

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

BADJI MOKHTAR ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2013

Faculté des Sciences

Département de Physique

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

Croissance et analyse de silicium polycristallin destiné à la
fabrication des photopiles solaires

Option: Semiconducteurs

Par

Sana YOUSFI

Directeur de thèse :

Allaoua CHIBANI

Pr. U. Annaba

Devant le jury :

PRESIDENT :

Abd Elaziz DOGHMENE

Professeur

U. Annaba

EXAMINATEURS :

Mohamed Seghir BOUMAZA

Professeur

U. Guelma

Athmène MEDDOUR

Professeur

U. Guelma

(Membre invité)

Bouزيد Hadjoudja

Professeur

U. Annaba

Remerciements

الحمد لله وحده و صلى الله على النبي المصطفى

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser cette thèse.

Ce travail à été réalisé au sein du Laboratoire des Semi-conducteurs (LSC) à l'université Badji Mokhtar, Annaba.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le professeur **Allaoua CHIBANI** je tiens à le remercier de m'avoir proposé ce sujet et me diriger toutes ces années, pour tous les efforts qui ont fait pour moi. Je le remercie aussi pour sa disponibilité, son enthousiasme, et la confiance qu'il m'a toujours accordée.*

*Je remercie le Professeur **ABDELAZIZ DOGHMENE** de l'université d'Annaba pour avoir accepté de présider le jury ainsi que le Professeur le Professeur **ATHMENE MEDDOUR** l'université de Guelma, **MOHAMED SEGHIR BOUMAZA** l'université de Guelma qui me font l'honneur d'examiner ce travail*

*J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le professeur **BOUZID HADJOUJJA**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, surtout pour ses discussions de qualité, et qui n'a cessé de m'encourager tout au long de la réalisation de ce travail et je le remercier d'avoir accepté de participer aux critiques de ma thèse en tant que membre invité. .*

*Mes remerciements vont également à monsieur le docteur **Baghdadi CHOUIAL** de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, pour tous les efforts qui ont fait pour moi, pour ses conseils et ses encouragements.*

Je tiens enfin à remercier tous (tes) mes collègues (es) qui m'ont aidé de loin ou de près à la réalisation de ce travail : Hoda, Souheila, Soraya, Wafia, Amel, Naima, Sihem, Rania, Sonia, Razika, Mebarka.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mon père, à ma mère, à mon marie, à Mes frères et sœurs, et à tous Ceux qui me sont chers.

Je le dédie aussi à mes enfants : Ahmed Yasser et youcef, à mes nièces : Roa et Abd Rahman

Yousfi sana

ملخص

هذا العمل يدخل في إطار تطوير الميدان الفوتوفولطي في مختبر أنصاف النواقل. ولقد تم تطوير طريقة تحضير سبائك من السيليسيوم متعدد البلورات المستعملة في صناعة الخلايا الشمسية وتحسين خصائصها. ومنه لقد تم التحسين الأمثل لخصائص التحضير.

وقد تم الحصول على عينات ذات نوعية بلورية جيدة. ذات مقاومة التي تناسب النوعية الفوتوفولطية. وبهذا تحضر عينات باستعمال جرم أولى أحادي يتلائم مع المردود الفوتوفولطي. تمت دراسة التوجهات البلورية على سطح العينات فالنتائج أظهرت عدم وجود توجه متميز. و مع ذلك نلاحظ تسيطر التوجهات (331) (220) (111) و(400) مع تميز التوجهات (220) و(111). تحضير العينات انطلاقا من جرم أحادي البلورة (111) والنتائج أظهرت بأن هذا التوجه يسيطر في بداية التبلور ثم يختفي على حساب التوجهات الأخرى بهدف استعمال العينات المحضرة في صناعة الخلايا الشمسية.

ثم دراسة تأثير المعالجة الحرارية على تغيرات المقاومة في عينات من السيليسيوم متعدد البلورات مطعمة بالبور و الارسونيك والنتائج تظهر أن المعالجات الحرارية تخفض من عدد الحوامل المفخخة و عدد الذرات المطعمة عند الحدود الحبيبية، من ناحية أخرى، فهي تقلل من المقاومة. وعلاوة على ذلك، عند نفس تركيز المطعومات، العينات المطعمة بالارسونيك أكثر مقاومة وتحتوي على عدد أقل من الحوامل الحرة من العينات المطعمة بالبور. والمعالجة الحرارية عند 1150 درجة مئوية يسمح بإعادة ترتيب الذرات في الشبكة ونموها، وبالتالي فإنه يؤدي إلى الحد من كثافة الحالات الفخاخ ومواقع العزل.

وأخيرا، فإن التطور الكبير للطريقة يدخل في إطار طريقة تحضير جديدة و المستعملة تحقيق العينات على مرحلتين درات المرحلة الأولى تستخدم كأنها جرم التحضير للمرحلة الثانية. وهذا مما يسمح بتخفيض عدد حدود الحبيبية التي تعمل كمراكز للحوامل الأقلية وهذا يؤدي إلى تحسين النوعية البلورية للعينات المحضرة ما يترجم بزيادة المردود الفوتوفولطي للخلايا المحضرة من هذه العينات.

الكلمات المفتاحية: السيليسيوم متعدد البلورات؛ المقاومة؛ المعالجة الحرارية؛ الخلايا الشمسية.

Résumé

Ce travail entre dans le cadre du développement de la filière photovoltaïque au niveau du laboratoire des semiconducteurs. Il a été mis au point une méthode d'élaboration des lingots de silicium polycristallin destinés à la fabrication des cellules solaires. Les paramètres d'élaboration ont été optimisés. Des échantillons de bonnes qualités cristallines ont été obtenus. Avec des valeurs de résistivité qui s'adaptent parfaitement à la qualité solaire. Dans l'objectif d'orienter l'élaboration par un germe monocristallin d'orientation favorable au rendement photovoltaïque. L'étude des orientations cristallographiques des grains à la surface des lingots a été faite. Les résultats montrent que les orientations sont dispersées avec aucune orientation qui apparait comme privilégiée. Néanmoins, on note que les orientations (111), (220), (331) et (400) dominent les autres orientations étudiées avec un avantage pour les orientations (220) et (111). Une élaboration à partir d'un germe monocristallin d'orientation (111) à été amorcée. Les résultats montrent qu'en début de cristallisation cette orientation se développe préférentiellement puis, elle disparaît au profit des autres orientations. Dans la perspective d'utiliser ces lingots dans la fabrication des cellules solaires. Nous nous sommes intéressés aux effets des traitements thermiques sur les variations de la résistivité dans des échantillons de silicium polycristallin dopés Bore et Arsenic. Les résultats montrent que, les traitements thermiques réduisent le nombre de porteurs piégés et la quantité d'atomes de dopant aux joints de grains ; d'autre part, ils font diminuer la résistivité. Par ailleurs, pour une même concentration de dopant, les échantillons dopés Arsenic sont plus résistifs et contiennent moins de porteurs libres que les échantillons dopés Bore. Le traitement thermique à 1150°C permet le réarrangement des atomes du réseau des joints et la croissance des grains et par conséquent, il conduit à la réduction de la densité des états pièges et les sites de ségrégation. Enfin, le développement majeur de la méthode réside dans le nouveau mode d'élaboration qui consiste à réaliser les échantillons en deux étapes. Les grains de la première étape se servent comme germes d'élaboration pour la deuxième étape. Cela permettrait de diminuer le nombre des joints de grains qui agissent comme centre de recombinaison des porteurs minoritaires. Ceci conduit à l'amélioration de la qualité cristalline des échantillons élaborés. Ce qui se traduit par l'augmentation du rendement photovoltaïque des cellules fabriquées par ces échantillons.

Mots clés : silicium polycristallin, résistivité électrique, traitement thermique, cellules solaires.

Abstract

This work is a part of the development of the photovoltaic subject in the laboratory of semiconductors. A method of polycrystalline silicon ingots preparation was developed for the manufacture of solar cells. The preparation parameters have been optimized. Samples of good crystalline quality were obtained with resistivity values that fit perfectly with the solar cells requirements. With the aim to orient the sample preparation by a mono crystalline seed having an orientation favorable to photovoltaic performance, a study of the crystallographic orientations of grains on the surface of ingots was made. The results show that the orientations are scattered with no privileged direction. However, we note that the orientations (111) (220) (331) and (400) dominate the others, with an advantage for the directions (220) and (111). A sample preparation which uses a mono crystalline seed of orientation (111) was initiated. The results show that at the beginning of the crystallization this orientation develops preferentially then disappears for the benefit of the other orientations. In the prospect of using these ingots in the manufacture of solar cells, we investigated the heat treatment effects on the resistivity of polycrystalline silicon samples that are doped with boron and arsenic. The results show that the thermal treatments reduce the number of trapped carriers and the amount of dopant atoms at the grain boundaries. On the other hand these heat treatments reduce the resistivity. Furthermore, for the same doping concentration, the Arsenic doped samples are more resistive and contain less free carriers than the boron doped samples. The heat treatment at 1150 ° C allows the rearrangement of atoms in the lattice of the grain boundary and the growth of the grain and therefore leads to the reduction of the density of the traps states and the segregation sites. Finally, the major development of the method resides in the new preparation procedure which consists of making the samples in two stages. The grains of the first stage are used as seeds for the second stage. This will permit to reduce the number of grain boundaries that act as recombination centers for the minority carriers. This leads to the improvement of the crystalline quality of the prepared samples. This is will be reflected by the increase in the photovoltaic efficiency of the produced cells.

Key words: Heat treatment, polysilicon, resistivity, solar cells.

Liste des figures

Figure	Désignation	Page
Chapitre I		
I.1	longueur d'ondes en fonction de l'éclairement Spectral	5
I.2	Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque en silicium cristallin	6
I.3	Caractéristique I(V) d'une cellule solaire	6
I.4	l'évolution du capacité de la production de l'énergie photovoltaïque	8
I.5	La production des différents types de silicium	9
I.6	Schéma de principe d'une cellule organique	12
I.7	Principe de la cellule à hétérojonction.	13
I.8	Schéma de principe d'un concentrateur photovoltaïque	14
I.9	Modèle des cellules à surface texturisée	16
Chapitre II		
II.1	Structure du silicium polycristallin.	18
II.2	Un schéma de cristaux maclés	19
II.3	l'effet des impuretés sur le rendement photovoltaïque	20
II.4	Résistivité en fonction de la concentration des dopants dans le silicium polycristallin	23
II.5	Concentration des dopants en fonction de la concentration des porteurs dans le silicium polycristallin	23
II.6	Concentration des dopants en fonction de la mobilité de hall dans le silicium polycristallin	24
Chapitre III		
III.1	Représentation schématique d'une coupe longitudinale d'un four à l'intérieur duquel se trouve un tube en quartz contenant la poudre de silicium.	29
III.2	traitement thermique des échantillons élaborés	33
III.3	morphologie des échantillons	34
III.4	qualité cristalline des échantillons	35
III.5	Géométrie d'un montage de mesure de résistivité 4 pointes	36
III.6	Résistivité pour différents points du matériau	37
III.7	schéma de principe d'un spectromètre à rayons X	38
III.8	croissance du silicium par des germes monocristallins	40
III.9	nouveau mode d'élaboration	41
Chapitre IV		
IV.1	schéma de l'implantation ionique	45
IV.2	la profondeur des dopants en fonction de la concentration.	46

IV.3	Différentes étapes pour la mesure de la résistivité	48
IV.4	(a): Dispositif de mesure de la résistivité (b) : Banc de mesure d'effet Hall	49 50
IV.5	Résistivité en fonction de la température de mesure pour différents traitements thermiques avant implantation. La durée des traitements est 120 mn. Les échantillons sont dopés arsenic (10^{15} cm^{-2}).	51
IV.6	Résistivité en fonction de la température des traitements thermiques avant implantation. La durée des traitements est 120 mn. Les triangles représentent les dopages en Arsenic (10^{15} cm^{-2}) et les points les dopages en Bore (10^{15} cm^{-2}).	52
IV.7	Résistivité en fonction de la température des traitements thermiques après implantation. La durée des traitements est 30 mn. Les triangles représentent les dopages en Arsenic (10^{15} cm^{-2}) et les points les dopages en Bore (10^{15} cm^{-2}).	53
IV.8	Résistivité en fonction de la température des traitements thermiques après implantation. La durée des traitements est 30 mn. Les échantillons ont subi un recuit avant implantation à $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 120 mn et un dopage en Arsenic de 10^{16} cm^{-2} .	53

Liste des tableaux

Tableau	Désignation	
Figure III		
III.1	La résistivité électrique des échantillons	36
III.2	les intensités relatives des orientations cristallographiques qui apparaissent dans les échantillons	39
Figure IV		
IV.1	les conditions expérimentales	47

Liste des symboles

V_{oc}	la tension a vide
E_{gb}	la bande interdite du matériau intergranulaire
W_{gb}	la largeur des joints de grains
Φ_{gb}	la hauteur de barrières de potentiel
Q_t	la densité du piégeage des états aux joints de grains
qV_b	L'énergie potentielle
N_G	la concentration moyenne des dopants
N_A	niveau de dopage
d	la taille des grains
E_B	la barrière de potentiel
J	la densité de courant
ρ_{gb}	la résistivité du grain
G	le taux de génération
U_R	le taux de recombinaison
λ	la longueur d'onde
d	le diamètre
h	la constante de Planck
R_s	la résistance carrée
I	intensité
v	la tension
V_H	tension de hall
B	champ magnétique
R_s	la résistance série
R_{ch}	la résistance chaine
μ	la mobilité des porteurs
E	Energie

Sommaire

Introduction générale	1
<u>Chapitre I : Les cellules photovoltaïques :</u>	
I.1. Introduction	4
I.2. Le rayonnement solaire	4
I.2.1. Principe de la conversion Photoélectrique	5
I.2.2. Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire.	6
I.4. Les filières photovoltaïques	7
I.4. Introduction	7
I.4.1. Production actuelle de l'énergie photovoltaïque	8
I.4 2.Les filières à base de silicium cristallin	9
I.5. Des cellules solaires en couches Minces	10
I.6. D'autres cellules solaires en couches minces	11
I.7. Les cellules organiques	11
I.8. Les cellules à haut rendement.	12
I.8.1. Les cellules multi-jonctions	13
I.8.2. Les cellules à concentrateurs solaires	14
I.8.3. Les cellules à surfaces texturisée	15
I.9. Conclusion	16
<u>Chapitre II : Phénomène de transport dans le silicium polycristallin :</u>	
II.1 .Introduction	18
II.2. Rôle des défauts	18
II.3. Rôle des impuretés	20

II.4 Phénomène de transport dans le silicium polycristallin	21
II.4.1.Présentation	21
II.4.1.Transport des porteurs majoritaires	22
II.4.2. Transport des porteurs minoritaires	25
II.5. Conclusion	26

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

III.1. Introduction	28
III.2. Mode d'élaboration	28
III.3. Procédure expérimentale d'élaboration	30
III.3.1. Température de fusion	30
III.3.2. Durée de fusion	30
III.3.3. Vitesse de cristallisation	31
III.3.4. vitesse de refroidissement	31
III.3.5. vitesse d'échauffement	32
III.3.6. paramètres optimisés	32
III.3.6.1. Le vide	32
III.3.6.2.La poudre	33
III.3.6.3.Le chauffage	33
III.4. qualité des échantillons élaborés	33
III.4.1. Morphologie des échantillons	34
III.4.2. Qualité cristalline des échantillons	34
III.4.3. Résistivité électrique des échantillons	35
III.5. Etude cristallographique	37
III.5.1. Conditions expérimentales	37
III.5.2. Résultats et discussion	38
III.5.3. Elaboration à partir d'un germe monocristallin	40
III.5.4. Nouveau mode d'élaboration	41

III.6. Conclusion	42
-------------------	----

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

IV.1. Introduction	44
IV.2. Dopage des semiconducteurs :	44
IV.2.1. Conduction dans les semi-conducteurs	44
IV.2.2. Principe de dopage	44
IV.2.3. DOPAGE PAR IMPLANTATION IONIQUE	45
IV. 3. Etude de la résistivité électrique en fonction de la température	46
IV.3.1. Conditions expérimentales	47
IV.3.2. Technique de caractérisation de la résistivité électrique :	48
IV.3.3. Résultats et discussion	50
IV.4. Conclusion	54
Conclusion générale	56
Références	59

Introduction générale

Bien que le silicium, soit un matériau prédominant pour la fabrication de cellules photovoltaïques, par son abondance sur terre, cependant son application photovoltaïque nécessite un produit de haute qualité électronique. Ceci se répercute sur le cout de revient qui reste élevé comparativement aux des autres sources d'énergies (fossiles, nucléaires .hydroélectriques) considérés jusqu'à aujourd'hui comme moins couteuses. Pour assurer une croissance continue de la filière photovoltaïque, il est nécessaire qu'une réduction du prix de revient qui doit accompagne le rendement photovoltaïque élevé. Afin d'accroitre le rendement photovoltaïque. Nous assistons donc ces dernières années à la multiplication des techniques de croissances des différents types de silicium et l'étude des phénomènes physiques qui altèrent les paramètres électriques de ce matériau. C'est dans ce cadre que s'inscrit l'ensemble de ce travail, qui consiste à étudier des échantillons de silicium polycristallin destinés à la fabrication des cellules solaires. Ces échantillons ont été élaborés par une technique qui a été mise au point au niveau du laboratoire.

Le manuscrit contient quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous rappelons brièvement le principe de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique reposant sur l'effet photoélectrique, ainsi que les différents types de photopiles solaires utilisées dans la conversion. Le phénomène de transport ainsi que l'influence des défauts et les impuretés sur les propriétés électriques du silicium polycristallin sont présentés dans le second chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des paramètres de croissance relatifs aux étapes de chauffage, de fusion, de cristallisation et de refroidissement, suivi par des analyses cristallographiques et électriques. Ces analyses concernent particulièrement, l'étude des orientations cristallographiques à la surface du matériau obtenu, ainsi que sa résistivité électrique.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre, concerne l'étude de l'effet des traitements thermiques sur les variations de la résistivité électrique dans des substrats de silicium polycristallin dopés Bore et Arsenic. Le manuscrit se termine par une conclusion générale où nous présentons l'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de ce travail avec les perspectives concernant particulièrement le développement de la filière photovoltaïque au niveau du laboratoire.

chapitre 1 Les cellules solaires

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

I.1. Introduction :

Depuis la création des premières cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin. L'exploitation de l'énergie photovoltaïque augmente considérablement, elle représente actuellement environ 90% de la production d'énergies renouvelables. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'industrie photovoltaïque profite régulièrement du développement de la technologie des semiconducteurs qui est capable de fournir une matière première d'excellente qualité ainsi que des processus de fabrication totalement maîtrisés. Dans ce chapitre, Nous rappelons brièvement le principe de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique reposant sur l'effet photoélectrique, ainsi que les différents types de photopiles solaires utilisées dans la conversion.

