REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

N d'Ordre :..... Série :....

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de

DOCTORAT ES SCIENCES

OPTION : COMPOSANTS ELECTRONIQUES

CARACTERISATION ET ANALYSE DES CELLULES

SOLAIRES A BASE DE SILICIUM MULTICRISTALLIN

PAR:

ZOHRA-BENMOHAMED

SOUTENUE LE : 03/02/2009.

DEVANT LE JURY :

M ^{me} S. LASSOUED	Prof. Université de Constantine	Président
M ^{er} M ^{ed} . REMRAM	Prof. Université de Constantine	Rapporteur
M ^{er} N.BRIHI	Prof. Université de Jijel	Examinateur
M ^{me} S. REBIAI	M.C Université de Constantine	Examinateur
M ^{er} M ^{ed} S .BOUMAZA	M.C Université de Guelma	Examinateur

REMERCIEMENTS

J'exprime mes chaleureux remerciements au directeur de thèse, M^{er} **Mohamed Remram**, Professeur au département d'électronique, Université de Constantine, qui a suivi avec excellence mes travaux. Pour ses fructueuses remarques, ses encouragements et sa passion pour la recherche .Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Pour l'honneur qu'elle m'a accordé, en acceptant de présider le jury de thèse, je remercie sincèrement M^{me} Saida Lassoued, Professeur au département d'électronique, Université de Constantine.

J'exprime ma profonde gratitude à l'ensemble des membres de jury qui ont bien accepté d'en faire partie ; Je leurs adresse mes vifs remerciements.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à M^{er} André Laugier, Professeur au laboratoire INSA(INL) de Lyon, pour l'aide que nous a apporté pour la caractérisation des échantillons ; Ce travail n'aurait pu aboutir sans sa collaboration.

Que M^{elle} Kechida Sihem M.C au département de génie Electrique, Université de Guelma; M^{er} Boukrouche El hani M.C au département de génie Electrique, Université de Guelma, M^{me} Marir Mimia, Professeur au département d'électronique, Université de Constantine, puissent trouver dans cette thèse, la preuve de ma reconnaissance pour leurs précieux conseils et leurs encouragements.

Je remercie également, mes amis et collègues avec qui je passe une excellente ambiance de travail. (Chafika avec excellence, Maya, Zahira, Nacima, Assia, Amel ,Ghania, Chahra, Mehdi)

Je remercie toute personne ayant contribue de prés ou de loin à la mise au point de ce travail.

Sommaire

Résumé	
Sommaire	i
INTRODUCTION GENERALE. CHAPITRE I : TECHNOLOGIES DE FABRICATION DES	01
CELLULES SOLAIRES	05 06
II- PRINCIPE DE LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE	06
II-1. La jonction p/n - modèle de Schockley	06
II-2- Interaction matière- rayonnement	08
III - CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE AU SILICIUM	10
III-1- Structure d'une cellule photovoltaïque	10
111-2- Schéma électrique équivalent	15
III-3- Caractéristiques de la cellule photovoltaïque	
III-4-Pertes technologiques	16
	18
IVDIFFERENTS PROCEDES D ELABORATION DU SILICIUM CRISTALLIN	19
IV-1-Cellule a base de silicium cristallin massif	19
IV-1-1-Silicium métallurgique	19
IV-1-2-Silicium monocristallin	19
IV-1-3-Silicium multicristallin	20
IV-1-4-Silicium en ruban autosupporté	22
IV-2-Silicium polycristallin en couches mince	23
V-CONCLUSION	24
CHAPITREII : DEFAUTS ET IMPURETES DANS LE SILICIUM	
MULTICRISTALLIN	25
I-INTRODUCTION	26

II- PHENOMENES DE RECOMBINAISON DES PORTEURS	27
II-1-Recombinaisons volumiques	27
II-2- Recombinaisons surfaciques	29
III-LES DEFAUTS CRISTALLINS DANS LE SILICIUM	30
III-1-Interaction des impuretés et défauts	30
III-2-Défauts natifs	32
III-3-Impuretés non métalliques (oxygène et carbone)	32
III-4-Impuretés métalliques et leurs complexes	34
III-5-Activité électrique des défauts étendus	35
IV- INFLUENCES DES DEFAUTS SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES	35
IV-1- Effet des joints de grains	35
VI-2 –Effet des dislocations	36
V- CONCLUSION	38
CHAPITRE III : TECHNIQUES ET RESULTATS DE	39
CARACTERISATIONS	
I- INTRODUCTION	40
II- PROCEDURE EXPERIMENTALES	40
II-1- Evaluation de la concentration de l'oxygène et du carbone	40
II-1-1-Principe de la technique FTIR	41
III- EVALUATION DE LA LONGUEUR DE DIFFUSION DES PORTEURS MINORITAIRES	46
III-1-Principe de la méthode du photopotentiel en surface	47
III-2 dispositif experimental	47
IV- EVALUATION DE LA DENSITE DE DISLOCATIONS	49
IV-1 –Présentation de la gravure préférentielle	50
IV-2 -révélation des défauts par attaque secco	51
V- ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	51
V-1- Effet des impuretés associées à un traitement thermique sur la longueur de diffusion	51
V-3- effet de la densité de dislocations	56

