme suit :

1^{er} pic : orientation (111);

2^{ième} pic : orientation (220) ;

3^{ième} pic : orientation (311);

4^{ième} pic : orientation (400) ;

5^{ième} pic : orientation (331) ;

Avec un 6^{ieme} pic en plus d'orientation (422) pour le spectre de la plaquette de Si-mc avec de petits grains.

En conclusion, on peut dire que les plaquettes de Si-mc élaborée à l'UDTS possède en tout 6 orientations cristallographiques différentes qui sont :(111), (220), (311), (400), (331) et (422).

Cela explique la similitude de la morphologie de la surface des grains après attaque chimique avec les différentes solutions alcaline et acide.

7. Conclusion :

Au cours de notre étude, nous avons essayé de développer une nouvelle méthode d'identification de l'orientation cristallographique de certains grains d'une plaquette de silicium multicristallin par attaque chimique.

Avec cette nouvelle méthode, nous avons réussi à identifier les indices (hkl) de certains grains, en se basant sur nos résultats d'analyse MEB, avec ceux de la littérature. Des résultats d'identification qui ont été confirmé avec nos résultats d'analyse DRX.

- le grain n°2 avec une morphologie de pyramides inclinées en surface qui correspond à l'orientation (311).
- Le grain n°8 avec des triangles dessinés en surface. Correspond à l'orientation (111).
- Le grain n°12 avec des pyramides régulières correspond à l'orientation (100).

D'autres résultats d'identification des grains qui ont été obtenu seulement à partir de la morphologie de la surface obtenu par nos résultat d'analyse MEB, et nos résultats d'analyse DRX. C'est le cas des grains n°10 et11 qui correspondent à l'orientation (110).

Par contre, bien que nous ayons effectué plusieurs analyse DRX afin d'identifier l'orientation des grains, il nous reste deux grains non identifiés (grain n°1 et 3), qui peuvent correspondre aux deux orientations (331) et (422) qu'on n'a pas réussi à attribuer.

Enfin, on peut dire que la plaquette de Si-mc élaborée à l'UDTS possède au moins 6 orientations cristallographiques différentes qui sont :(111), (220), (311), (400), (331) et (422). Le tableau ci-dessous fait correspondre le résultat d'analyse DRX pour chaque grain identifié avec la morphologie obtenue par MEB en utilisant la solution alcaline.

Numéro du grain	L'orientation	La morphologie de la surface
	cristallographique	
Grain n°1 avec un	(331) Ou (422)	120 11/100
agrandissement à 10 ⁴		10/07 ×10 000 100 12 42 000
Grain $n^{\circ}2$, 4, 5, et 6 à 45°	(311)	The Shares
avec un agrandissement à 10^4		
Grain n°3 avec un	(331) Ou (422)	
agrandissement à 10 ⁴		101.0 21.000 100 - 101
Grain n°7, 8 et 9 à 45° avec	(111)	
un agrandissement à 10 ⁴		Tand James (pro- las res)
Grain n°10 et 11 à 45° avec	(110)	
un agrandissement à 10 ⁴		
Grain n°12 à 45° avec un	(100)	
agrandissement à 10 ⁴		

Tableau III-6 : tableau finale qui fait correspondre le résultat d'analyse DRX pour chaque grain identifié avec la morphologie obtenue par MEB en utilisant la solution alcaline à base de NaOH faiblement concentré durant 15minutes.

Conclusion

Conclusion:

L'identification de l'orientation cristallographique de certains grains d'une plaquette du silicium multicristallin obtenu par solidification directionnelle élaboré à l'UDTS ; est rapportée dans ce travail.

La technique de caractérisation usuelle de diffraction de rayons X a été tout d'abord utilisée. Ensuite une nouvelle méthode d'analyse basée sur l'attaque chimique du silicium a été développée. Le principe de base de cette méthode est de faire correspondre chaque morphologie de la surface visualisée par MEB après attaque chimique, avec l'orientation cristallographique déjà identifiée par la technique de caractérisation DRX.

Les différents résultats que nous avons obtenus en nous appuyant sur le MEB et sur la DRX, illustre très clairement l'intérêt remarquable de ces deux techniques dans le domaine de la caractérisation. Le MEB nous a permis l'observation de la morphologie de la surface, après attaque chimique avec les différentes solutions utilisées. Alors que la DRX nous a permis d'avoir les indices (hkl) de chaque grain analysé.