I.2. Le rayonnement solaire :

Le rayonnement solaire est caractérisé en termes d'énergie émise. Il est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet à l'infrarouge. [1, 2] Cependant l'énergie transportée par ce spectre est maximale dans l'espace. Cependant cette énergie est plus faible en arrivant sur terre. Cette atténuation est due principalement aux phénomènes d'absorption, de diffusion et de propagation dans l'atmosphère. Aussi que, le rayonnement solaire perd de son énergie en fonction de son inclinaison par rapport au sol (Figure I.1) et plus que l'angle de pénétration dans l'atmosphère est faible, plus l'épaisseur atmosphérique que les rayons auront à traverser sera grande, d'où une perte d'énergie conséquente.

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

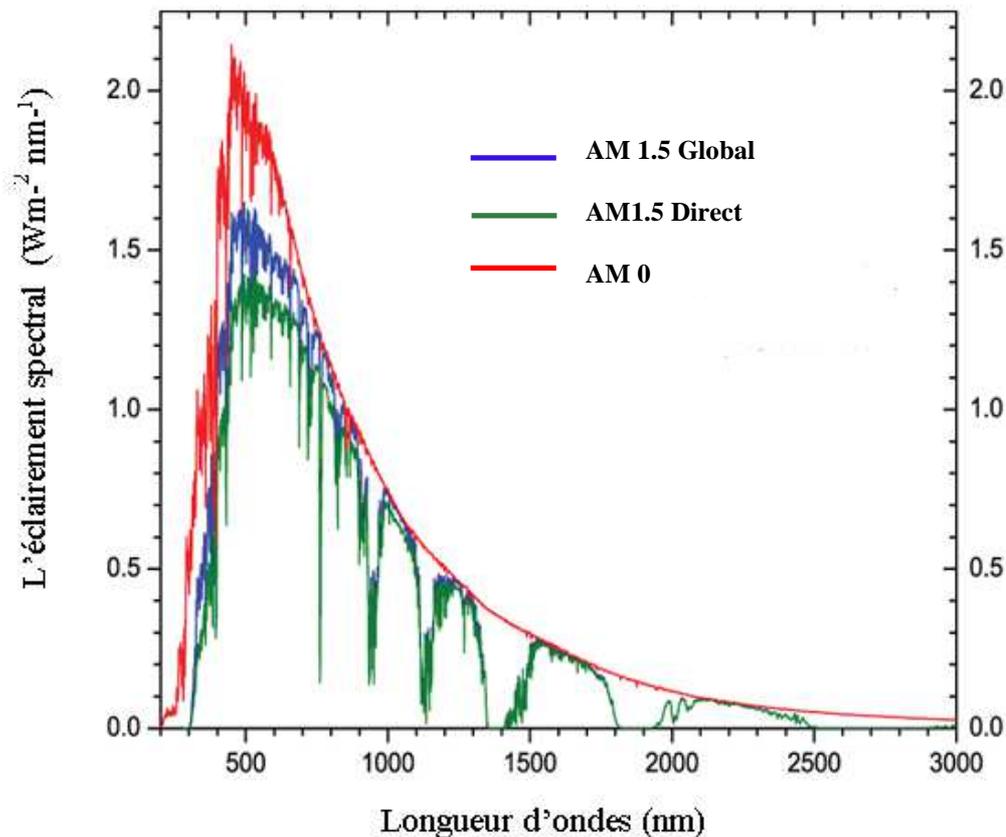


Figure I. 1 : longueur d'ondes en fonction de l'éclairement Spectral

I.2.1. Principe de la conversion Photoélectrique.

La conversion photovoltaïque utilisée actuellement dans la transformation de l'énergie des photons en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière. En effet lorsqu'un photon est absorbé par le matériau, il passe une partie de son énergie aux électrons de la matière, en créant des paires photon-électron, caractérisant la conversion photovoltaïque [3]. De courant produit ainsi est

beaucoup plus faible que la quantité des photons incidents sur le matériau, totalement ce qui donne un rendement de conversion maximal théorique est de 31% pour un gap énergétique d'environ 1.4eV. [4] Par comparaison, le gap du silicium qui est aujourd'hui le matériau le plus utilisé dans le photovoltaïque, n'est pas très loin de cette valeur avec 1.12eV.

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

I.2.2. Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire.

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire (figure I.2) est constitué par un générateur de courant, une jonction caractérisée par une diode et des résistances ohmiques placées en série et en parallèle, appelée R_s et R_{sh} .

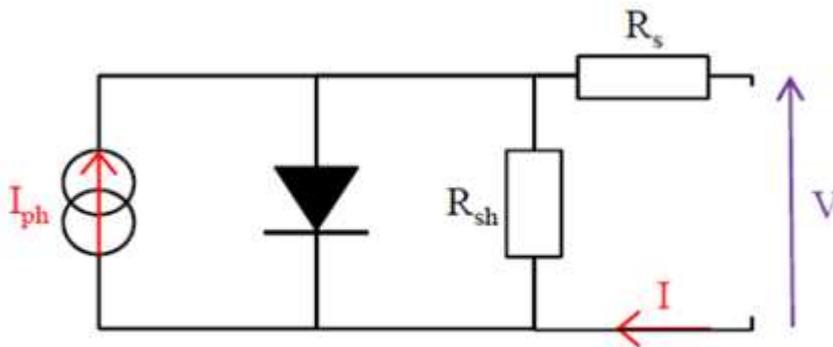


Figure I.2 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque en silicium cristallin.

On notera que plus R_s est faible et R_{sh} élevée, meilleures seront les performances de la cellule, puisque les pertes d'origines électroniques sont théoriquement réduites, et les caractéristiques électriques caractérisées par la courbe $I(V)$ de la cellule tendre vers l'idéalité (figure I.3), avec une résistance série R_s presque nulle et une résistance parallèle très grande. Ceci d'explique comme un générateur parfait de tension quelque soit le courant de fonctionnement, et comme un générateur parfait de courant quelque soit la tension de fonctionnement.

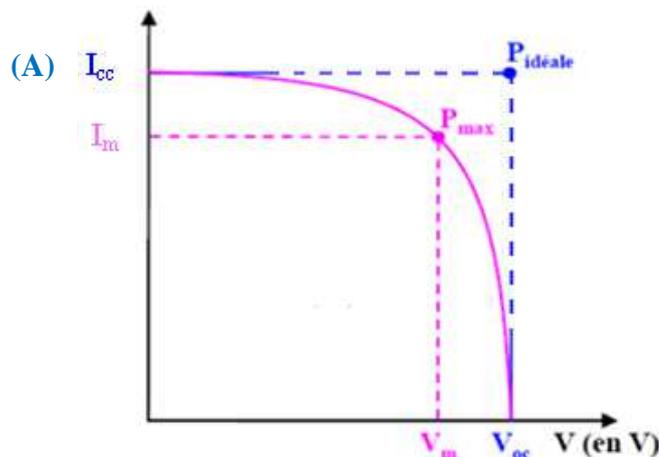


Figure I.3 : Caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

D'autre part, si on analyse la cellule en court-circuit, pour une tension V nulle, on obtient alors une valeur de densité de courant de court circuit I_{cc} . De même, pour une densité de courant I nulle, on se retrouve avec une valeur de tension de circuit ouvert V_{oc} . [5] Les valeurs de V_{oc} et de I_{cc} , conduisent à une valeur de puissance idéale ($P_{idéale}$). Mais elle n'est obtenue que dans le cas d'une cellule idéale, ce qui n'est jamais le cas on définit ainsi le point de puissance maximale qui est un meilleur compromis entre la tension et densité de courant qui permet de donner les valeurs de tensions V_m et de densités de courant I_m maximales réelles de la cellule. Ces valeurs caractérisent l'idéalité de la cellule.

Cette idéalité est caractérisé par un coefficient appelé facteur de forme FF, il est donné par la relation :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{idéale}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

Ainsi, le rendement photovoltaïque de la cellule, est donné par :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{idéale}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{incidente}}$$

Notons que, plusieurs paramètres peuvent influencer l'idéalité de la photopile, tels que la température de la cellule lors de son exposition au rayonnement solaire, l'angle d'incidence du rayonnement incident, les pertes liées à la connexion de plusieurs cellules entre elles, ou encore la nature de la couche anti-réfléchissante ajoutée au dispositif final.

I.4. Les filières photovoltaïques :

I.4. Introduction :

La technologie des cellules solaires fournisse un produit fiable, avec une production d'énergie de plus en plus croissante. Cette fiabilité, comparée au potentiel croissant des interruptions de l'électricité, et l'augmentation de son prix augmente l'attractivité des systèmes photovoltaïque. Ceci a donné naissance de nouveaux produits qui ont fait leur entrée dans le marché, ce qui permet une réduction supplémentaire des coûts. Comme le silicium amorphe, et les matériaux chalcopyrite du Cu (In, Ga) (S, Se) 2 et

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

le cadmium de tellure en couches minces.

I.4.1. Production actuelle de l'énergie photovoltaïque

Comme nous l'avons signalé la production totale d'énergie photovoltaïque a augmenté ces dernières années près de 90%, avec les pays d'Europe qui ont la plus grande production suivie par le Japon et les Etats-Unis. D'autre part, on constate que la production Chinoise et actuellement plus rapide, est d'un intérêt particulier. Si la production annoncée sera réalisée, la chine va représenter 27% de la production mondiale alors que l'Europe sera en deuxième position avec près de 23%, et le Japan comme troisième avec 17%. (figure I.4) Ceci est a des politiques ont été en partie dues à un fort engagement de réduction de CO₂. On note que d'environ 90% de la production actuelle utilise une technologie de silicium cristallin, avec le principal avantage de cette technologie qu'elle pourrait être installée et commencée la production dans un délai très court. Toutefois, la pénurie actuelle en matière première de silicium et l'entrée sur le marché avec les offres des entreprises clé en main pour la production de cellules solaires en couches minces a conduit à une expansion massive des investissements dans le secteur des couches minces, cette production connaitre une augmentation qui rapide et efficace avec une technologie qui gagne en popularité de plus en plus..

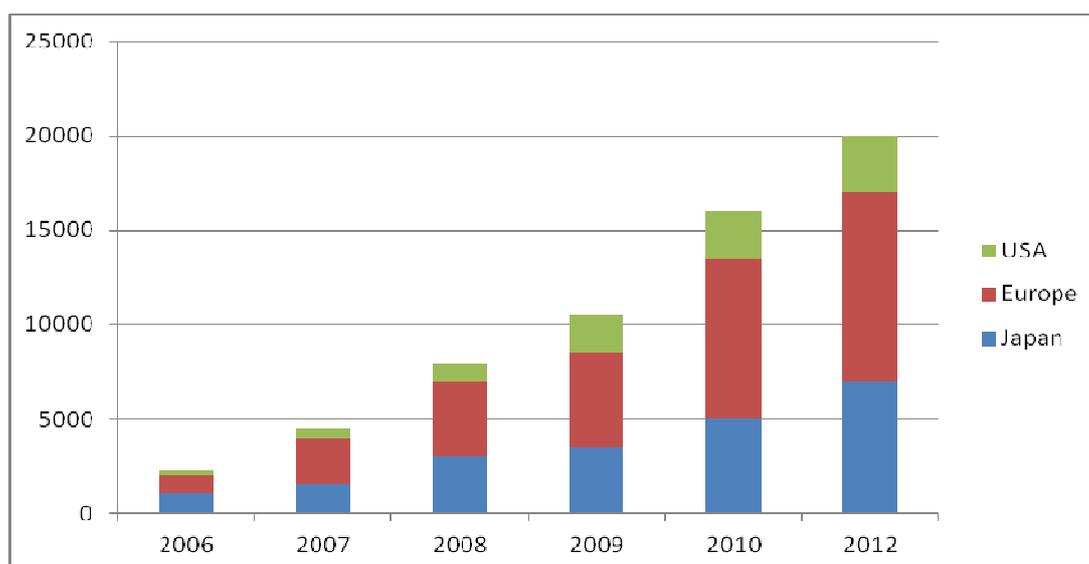


Figure I.4 : l'évolution de la capacité de la production de l'énergie photovoltaïque [6].

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

I.4 2. Les filières à base de silicium cristallin

Les cellules à base de silicium cristallin, soient comme monocristallin soient comme polycristallin ou en rubans, était à l'origine de plus de 90% de la production du photovoltaïque. Ceci est dû à l'infrastructure scientifique et la technologie avancée de cet élément. En effet dans les années 60 d'énormes investissements ont été réalisés dont le but de comprendre les propriétés chimiques, électroniques et en plus, le mode de croissance de ce matériau, de façon à avoir un produit fiable. De plus le silicium possède d'autres avantages par rapport à d'autres matériaux semi-conducteurs comme la largeur de la bande interdite, est presque optimale pour faire un bon convertisseur solaire. En outre, le silicium est l'un des minéraux les plus abondants dans la croûte terrestre. Toutefois, pour des raisons mécaniques le silicium nécessite des cellules relativement épaisses. Par conséquent, une partie des électrons pompés par les photons vers la bande de conduction doivent parcourir de grandes distances, de l'ordre de l'épaisseur, ces inconvénients pourraient se réparer l'obtention d'un matériau avec une grande pureté chimique et structurale. La figure (I.5) montre la production des différentes technologies de silicium.

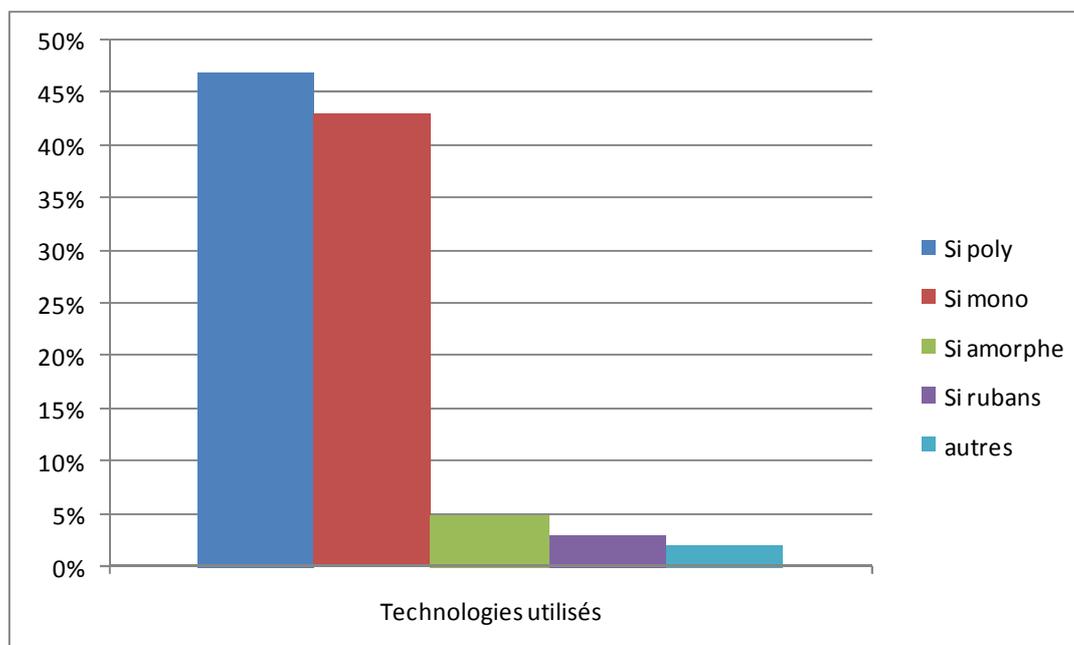


Figure I.5 : La production des différents types de silicium

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

Notons que, des rendements de 25% peuvent être atteints avec le silicium monocristallin dans des processus longs et complexes, ce qui a pour conséquences un prix de revient élevé des cellules fabriquées par ce matériau. Tandis que le rendement des cellules polycristallines sont de 12% à 14% avec un prix de revient moindre ce qui a poussé les chercheurs dans le domaine du photovoltaïque à étudier d'une façon approfondie les propriétés de ce matériau, en particulier les différents types des défauts et leurs activités dont l'objectif d'améliorer sa qualité électrique et par conséquent le rendement s'améliore aussi. D'autres études pour la fabrication des cellules à haut rendement est en cours, ces études visent à trouver un meilleur compromis entre les coûts et les performances des cellules [7]. Elles concernent particulièrement les processus de purification, de cristallisation, et de sciage. Une autre option intéressante dans la fabrication de cellules solaires, c'est l'utilisation du silicium polycristallin en rubans [8]. Car, la solidification des rubans de silicium se fait plus rapidement de sorte que la ségrégation est moins efficace. De plus l'utilisation des rubans ne nécessitent pas de processus de sciage qui est très cher. Ceci, peut conduire à des cellules solaires avec un coût faible et un taux d'impuretés moindre qui se traduit par un rendement élevé.

I.5. Des cellules solaires en couches minces

Comme nous l'avons signalé auparavant la technologie photovoltaïque est basée sur la technologie du silicium. Par ailleurs le potentiel de réduction des coûts de cette technologie semble être limité. Cette limitation est due essentiellement aux processus de fabrication du silicium monocristallin ou multicristallins traditionnels, avec des grands volumes de matériau utilisés, des installations et des méthodes d'interconnexion plus coûteuses. Ceci a emmené les chercheurs dans le domaine du solaire à s'orienter vers une réflexion qui consiste à une consommation réduite du matériau et la capacité de fabriquer des cellules solaires peu coûteuses en surface. Ainsi, la fabrication des cellules photovoltaïques en couches minces a le potentiel d'atteindre des coûts de fabrication très faibles et permettent d'atteindre cet objectif [9]. En effet l'avantage principal des cellules solaires en couches minces, c'est qu'elles devront avoir éventuellement des coûts inférieurs à celle du silicium cristallin, elles sont produites en grande quantité pour compenser l'investissement initial. Ces cellules sont typiquement 100 fois plus minces que les plaquettes de silicium et elles peuvent être

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

déposée sur des substrats relativement peu coûteux tels que le verre, les feuilles métalliques et le plastique. Elles sont déposées en continu sur de grandes surfaces à une température beaucoup plus faible (200 à 500 ° C contre à ~ 1400 ° C pour le silicium). Elles peuvent tolérer des impuretés en quantité faibles qui évite moins de purification coûteuse, et elles sont facilement intégrées dans un module interconnecté.

Malheureusement l'acceptabilité des couches minces dans le marché a été compromise par les rendements beaucoup plus faibles jusqu'à ce jour. Ceci est du essentiellement à la présence des liaisons pendantes et tordu, ce qui entraîne des défauts profonds ainsi que la déformation de la bande de conduction et de valence. Cependant, plusieurs solutions sont en cours de se développer pour surmonter ce problème. Ces solutions concernent le piégeage de la lumière, l'utilisation des grandes longueurs d'onde qui est faiblement absorbée et l'amélioration de l'absorption de la lumière par les couches. D'autres part les traitements thermiques peuvent améliorer considérablement la qualité cristalline ce qui conduit à des rendements plus élevés.