Conclusion	57
CHAPITRE IV : RESULTATS DE SIMULATION ET	58
INTERPRETATION	••
I- INTRODUCTION	59
II -PROCEDE DE REALISATION DES CELLULES SOLAIRES AU SILICIUM MULTICRISTALLIN PAR LA METHODE POLIX DE PHOTOWATT	59
II-1-Procédé de fabrication	
III- SIMULATION	63
III-1 – Structure de la cellule utilisée pour la simulation	64
III-2- Effet de la densité de dislocation sur les propriétés Photovoltaïques	65
III-3- Effet de la concentration des impuretés et du recuit thermique sur le rendement	67
IV- EFFET DE LA PASSIVATION SUR LE RENDEMENT DES CELLULES	
SOLAIRES AU SILICIUM	68
MUTICRISTALLIN	

V- MODELISATION DE l'INFLUENCE DES DEFAUTS SUR LA LONGUEUR DE DIFFUSION DES	
PORTEURS MINORITAIRES	71
VI- CONCLUSION	74
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	76
BIBLIOGRAPHIE	80
Annexe	87
Liste des	92
figures	
RESUME ANGLAIS	94
RESUME ARABE	95

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La production d'électricité par conversion de la lumière à l'aide de cellules photovoltaïques connaît un essor fulgurant à l'aube du 21^{ème} siècle avec un taux de croissance record de plus de 40 % en 2000. De nouvelles approches technologiques seront toujours nécessaires afin de réaliser des cellules à faible coût et à haut rendement de conversion énergétique afin de permettre au photovoltaïque de dépasser d'ici l'an 2010 le seuil de compétitivité par rapport aux autres sources de production d'électricité.

En 20 ans, le prix de revient du Watt photovoltaïque a considérablement baissé. De plus de 100 Euros en 1975, il est aujourd'hui tombé aux environs de 2 Euros pour les modules photovoltaïques et à ~ 6 Euros pour un système connecté à un réseau. La production industrielle mondiale est en croissance quasi-exponentielle (287 MWc en 2000 alors qu'elle était autour des 50 MWc en 1990) et les prévisions à l'horizon 2010 prévoient une multiplication par 20 de cette production. Pourtant, malgré l'immense chemin parcouru, l'électricité solaire n'a pas encore franchi le seuil lui permettant d'être compétitif par rapport aux autres sources de production d'électricité. Ceci nécessitera de nouvelles approches technologiques afin de réduire les coûts de production tout en augmentant le rendement de conversion. De plus, il reste encore deux verrous technologiques à briser tels qu'une fabrication des cellules moins gourmande en énergie et sans répercussion sur l'environnement.

La réalisation de cellules à base de silicium cristallin reste la filière la plus avancée sur le plan technologique et industriel. En effet, le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur terre sous forme de silice, parfaitement stable et non toxique idéal pour l'utilisation en industrie photovoltaïque. Les orientations actuelles des recherches et développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées d'une part sur le développement de nouveaux procédés de croissance de silicium, et d'autre part sur l'abaissement du cout final du composant photovoltaïque. Ainsi La production de cellules à base de silicium massif multicristallin (qui représente maintenant plus de 60 % des ventes avec encore 40 % en silicium monocristallin et 10 % en silicium amorphe ou en couches minces) évolue pour des questions de coût et de budget thermique vers des techniques de croissance de plus en plus rapides (coulée continue) et du silicium charge de moins en moins purifié (silicium de qualité solaire, les rebuts de la micro-électronique commençant à être limités). Cette baisse de la qualité caractérisée par la présence d'une forte concentration d'impuretés et un densité importante de défauts de structure tel que les joints de grains, les dislocations et les précipités ; se traduira par une altération des propriétés de transport des charges photo générées en volume où ces défauts sont responsables en général de la dégradation du rendement de conversion par réduction de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires .

Cette dégradation est en rapport direct avec la concentration des impuretés non métalliques telles que l'oxygène et le carbone qui se classent parmi les impuretés les plus fréquemment observées dans le

silicium où ils ont tendance à interagir avec les différents défauts présents dans la matrice pour former des défauts électriquement actifs.