Après étude de la morphologie de la surface obtenue après les différents traitements chimiques, nous avons constaté que parmi les cinq solutions utilisées, la solution alcaline est celle qui donne le plus de contraste entre les différents grains.

En effet, cette solution à base de NaOH présente une attaque anisotrope contrairement aux solutions acides qui présentent une attaque isotrope. Le résultat est donc assez net avec la solution alcaline, du fait que les différentes orientations cristallographiques sont attaquées avec des vitessesdifférentes.

Comme résultat, nous avons réussi à identifier les orientations cristallographiques de certains grains d'une plaquette du silicium multicristallin, en faisant correspondre chaque morphologie de la surface visualisée par MEB et obtenu après attaque chimique avec les (hkl) donnés avec la DRX, en se basant sur nos propres résultats pratique et par comparaison avec ceux déjà obtenus d'après la littérature.

Par contre, bien que nous ayons effectué plusieurs analyse DRX afin d'identifier l'orientation de tout les grains, il nous reste deux grains non identifiés (grain n°1 et 3), qui peuvent correspondre aux deux orientations (331) et (422) qu'on n'a pas réussi à attribuer.

Enfin, on peut conclure que les deux types de plaquette de Si-mc élaborés à l'UDTS possèdent au moins six orientations cristallographiques différentes identifiées comme suit : (100), (111), (110), (311), (331) et (422).

Bien que l'imprécision pour cette méthode soit importante dans l'évaluation des morphologies obtenues, pour réussir à corresponde chaque morphologie de la surface avec son orientation cristallographique. Cette nouvelle méthode a été développée afin de réduire le coût des étapes technologique menant à l'identification de l'arrangement cristallin du silicium multicristallin avec un processus très facile à mettre en œuvre et qui ne nécessite pas de lourds moyens pour une application industrielle.

Perspectives de ce travail :

Durant notre étude, nous avons seulement identifié six orientations cristallographiques, il se pourrait que d'autres orientations existent dans une plaquette de silicium multicristallin. La perspective de ce travail consiste à identifier les autres orientations pour compléter le tableau élaboré à cet effet.



Chapitre I :

- [1] Mathiew. H, « dispositifs électroniques à semiconducteurs », (livre) édition Masson (2001).
- [2] Belkaïd M.S, « contribution à la réalisation et l'optimisation d'héterojonctions à semi-conducteurs de type silicium-oxyde d'étain », thèse de magister, U-S-T-H-B (1984).
- [3] Harkonen. J, «Processing of high efficiency silicon solar cells»; thèse de Doctorat; Helsinki University of technology, Espoo (2001).
- [4] FERRAND. B, « Méthodes d'élaboration des cristaux massifs pour l'optique », (article), LETI/DOPT/SCOPI/LCDO/Matériaux/CEA-Grenoble 17 rue des Martyrs, F-38054 GRENOBLE CEDEX 9, France.
- [5] ROCA. P, « Silicium et énergie solaire du matériau massif vers les couches minces », (article), Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, École polytechnique, 91128 palaiseau Cedex.
- [6] HAUTCOEUR.A, « Les monocristaux : élaboration et mise en œuvre », (article).
- [7]LAGHA. K, «Étude et réalisation de semi conducteurs SnO₂ par CVD : Application photovoltaïque» thèse de magister/ université Mouloud Mammeri de TiziOuzou, soutenue le 24.09.2005.
- [8] OUADJAOUT.D, GRITLI.Y, ZAIR.L and BOUMAOUR.M,«Growth by the HeatExchangerMethodandCharacterization of Multi-crystallineSiliconingots for PV»Unité de Développement de la Technologie du Silicium, Rev. Energ. Ren. Vol. 8 (2005) 49 54.
- [9] ABDO. F, « croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques », thèse de Doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Soutenue le 8 mars 2007.
- [10] BENAHMED BENABDALLAH. N, « Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe »,these de magister, Universite ABOU BEKR BELKAID-Tlemcen, Soutenue en Juillet 2006.
- [11] PHYLIPSEN.G.J.M, ALSEMA.E.A, «Environmental life-cycle assessment of multicrystalline silicon solar cell modules», univrsity of Nertherlands, (1995).
- [12] ROUAULT.P, thèse de doctorat, école des mines de paris (2002).
- [13] STREHLKE.S, « propriétés structurales et optiques du silicium poreux et application aux cellules photovoltaïques », thèse de Doctorat, université paris 6 (1999).
- [14]LELIEVRE.J-F, « Élaboration de SiNx :H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques », thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon, soutenue le 24avril 2007.
- [15] MADANI. M, « realisation des couches antireflets dans les cellules solaires a couches minces », thèse de magister en physique, Unité de Recherche Des Matériaux et Énergies Renouvelables, Soutenue en 2006.
- [16] DELPHINE. A, « Modulation du travail de sortie de grilles métalliques totalement siliciurées pour des dispositifs CMOS déca-nanométriques », thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon, soutenue en 2007.