I.6. D'autres cellules solaires en couches minces :

D'autres matériaux sont également utilisés en couches minces, comme les matériaux chalcopyrites CuInSe_2 et les tellures de cadmium CdTe . En effet, les matériaux à base de CuInSe_2 comprennent plusieurs éléments des groupes I, III et VI. Ces éléments sont particulièrement intéressants pour les applications photovoltaïques en raison par leurs coefficients d'absorption optique élevé, avec de bonnes caractéristiques optiques et électriques être manipulés. Les cellules fabriquées par ces matériaux ont atteint un rendement de 14%. Toutefois, la substitution du Ga à l'In et du S au Se permet d'augmenter la largeur de la bande interdite donc d'obtenir de meilleurs rendements que le CIS (18.8 % [10]). Tandis que, les matériaux à base de tellures de cadmium (CdTe), sont des matériaux très intéressants du fait de sa largeur de bande interdite de 1.45 eV et d'une forte absorption, ce qui permet d'atteindre un rendement élevé 16% [11]. L'utilisation de ces types de matériaux peut conduire à des rendements très intéressants.

I.7. Les cellules organiques :

Une autre filière est en train de faire son apparition mais ne s'est pas encore imposée.

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

Elle concerne, les cellules organiques. Cependant, la recherche et le développement de ces cellules est motivée par plusieurs avantages comme faible cout, matière première illimitée, facilité de mise en œuvre, technologies base température, grandes surfaces, dispositifs souples. Cette solution permettrait de plus de traiter selon une même technologie le substrat, le matériau actif ou a lieu la conversion photovoltaïque et l'encapsulation. Actuellement on fabrique des cellules photovoltaïques organiques avec rendement de conversion qui dépassé la barre des 10%. (figure I.6). Ces cellules reposent sur une technologie [12] qui consiste à réaliser une jonction entre un polymère organique et un électrolyte liquide. La génération photovoltaïque se situe dans le polymère et l'électrolyte. Ce dernier, permet d'assurer le transfert de charge et la différence de potentiel. Malheureusement la présence de l'électrolyte liquide constitue l'inconvénient majeur de cette technologie avec une faible stabilité en temps pour l'évaporation et une plage de température de fonctionnement limitée. Mais des études sont en cours pour remédier à ces inconvénients et ils peuvent ainsi avoir des cellules avec un bon rendement et un faible cout.

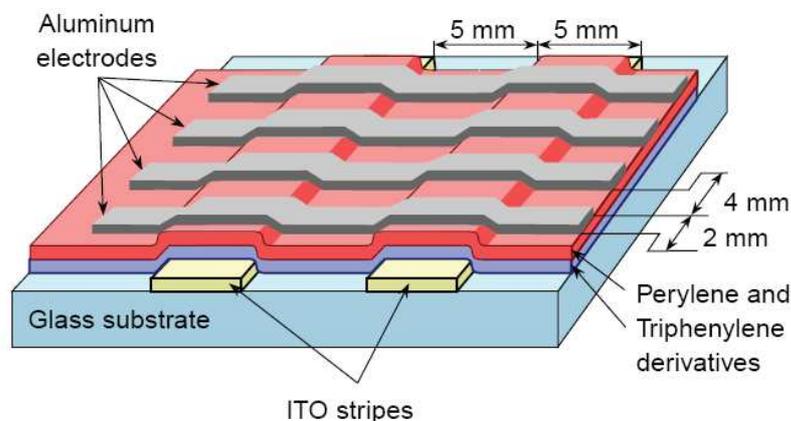


Figure 1.6 : Schéma de principe d'une cellule organique

I.8. Les cellules à haut rendement.

Les recherches actuelles se concentrent sur les cellules à haut rendement comme les cellules à multi-jonctions, les cellules à concentrateur photovoltaïque ou encore les cellules utilisant la texturisation de surface.

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

I.8.1. Les cellules multi-jonctions :

Le principe d'utiliser les cellules à multi-jonctions est d'exploiter le spectre solaire dans sa quasi-totalité. En effet, la limitation majeure actuelle dans le rendement photovoltaïque est que la plupart des photons traversent le matériau sans avoir transféré leur énergie. Une première réponse pour limiter ces pertes est connue de longue date du point de vue technologique, il suffit d'utiliser des systèmes à plusieurs niveaux, en empilant des jonctions possédant des gaps décroissants, (Figure I.7).

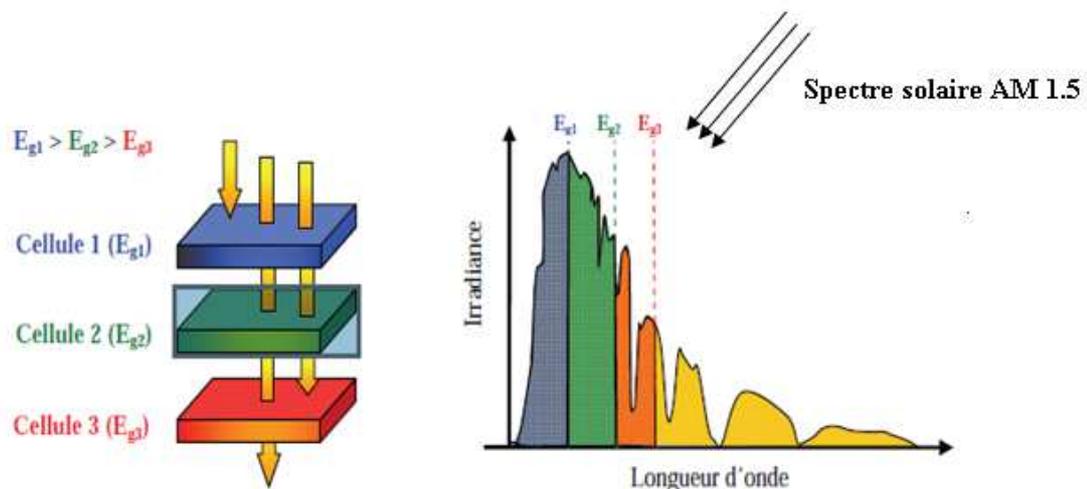


Figure I.7 : Principe de la cellule multi-jonctions

Des cellules à multi-jonctions à base d'associations de matériaux semi-conducteurs comme (GaAs, AlGaAs, InGaAs, etc) ont été mises au point depuis les années 60 présentant des rendements très élevés supérieurs parfois à 40%. Ces cellules ne sont pas connues du grand public à cause de leur coût de fabrication, de loin, le plus élevés actuellement. Ce cout concerne la fabrication sous ultra vide, croissance très lente, problème de casses et de défauts aux interfaces. Malgré ces inconvénients, le développement des cellules à haut rendement a été motivé en priorité par les applications spatiales. En effet, dans ce domaine, le critère principal n'est pas le prix par watt crête (€/W_c) mais plutôt le nombre de watts par kilogramme (W_c/kg). Il faut savoir qu'envoyer un satellite dans l'espace coûte entre 3 000 € et 30 000 € par kilogramme. Ce prix dépend évidemment de l'altitude de mise en orbite. Dès lors, il est compréhensible qu'on utilise les technologies photovoltaïques les plus performantes afin d'optimiser le poids de l'ensemble et faire en sorte qu'il soit le plus longtemps possible autonome. Un autre avantage à signaler pour ces cellules est leur

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

robustesse vis-à-vis des radiations et des impacts. Au cours du temps, ces cellules ont démontré qu'il était possible d'avoir des générateurs d'énergie qui vieillissent très bien et qui peuvent produire de l'énergie même en ayant subi quelques détériorations. Le rendement des modules commercialisés contenant des cellules multi-jonction actuellement avoisine les 30%. Certaines recherches se concentrent sur l'amélioration des technologies de fabrication pour en baisser le coût et les adapter aux besoins terrestres. Malheureusement, cette technologie se heurte aux problèmes d'interfaces, de passage à des grandes quantités et à de petits volumes de fabrication. Notons aussi, que des bateaux et même des véhicules de courses terrestres en utilisent pour assurer leur autonomie. Mais cela reste des cellules beaucoup trop chères pour un large utilisation.

I.8.2. Les cellules à concentrateurs solaires:

Le principe d'utiliser les cellules à concentrateurs solaires est de focaliser les rayons lumineux sur une cellule solaire de surface F_c par le biais d'une lentille optique de surface F_0 . La Concentration de lumière C est approximativement $C=F_0/F_c$. Ce principe est schématisé sur la Figure I-8.

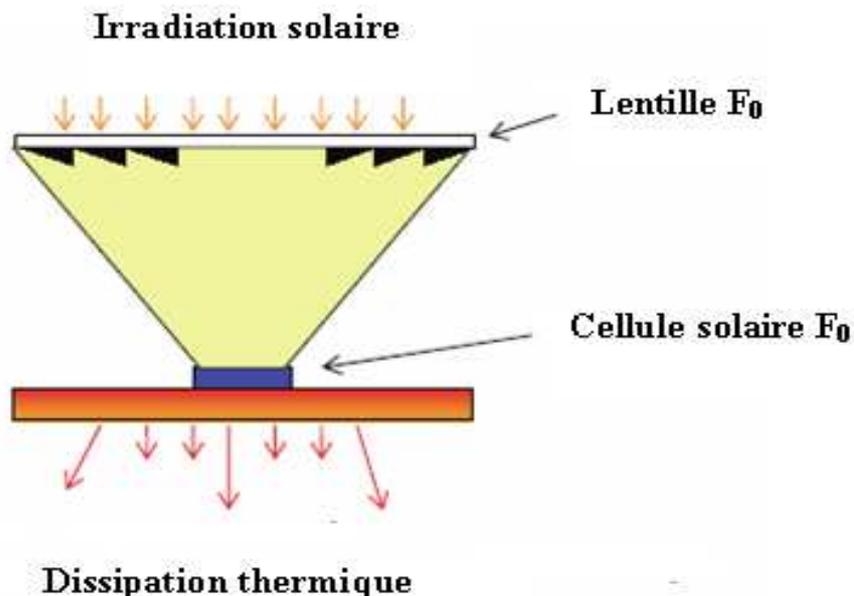


Figure I.8 : Schéma de principe d'un concentrateur photovoltaïque

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

Ainsi, cette idée a été appliquée sur des cellules à triple jonction GaInP/GaAs/Ge qui donne rendement de 32%. Ce rendement atteint 40.7% en utilisant un concentrateur de lumière [13, 14]. On peut même envisager des rendements encore plus importants avec des cellules complexes de 4 à 6 jonctions voir plus [15]. L'inconvénient majeur est l'angle de pénétration des rayonnements solaires. En effet, pour un mauvais angle de pénétration de la lumière pourrait priver complètement les cellules de lumière, d'autant plus que ces capteurs ne peuvent utiliser que le rayonnement direct du spectre solaire. D'où la nécessité d'ajuster l'orientation du système pour suivre la course du soleil. On trouve actuellement, un grand nombre d'exemples de centrales solaires à concentration montrent cependant bien l'intérêt de ces systèmes et leur viabilité [16, 17]. Mais là aussi, ce système reste encore trop coûteux pour le grand public.

I.8.3. Les cellules à surfaces texturisée :

Les cellules à surface avant texturisées ont été développées au laboratoire par A. Hamel [18]. Ce type de cellules se classent parmi les nouvelles structures technologiques des cellules solaires telles que, la cellule à champs arrière, la cellule passivée et la cellule à couche anti reflet. Elles permettent d'obtenir un rendement élevé. Le principe du modèle qui a été élaboré et développé dans ce cadre, permet de récupérer une deuxième réflexion, au lieu d'une utilisée actuellement, en agissant sur l'angle d'incidence et l'ouverture des pyramides limitrophes (figure I.9). Ce qui se traduit par la récupération d'une partie supplémentaire du rayonnement réfléchi après une première incidence, qui sera réfléchi d'avantage à l'intérieur de la photopile. Ainsi, le phénomène d'absorption augmente qui se traduit par l'augmentation de conversion et par conséquent le rendement photovoltaïque augmente aussi.

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques

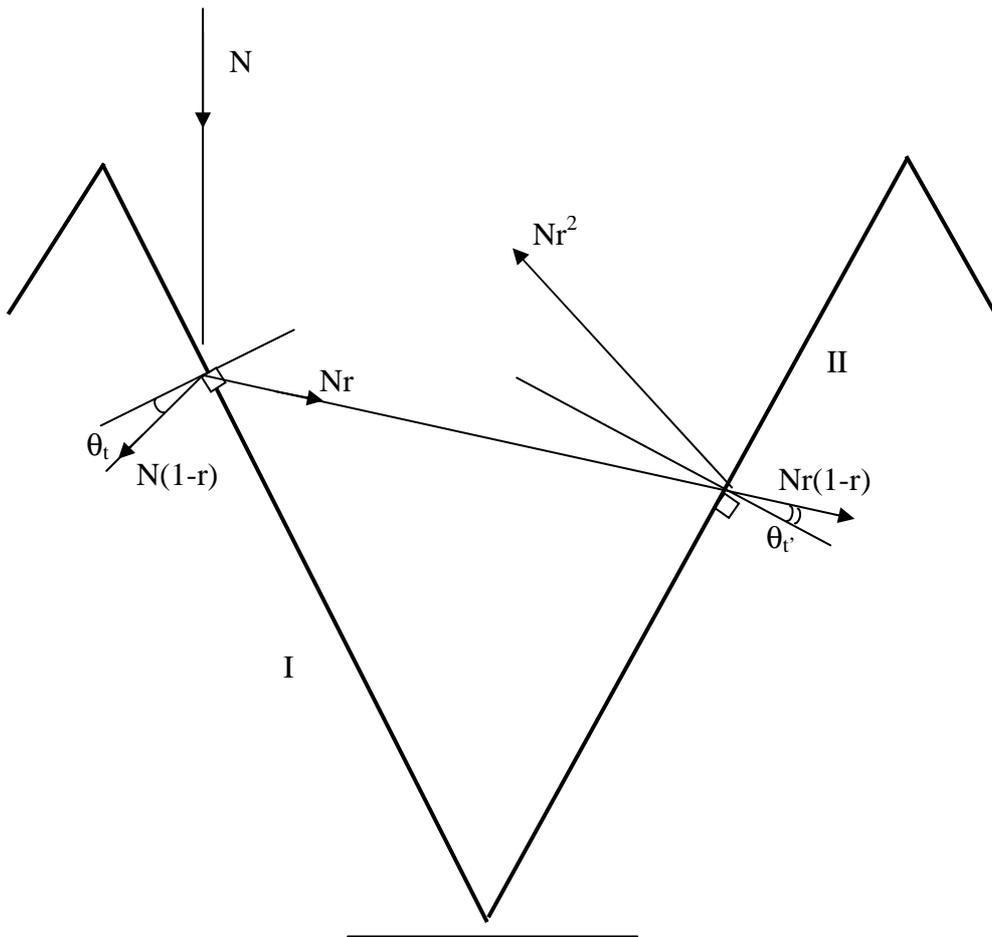


Figure I.9 : Modèle des cellules à surface texturisée

I.9. Conclusion:

La production d'énergie photovoltaïque est de plus en plus croissante. Ceci est dû à l'attractivité des systèmes photovoltaïques, qui est essentiellement due à l'interruption et à l'augmentation croissante du prix de l'électricité. Cependant, le rendement photovoltaïque reste toujours limité. Cette limitation est due aux phénomènes de ségrégation et de recombinaison qui se produisent des porteurs. Ceci se traduit par la réduction de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et par conséquent la réduction du rendement de conversion. Beaucoup d'améliorations ont été faites sur le système photovoltaïque et d'autres sont en cours de se réaliser dont le but d'arriver des cellules à haut rendement et à un prix abordable par le grand public.

Chapitre II:
phénomène de transport dans le silicium poly

Chapitre II : Phénomène de transport dans le silicium polycristallin

II.1. Introduction :

Le silicium polycristallin est composé de grains délimités par des interfaces, dont les propriétés sont par nature différentes de celles des grains. Par conséquent, la connaissance de la structure du matériau passe par la maîtrise des grains et des joints de grains ainsi que le comportement des défauts et les impuretés qui les composent. Ce chapitre décrit successivement le phénomène de transport ainsi que l'influence des défauts et des impuretés sur les propriétés électriques du silicium polycristallin.

II.2. Rôle des défauts :

Le silicium polycristallin est composé d'un ensemble de grains qui peuvent varier du micromètre jusqu'à être visible à l'œil nu. Ils sont désorientés les uns par rapport aux autres, avec des orientations cristallographiques d'une manière aléatoire. Ils sont grands en termes de mécanique quantique, la structure de bande, et donc le coefficient d'absorption, est pratiquement identique à celui du matériau monocristallin. Le matériau est donc cristallin sur la largeur d'un grain (figure II.1).

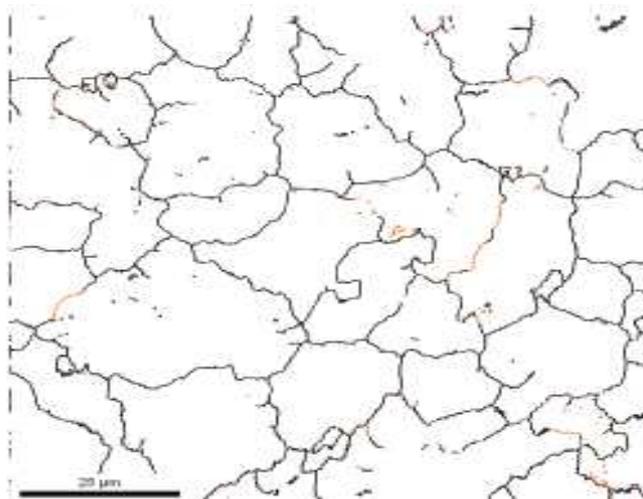


Figure II.1. Structure du silicium polycristallin

Cependant les propriétés de transport et de recombinaison sont fortement affectées par la présence des joints de grains et les défauts intra et inter grains comme les pores, les inclusions et surtout les macles. Rappelons que, la formation des macles représente un changement dans l'orientation du cristal sur un plan de macle, de telle sorte qu'une

Chapitre II : Phénomène de transport dans le silicium polycristallin

certaine symétrie existe à travers ce plan. Dans le cas d'un joint, les arrangements atomiques de chaque côté de celui-ci sont des images miroir les uns et des autres sans aucune modification des longueurs de liaison ou des angles de liaison (figure II.2) [15].

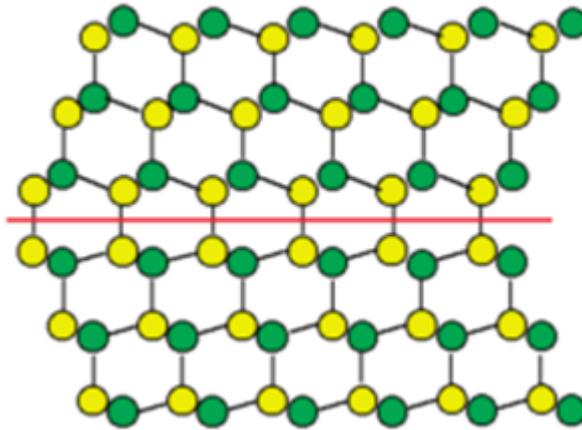


Figure II.2:

cristaux maclés [15].

Schéma des

On note que, la symétrie du réseau est établie par plusieurs transformations. Ces transformations sont tout simplement des moyens pour transformer mathématiquement le réseau à la relation des macles par rotations successives du réseau cristallin. En effet, une rotation de macle se produit lorsque la partie inférieure du cristal peut être mise en correspondance avec la partie supérieure par une rotation d'angle donné.