L'objectif de ce travail est une contribution à gagner une qualitative et quantitative compréhension de ces centres de recombinaisons dominant dans le silicium multicristallin. Nous tenterons d'examiner leurs effets en utilisant divers techniques de caractérisations structurale, chimique et électrique comme la gravure préférentielle, la spectroscopie infrarouge FTIR et la méthode du photo-potentiel en surface SPV. Nous étudierons également l'impact de ces centres actifs sur les performances photovoltaïque des cellules solaires au silicium multicristallin.

Le travail effectué est présenté en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous exposerons le principe de fonctionnement des cellules solaires, ainsi que les procédés actuels d'élaboration du silicium cristallin.

Nous aborderons ensuite en deuxième chapitre d'une part les différents défauts de structure présents dans le silicium multicristallin ; les impuretés introduites et leurs influences sur les propriétés du matériau d'autre part nous exposerons les divers mécanismes de recombinaisons.

Le troisième chapitre sera consacré à la description des techniques expérimentales utilisée pour la caractérisation des échantillons ainsi qu'à l'analyse des résultats obtenus.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons d'une part les résultats de simulation d'une cellule photovoltaïque avec des paramètres de structure optimisés, où nous mètrerons en jeu l'influence des impuretés et des dislocations sur les performances des cellules solaires au silicium multicristallin.

D'autre part nous exposerons le modèle semi empirique décrivant le comportement des défauts et leur influence sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

Chapitre I :

Cellule solaire au silicium

I- INTRODUCTION :

Les technologies du photovoltaïque ont pendant longtemps reposé sur l'utilisation du silicium. Les années récentes voient le développement d'autres technologies plus spécifiques et plus adaptées au problème de la conversion directe de photons en électrons.

Ce premier chapitre est donc destiné à constituer une base théorique et bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivants. Pour cela, nous commencerons tout d'abord par une description de la cellule constituée par la jonction p/n, ou nous décrirons les différents mécanismes de transport ainsi que le phénomène d'interaction matière- rayonnement. Nous décrirons ensuite le fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium, leurs caractéristiques principales, et les pertes physiques et technologiques limitant leur rendement. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux différents procédés d'élaboration du silicium cristallin.

II- PRINCIPE DE LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE

II-1- La jonction p/n - modèle de Schockley :

La formation d'une jonction réalisée par sur-dopage du silicium représente le principe de base de la cellule solaire. La création d'une barrière de potentiel dans le semi-conducteur permet de séparer les électrons et les trous qui sont générés par l'absorption de lumière dans le matériau. Les types de barrières les plus communes sont l'homojonction (jonction p/n dans le même semi-conducteur), l'hétérojonction (jonction p/n entre deux matériaux différents) et les barrières Schottky (métal/semi-conducteur). Lors de la formation de la jonction, les électrons diffusent vers la zone p et les trous vers la zone n (alignement du niveau de Fermi), afin de tendre vers un équilibre thermodynamique. Le dipôle, créé aux bords de la jonction, entraîne la formation d'un champ électrique qui s'oppose à l'équilibre, à tout déplacement de charges. La polarisation de la jonction en direct permet alors de diminuer la hauteur de la barrière de potentiel et donc l'intensité de champ électrique permettant le passage de porteurs. A l'opposé, une polarisation inverse augmentera la hauteur de barrière.

La relation courant-tension pour une diode idéale à l'obscurité est donnée par la relation (I-1):

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$
(1-1)

Avec:

- I₀: courant de saturation de la diode.
- n: facteur d'idéalité de la diode
- k: Constante de Boltzmann
- q : charge électronique
- T : Température en Kelvin

Trois équations décrivant le transport de charges dans un semi-conducteur ont été données par Schockley :

 Les équations des courants de conduction sous l'effet d'un champ électrique et de diffusion pour les électrons et les trous s'expriment par:

$$\vec{J}_n = qn\mu_n \vec{E} + qD_n \vec{\nabla}n \tag{1-2}$$

$$\vec{J}_p = qp\mu_p \vec{E} + qD_p \vec{\nabla} p \tag{1-3}$$

Avec

 $\mu_{n,p}$: mobilité des électrons et des trous respectivement (cm².V¹.s⁻¹)

- D_{n,p}: coefficient de diffusion des électrons et des trous respectivement (cm².s⁻¹)
- n : concentration d'électrons libres (cm⁻³)
- p : concentration de trous libres (cm⁻³)
 - Les équations de continuité concernent les phénomènes de génération de porteurs et de recombinaison:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - R_n + \frac{1}{e} div(J_n)$$
(1-4)

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - R_p + \frac{1}{e} div(J_p)$$
(1-5)

Avec

 $G_{n,p}$: taux de génération des électrons et des trous respectivement $R_{n,p}$: taux de recombinaison des électrons et des trous respectivement

 Enfin, l'équation de Poisson décrit la dépendance du champ électrique en fonction de la densité de charges et de dopants:

$$\Delta \Psi = -\frac{e}{\varepsilon} (N_d - N_a + p - n)$$
(1-6)