- [17] GILI. E, « analyses in-situ par diffraction des rayons x des transformations système titane/silicium sous forme de films minces »,deuxiemeannee ENSPG, option physique des composants.
- [18] THANH SON. N, « Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires », thèse de doctorat/université de Toulouse, Soutenue le 21 Septembre 2006.
- [19] FILIATRE.CetMOUTARLIER.V, « Influence des conditions opératoires sur le diffractogrammederayons X », laboratoire UTINAM (D8 AdvanceBruker).
- [20] PESANT. L, « Élaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β-SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel », thèse de doctorat, Université Louis PasteuR, soutenue le 14 Janvier 2005.
- [21] LÉVÊQUE.P, « Caractérisation des matériaux et composants », Université Louis Pasteur UFR Sciences Physiques, Master 2 MNE (micro et nano-électronique : composants et systèmes)/ CNRS InESS.

Chapitre II:

- [1] CHIHEUB. F, «1- attaque isotropique et anisotropique, 2- type de source et effets des contaminants sur la surface », Rapport théorique de l'UDTS.
- [2] MOUHOUB.A, « la texturisation des plaquettes du silicium monocristallin », communécation 3^{ième} J.M.S.M. 19992.
- [3] GREGORYT. A. KOVACS, « Micromachined Transducers Sourcebook (McGraw Hill, New York, 1998). Pp 31 36.
- [4] LÉVY-CLÉMENT. V, LAGOUBI. A, SPALLART. M,RODOT. N. M, TENNE.R, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) L69.
- [5]DOBRZAŃSKI.L.A, DRYGAŁA.A,« Surface texturing of multicrystalline silicon solar cells», journal de Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 31Issue, Novembre 2008.
- [6] ECKERT. C, « Élaboration et traitement des matériaux et de composants : RIE », Institut d'Electronique du solide et des systèmes :InESS, Université de Strasbourg.
- [7] HYLTON. J. D, BURGERS. A. R, and SINKE.W. C, «Alkaline Etching for Reflectance Reduction in Multicrystalline Silicon Solar Cells » Journal of the Electrochemical Society, pp 408-427, 2004.
- [8] DAMIANI.B, « Investigation of light induced degradation in promising photovoltaic grade silicon and development of porous silicon anti-reflection coatings for silicon solar cells », these de doctorat, UMI Number: 3126229, Georgia Institute of Technology April 2004.
- [9]LÜDEMAN.R, DAMIANI.B and ROHTGI.A, «Novel processing of solar cells with porous silicon texturing».Proc. of the 28th IEEE PVSC, p. 299, 2000.
- [10] PRASARD.A, BALAKRISHNAN.S, JAIN. S.K, Jain.G.C, G. Electrochem.Soc.129 (1982) 596.
- [11] PORCHER. A, « Silicium poreux pour capteurs MEMS résonants intégrés », thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon, soutenue le 2 mars 2009.
- [12] NYCHYPORUK.T, « Nouvelles Morphologies du silicium nanostructuré issues de l'anodisation électrochimique : élaboration, propriétés physico-chimiques et applications », (article).
- [13] SIRBULY.D-J, « Probing and manipulating the optical proprieties of poroussilicon: films, nanoparticles, and microstructures», Thèse de doctorat, université de Carlifonia SANTA BARBARA, Juin 2003, UMI number : 3093323.
- [14] HADJERSI. T, « Étude et réalisation d'un dispositif optoélectronique à base de silicium poreux obtenu par voie chimique », thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie HOUARI Boumedienne, soutenue le 16 novembre 2005.
- [15] X. Li and BOHNP.W, «Métal-assisted chemical etching in HF/H2O2 produces porous silicon», Applied Physics Letters 77 (16) (2000) 2572.
- [16] CHATTOPADHYAY.S, LIAND.X, BOHN.P.W, «In plane control of morphology and tunable photoluminescence in porous silicon produced by metal assisted electroless chemical etching», J.App. Phys. 91 (9) (2002) 6134.
- [17] YAMAMOTO.N and TAKAI.H, Jpn. J.Appl.phys.38 (1999) 5706.
- [18]MAROTTI. R.E, QUAGLIATA.E and DALCHIELE.E.A, «photoluminescence from photochemically etched silicon», Solar Energy Materials and Solar Cells 76 (3) (2003) 263.
- [19] HONG RYONG. K « Development of porous silicon field emitter arrays for vaccum microelectronic applications» thèse de doctorat, UMI number 9915251, décembre 1995.
- [20] BEALE. M.I.J, BENJAMIN. J.D, UREN.M.J, CHEW.N.G and CULLIS.A.G, Journal of Crystal Growth 75.408 (1986).
- [21] B, M. I. J., BENJAMIN, J.D., UREN, M.J., CHEW, N. G. and CULLIS, A. G., « The formation of porous silicon by chemical stain etches », J. Crys. Grow. 75, 408 (1986).
- [22] KIDDER.J.N, P.S. WILLIAMS. T.P. PEARSALL. D.T. SCHWARTZ, and B.Z. Nosho, Applied Physics Letters 61, 2896 (1992).
- [23] KRAWIEC.B-S, « The impact of lewis acid/base exposure on the surface states of luminescent porous silicon », University of Warsaw Poland, UMI Number: 9805491/ August 1997.
- [24] DIMOVA.D MALINOVSKA, «Application of stain etched porous silicon in crystalline silicon solar cells», Opto - Electronics Review 8(4) (2000) 353.
- [25] TURNER.D. R, Journal of electrochemical Society 107, 810 (1960).
- [26] DIMVA-MALINOVSKA.D, Sendova.M– VASSILEVA, TZENOV.N, Kamenova.M, Thin Solid Films 297, 9 (1997).
- [27] JIANSHENG. X, « Silicon light emitting materials, structures and devices » thèse de doctorat, UMI number: 9607849 / 1995.
- [28] BILYALOV.R.R, LUDEMANN.R, WETTLING. W, STALMANS.L, Poortmans.J, NIJS.J, SCHIRONE.L, SOTGIU. G, STREHLKE.S, C. LEHVY-CLEHMENT, « Multicrystalline silicon solar cells with porous silicon emitter », Solar Energy Materials & Solar Cells 60 (2000) 391 – 420.
- [29] MENNA.P, FRANCIA.G, La Ferrara.V, Sol. EnergyMatter. Sol. Cells 37 (1995) 13.