Tous ces défauts ont des effets importants sur le comportement mécanique et électrique du polycristal. Notons que, le comportement électrique des défauts et leurs activités dépendent fortement de l'angle de désorientations cristallographiques des grains voisins. En effet, les joints à faible angle de désorientation sont ceux qui ont une désorientation inférieure à 11 degrés. Ils sont composés en général d'un réseau de dislocations très actifs et des états d'interfaces qui peuvent agir comme des centres pièges pour les porteurs libres et la ségrégation des impuretés. Par contre, pour les joints dont la désorientation est supérieure à environ 11 degrés trouvent généralement leur activité électrique indépendante de la désorientation [16].

Chapitre II : Phénomène de transport dans le silicium polycristallin

II.3. Rôle des impuretés:

Les précipités et les impuretés constituent une autre catégorie de défauts cristallographiques. Ces impuretés sont généralement introduites dans un cristal au cours de la croissance, au cours du dopage ou lors la formation des contacts pendant la fabrication des applications de cellules solaires. Ces impuretés s'accumulent facilement aux joints de grains et dans les macles. Chaque impureté introduite dans le cristal a des niveaux d'énergie qui sont des niveaux profonds et peu profonds. Une impureté de niveau profond peut avoir plusieurs niveaux d'énergie, et chaque niveau d'énergie étant soit un état accepteur, soit un état donneur. Un niveau profond peut agir soit comme un piège, soit comme un centre de recombinaison. Ces pièges agissent comme des centres de recombinaison, ce qui réduit la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Notons que, ce phénomène de recombinaison dépend de la nature de l'impureté, de la température, et d'autres conditions de dopage [17]. En effet, la figure II.3 montre l'effet de certaines impuretés dans des cellules solaires, à base de silicium polycristallin type n, sur le rendement photovoltaïque. On constate qu'une très petite quantité de Mo est suffisante pour réduire considérablement le rendement, alors que l'aluminium et le cuivre peuvent être mieux tolérés. Une prudence particulière est donc nécessaire pour éviter les contaminations du matériau, soit in-situ, soit ex-situ [18].

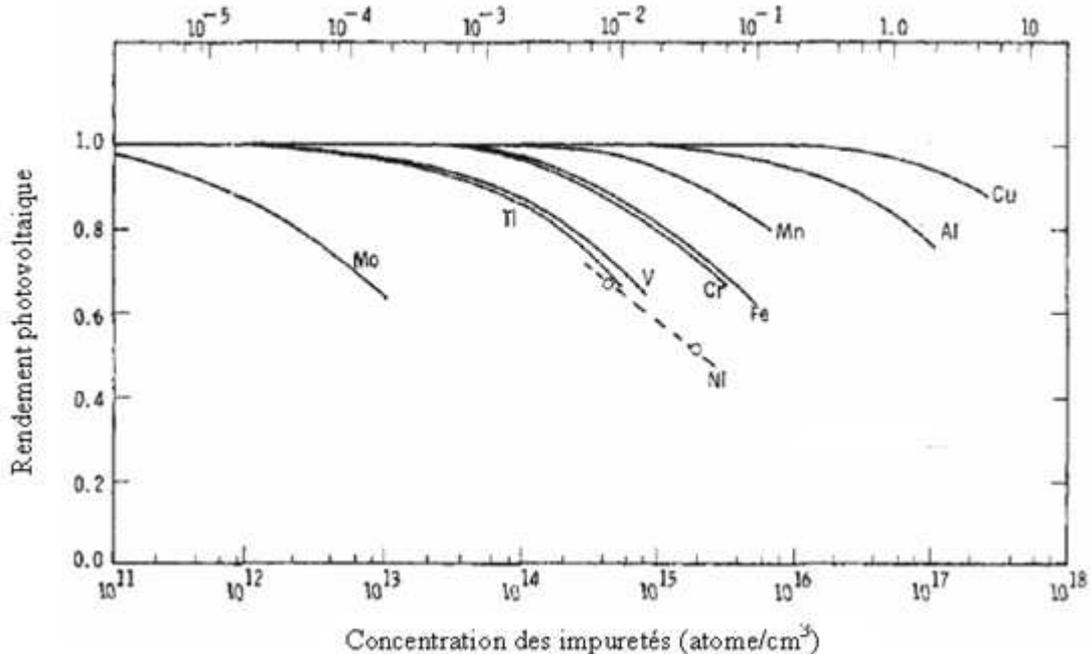


Figure II.3: l'effet des impuretés sur le rendement photovoltaïque.

Chapitre II : Phénomène de transport dans le silicium polycristallin

II.4. Phénomène de transport dans le silicium polycristallin :

II.4.1. Présentation :

Pour l'étude du phénomène de transport dans le silicium polycristallin, le matériau est considéré comme composé de petites cristallites liées entre elles par des joints de grains [19,20]. A l'intérieur de chaque cristallite, les atomes sont disposés de manière périodique formant de petits monocristaux, tandis que les joints de grains sont composés d'atomes désordonnés et contiennent de nombreux défauts qui sont dus à des liaisons incomplètes. La forte concentration de défaut et de liaisons pendantes aux joints de grains sont à l'origine des états de piégeage et des sites de ségrégation des impuretés dopantes. Ainsi, lorsque le courant circule à travers un joint, les barrières de potentiel font ralentir le transport des porteurs majoritaires, ce qui limite leur mobilité, tandis que le puits de potentiel entraîne les porteurs minoritaires vers des centres de recombinaisons aux niveaux de joints de grains, réduisant ainsi la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et de la durée de vie. Ces effets dépendent du dopage de la densité d'états d'interface, et de la densité de porteurs photogénèses. Pour mieux comprendre l'effet des joints de grains sur les propriétés électriques, plusieurs hypothèses ont été avancées [21]. Ces hypothèses concernent, tout d'abord la nature de la matière inter-granulaire qui doit être située comme entre celle d'un cristal complètement ordonné unique et celle d'un matériau amorphe très désordonné. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que le gap de la matière des joints de grains (1,5-1.6 eV) est légèrement supérieur à l'énergie du gap du silicium monocristallin (1.12eV). D'autre part, la concentration des défauts et des liaisons pendantes qui existent aux joints de grains constituent des sites idéaux dans les quels chaque atome dopant donneur au niveau du joint de grains pourrait avoir ses cinq liaisons saturées. En conséquence, les atomes dopants aux joints de grains n'ont pas de porteurs faiblement lié, et le niveau de Fermi est fixé près de la bande interdite aux joints de grains. En conséquence, de ces hypothèses, une hétérojonction est formée à l'interface entre une cristallite et un joint de grains, en se comportant comme un semi-conducteur intrinsèque à large bande interdite. Par conséquent, l'effet des joints de grains peut être modélisé par des barrières de potentiel. Ainsi, pour passer d'une cristallite à l'autre, les porteurs peuvent passer par effet tunnel à travers une barrière de joints de grains, ou être assez énergétique pour être thermiquement émis par dessus la barrière.

Chapitre II : Phénomène de transport dans le silicium polycristallin

On note que, la forte concentration des défauts et des liaisons pendantes aux joints de grains créent des états pièges capables d'immobiliser des atomes dopants et les porteurs de charge. En conséquence, une partie des atomes dopants s'accumulent aux joints de grains où ils sont piégés et deviennent électriquement inactifs [19,20]. Les atomes de dopant restants peuvent être distribués de manière uniforme dans les grains et peut être ionisé. Certains des transporteurs qui en résultent sont piégés aux joints de grains, appauvrissant une partie de chaque grain et créant de nouvelles barrières d'énergie potentielle dans les régions dépeuplée des grains près des joints de grains comme le montre la figure II.3 [22,23].

Pour résoudre le problème de transport des porteurs dans le silicium et donc la caractérisation de la performance de l'appareil, le transport des porteurs majoritaires et des porteurs minoritaires dans silicium polycristallin a été largement étudié

II.4.2. Transport des porteurs majoritaires

La mobilité des porteurs majoritaires et la durée de vie ne dépendent pas seulement de la concentration du dopage et de la température, mais dépendent aussi de la microstructure des grains. Il est largement considéré que les paramètres de transport à l'intérieur des grains sont les mêmes que ceux du silicium monocristallin, mais que le comportement de la mobilité des porteurs et la durée de vie au niveau des joints de grains sont très différents de ceux dans le silicium monocristallin. Les valeurs de la mobilité de silicium polycristallin et la durée de vie sont des combinaisons des valeurs au sein des grains et aux joints de grains. Pour cette raison, les paramètres de transport des porteurs majoritaires dans le silicium polycristallin révèlent des différences significatives par rapport à celles du silicium monocristallin comme le montre la figure II.4. Sur cette figure, on note que la résistivité ρ du silicium polycristallin est significativement plus élevée par rapport à celle du silicium monocristallin, en particulier aux faibles niveaux de dopage. Cette différence est encore plus importante lorsque la taille des grains est petite. Toutefois, la concentration des porteurs dans le silicium monocristallin est égale à la concentration de dopants (Figure II.5), alors qu'elle reste de très faibles niveaux au dessous du dopage de silicium polycristallin. Dans le cas des grains dont la taille est grande, elle est comparable à celle du silicium monocristallin. Ceci est principalement dû au piégeage des porteurs aux joints de grains. En outre, à de faibles concentrations de dopant, la mobilité augmente avec

Chapitre II : Phénomène de transport dans le silicium polycristallin

l'augmentation du dopage mais la mobilité est toujours beaucoup plus faible que celle du silicium monocristallin (Figure II.6).

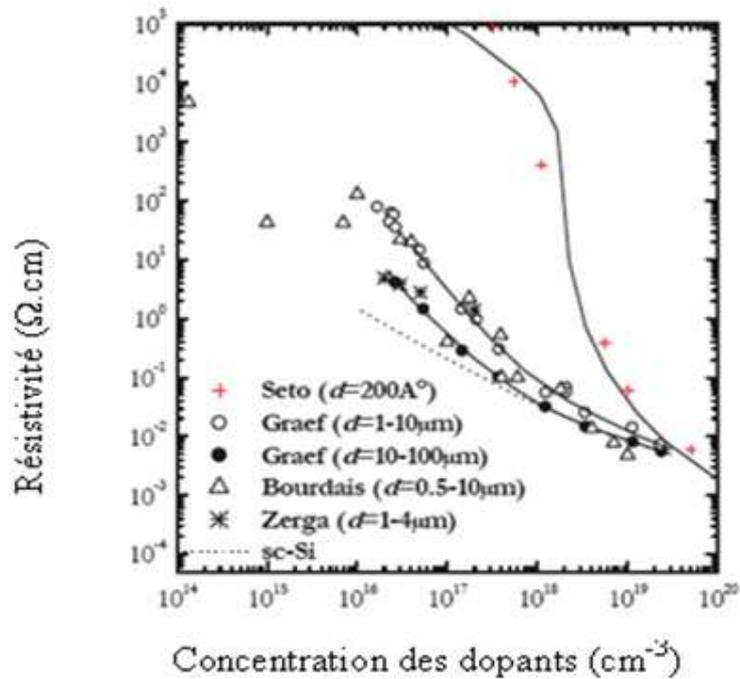


Figure II.4: Résistivité en fonction de la concentration des dopants dans le silicium polycristallin [19, 26-31]

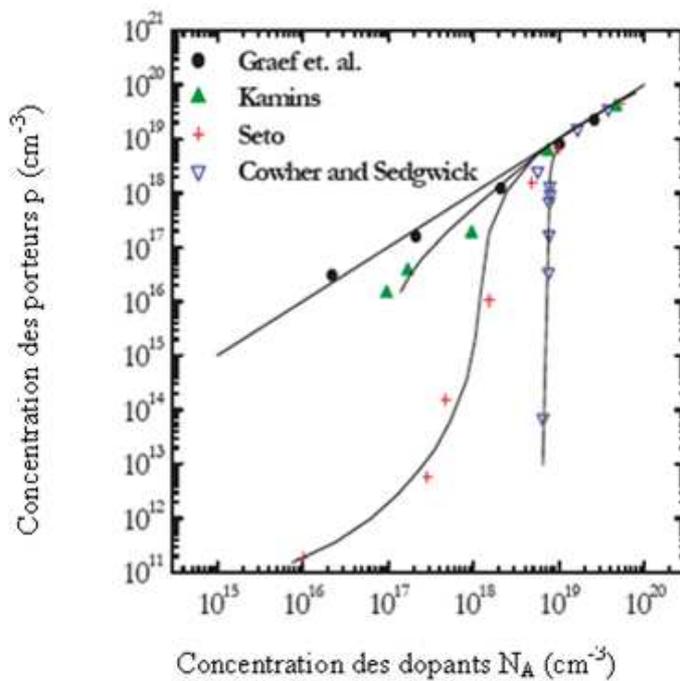


Figure II.5: Concentration des dopants en fonction de la concentration des porteurs dans le silicium polycristallin [19, 26-31]

Chapitre II : Phénomène de transport dans le silicium polycristallin

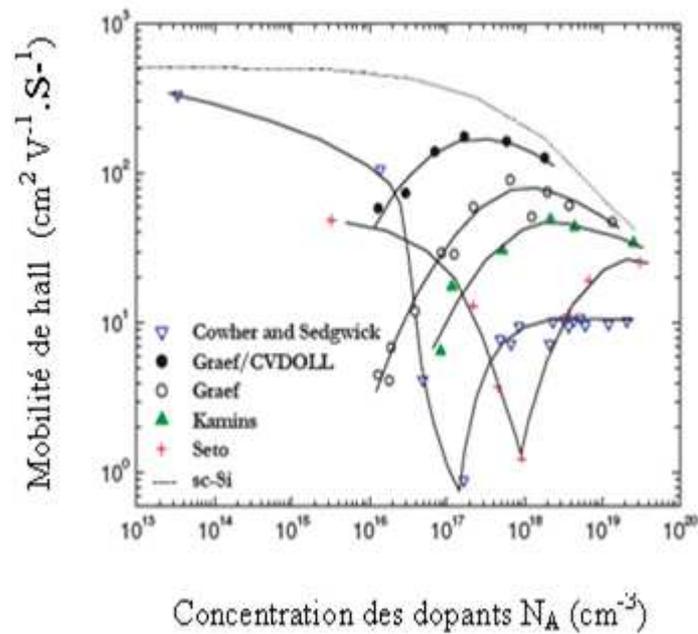


Figure II.6: Concentration des dopants en fonction de la mobilité de hall dans le silicium polycristallin [19, 26-31]

Notons que, plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer les différences dans les paramètres de transport uniquement par le phénomène de ségrégation des dopants. Malheureusement, ceci justifie partiellement les différences de la résistivité ou la concentration de porteurs sans aucune explication satisfaisante pour justifier l'existence de la mobilité du minimum aux dopages intermédiaires. Par conséquent, des travaux complémentaires sur ce sujet ont été développés en intégrant le mécanisme de piégeage des porteurs libres dans les centres de recombinaison situés dans les joints de grains. Ainsi, Seto [19] a introduit un rapport critique entre la densité des pièges et la taille des grains.

Ce modèle a révélé trois possibilités selon le niveau de dopage comme suit:

1- Lorsque le niveau de dopage est faible, tous les porteurs majoritaires sont piégés dans les états d'interfaces aux joints de grains, ce qui entraîne une concentration de porteurs extrêmement faible et dominé par une résistivité élevée.

2- Le cas intermédiaire où les pièges aux joints de grains deviennent saturés en porteurs. Cela se traduit par une forte baisse de la mobilité.

Chapitre II : Phénomène de transport dans le silicium polycristallin

3- Pour des niveaux élevés de dopage, tous les pièges sont saturés et la région de charge d'espace se rétrécit de plus en plus, en donnant naissance à une région neutre dans le grain, où la densité de porteurs libres s'approche de la concentration de dopants. Cela donne une densité de porteurs libres qui se rapprochent de plus en plus de celle du silicium monocristallin lorsque le dopage augmente.

De même, Martinez [32] a développé un modèle théorique pour le calcul de la résistivité et la mobilité des porteurs majoritaires dans le silicium multicristallin. Il a utilisé la résistivité du grain et la largeur de la zone de charge d'espace. La résistivité du grain est considérée comme un monocristal et dépend de la densité de joints de grains et par conséquent, de la taille des grains.

II.4.3. Transport des porteurs minoritaires

La durée de vie et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires jouent un rôle important dans la détermination des performances photovoltaïques des cellules solaires à base du silicium polycristallin. Ces propriétés ne dépendent pas seulement de la qualité cristalline, de la taille des grains, de la pureté et du dopage, mais aussi et surtout de l'activité électrique du grain tel que la recombinaison des porteurs minoritaires aux joints de grains. En effet, dans la physique des semi-conducteurs, les photons avec une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite E_G sont absorbés et produisent des paires électrons - trous. Cependant, un excès de porteurs (Δn , Δp) crée l'équilibre entre le taux de génération G ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) et le taux de recombinaison U_R ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$). Le mécanisme de la recombinaison des porteurs minoritaires d'un matériau de type n est caractérisée par la durée de vie des porteurs minoritaires, $U_R = \frac{\Delta p}{\tau_p}$ où $1/\tau_p$ est une constante. Cela nous conduit à une équation

différentielle simple régissant le processus de recombinaison :

$$\frac{d\Delta p}{dt} = G - U_R = G - \frac{\Delta p}{\tau_p}. \text{ Ainsi, ce processus de recombinaison dépend}$$

principalement du matériau, du niveau de dopage et de la densité des états de pièges dans la bande interdite. Il y a principalement trois processus de recombinaison dans les semiconducteurs. La recombinaison radiative directe entre bandes, la recombinaison indirecte assistée par les phonons dite Shockley-Read-Hall et enfin, la

Chapitre II : Phénomène de transport dans le silicium polycristallin

recombinaison Auger. Parmi ceux-ci, les deux premiers processus sont des processus à deux porteurs tandis que le troisième est un processus à trois porteurs.

II.5. Conclusion:

Les paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base silicium polycristallin sont affectés par plusieurs mécanismes de recombinaisons. Ceci est du principalement aux défauts et aux phénomènes de ségrégation des impuretés au niveau des joints de grains. Plusieurs études ont été faites pour résoudre ces problèmes, mais d'autres explications restent à définir.

Chapitre III :

Croissance et analyse cristallographique

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

III.1. Introduction :

Ce travail entre dans le cadre de développement de la filière photovoltaïque au niveau du laboratoire des semiconducteurs. A cette fin, nous avons mis et développé au niveau du laboratoire une méthode pour l'élaboration et le développement du silicium polycristallin et les matériaux chalcopyrites ternaires et quaternaires [33- 36] Ces matériaux sont destinés à la réalisation des cellules solaires. Pour tout matériau destiné aux applications solaires, il est très important de rendre compte de ses propriétés électriques, mécaniques et évidemment cristallographiques. Il est donc nécessaire qu'un suivi de caractérisation accompagne le procédé de fabrication pour permettre d'améliorer ses qualités électroniques en agissant sur les paramètres d'élaboration. Ce chapitre concerne l'étude des paramètres de croissance relatifs aux étapes de chauffage, de fusion, de cristallisation et de refroidissement, suivi par des analyses cristallographiques et électriques avec un objectif d'améliorer la qualité cristalline du matériau et par conséquent augmenter le rendement photovoltaïque des cellules solaires fabriquées à partir de ce matériau.