Avec

e : potentiel électrostatique

- $\boldsymbol{\epsilon}$: permittivité électrique
- N_d: densité de donneurs ionisés (cm⁻³)
- N_a: densité d'accepteurs ionisés (cm⁻³)

II-2- Interaction matière- rayonnement :

Afin d'évaluer la puissance délivrée par les cellules photovoltaïques, des spectres de références AM_x (Air Mass) ont été développés (avec x =0,1, 1.5). Ils quantifient la perte de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction en l'angle θ du soleil par rapport au zénith. Ainsi, le spectre AM0 adapté aux applications spatiales ne tient pas compte de l'absorption de l'atmosphère terrestre. Les spectres au sol AM.1, AM1.5 sont plus pauvres en UV. Le spectre AM1.5G est généralement utilisé car il est plus proche des conditions de répartition spectrale de nos latitudes et tient compte des

radiations directes et diffuses. L'éclairement correspondant au spectre AM1.5G est proche de 100mW/cm².

A chaque longueur d'onde est associé un photon d'énergie E (eV) = hv = hc/λ où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, v la fréquence et λ la longueur d'onde.

Les photons incidents sont absorbés par le silicium en fonction de leur longueur d'onde, et ce phénomène est décrit par la loi de Lambert.

$$E(z) = E_0 \exp(-\alpha z) \tag{1-7}$$

Avec

E₀: Intensité lumineuse incidente

E : Intensité lumineuse transmise

z : profondeur (cm)

 α : coefficient d'absorption



Figure1-1 : Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5 [1]. Le domaine spectral utile aux cellules en silicium est mis en évidence.

Les photons de basse longueur d'onde et donc plus énergétiques (Ultraviolet) seront absorbés dans les premiers micromètres de la cellule tandis que les photons de plus grande longueur d'onde (Infrarouge) peuvent atteindre la face arrière et être réfléchis par cette dernière. Dans le silicium à gap indirect, l'absorption des photons se fait par des transitions indirectes non radiatives pour des longueurs d'onde entre 700nm et 1100nm.



Figure 1-2 :Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur. Le cas a) correspond à un semiconducteur à gap direct, le cas b) à un gap indirect

Pour les photons plus énergétiques (entre 300nm et 700nm), il est possible d'exciter verticalement des électrons du sommet de la bande de valence vers le minimum central de la bande de conduction. Les électrons ainsi excités, se thermalisent ensuite dans le minimum absolu de la bande de conduction et peuvent participer aux phénomènes de conduction.

La largeur de la bande interdite Eg est également un paramètre important car elle détermine le seuil d'absorption. En effet, le photon interagit avec l'électron uniquement s'il peut fournir une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite Eg.

Les photons incidents apportent alors l'intégralité de leur énergie pour donner naissance à des paires électrons-trous, appelés plus couramment porteurs photo générés. L'interaction matière-rayonnement perturbe l'équilibre thermodynamique du système, un excédent de porteurs $\Delta n = n - n_0$ et $\Delta p = p - p_0$ se forme à l'équilibre entre le taux de génération G et de recombinaison R.

Les porteurs minoritaires, les électrons dans un matériau dopé p, trous dans un matériau n, diffusent sous l'effet de gradients de concentration vers l'interface. Ils sont ensuite entraînés par le champ électrique et atteignent la région dans laquelle ils sont majoritaires pour participer au photo courant.

III - Cellule photovoltaïque au silicium

III-1- Structure d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque convertit directement le rayonnement solaire en électricité. L'illumination de la structure génère un courant ainsi qu'une tension, fournissant ainsi une puissance électrique au circuit extérieur. Le matériau utilisé doit donc à la fois permettre le transfert d'énergie du photon absorbé à un électron et la collecte de cet électron de plus haute énergie par un circuit extérieur.

De nombreux matériaux et procédés peuvent potentiellement satisfaire ces conditions pour donner une conversion photovoltaïque. En pratique, les matériaux semiconducteurs, et plus particulièrement le silicium, sont les plus utilisés, le plus souvent sous la forme d'une homojonction pn.

* sous obscurité, Le courant dans une telle structure est donné par la formule :

$$I_{obs} = I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right)$$
(1-8)

Le facteur Is, appelé courant inverse de la jonction P-N, a deux composantes :

- le courant de diffusion des porteurs minoritaires, constitué par les électrons de la région P et les trous de la région N qui parviennent à atteindre la zone de charge d'espace par diffusion,
- le courant de génération thermique dû aux paires électrons-trous créées thermiquement dans la zone de charge d'espace.

Le facteur n, compris entre 1 et 2, représente le coefficient d'idéalité de la jonction PN. Il permet de tenir compte des différentes composantes du courant direct circulant dans la jonction :

-les composantes dues aux recombinaisons dans les régions N et P constituent les courants de diffusion des électrons et des trous (n = 1).