- [30] BILYALOV. R.R, LAUTENSCHLAGER.H, C. SCHETTER, SCHOMANN.F, SCHUBERT.U, R. SCHINDLER, Proceedings of the 14th EC Photovoltaic Sol. Energy Conference, 1997, pp. 788 - 791.
- [31]SCHIRONE. L, SOTGIU. G, M. MONTECCHI, Journal of Luminescence 80 (1999) 163.

Chapitre III:

- [1] ULYASHIN.A, SCHERFF.M, REZA. H, MEIZHEN.G, REINHART. J, WOFGANG. R. F, «Comparison of multicrystalline silicon surfaces after wet chemical etching and hydrogen plasma treatment: application to heterojunction solar cells Solar Energy Materials & Solar Cells 74 (2002), p195–201.
- [2] GANGOPADHYAYA .U,B, DHUNGELB.S.K, BASUB.P.K, DUTTAA.S.K, SAHAA.H, YIB. J, «Comparative study of different approaches of multicrystalline silicon texturing for solar cell fabrication», SOLAR ENERGY MATERIALS & SOLAR CELLS 91 (2007), P 285–289.
- [3] M. Ju, GUNASEKARAN. M, K. Kim, K. Han, I. Moon, K. Lee, S. Han, T. Kwon, D. Kyung, J. Yi « A new vapor texturing method for multicrystalline silicon solar cell applications», Materials Science and Engineering B 153 (2008), p 66–69
- [4] HYLTON. J. D,BURGERS. A. R, and SINKE.W. C. «Alkaline Etching for Reflectance Reduction in Multicrystalline Silicon Solar Cells » Journal of The Electrochemical Society, pp 408-427, 2004.
- [5] GREMILLARD. L, « Diffraction des rayons X » (article), séminaire groupe céramique 09/05, la Pesse.
- [6] ANDONOVP.«Étude de l'orientation cristallographique dans un silicium polycristallin massif», Revue Phys. Appl. 17 (1982) 657-679, octobre 1982, page 657.