III.2. Mode d'élaboration:

Il est fondamental de réaliser des échantillons ayant de bonnes qualités cristalline. A cette fin, on place la poudre de silicium utilisé dans l'élaboration dans un tube en quartz où on crée à l'intérieur un vide de 10^{-4} Torr. Un fil résistant à la température, relié à un moteur, permet au tube qui contient la poudre d'élaboration de descendre d'une façon progressive à l'intérieur du four, et de s'éloigner pas à pas depuis la cristallisation jusqu'au refroidissement totale (figure III.1).

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

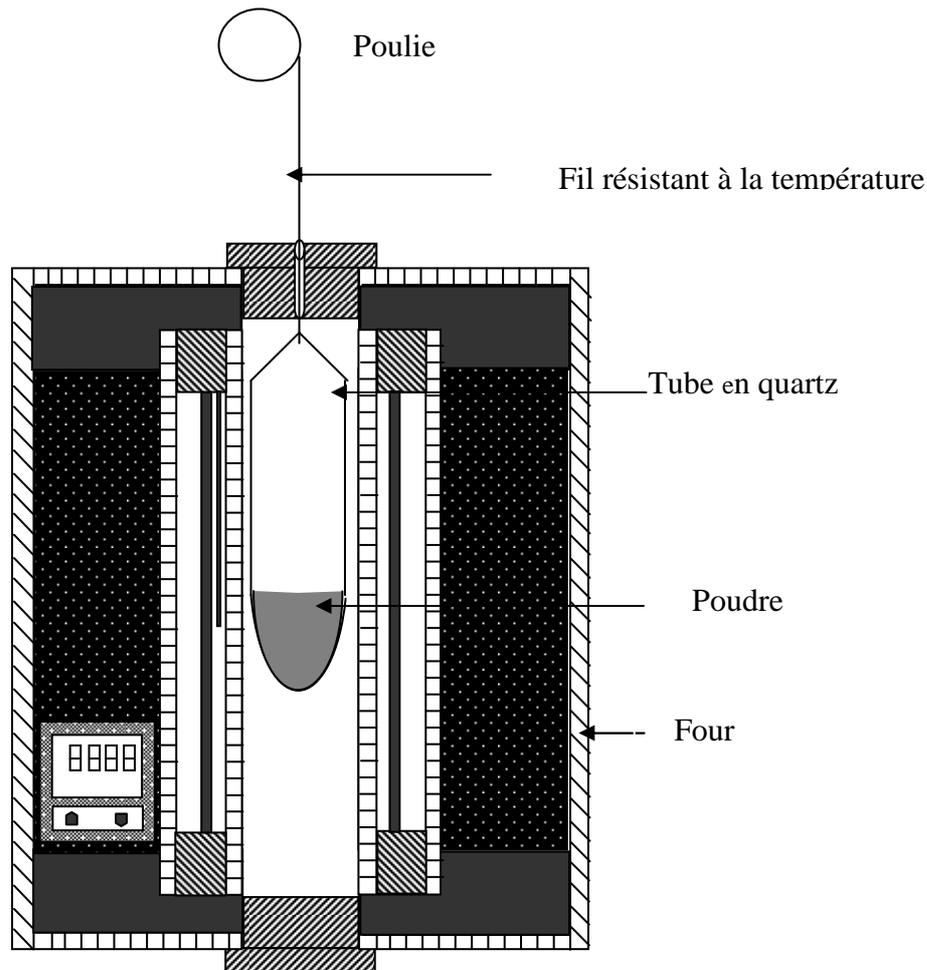


Figure III. 1: Représentation schématique d'une coupe longitudinale d'un four à l'intérieur duquel se trouve un tube en quartz contenant la poudre de silicium.

Pour mener à bien le mode d'élaboration et avant de faire les expériences, nous avons étudié théoriquement les différentes phases de cristallisation, cette dernière à montré que la plupart des méthodes de préparation du silicium rencontrent des problèmes de gradient de température, qui sont responsables des fissures remarquées sur les échantillons obtenus. Cependant, il est possible de remédier à ce problème en utilisant un gradient de température linéaire durant l'opération de refroidissement.

Pour cela, nous avons réalisé plusieurs expériences afin d'optimiser le cycle thermique adéquat à l'élaboration d'une part. D'autre part, et avant d'entamer la procédure d'élaboration nous avons réalisé l'étalonnage du système de tirage. Ceci et après plusieurs essais expérimentaux nous a permis de déterminer la répartition de la température le long du tube de

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

quartz qui contient la poudre d'élaboration, de même que la zone de température maximale qui permet la fusion totale de la poudre de silicium.

Une fois cette cartographie est établie. On introduit le tube dans le four, et on commence l'opération d'optimisation.

III.3. Procédure expérimentale d'élaboration:

La procédure expérimentale d'élaboration concerne l'étude et l'optimisation qui conduit à la recherche des bonnes valeurs de paramètres d'élaboration. Ces valeurs sont nécessaires pour l'obtention des échantillons de bonnes qualités. Pour cela, on chauffe à la vitesse de 20 °C/mn jusqu'à la température théorique de fusion du silicium, qui est proche de 1420 °C. On maintient cette valeur constante pendant 60 mn. Ensuite, on fait descendre le tube à 0,08 cm/mn (phase de cristallisation), avant de passer à l'étape de refroidissement en faisant baisser la température à la vitesse de 20 °C/mn. Les échantillons élaborés ainsi ne sont pas totalement solidifiés. Ceci peut être dû à la valeur de la température utilisé pour la fusion, qui doit être inférieure à la bonne valeur.

III.3.1. Température de fusion

On garde toutes les valeurs des paramètres d'expérimentation, et on ne varie que celle de la température de fusion. Celle-ci va être augmentée de 5 à 5 °C jusqu'à la température de 1440 °C, qui permet la solidification de la couche extérieure de la poudre. On peut en déduire que 1440 °C représente la bonne valeur de température de fusion. Cependant, pour arriver à la solidification complète, on doit augmenter la durée de l'étape de fusion pour permettre à la température de se propager progressivement à l'intérieur de la poudre.

III.3.2. Durée de fusion

On garde la vitesse d'échauffement à 20 °C/mn, la température de fusion à 1440 °C, la vitesse de cristallisation à 0,08 cm/mn, la vitesse de refroidissement à 20 °C/mn, et on ne varie que la durée de fusion. Celle-ci va être augmentée de 60 à 60 mn, jusqu'à l'obtention de la bonne valeur. On est arrivée à la solidification complète de la poudre pour une durée de la phase de fusion égale à 320 mn. On peut en déduire que 320 mn n'est autre que la bonne valeur de la durée de l'étape de fusion. Cependant, l'échantillon de silicium obtenu présente un aspect fragile, à cause de sa mauvaise morphologie. Pour éviter cela, on doit réduire la vitesse de cristallisation.

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

III.3.3. Vitesse de cristallisation

On garde la vitesse d'échauffement à 20 °C/mn, la température et la durée de fusion respectivement à 1440 °C et à 320 mn, la vitesse de refroidissement à 20 °C/mn, et on ne varie que la vitesse de cristallisation. Cette dernière est égale à la vitesse de descente (0,08 cm/mn), produite par le moteur. L'étape de cristallisation (descente) ne doit pas dépasser les 20 °C au dessous de la température de fusion ; et cela pour éviter des variations importantes et non homogènes de la température qui peuvent influencer sur la morphologie de l'échantillon obtenu. Pour faire baisser la vitesse de descente, on a installé un ensemble de poulies entre le moteur et le tube. Ce système nous a permis de réduire la vitesse de cristallisation, jusqu'à 0,008 cm/mn, ce qui correspond à 0,05 °C/mn. Cette valeur de la vitesse de descente nous a permis d'obtenir des échantillons de silicium de bonne morphologie. Cependant, l'échantillon obtenu était toujours fragile, et il s'est cassé lors de l'opération de découpage. Ceci est probablement dû à la rapidité de la vitesse de refroidissement, qui aurait créé des contraintes internes causant des défauts dans le cristal, provoquant sa fissuration.

III.3.4. vitesse de refroidissement

On garde la vitesse d'échauffement à 20 °C/mn, la température et la durée de fusion respectivement à 1440 °C et à 320 mn, la vitesse de cristallisation à 0,008 cm/mn et on ne varie que la vitesse de refroidissement. On a réduit au maximum la valeur de la vitesse de refroidissement, en la faisant passer de 20°C/mn à 1°C/mn. Ce qui permet un refroidissement graduel nécessaire à la relaxation du matériau, et donc de diminuer le taux de contraintes thermiques qui sont la cause principale de la fragilité des échantillons par la création des défauts. On note que les défauts sont tout d'abord, les lacunes et les interstitiels qui se forment sous l'effet de l'agitation thermique ou certains atomes formant la couche superficielle d'un cristal se trouvent déplacés de leurs sites normaux, et agissent généralement sur les propriétés électriques par création de niveaux donneurs et accepteurs à l'intérieur de la bande interdite. Puis il y a les dislocations, qui apparaissent sous forme de défauts de structure linéaires, elles sont dues à la distorsion du réseau cristallin produit par le glissement de certaines parties de cristal par rapport à d'autres. Tous ces défauts se manifestent par la présence d'états électroniques dans la bande interdite, et par la précipitation ou la diffusion préférentielle d'impuretés qui influencent certains paramètres tels que la durée de vie des porteurs minoritaires et la conductivité du matériau. Ainsi, ils affectent à la fois les propriétés mécaniques et électriques du matériau.

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

III.3.5. vitesse d'échauffement

Lors de la fixation de la température de fusion à la valeur voulue, on a remarqué des fluctuations de température pouvant aller jusqu'à 20 °C, avant qu'elles diminuent petit à petit jusqu'à ce que la température retrouve sa bonne valeur. Ces variations influent sur la cristallisation et par conséquent sur la qualité mécanique du matériau. Ceci, nous a emmené à réduire la vitesse d'échauffement de 20 à 10 °C/mn dans une première étape et d'instaurer un palier avec une vitesse de 2 °C/mn et ceci à partir de la température de 1420°C.

III.3.6. Paramètres optimisés :

Finalement, les paramètres optimisés et utilisés expérimentalement dans l'élaboration se résument comme suit :

vitesse d'échauffement	température de fusion	durée de la phase de fusion	vitesse de cristallisation	vitesse de refroidissement
10 °C/mn, suivi de 2 °C/mn	1440 °C	320 mn	0,05 °C/mn	1 °C/mn

Les échantillons élaborés dans ces conditions montrent un aspect ondulé. Nous avons donc fait d'autres études sur le phénomène de nucléation et croissance. Il apparaît, que cet aspect est du probablement à une grande concentration en impuretés ou des agrégats de particules peuvent se constituer, et la solidification peut piéger les amas formés dans le bain de silicium liquide provoquant alors des irrégularités supplémentaires dans l'échantillon. Ce phénomène entraîne une croissance périodique du cristal, il en résulte des ondulations sur la surface. Pour remédier à ce problème, plusieurs améliorations ont été faites concernant plusieurs paramètres, en particulier le vide, la pureté de la poudre et le chauffage du matériau après élaboration. Ces modifications peuvent se résumer comme suit:

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

III.3.6.1. Le vide :

Une étude faite à ce sujet montre que le nombre d'atomes adsorbé se fait en temps plus de l'ordre de quelques secondes aux pressions d'élaboration, alors ce même nombre d'atomes s'adsorbe en 3 heures pour des valeurs du vide plus inférieures. La meilleure solution pour éviter la pollution du matériau par l'atmosphère résiduelle est de travailler sous une pression plus poussée. A ce titre, nous avons équipé le système du vide par des éléments permettant d'avoir un vide inférieur à 10^{-6} torr.

III.3.6.2. La poudre :

L'utilisation d'une poudre de pureté meilleure permet d'améliorer considérablement les conditions de croissance. En effet, la présence de certaines impuretés comme le carbone, provoque la formation des agrégats et par la même une instabilité dans la croissance cristalline.

III.3.6.3. Le chauffage :

Des études faites sur l'efficacité du chauffage, montrent qu'un chauffage après l'élaboration permet d'organiser la structure du matériau et fait augmenter la taille des grains qui sont la cause principale de la limitation du rendement photovoltaïque. Ceci nous a amené à faire des traitements thermiques des échantillons élaborés à 1000°C pendant 60mn (figure III.2), et ce juste après l'élaboration.

Ces changements ont porté beaucoup d'améliorations sur la qualité du matériau obtenu, comme nous le verrons par la suite.

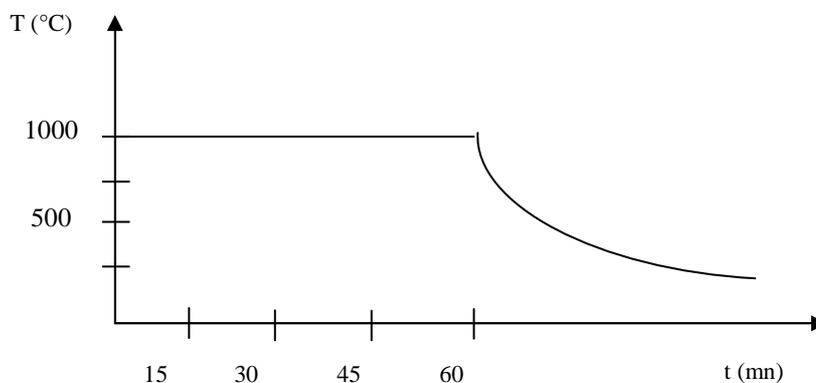


Figure III. 2 : traitement thermique des échantillons élaborés.

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

III.4. Qualité des échantillons élaborés :

Pour une optimisation finale de la méthode d'élaboration, il est nécessaire qu'un suivi de caractérisation qui accompagne l'élaboration ; ceci va nous permettre de savoir si les valeurs des paramètres obtenus dans l'optimisation sont bonnes. Ainsi, les échantillons élaborés doivent être testés rapidement en utilisant des moyens simples de caractérisation. Ces tests concernent plus particulièrement la résistivité électrique, la morphologie et la qualité cristalline des échantillons.

III.4.1. Morphologie des échantillons :

La morphologie des échantillons est obtenue à l'aide de réactif d'attaque composé d'une solution de NaOH chauffé à 80°C. Cette révélation montre que les grains ont un éclat différent suivant les orientations cristallographiques ce qui permet de les distinguer. Ces grains prennent des formes très variables, séparés par des joints de grains. La taille des grains varie d'une région à l'autre. Les grains de tailles moyennes se situent au centre, les autres sont plus petits et se situent généralement sur les bords. On note, l'existence des grains maclés et même sous joints. Cette structure dépend des conditions de cristallisation et refroidissement (Figure III. 3).



Figure III. 3: morphologie des échantillons

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

III.4.2. Qualité cristalline des échantillons :

La qualité cristalline est déterminée par la révélation chimique des défauts. A cette fin, nous avons développé au niveau du laboratoire des réactifs chimiques qui nous permettent de tester rapidement la qualité structurale de l'échantillon juste après son élaboration. En effet, cette méthode est basée sur la variation de la vitesse d'attaque du matériau, au voisinage des émergences des imperfections cristallines sur la surface traitée. Les résultats montrent que les défauts intragranulaires sont principalement des dislocations et des précipités (figure III.4). Ces dislocations sont souvent entourées par de petits amas. Quand aux défauts intergranulaires, ils sont constitués des dislocations et des défauts d'empilement. Ceux-ci s'ajoutent aux joints de grains qui sont très variés. Tous ces défauts se présentent comme des inconvénients majeurs pour la conversion photovoltaïque. En effet, si ces défauts sont actifs, ils peuvent s'opposer au passage des paires électrons trous, en influant sur la durée de vie de ces porteurs. Il faut se rappeler que l'activité électrique de ces défauts n'est pas révélée par l'attaque chimique, mais mise en évidence par la méthode du courant induit (EBIC), qui permet de distinguer quantitativement les défauts recombinants. Cette méthode est associée à l'observation effectuée par des méthodes fines d'analyses. Notons enfin, que l'activité électrique n'est pas liée seulement aux problèmes de structure ; elle dépend aussi du type d'impuretés présentes dans le matériau, qui conduisent généralement à des phénomènes de recombinaison et de ségrégation.

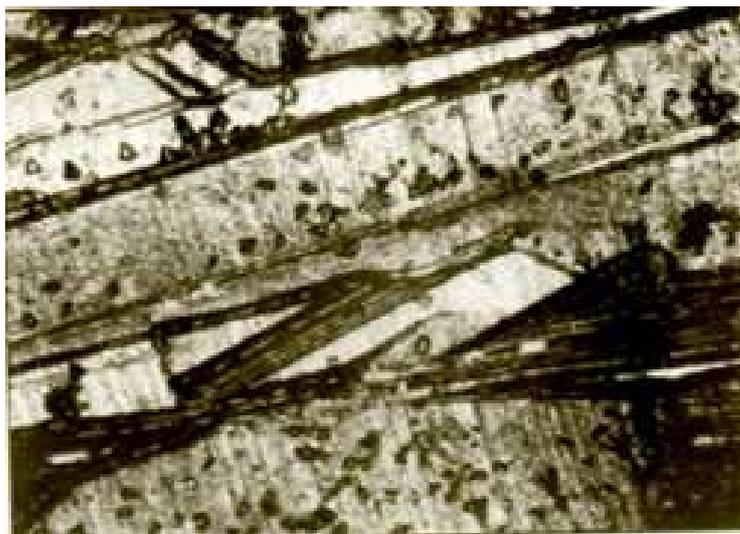


Figure III. 4: Qualité cristalline des échantillons

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

III.4.3. Résistivité électrique des échantillons :

La connaissance de la valeur de la résistivité électrique des échantillons élaborés est très nécessaire pour un matériau destiné à la réalisation des photopiles solaires. Il a été établi que la résistivité du matériau destiné à l'usage photovoltaïque doit être comprise entre 0,1 et quelques $\Omega.m$, sa mesure permet de nous renseigner sur la présence d'impuretés et son homogénéisation (Figure III.5). Ainsi, la résistivité électrique mesurée sur un ensemble d'échantillons est donné dans le tableau 1.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8
Résistivité ($\Omega.m$)	1.8	0.98	2.46	1.02	0.65	1.62	2.10	1.05

Tableau 1 : la résistivité électrique

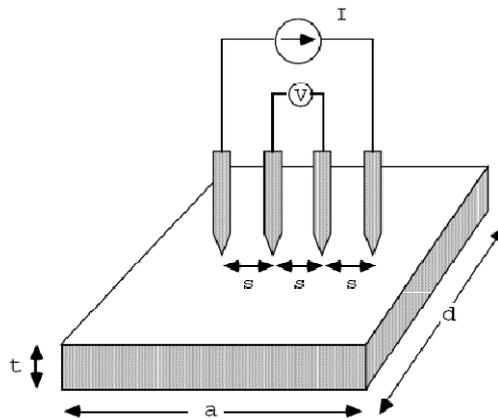


Figure III.5 : Géométrie d'un montage de mesure de résistivité 4 points.