-la composante due aux recombinaisons dans la zone de charge d'espace constitue le courant de recombinaison de la jonction (n = 2).

Sous éclairement, les paires électrons-trous photogénérées dans la zone de charge d'espace (ZCE) sont instantanément séparées par le champ électrique y régnant. La figure I-3 donne la représentation schématique d'une cellule photovoltaïque sous éclairement et le diagramme de bandes correspondant.



Figure 1-3 : Structure et diagramme de bandes d'une cellule photovoltaïque sous éclairement

Trous, charges positives, se voient accélérés vers la zone P, les électrons, charges négatives, vers la zone N. Trous et électrons deviennent alors majoritaires : c'est le photocourant de génération. Parallèlement, les porteurs minoritaires, trous générés côté N et électrons générés côté P créent un gradient de concentration et diffusent dans le matériau. S'ils atteignent la ZCE, le champ électrique leur fait traverser la zone de déplétion afin d'atteindre la région où ils deviennent majoritaires : c'est le photocourant de diffusion.

La présence de contacts ohmiques assure la collecte des porteurs d'où la création d'un courant photogénéré lph(λ).

Le taux de génération des paires électron-trou $G(x, \lambda)$ à une distance x de la surface est donné par la relation suivante :

$$G(x, \lambda) = \alpha(\lambda) F(\lambda) [1 - R(\lambda)] \exp(-\alpha(\lambda) x)$$
⁽¹⁻⁹⁾

Courant dans la région quasi-neutre N :

Lorsque le dopage est uniforme dans les régions neutres, le champ électronique devient nul le long de ces régions (hors la zone de charge d'espace).

Dans le cas d'une cellule N/P, ou l'émetteur est de type N, et la base de type P, la combinaison des équations (1-3)-(1-5) et (1-9) permet de donner l'expression qui traduit les phénomènes de la région d'émetteur :

$$D_{p} \frac{d^{2}(p_{n}-p_{n0})}{dx^{2}} + \alpha F(1-R) \exp(-\alpha x) - \frac{p_{n}-p_{n0}}{\tau_{p}} = 0$$
(1-10)

La solution générale de cette équation est :

$$p_n - p_{n0} = A \cosh(x/L_p) + B \sinh(x/L_p) - \frac{\alpha F(1-R)\tau_p}{(\alpha^2 L_p^2 - 1)} \exp(-\alpha x)$$
⁽¹⁻¹¹⁾

ou Lp est la longueur de diffusion des trous, Lp = $(Dp \tau p)^{1/2}$. Avec les conditions aux limites, en peut trouver les deux constantes A, B.

> A la surface, une recombinaison se produit avec une vitesse Sp :

$$D_p \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} = S_p(p_n - p_{n0}), \quad a \quad (x = 0)$$
 (1-12)

A la limite de la jonction, la densité des porteurs en excès est réduite à zéro par le champ électronique dans la zone de déplétion :

$$p_n - p_{n0} = 0$$
, à $(x = x_j)$. (1-13)

xj profondeur de jonction.

A partir de ces conditions aux limites, nous obtenons les expressions de A et B, puis nous les remplaçons dans l'équation (1-11) :

$$\begin{split} p_{n} - p_{n0} &= \left[\alpha F(1-R)\tau_{p} / (\alpha^{2}L_{p}^{2} - 1) \right] \\ \times \left[\frac{\left(\frac{S_{p}L_{p}}{D_{p}} + \alpha L_{p}\right) sinh\left(\frac{x_{j} - x}{L_{p}}\right) + exp(-\alpha x_{j})\left(\frac{S_{p}L_{p}}{D_{p}} sinh\frac{x}{L_{p}} + cosh\frac{x}{L_{p}}\right)}{\frac{S_{p}L_{p}}{D_{p}} sinh\frac{x_{j}}{L_{p}} + cosh\frac{x_{j}}{L_{p}}} - exp(-\alpha x) \right] \quad \ (1-14) \end{split}$$

et la densité du photo-courant des trous à la zone de déplétion est :

Courant dans la région quasi-neutre P:

Pour trouver le photo-courant des électrons générés dans la base, les équations (1-2)-(1-4) et (1-9) sont nécessaires avec les conditions aux limites suivantes:

De même que la région de l'émetteur, au bord de la zone de déplétion, la densité des porteurs minoritaires en excès est nulle :

$$np - np0 = 0 (x = xj + w)$$
 (1-16)

à la surface arrière de la cellule une recombinaison en surface prend place S_n , notons que la vitesse de recombinaison au contact arrière est très élevée.

$$S_n(n_p - n_{p0}) = -D_n \frac{d(n_p - n_{p0})}{dx}$$
 (X=H) (1-17)