Calcul de la distance interreticulaire :

Un cristal contient une infinité de plans dans lesquels les atomes (ou les nœuds du réseau) sont arrangés périodiquement : ce sont les plans réticulaires, définis par leurs indices de Miller (*hkl*). Pour *h*, *k* et *l* donnés, il existe une infinité de plans parallèles entre eux et regroupés en une famille de plans réticulaires. La distance interréticulaired_{*hkl*} est la plus courte distance entre deux plans de la famille {*hkl*}.

L'ensemble des distances interréticulaires d'un cristal est directement mesurable par la diffraction de rayons X par exemple, grâce à la loi de Bragg et permet d'identifier le cristal en question par comparaison avec les banques de données existantes.

La distance d_{hkl} entre les plans réticulaires (hkl) est donnés par :

• Pour la maille cubique :

$$\frac{1}{d_{hkl}^{2}} = \frac{h^{2} + k^{2} + l^{2}}{a^{2}} \Rightarrow d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^{2} + k^{2} + l^{2}}} -1$$

• Pour la maille quadratique :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow dhkl = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2 \times l^2}{c^2}}} -2$$

• Pour la maille orthorhombique :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$$
-3.

• Pour la maille hexagonale :

$$\frac{1}{d_{hkl}^{2}} = \frac{4(h^{2} + hk + k^{2})}{3a^{2}} + \frac{l^{2}}{c^{2}}$$

• Pour la maille rhomboédrique :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(1+\cos\alpha)[(h^2+k^2+l^2) - \left(1-(\tan\frac{1\alpha}{2})^2\right)]}{a^2(1+\cos\alpha - 2\cos\alpha^2)}$$
-5

• Pour la maille monoclinique :

$$\frac{1}{d_{hkl}}^2 = \frac{h^2}{a^2 \sin \beta^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin \beta^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin \beta^2}$$
-6-

• Pour la maille triclinique :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} \{ S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl \}$$
-7-

Avec : $V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 - \cos \alpha^2 - \cos \gamma^2 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$

Et :

$$S_{11} = b^2 c^2 (\sin \alpha)^2 S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) = S_{21}$$
$$S_{22} = a^2 c^2 (\sin \beta)^2 S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) = S_{32}$$
$$S_{33} = a^2 b^2 (\sin \gamma)^2 S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) = S_{31}$$

Exemple de calcul de la distance interreticulaire :

• Pour l'orientation (220) pour une maille cubiqueavec a=5,43040:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow d = 1,9199$$

Et d'après la fiche ASTM du silicium, $d_{220}=1,92$.

• Pour l'orientation (220) ou (110), pour une maille hexagonale avec a=3,800, et c=6,269 :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{d_{110}^2} = 0,27 \Rightarrow d_{110} = d_{220} = 1,92$$

Ce résultat est vérifié d'après les données de la figure -1- .

	Pattern : 00-003-0529				Radiation = 1.540600				Quality : Deleted			
	Silicon			d (Å) 3.14000 1.92000 1.64000	<i>i</i> 100 80 70	h 1 2 3	* 1 2 1	1 1 0 1 0				
	Silicon			1.36000 1.25000 1.11000 0.96000 0.91800 0.85900 0.82800 0.82800 0.78400	40 50 50 50 70 70 60 60	4 3 4 5 6 5 4	0 3 2 4 3 2 3 4	U 1 2 0 1 0 3 4				
	<i>Lattice</i> : Face-centered cubic <i>S.G.</i> : Fd3m (227) <i>a</i> = 5.43040		<i>Niol. weight</i> = 28.09 <i>Volume [CD]</i> = 160.14 <i>Dx</i> = 0.291									
~												
Ŷ												
	Deleted and rejected by: Deleted by NBS. General comments: Spectrographically pure, traces only of Ag, Fe and Mg. General comments: D-values corrected for absorption. Data collection flag: Ambient.											
0	United Steel Companies, Sheffield, England, UK., Private Communication											
				-								
	CuKa1 Radiation :	Filte	r: Beta	-								
	<i>Lambda</i> : 1.54050 <i>SS/FOM</i> : F11= 8(0.09	d -sp 960,14)	: Not given									

*Figure 1 : exemple de fiches ASTM du silicium en fonction de la distance interreticulaired*_{hkl}