Ce résultat montre que la résistivité varie d'un échantillon à l'autre avec une valeur de résistivité variant de 0,65 à 2,46 $\Omega.m$. Ces valeurs montrent que ces échantillons s'adaptent

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

parfaitement à la qualité solaire. En outre, la diversité de ces valeurs est due à la nature du polycristal ou les joints de grains sont constitués de liaisons pendantes et d'espaces vides à cause du réseau déformé, ce qui se traduit par le piégeage des porteurs et la ségrégation des impuretés. Il est bien évident que la concentration et la nature d'impuretés varient d'un joint à l'autre, et par conséquent, la résistivité varie aussi. Ces résultats sont obtenus avec une erreur relative de 10%.

En outre, et dans l'objectif de voir la répartition d'impuretés dans les échantillons, une étude de la résistivité a été faite pas à pas le long de l'échantillon. Les résultats montrent qu'en début de cristallisation, la résistivité électrique est assez importante. Celle-ci diminue et devient relativement constante (figure III.6). Ce qui confirme que la répartition n'est pas homogène dans le même échantillon.

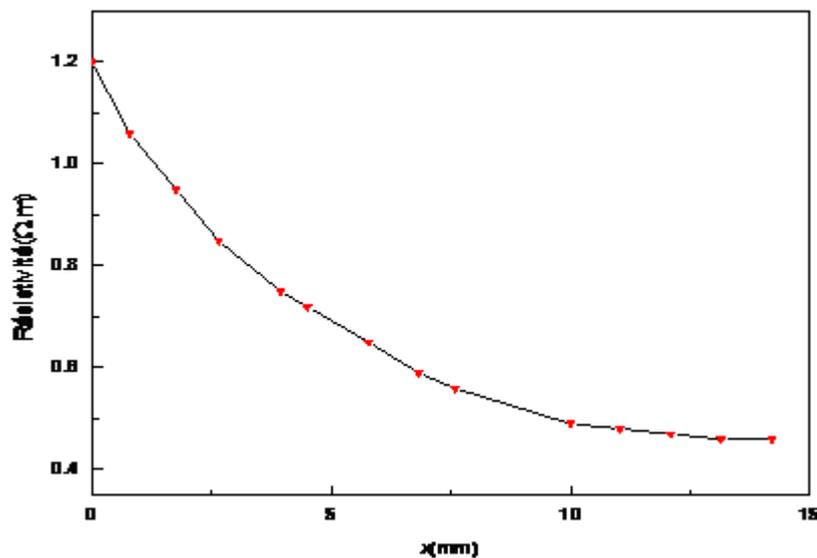


Figure III. 6 : Résistivité pour différents points du matériau.

III.5. Etude cristallographique:

Cette étude concerne la détermination des orientations cristallographiques à la surface des échantillons dont le but est de vérifier si la méthode de tirage induit une orientation privilégiée avec un objectif d'orienter la croissance par une orientation favorable au rendement

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

photovoltaïque. En effet, les orientations (100), (110) et (111) sont considérées comme plus favorables au rendement photovoltaïque. Car, elles font apparaître un effet canal assurant aux porteurs une mobilité plus élevée et une longueur de diffusion accrue, par suite, de diminution de la densité d'atomes et de la concentration de pièges et centre de recombinaison. D'après plusieurs auteurs, les paramètres comme la longueur de diffusion et la mobilité dépendent de l'orientation. Ces faits s'expliquent par les masses effectives des trous qui dépendent de l'orientation de surface [37], [38].

III.5.1. Conditions expérimentales :

L'étude est faite à l'aide de La diffraction de rayons X a été faite avec un diffractomètre de rotation (θ , 2θ) (figure III .7) en utilisant un rayonnement monochromatique ($\lambda = 0,154$ nm). Dans ce travail, le matériau est considéré comme formé de petits grains et les intensités réfléchies par l'échantillon sont comparés aux intensités réfléchis par la poudre de silicium utilisé dans l'élaboration. Neuf pics de Bragg peuvent être identifiés, correspondants aux réflexions successives (111), (220), (311), (400), (311), (422), (511), (400), (531).

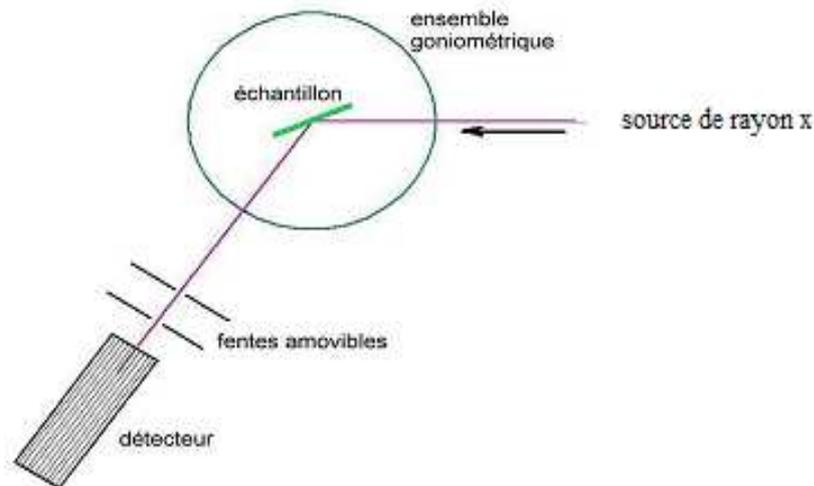


Figure III .7 : schéma de principe d'un spectromètre à rayons X

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

On calcul le rapport entre les intensités réfléchis par les échantillons et les intensités réfléchis par la poudre, et voir celles qui se rapprochent ou s'écartent de 1. Ces intensités peuvent avoir des valeurs qui correspondent à une distribution isotropes des orientations cristallines semblables à celles de l'échantillon de poudre.

III.5.2. Résultats et discussion :

Les analyses des résultats obtenus sont regroupées dans le (tableau2). Ces résultats montrent que les orientations sont dispersées avec aucune orientation qui apparait comme privilégiée. Néanmoins, on note que les orientations (111), (220), (331) et (400) apparaissent dans tous les diagrammes de diffractions réalisés et dominant les autres orientations étudiées avec un avantage pour les orientations (220) et (111). D'autre part, on remarque que l'orientation (511) domine dans les échantillons E_1 et E_4 , pour disparaître complètement dans E_5 . Par contre, les orientations (311), (422) et (531) apparaissent faibles.

hkl	Intensités relatives						
	Si poudre	I_{E1}/I_P	I_{E2}/I_P	I_{E3}/I_P	I_{E4}/I_P	I_{E5}/I_P	I_{E6}/I_P
(111)	100	0.89	1	0.69	1	0.90	0.89
(220)	62,60	1.60	0.47	1.42	0.63	0.69	0.73
(311)	38.90	0.71	0.27	0.48	0.51	0.19	0.00
(400)	5.14	1.23	1.13	0.23	0.12	0.48	0.32
(331)	21.69	0.26	0.81	0.46	0.00	0.71	0.15
(422)	34.06	0.55	0.00	0.51	0.21	0.20	0.41
(511)	5.59	1.12	0.34	0.66	1.03	0.00	0.13
(440)	2.46	0.31	0.38	0.00	0.23	0.21	0.94
(531)	12.60	0.65	0.32	0.71	0.22	0.00	0.49

Tableau 2 : Les intensités relatives des orientations cristallographiques qui apparaissent dans les échantillons

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

Il faut remarquer que lorsqu'une orientation privilégiée est mise en évidence, l'intensité peut être réfléchiée par un grand nombre de grains de faible section, ou par quelques grains de grande surface. Si la surface éclairée contient des cristallites de section voisine de quelque dizaine de μm^2 , elle permet une étude statistique correcte ; si au contraire, la surface éclairée contient des cristallites de section plus grande, comparée à la surface totale éclairée, la notion d'orientations privilégiées ne peut être considérée. De plus la difficulté de l'étude des matériaux polycristallins provient de sa grande hétérogénéité en taille de grains. La section des cristallites à la surface du matériau est variable de quelque centaine de μm^2 au mm^2 . Il faut donc être très prudent dans l'utilisation de cette technique d'étude et bien se rappeler que les résultats n'ont un sens que si les grains observés sont en nombre suffisamment élevé et leur taille ne présente pas trop grande hétérogénéité. Des désaccords peuvent aussi apparaître entre les intensités des réflexions correspondantes à une même orientation des plans réflecteurs, c'est le cas des plans (111) et (333) ou (220) et (440), puisque les cristallites ne présentent pas le même avantage de la surface totale éclairée pour les différentes réflexions.

Pour toutes ces raisons, nous pouvons dire, que cette étude n'est qu'un contrôle rapide sur l'existence des orientations cristallographiques. Mais elle nous a permis comme même de connaître quelques orientations dominantes et celles qui apparaissent faibles. D'autre part, l'utilisation des techniques d'analyses plus fines ou une exploitation pas à pas de toute la surface est donc nécessaire, pour décrire correctement la distribution des orientations cristallines dans les différentes zones du matériau. Cela nous permettra de déterminer d'une façon précise s'il existe une orientation privilégiée dans les échantillons élaborés par cette méthode.

III.5.3. Elaboration à partir d'un germe monocristallin :

Dans le but d'obtenir une orientation préférentielle, une élaboration a été amorcée à partir d'un germe monocristallin d'orientation (111) (Figure III.8). Pour cela, et dans le but d'obtenir des échantillons de bonnes qualités. Nous avons tout d'abord fait plusieurs expériences d'optimisation sur des germes massifs de silicium. Il apparaît que le diagramme utilisé auparavant est le même sauf pour le temps de cristallisation qui apparaît plus long, il est de 365 mn au lieu de 320 mn pour une cristallisation homogène. Les échantillons obtenus ainsi, sont analysés par la diffraction des rayons X. Les résultats montrent qu'en début de cristallisation cette orientation se développe préférentiellement, puis elle disparaît au profil

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

des autres orientations. Ce résultat devrait se confirmer, où des expériences supplémentaires devront être entreprises avec des germes d'orientations différentes comme (110) et (100).

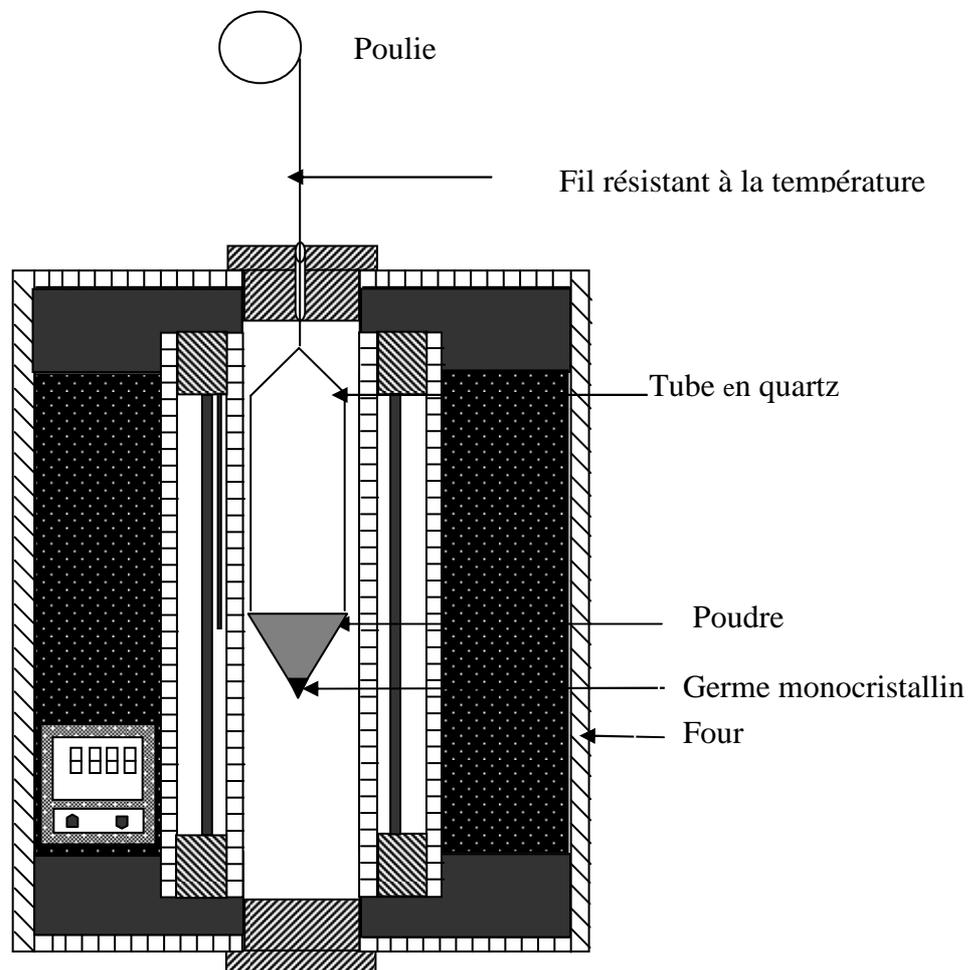


Figure III.8: croissance du silicium par des germes monocristallins

III.5.4. Nouveau mode d'élaboration:

Les conditions de croissance des lingots créent des structures de grains et de joints de grains très varié. Comme nous l'avons noté auparavant, les joints ont un effet majeur sur le transport électronique en imposant des barrières de potentiel pour les porteurs majoritaires. Les phénomènes de précipitation et de ségrégation des impuretés dans les joints de grains y créent des nouveaux centres de recombinaisons. En outre, la diffusion atomique est favorisée au niveau de ces joints. Pour remédier à ces inconvénients, on s'est attaché à diminuer la longueur totale des joints de grains qui agissent comme centres de recombinaisons, par grossissement de grains. A cette fin, nous nous sommes orientées vers un nouveau mode

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

d'élaboration qui consiste à réaliser les échantillons en deux étapes, d'abord la réalisation d'un échantillon à partir de la poudre. L'étape suivante consiste à faire une deuxième cristallisation de cet échantillon ou la petitesse de ses grains se sert comme germes de croissance (Figure III.9). L'optimisation des paramètres d'élaboration concernant particulièrement la deuxième étape est en cours. Une fois cette opération est mise au point, il sera alors possible d'avoir des échantillons à gros grains, avec moins de joints de grains. Cela permettra certainement d'améliorer les caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires fabriquées par ces échantillons.

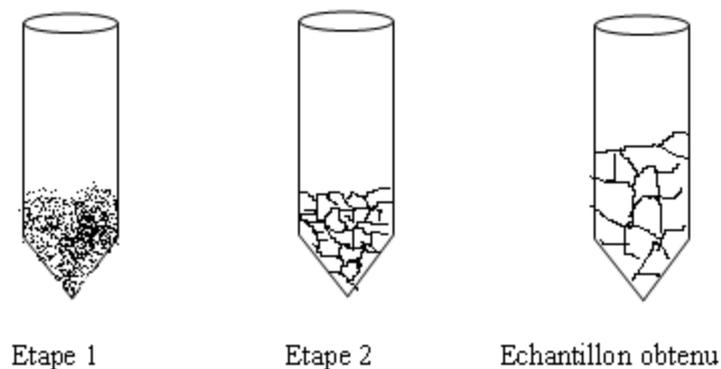


Figure III.9 : Nouveau mode d'élaboration

III.6. Conclusion :

Le but essentiel de ce travail, c'est le développement de la méthode d'élaboration qui a été mise auparavant au niveau du laboratoire, pour l'élaboration des lingots de silicium polycristallin destinés à la fabrication des cellules solaires. Les paramètres de croissance relatifs aux étapes de chauffage, de fusion, de cristallisation et de refroidissement ont été étudiés et réalisés. Ces paramètres ont été optimisés d'avantage dans l'utilisation d'un vide

Chapitre III : Croissance et analyse cristallographique

plus poussé et d'un traitement thermique adéquat pour augmenter la taille des grains et par conséquent diminuer le nombre des joints de grains. Ainsi, des échantillons de bonnes qualités morphologiques et électriques ont été obtenus. Avec des valeurs de résistivité qui s'adaptent parfaitement à la qualité solaire. Les analyses cristallographiques montrent l'apparition des orientations cristallographiques (111), (220), (331) et (400) avec un avantage pour les orientations (220) et (111).

Enfin, le développement majeur de la méthode réside dans le nouveau mode d'élaboration, qui consiste à réaliser les échantillons en deux étapes. Les grains de la première étape se servent comme germes d'élaboration pour la deuxième étape. Cela permettrait de diminuer le nombre des joints par grossissement de grains, qui conduit à l'amélioration de la qualité cristalline des échantillons élaborés. Ceci se traduit par l'augmentation du rendement photovoltaïque des cellules fabriquées par ces échantillons.

Chapitre IV :

Etude de résistivité électrique en fonction de traitement thermique

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

IV.1. Introduction :

Le silicium reste le matériau semi-conducteur le plus utilisé dans la conversion photovoltaïque. Cependant, le rendement de conversion dépend des propriétés cristallographiques et électriques de ce matériau, qui se traduisent par une dépendance des paramètres photovoltaïques de la cellule fabriquée par ce matériau. A cette fin, et dans le cadre de préparer nos échantillons dans la fabrication des cellules solaires. Nous nous sommes intéressés aux effets des traitements thermiques sur les variations de la résistivité dans des échantillons de silicium polycristallin dopés par des éléments tri et pentavalents (Bore et Arsenic), dans le but de connaître l'élément dopant le plus favorable à la conversion photovoltaïque.

IV.2. Dopage des semiconducteurs :

IV.2.1. Conduction dans les semi-conducteurs

Un semiconducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie spécifiques, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes et la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité et qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par, la bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. Dans un semi-conducteur intrinsèque, qui ne possède aucun atome dopant. L'ensemble des électrons présents dans la bande de conduction proviennent par conséquent de la bande de valence. Il y a par conséquent tout autant d'électrons que de trous. On note ici que tout dopage permet de modifier cet équilibre et facilite la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

IV.2.2. Principe de dopage

Le fonctionnement des composants électroniques dépend en grande partie de la redistribution des dopants dans le matériau. Le dopage est donc un élément clef dans la fabrication des composants électroniques. Ainsi, les dopants, dans les semiconducteurs, sont des impuretés ajoutées en petites quantités au matériau afin de modifier ses propriétés électriques et d'augmenter sa conductivité. En effet, les propriétés des semiconducteurs sont en grande

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

partie régies par des porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Les dopants vont donc, se substituer à certains atomes initiaux et introduire davantage d'électrons et de trous. Ainsi, le dopage provoque la naissance de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bande du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap, entre la bande de conduction et la bande de valence. On note deux types de dopages :

- Le dopage type n, c'est l'introduction d'atomes donneurs qui entraîne la naissance d'un pseudo niveau d'énergie localisé juste sous la bande de conduction. Ainsi, l'énergie indispensable pour que les électrons passent dans la bande de conduction est énormément plus aisément atteinte que dans un semiconducteur intrinsèque.
- Le dopage type p, c'est, l'introduction d'atomes accepteurs d'électrons qui entraîne, de manière analogue, la naissance d'un pseudo niveau localisé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à apporter aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne la naissance de trous dans la bande de valence.