Où w l'épaisseur de la zone d'appauvrissement, H l'épaisseur totale de la cellule. En exploitant ces conditions aux limites, et avec l'utilisation d'une expression des électrons similaire à celle des trous (3-10), on déduit alors la distribution des électrons dans la région de base :

$$n_{p} - n_{p0} = \left[\alpha F(1 - R)\tau_{n} / (\alpha^{2}L_{n}^{2} - 1)\right] \exp\left[-\alpha(x_{j} + w)\right]$$

$$\times \left[\cosh\left(\frac{x - x_{j} - w}{L_{n}}\right) - \exp\left[-\alpha(x_{j} + w)\right]$$

$$-\frac{\left(\frac{S_{n}L_{n}}{D_{n}}\right) \left[\cosh\left(\frac{H'}{L_{n}}\right) - \exp(-\alpha H')\right] + \sinh\left(\frac{H'}{L_{n}}\right) + \alpha L_{n} \exp(-\alpha H')}{\frac{S_{n}L_{n}}{D_{n}} \sinh\left(\frac{H'}{L_{n}}\right) + \cosh\left(\frac{H'}{L_{n}}\right)} \times \sinh\left(\frac{x - x_{j} - w}{L_{n}}\right)\right]$$
(1-18)

La densité du photo-courant issue de la base due aux électrons collectés à la limite de la jonction est :

$$J_n = \frac{qF(1-R)\alpha L_n}{\left(\alpha^2 L_n^2 - 1\right)} \exp\left[-\alpha \left(x_j + w\right)\right]$$
(1-19)

$$\times \left[\alpha L_n - \frac{\left(\frac{S_n L_n}{D_n}\right) \left[\cosh\left(\frac{H'}{L_n}\right) - \exp(-\alpha H') \right] + \sinh\left(\frac{H'}{L_n}\right) + \alpha L_n \exp(-\alpha H')}{\frac{S_n L_n}{D_n} \sinh\left(\frac{H'}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{H'}{L_n}\right)} \right]$$

Ou H' = H- (x_j+w) .

Courant dans la région de charge d'espace

La génération dans la zone de charge d'espace représente le siège principal du courant. Le champ électrique dans cette zone est assez élevé, les porteur crées sont accélères en dehors de cette zone avant de se recombiner. La densité du courant produite dans cette zone est égale au nombre de photons absorbés :

$$J_{dr} = qF(1-R) \exp(-\alpha X_j) [1 - \exp(-\alpha w)]$$
⁽¹⁻²⁰⁾

• Photo-courant total

La somme des trois composantes calculées ci- dessus permet d'obtenir la densité totale du courant d'éclairement en court-circuit, en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident, donc :

$$J(\lambda) = J_p(\lambda) + J_n(\lambda) + J_{dr}(\lambda)$$
⁽¹⁻²¹⁾

III-2- Schéma électrique équivalent

Pour tenir compte des limitations de la cellule et calculer le courant réellement délivré sur la charge du circuit extérieur, on introduit un modèle comportant une résistance série et une résistance parallèle. Ce modèle est représenté par le schéma électrique suivant :



Figure 1-4 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

L'équation du courant devient :

I

$$I = I_1 + I_2 + I_p - I_{ph}$$

$$= I01 \left(exp\left(\frac{q\left(V - IRs\right)}{n1KT}\right) - 1 \right) + I02 \left(exp\left(\frac{q\left(V - IRs\right)}{n2KT}\right) - 1 \right) + \frac{V - IRs}{Rp} - Iph$$

$$(1-22)$$

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire est ainsi composé d'une source de courant et de deux diodes en parallèle. La source de courant modélise le courant photogénéré I_{ph}. La première diode (facteur d'idéalité n1 \approx 1) correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur. Io1 est le courant de saturation de ce phénomène. I2 est le courant de génération/recombinaison ou d'effet tunnel dans la zone de charge d'espace, avec Io2 le courant de saturation et n2 le facteur d'idéalité de la seconde diode (n2 \approx 2).

Afin de modéliser les courants de fuite existant dans la structure, la résistance parallèle R_p est ajoutée. Ces courants de fuite peuvent avoir lieu par exemple sur les bords de la cellule ou à travers l'émetteur. La résistance parallèle doit être la plus élevée possible.

La résistance série Rs modélise les pertes résistives dans la structure (base et émetteur), les résistances de contact aux interfaces métal/semiconducteur et celles du métal à proprement parler. Afin de limiter son influence sur le courant de la cellule, Rs doit être minimisée en optimisant les contacts métal/semiconducteur et en diminuant la résistivité du matériau.

III-3- CARACTERISTIQUES DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE

III-3-1-Caractéristique courant tension :

Sous illumination, la relation (I-1) devient pour une cellule idéale:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - Iph$$
(1-23)

Avec

I: courant d'illumination de la diode.

la caractéristique courant-tension de la cellule photovoltaïque est représentée sur la figure1-5 suivante.



Figure 1-5 : Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire

III-3-2-Paramètres électriques d'une cellule solaire :

A partir de la caractéristique I(V), on peut déduire les paramètres électriques suivants:

Les différents paramètres caractéristiques de la cellule sont les suivants :

• Vco : tension de circuit ouvert : elle représente la tension aux bornes de la cellule sous éclairement sans circuit de charge.

Vco est donnée par la relation :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} Ln \left(\frac{I_{cc}}{I_s} - 1 \right)$$
(1-24)

- Icc : courant de court-circuit : courant lorsque V=0.
- Vm : tension correspondant à la puissance maximale fournie.
- Im : courant correspondant à la puissance maximale fournie.

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale, soit : **Pm** = **Vm.Im**.

On définit les deux autres paramètres suivants :

FF : Le facteur de forme FF(%) traduit les pertes provoquées par les résistances série R_s et résistances parallèle R_p de la cellule. Le facteur de forme détermine la qualité électrique de la cellule.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \tag{1-25}$$

Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme FF ne peut pas être supérieur à 0,89 du fait de la relation exponentielle liant courant et tension.

1 : Le rendement de conversion photovoltaïque correspond au rapport de la puissance maximale Pm délivrée par la cellule sur la puissance incidente PI par une unité de surface et s'exprime par:

$$\eta = \frac{P_m}{P_i S} = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{V_{co} I_{cc} FF}{P_i S}$$
(1-26)

III-4-Pertes technologiques :

Les différents facteurs de pertes sont dus soit aux restrictions purement physiques liées au matériau, soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication. Des choix technologiques appropriés peuvent cependant avoir des conséquences sur les limitations intrinsèques du matériau.

Réflectivité :

Une partie de l'énergie incidente est réfléchie par la surface (non métallique) de la cellule. Le coefficient de réflexion R peut être optimisé par la mise en œuvre de traitements de surface adéquats et de couche antireflet.

Rendement d'absorption :

A cause de l'épaisseur limitée de la cellule, unepart non négligeable de photons, ayant néanmoins l'énergie requise, traverse l'épaisseur de la structure sans être absorbés. Des techniques de piégeage par réflexion sur la face arrière peuvent augmenter de manière significative l'absorption, particulièrement dans le cas des cellules très fines.

Rendement de collecte :

C'est le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photogénérés. En effet, certains porteurs se recombinent dans le volume ou à la surface de la cellule, ce phénomène dépendant directement de la

durée de vie T des porteurs minoritaires. Ces recombinaisons peuvent être réduites en mettant en œuvre différents traitements, abordés plus loin dans cette thèse.

Ces différents facteurs peuvent être optimisés à l'aide de procédés technologiques utilisés lors de la fabrication des cellules photovoltaïques et détaillés dans le chapitre IV.

IV-DIFFERENTS PROCEDES D ELABORATION DU SILICIUM CRISTALLIN :

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

Les orientations actuelles des recherches et développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées sur le développement de nouveaux procédés de croissance de silicium.

IV-1-CELLULE A BASE DE SILICIUM CRISTALLIN MASSIF :

IV-1-1-Silicium métallurgique [2] :

Le silicium, à la base de toute l'industrie électronique moderne, est obtenu par réduction de la silice dans un four électrique, ce qui fournit le matériau dit "métallurgique" dont la pureté est de 98 % environ. Celui-ci est purifié à son tour, sous forme de gaz trichlorosilane ou silane. Après pyrolyse de ces derniers, le matériau obtenu sert de produit de départ pour la croissance.

IV-1-2-Silicium monocristallin : [3] :

Il est possible d'avoir des monocristaux par la méthode Czochralski (Cz) de diamètre 30 cm, longs de plus de 1 m. Il faut noter qu'en partant de 1 kg de silice, on n'obtient pas plus de 100 g de silicium monocristallin pour une dépense énergétique considérable, de l'ordre du MWh. De plus, la moitié de ce cristal sera perdue au cours de la découpe en tranches de 300 µm d'épaisseur. Il est de type p, c'est-à-dire dopé bore, à une concentration comprise entre 10^{16} et 10^{17} atomes cm⁻³, de façon à présenter une résistivité de l'ordre de 0,1 à 1 Ωcm. Ce choix résulte d'un compromis entre une résistivité la plus faible possible et un dopage modéré afin d'éviter la dégradation de la longueur de diffusion des porteurs photogénérés.