IV.2.3. DOPAGE PAR IMPLANTATION IONIQUE

Plusieurs techniques sont utilisées dans le dopage des semiconducteurs, parmi lesquelles la technique dite implantation ionique. Cette technique consiste à introduire des atomes ionisés «projectiles» avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon cible (Figure IV.1).

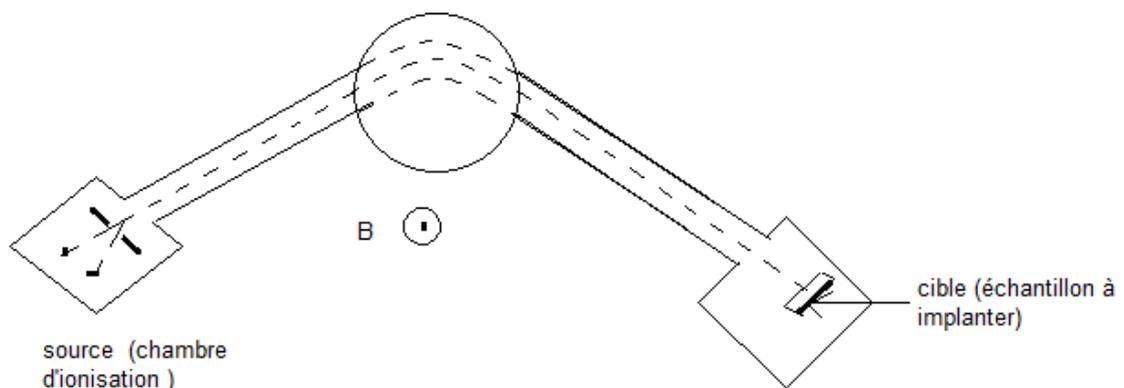


Figure IV.1 : schéma de l'implantation ionique

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

En effet, plus un ion est accéléré, plus son énergie cinétique est grande, et par conséquent plus il s'enfoncera profondément dans le réseau cristallin du matériau et ceci en fonction de la nature du matériau à doper de l'ion dopant et de l'énergie utilisée. Ainsi, en contrôlant avec précision, la dose et l'énergie, on détermine le profil de dopage (Figure IV.2).

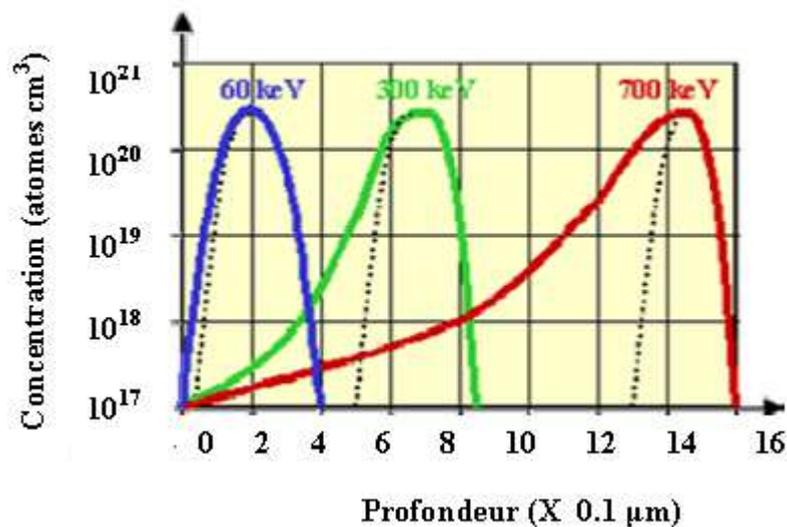


Figure IV.2 : la profondeur des dopants en fonction de la concentration.

Cette précision permet à la fois d'ajuster la valeur du gain en courant et le seuil de la tension du composant. On note que cette méthode permet d'utiliser une grande variété d'éléments dopants. D'autre part, Le faisceau mono-énergétique et la chambre sous vide rendent envisageable une grande reproductibilité et des dopages situés. Ceux-ci représentent les avantages de cette technique. S'ajoute à ceux-ci, un plus grand avantage de cette technique qui se situe dans la mesure de la dose implantée. Celle-ci se mesure en nombre d'atomes par unité de surface. Enfin, un traitement thermique après dopage doit se faire. Ceci permet de restaurer la cristallinité du réseau et d'activer les dopants en les plaçant sur les sites substitutionnels.

IV. 3. Etude de la résistivité électrique en fonction de la température :

Le silicium polycristallin trouve de nombreuses applications dans les technologies de fabrication des composants microélectroniques [39], des circuits intégrés et des générateurs photovoltaïques [40]. La complexité des circuits et le degré de plus en plus élevé d'intégration

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

des composants, nécessitent constamment l'amélioration et la maîtrise des propriétés électriques de ce type de matériau [41] C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui concerne, l'étude de l'effet de la température sur les propriétés électriques dans des substrats de silicium polycristallin dopés bore et arsenic dans l'objectif de voir la contribution de la résistivité dans chaque zone dans l'échantillon et de déterminer quel est le meilleur dopant qu'on doit utiliser dans la fabrication des photopiles solaires. En effet, dans beaucoup de ses applications, le silicium polycristallin fait l'objet de divers traitements thermiques qui ont pour but de réduire les défauts et permettre aux ions implantés de prendre des positions où ils seront électriquement actifs. En effet et comme on a vu précédemment, les joints de grains sont constitués de liaisons pendantes et d'espaces vides où une partie de dopants vient se loger, on dit qu'il ya ségrégation des dopants dans les joints de grains. Les traitements thermiques libèrent les atomes des dopants et les porteurs piégés au niveau des joints. Tout se passe comme si on a augmenté la concentration des dopants.

Elément dopant	Traitements thermiques avant implantation	Dose de dopant implantée	Traitements thermiques après implantation
Arsenic	1000-1150°C (120 min)	10^{15}cm^{-2}	1100°C (30 min)
Bore	1000-1150°C (120 min)	10^{15}cm^{-2}	1100°C (30 min)
Arsenic		10^{15}cm^{-2}	1050-1200°C (30 min)
Bore		10^{15}cm^{-2}	1050-1200°C (30 min)
Arsenic	1150 °C (120 min)	10^{16}cm^{-2}	1050-1200 °C (30 min)

Tableau 1 : Conditions expérimentales

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

IV.3.1. Conditions expérimentales :

Pour voir l'influence des traitements thermiques sur la résistivité électrique dans des échantillons de silicium polycristallin. Nous avons fait des mesures de résistivité sur des échantillons dopés 10^{16} cm^{-2} Bore (type p) et 10^{16} cm^{-2} Arsenic. Le dopage a été fait par implantation ionique. Des traitements thermiques ont été réalisés avant et après implantation respectivement aux températures de 1000 à 1150 °C pendant 120 mn et de 1050 à 1200 °C pendant 30 mn. Ainsi les conditions expérimentales de dopage et de traitements sont résumées dans le tableau 1

IV.3.2. Technique de caractérisation :

Les mesures de la résistivité électrique ont été effectuées au niveau du laboratoire selon la méthode de van der Pauw [42], qui permet des mesures de résistivité sur des échantillons de forme quelconque, sans tenir compte de la répartition des lignes de courant. Expérimentalement, on constate qu'au bord de l'échantillon, on dispose arbitrairement de quatre contacts A, B, C et D (figure IV.3).

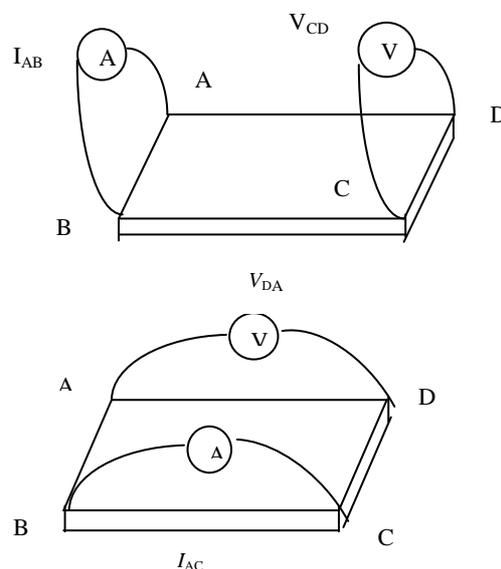


Figure IV.3 : Différentes étapes pour la mesure de la résistivité

Si un courant parcourt l'échantillon de A vers B (I_{AB}) et si la tension est relevée entre C et D (V_{CD}), on définit une résistance :

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

$$R_{AB,CD} = V_{CD} / I_{AB} \quad (IV.1)$$

De même on définit la résistance :

$$R_{BC,DA} = V_{DA} / I_{BC} \quad (IV.2)$$

A partir de la relation de van der Pauw :

$$\exp\left(-\pi d \frac{R_{ABCD}}{\rho}\right) + \exp\left(-\pi d \frac{R_{BCDA}}{\rho}\right) = 1 \quad (IV.3)$$

On tire l'expression de ρ :

$$\rho = \frac{\pi d}{0.69} \frac{(R_{ABCD} + R_{BCDA})}{2} f \quad (IV.4)$$

Où, d : l'épaisseur de l'échantillon ;

f : le facteur de forme qui tient compte de la symétrie du dispositif, il est donné par un

Abaque (f en fonction de R_{ABCD}/R_{BCDA}) [42].

En pratique, les contacts ne sont ni idéalement ponctuels ni parfaitement à la périphérie de l'échantillon. Pour minimiser l'influence de la position et de la dimension des contacts, la méthode de van der Pauw préconise une forme d'échantillon la plus symétrique possible comme un carré avec des contacts aux quatre coins ou encore un trèfle. Dans cette condition $f=1$. Dans ce travail, nous utilisons des échantillons de forme carrée (figure IV.4(a)).

Le système utilisé pour la caractérisation est équipé d'une source de courant constant, d'un aimant permanent de 0,5 Tesla, ainsi que d'un logiciel d'exploitation (figure IV.4(b)). Ce système permet la mesure de la résistivité pour un champ magnétique nul.

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

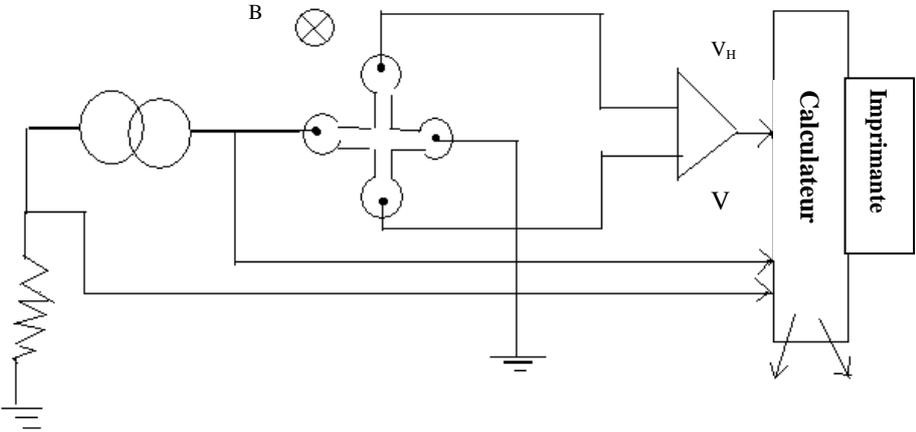


Figure IV 4 (a): Dispositif de mesure de la résistivité

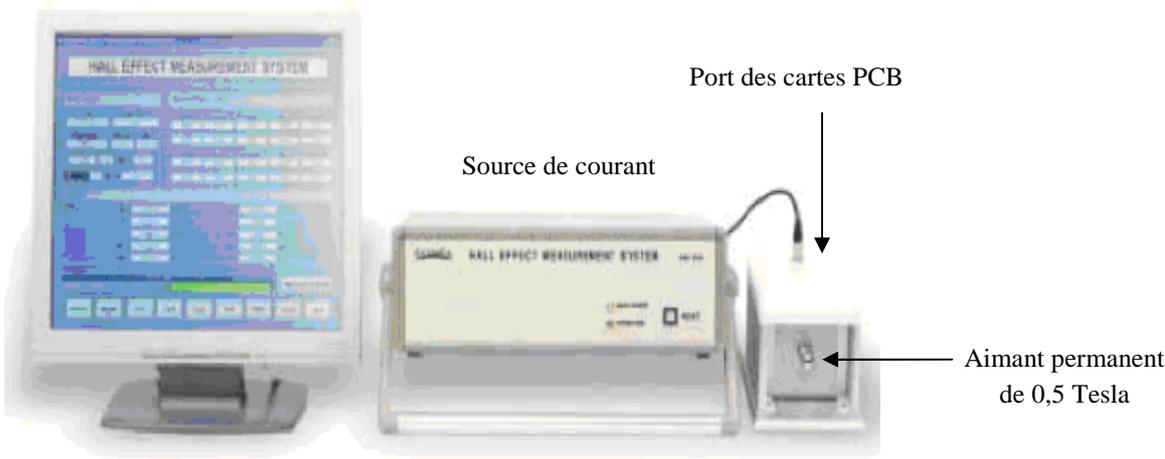


Figure IV.4 (b) : Banc de mesure d'effet Hall

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

IV.3.3. Résultats et discussion

En observant les caractéristiques expérimentales $\log \rho = f(1/T)$ pour différentes températures des traitements thermiques avant implantation (figure IV.5), on constate que la pente est positive et qu'elle diminue en valeur absolue lorsque la température de recuit augmente, pour devenir négative à hautes températures de recuit. Ces variations s'expliquent par le fait que l'élévation de la température augmente la résistivité des régions neutres [43] et excite les porteurs libres qui passent de plus en plus facilement par-dessus les barrières de potentiels, ce qui diminue la résistivité des régions de barrières. Ceci est dû à la réduction de la densité des états pièges et des sites de ségrégation par le réarrangement du réseau des joints et la croissance des grains ; ce qui entraîne l'augmentation de la concentration des porteurs libres et la diminution de la hauteur des barrières de potentiel des régions désertées [44].

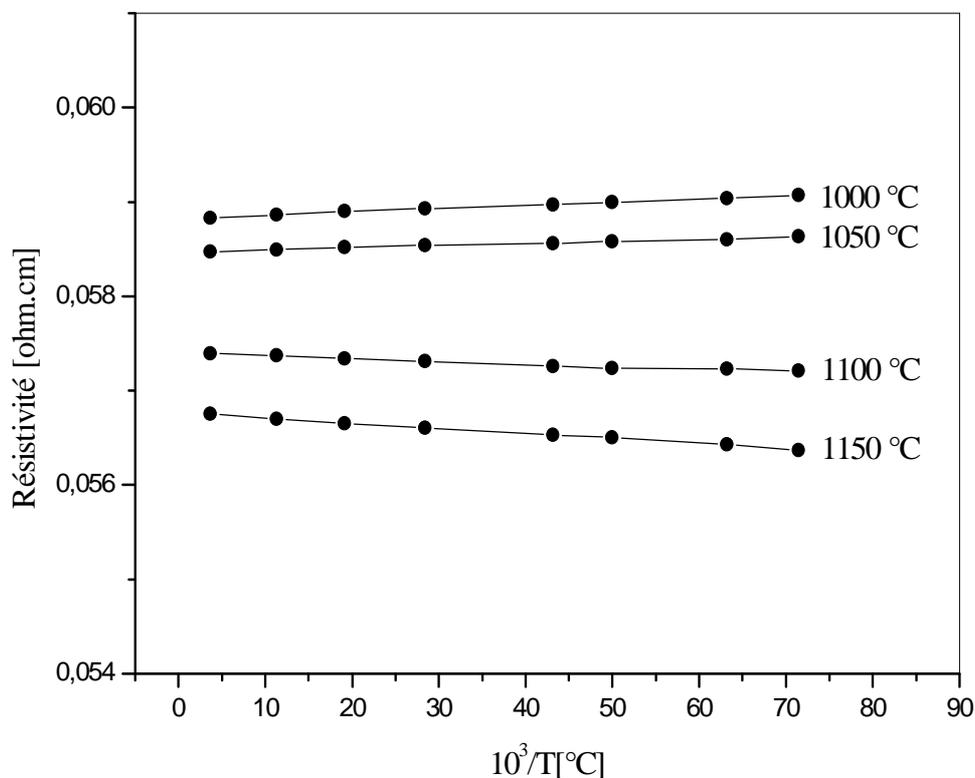


Figure IV. 5 Résistivité en fonction de la température de mesure pour différents traitements thermiques avant implantation. La durée des traitements est 120 mn. Les échantillons sont dopés arsenic (10^{15} cm^{-2}).

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

L'augmentation de la température de recuit réduit en valeur absolue, d'une part la pente négative de la caractéristique de résistivité des régions neutres [45], et d'autre part, d'une façon encore plus importante la pente positive de la caractéristique de résistivité des régions de barrières. Cependant, pour les faibles températures, la résistivité est dominée par celle des régions de barrières, alors qu'aux fortes températures, c'est celle des régions neutres qui domine [46]. Finalement, on peut dire que la résistivité électrique est dominée par la résistivité des régions de barrières avec une pente positive, et qu'aux fortes températures, par la résistivité des régions neutres avec une pente négative, qui croît lorsque la température continue à augmenter, à cause de la diminution plus importante (en valeur absolue) de la pente de la résistivité des régions de barrières par rapport au cas des régions neutres.

Les figures IV.6 et IV.7 montrent la diminution de la résistivité lorsque la température des traitements thermiques avant et/ou après implantation augmente, cette diminution de la résistivité peut être attribué aux réarrangements des atomes du réseau des joints et à la croissance des grains et par conséquent, à la réduction de la densité des états pièges et des sites de ségrégation [9]. Par ailleurs, la forte diminution de la résistivité des échantillons dopés arsenic montre, d'une part, qu'il y a beaucoup plus d'atomes de dopant qui se retrouvent à l'intérieur des grains lorsque la température des traitements thermiques avant implantation augmente, que dans le cas du dopage en bore et d'autre part, que la diffusion des atomes d'arsenic des joints vers l'intérieur des grains est plus importante que celle du bore (figure IV.6).

Le figure IV.8 montre que la résistivité reste invariable pour des recuits après implantation dans la gamme des températures (1050 – 1150°C), et qu'elle ne varie que pour des températures supérieures, cela nous indique que la taille moyenne des grains demeure constante pour des températures de recuit inférieures à celle du traitement thermique avant implantation, et qu'elle augmente pour des températures supérieures.

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

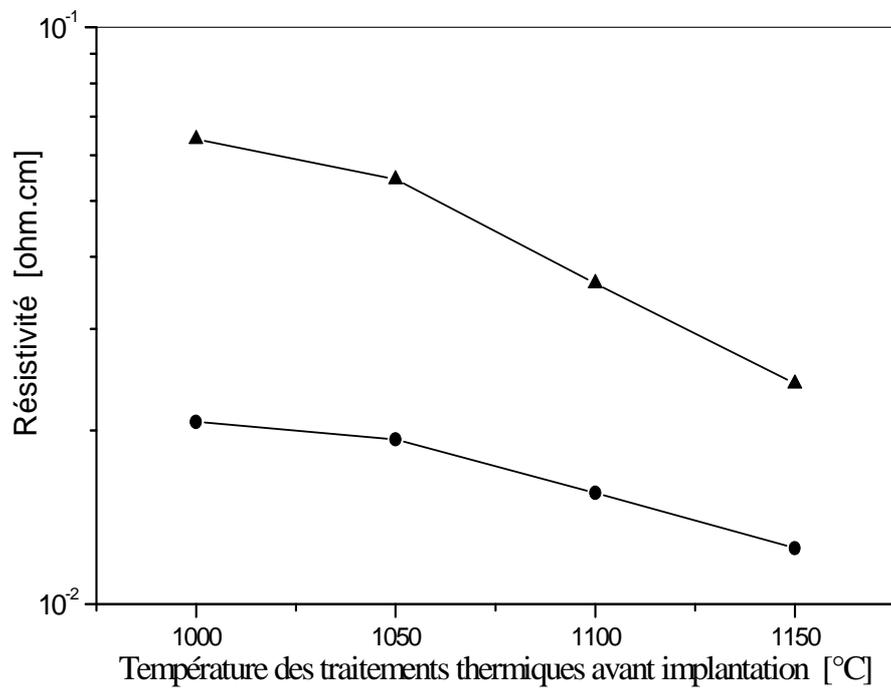


Figure IV. 6 : Résistivité en fonction de la température des traitements thermiques avant implantation. La durée des traitements est 120 mn. Les triangles représentent les dopages en Arsenic (10^{15} cm^{-2}) et les points les dopages en Bore (10^{15} cm^{-2}).

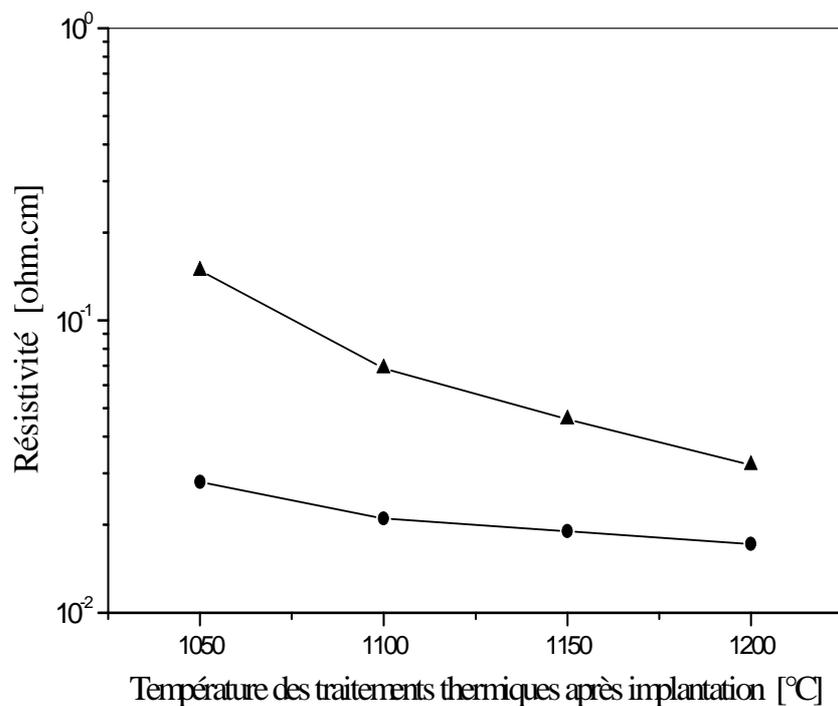


Figure IV. 7 : Résistivité en fonction de la température des traitements thermiques après implantation. La durée des traitements est 30 mn. Les triangles représentent les dopages en Arsenic (10^{15} cm^{-2}) et les points les dopages en Bore (10^{15} cm^{-2}).

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

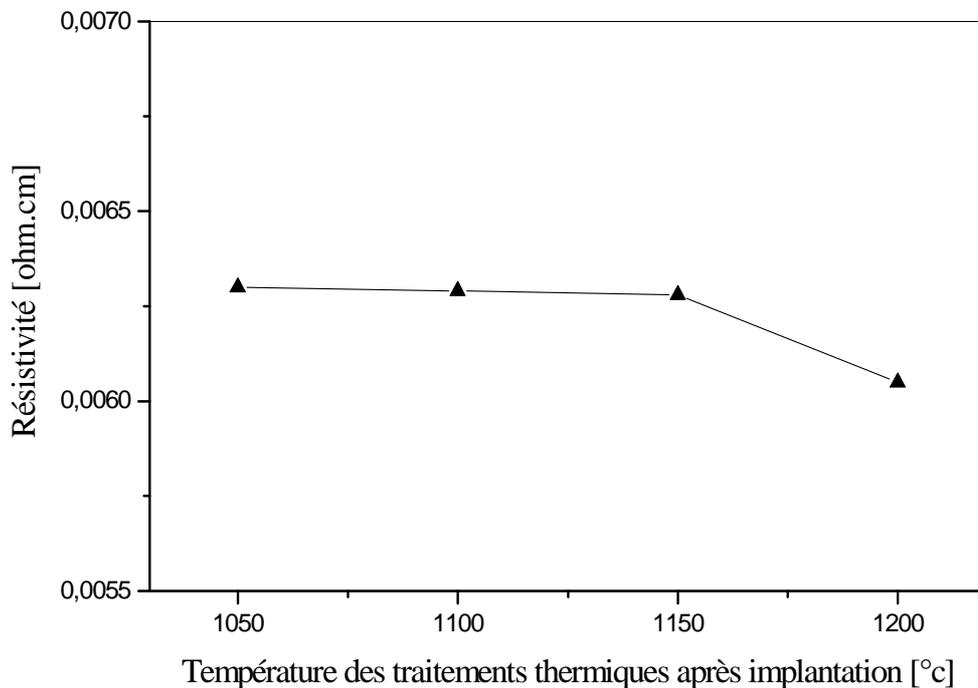


Figure IV. 8 : Résistivité en fonction de la température des traitements thermiques après implantation. La durée des traitements est 30 mn. Les échantillons ont subi un recuit avant implantation à 1150 °C durant 120 mn et un dopage en Arsenic de 10^{16} cm^{-2} . Nous pouvons dire finalement, que par cette étude nous tirons les enseignements suivants :

- Les traitements thermiques avant ou après implantation réduisent le nombre de porteurs piégés et la quantité d'atomes de dopant aux joints de grains ; d'autre part, ils font diminuer la résistivité. La contribution de la résistivité des régions neutres à la résistivité globale devient de plus en plus importante avec l'élévation de la température des traitements avant ou après implantation. Par ailleurs, pour une même concentration de dopant, les échantillons dopés Arsenic sont plus résistifs et contiennent moins de porteurs libres que les échantillons dopés Bore.
- Le traitement thermique à 1150°C permet le réarrangement des atomes du réseau des joints et la croissance des grains et par conséquent, il conduit à la réduction de la densité des états pièges et des sites de ségrégation.
- Le dopage en Arsenic donne des échantillons plus résistifs avec moins de porteurs libres que les échantillons dopés Bore.

Chapitre IV: Etude de résistivité électrique en fonction du traitement thermique

Ceci permet de conclure qu'un traitement thermique à 1150°C est nécessaire et que le meilleur dopant pour nos échantillons qui sont destinés à la fabrication des cellules solaires c'est le Bore.

IV.4. Conclusion :

Le but essentiel de ce travail, c'est l'étude de la résistivité électrique en fonction de la température des échantillons dopés Bore et Arsenic. Les résultats montrent que, les traitements thermiques réduisent le nombre de porteurs piégés et la quantité d'atomes de dopant aux joints de grains ; d'autre part, ils font diminuer la résistivité. La contribution de la résistivité des régions neutres à la résistivité globale devient de plus en plus importante avec l'élévation de la température des traitements avant ou après dopage. Par ailleurs, pour une même concentration de dopant, les échantillons dopés Arsenic sont plus résistifs et contiennent moins de porteurs libres que les échantillons dopés Bore. Le traitement thermique à 1150°C permet le réarrangement des atomes du réseau des joints et la croissance des grains, et par conséquent, il conduit à la réduction de la densité des états pièges et des sites de ségrégation. Enfin, le dopage en Arsenic donne des échantillons plus résistifs avec moins de porteurs libres que les échantillons dopés Bore.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail entre dans le cadre du développement d'une méthode d'élaboration des lingots de silicium polycristallin pour des applications photovoltaïques au niveau du laboratoire. Il est très important d'avoir un matériau de bonnes qualités cristallines qui se caractérisent par de bonnes propriétés cristallographiques et électriques. Dans ce cadre, les paramètres de croissance relatifs aux étapes de chauffage, de fusion, de cristallisation et de refroidissement ont été étudiés et réalisés. Ces paramètres ont été optimisés d'avantage en utilisant un vide plus poussé et un traitement thermique de 1000°C pendant 60mn ; et ce juste après l'élaboration. Ainsi, des échantillons de bonnes qualités morphologiques et électriques ont été obtenus. Avec des valeurs de résistivité qui s'adaptent parfaitement à la qualité solaire. Ces valeurs varient de 0,65 à 2,46 $\Omega.m$. L'étude des orientations cristallographiques à la surface du matériau montre que les orientations sont dispersées avec aucune orientation qui apparait comme privilégiée. Néanmoins, on note que les orientations (111), (220), (331) et (400) dominent les autres orientations étudiées avec un avantage pour les orientations (220) et (111). Dans l'objectif d'avoir une orientation préférentielle favorable au rendement photovoltaïque d'une part et de diminuer le nombre de joints de grains par grossissement des grains d'autres parts. Une croissance orientée à partir d'un germe monocristallin d'orientation (111) à été faite. Les résultats montrent qu'en début de cristallisation cette orientation se développe préférentiellement, puis elle disparaît au profit des autres orientations. Ce résultat devrait se confirmer, où des expériences supplémentaires devront être entreprises avec des germes d'orientations différentes comme (110) et (100). Dans la perspective d'utiliser nos échantillons dans la fabrication des cellules solaires. Nous avons étudiés l'effet des traitements thermiques sur les variations de la résistivité dans des substrats de silicium polycristallin dopés par des éléments tri et pentavalents (Bore et Arsenic), dans le but de connaître l'élément dopant le plus favorable à la conversion photovoltaïque. Les résultats montrent que, les traitements thermiques réduisent le nombre de porteurs piégés et la quantité d'atomes de dopant aux joints de grains. Ils font ainsi diminuer la résistivité. Par ailleurs, pour une même concentration de dopant, les échantillons dopés Arsenic sont plus résistifs et contiennent moins de porteurs libres que les échantillons dopés Bore. Le traitement thermique à 1150°C permet le réarrangement des atomes du

réseau des joints et la croissance des grains et par conséquent, il conduit à la réduction de la densité des états pièges et les sites de ségrégation.

Enfin, la méthode se développe actuellement, par un nouveau mode d'élaboration qui consiste à obtenir les échantillons en deux étapes. Les grains de la première étape se servent comme germes d'élaboration pour la deuxième étape. Cela permettrait de diminuer le nombre des joints de grains qui agissent comme centre de recombinaison des porteurs minoritaires. Ceci conduit à l'amélioration de la qualité cristalline des échantillons élaborés. Ce qui se traduit par l'augmentation du rendement photovoltaïque des cellules fabriquées par ces échantillons.

References:

- [1] C. Riordan, R. Hulstron, « What is an air mass 1.5 spectrum [solar cell performance calculations] »; Photovoltaic Specialists Conference, 1990, Conference Record of the Twenty First IEEE; 21-25 May 1990 Page(s):1085 - 1088 vol.2, Digital Object Identifier 10.1109/PVSC.1990.111784
- [2] K .Emery, J. Burdick, Y .Caiyem, D .Dunlavy.; H. Field, B. Kroposki, Moriarty, T. Ottoson, L.; S. Rummel, T. Strand, M.W. Wanlass,.; Temperature dependence of photovoltaic cells, modules and systems Photovoltaic Specialists Conference, 1996, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE, 13-17 May 1996 Page(s):1275 – 1278
- [3] William Shockley and hansj. queisser; « Detaied balance limit of efficiency of p-n junction solar cells »; J. appl. phys. 32, 510 (1961).
- [4] Laure Marandet, « La deuxième vie des modules », Systèmes Solaires, le journal des énergies renouvelables, Mars-Avril 2008, n°184.
- [5] J. Poortmans, S. Reber, S. G all, C. Zahedi and J. Alonso, In: Proc. 19 th European Photovoltaic Solar E nergy C onference (2004) 39 7.
- [6] W . Schmidt, B . W oesten, J. K alejs, Progress. Photovolt. 10 (2002) 129 .
- [7] A.G . Aberle, T hin Solid Films 517 (2009) 4706.
- [8] M . Powalla, D . B onnet, Advances in O ptoE lectronics, vol. 2007, 2007, Article ID 9 7545, 6 pages.
- [9]Contreras M .A.,Egaas B, Ramanathan K.,and al : Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin film solar cells, Progress in Photovoltaics , 1999,vol.7,pp .311-316.
- [10] Ohyama H., Aramoto T.,Kumazawa S ., and al 16 ,0 % efficient thin film CdS/CdTe solar cells ,proc.of the 26 th IEEE Photovoltaic Specialists conf ., 1997 ,Anaheim ,CA ?usa,pp 343 – 346.

- [11] King, R. R.; Law, D. C.; Edmondson, K. M.; Fetzer, C. M.; Kinsey, G. S.; Yoon, H.; Sherif, R. A.; Karam, N. H., « 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells », Spectrolab, Inc., 12500 Gladstone Ave., Sylmar, California 91342 Applied Physics Letters, Volume 90, Issue 18, id. 183516 (3 pages) (2007)
- [12] R. King, R.; Fetzer, C.M.; Law, D.C.; Edmondson, K.M.; Hojun Yoon; Kinsey, G.S.; Krut, D.D.; Ermer, J.H.; Hebert, P.; Cavicchi, B.T.; Karam, N.H.; « Advanced III-V Multijunction Cells for Space » ; Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on, Volume 2, May 2006 Page(s):1757 - 1762
- [13] Barnett, A.; Honsberg, C.; Kirkpatrick, D.; Kurtz, S.; Moore, D.; Salzman, D.; Schwartz, R.; Gray, J.; Bowden, S.; Goossen, K.; Haney, M.; Aiken, D.; Wanlass, M.; Emery, K.; « 50% Efficient Solar Cell Architectures and Designs » ; Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume 2, May 2006 Page(s):2560 – 2564
- [14] J.R. Davis, A. Rohatgi, R.H. Hopkins, P.D. Blais, P. Rai-Choudhury, J.R. McCormick, H.C. Mollenkopf, IEEE Trans. Electron. Dev. 27 (1980) 677.
- [15] A. Ricaud, « Modules photovoltaïques - filières technologiques », Techniques de l'Ingénieur vol. D3940, 2008
- [16] B.G. Yacobi, Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles (Microdevices), Springer, 2003.
- [17] S.S. Li, W.-L. Wang, P.-W. Lai, R.Y. Loo, G.S. Kamath, R.C. Wechtli, IEEE Trans. Electron. Dev. 27 (1980) 857.
- [18] A. Hamel, A. Chibani J. Appl. Sciences 10(3), 231-234. (2010).
- [19] J.Y. W. Seto, J. Appl. Phys. 46 (1975) 5247.
- [20] G. Baccarani, B. Ricco, G. Spadini, J. Appl. Phys. 49 (1978) 5565.
- [21] M.M. Mandurah, K.C. Saraswat, T.I. Kamins, IEEE Trans. Electron. Dev. 28 (1981) 1163.
- [22] M.M. Mandurah, K.C. Saraswat, T.I. Kamins, Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 683.

- [23] M.M. Mandurah, K .C. Saraswat, C.R. Helms, T.I. Kamins, J. Appl. Phys. 51(1980) 5755.
- [24] C.H. Seager, Ann. Rev. Mater. Sci. 15 (1985) 271.
- [25] G .J. Korsh, R.S . Muller, Solid-State Electron. 21 (1978) 104 5.
- [26] M.W . M. Graef, J. Bloem, L.J. Gilling, J.R. Monkowski, J. W . C Maes. In: Proc. 2nd European Photovoltaic Solar Energy Conf. (1979) 6 5.
- [27] M.W . M. Graef, L.J. Gilling, J. Bloem, J. of Appl. Phys. 48 (1977) 3937.
- [28] T. I. Kamins, J. Appl. Phys. 42 (1971) 4357.
- [29] M.E . Cowher and T.O . Sedgwick , J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 156 5.
- [30] S . Bourdais, Etude du Dépôt et des Propriétés Physiques du Silicium Polycristallin obtenu par le procédé RTCVD sur Substrats de Mullite. Application aux Cellules Photovoltaïques en Couches Minces, Ph.D . Thesis, l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1999.
- [31] A. Zerga, Caractérisation, modélisation et simulation numérique des cellules Photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince déposé par RTCVD , Ph.D . Thesis, l'Université de Tlemcen, Algérie, 2005.
- [32] J. Martinez , J. Piqueras, Solid State Electron. 23 (1980) 297.
- [33] R.Zeggari, These de Magister , Université Badji Mokhtar Annaba.(2001)
- [34] Yousfi, These de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba. (2005)
- [35] Djedid, These de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba. (2006)
- [36] Kouhlane, These de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba. (2008)
- [37] Lalchopra(k), Rangandas(s) «photovoltaic behavior of junction » Thin solar cells, new york and london,(1983),plunium press,p.71-152.

- [38] Colman (D), Bate (R.T), Mize (J.P) «Mobility anisotropy and piezoresistance in silicon p type inversion layers.J.of.Appl.Phys.39N°4(1968), 1923-1931.
- [39] M.S .Saidov,Classification of impurity voltaic effects in semiconductors and impurity voltaic , Appl. Solar. Energy 2 (2008) 69-73.
- [40] J. Beauvillain, R. Ayroles, Etude des diagrammes de pseudo-lignes de kikuchi obtenues par une méthode d'observation en condenseur-objectif", Physica status solidi 2 (2006) 485–497.
- [41] L. J. Van der Pauw, “A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of rbitrary shape”, Philips Research Reports, **13**, n°1, 1, (1958).
- [42] L. J. Van der Pauw, “A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape”, Philips Research Reports, **20**, n° 8, 220, (1958).
- [43] A, Bin et al.,” Electrical properties of B-doped polycrystalline silicon thin films prepared by [44] R, Mahamdi et al.” Boyer and L. Jalabert, "Boron diffusion and activation during heat treatment in heavily doped polysilicon thin films for P+ Metal-Oxyde-Semiconductor transistors gates",Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, (2001), 6723-6727.
- [45] A, Slaoui et al.” Passivation and etching of fine-grained polycrystalline silicon films by hydrogen treatment” Solar Energy Materials & Solar Cells, (2006) ,90, 2087-2098.
- [46] J.Murota and T.Sawai , Electrical characteristics of heavily arsenic and phosphorus doped polycrystalline silicon Junichi Murota and Takashi Sawai , J. Appl. Phys.,(1982), 53, 3702.