Figure 1-6 : Schéma de la technique de croissance CZ

IV-1-3-Silicium multicristallin

Les premiers matériaux mc-Si ont été le Silso de Wacker en Allemagne dès 1975, suivi en France par le Polix de Photowatt. Aux Etats-Unis, les matériaux les plus connus sont le Semix de Solarex (devenu BP-Solar) et le HEM de Crystal Systems.

a- Techniques de croissance de multicristaux par solidification directionnelle [4] :

Dans un polycristal, les monocristaux sont séparés les uns des autres par des zones perturbées, les joints de grains et chaque cristal de plus petite dimension n'a pas la même orientation que son voisin. On privilégiera les techniques de croissance qui assurent la formation d'une structure colonnaire avec de gros cristaux (d'où l'appellation silicium multicristallin, mc-Si) afin de limiter les effets néfastes des joints de grains. Cette technique par solidification directionnelle, où des blocs de plus de 250 kg peuvent être obtenus par refroidissement contrôlé du silicium en fusion dans un moule de nature appropriée (souvent en quartz), est plus rapide et moins coûteuse en énergie qu'une croissance d'un lingot Cz ou FZ (24 à 48 h contre quelques semaines pour ces derniers).

La fusion des lingots réalisés selon le procédé Polix permettent d'obtenir une cristallisation directionnelle. Le silicium se présente sous la forme de gros grains, allongés transversalement à la cellule. Cela confère aux porteurs minoritaires une longueur de diffusion relativement élevée par rapport à d'autres procédés d'élaboration du silicium polycristallin. Ces lingots sont ensuite débités en briques qui sont elles-mêmes sciées en plaques minces.



Figure 1-7 : Principe de croissance par solidification directionnelle du type Polix

Développé par Photowatt. *b- procédé en coulée continue en creuset électromagnétique* [5]:

Les Japonais proposent depuis les années 90 un nouveau matériau produit par coulée continue en creuset électromagnétique (Osaka Titanium Co. (OTC) devenu le Sitix de Sumitomo).



Figure1-8 : Principe de croissance de silicium en coulée continue

c -Amélioration des performances des cellules réalisées sur des multicristaux

Les rendements de conversion industriels, qui étaient de l'ordre de 8 à 10 % avant 1980, sont actuellement de 16 à 17 % pour de grandes plaquettes de 10 x 10 ou 15 x 15 cm2. Ces progrès s'expliquent par l'amélioration constante de la qualité des matériaux et par l'accroissement des connaissances des défauts et des impuretés résiduels.



Figure1-9 : Progression des rendements de conversion des cellules à base

de silcium multicristallin [6].

Toutefois, le sciage de ces grands blocs reste une opération onéreuse et conduisant à une perte non négligeable de matière, d'où son évolution vers des plaquettes ultra-minces (actuellement aux alentours de 200 µm en production chez Photowatt avec une limitation mécanique de manipulation des plaques se situant à environ 100-120 µm). L'alternative consiste à recourir à du silicium pouvant être mis en oeuvre sans recourir à des opérations de découpe.

IV-1-4-Silicium en ruban autosupporté [7] :

Les techniques de production de silicium en rubans autosupportés ont été très séduisantes sur le plan technologique, qu'ils soient obtenus par capillarité entre deux lèvres de carbone ou par croissance sur un film ou une maille de carbone. Ces rubans ont connu, dans les années 90, de nombreux développements au niveau de la recherche et pour certains d'entre eux jusqu'à la conception de chaînes de production préindustrielles.

Cependant, toutes ces techniques "ruban" ont toujours été largement pénalisées par une vitesse de croissance linéaire (généralement de quelques cm/min à quelques dizaines de cm/min), imposée par les critères de solidification qui déterminent la taille des grains et la pureté du matériau par la ségrégation des impuretés.



Figure1-10 : Procédé de croissance de silicium en ruban.

Ces raisons ont pratiquement condamné à ce jour les rubans (2 % de la production mondiale), sauf aux Etats Unis ou les rubans du type EFG de la Société Mobil Solar (actuellement ASE Americas) subsistent. Les meilleurs rendements de conversion de cette filière tournent autour des 15%.

IV-2-SILICIUM POLYCRISTALLIN EN COUCHES MINCES

La technologie en couches minces de silicium cristallin déposé sur un support, dont le développement sera largement déterminé par le coût du silicium charge, consiste à déposer une couche mince de silicium polycristallin de 10-40 µm d'épaisseur sur divers substrats de silicium métallurgique peu purifié, quartz, céramique ou métal. Ces couches minces devraient permette d'obtenir des rendements de conversion du même ordre qu'une cellule sur matériau massif, moyennant un confinement optique et un champ arrière répulsif pour les porteurs minoritaires et, du fait que la distance qu'ils ont à parcourir est plus faible, on peut se contenter d'une pureté moindre pour le matériau de base[8]. Depuis quelques années, les films minces de silicium cristallin suscitent un intérêt majeur aux USA et en Europe où CGS Solar aurait abouti à une fabrication pilote de cellules en couches minces performantes.

Le potentiel des cellules photovoltaïques en couches minces n'est aujourd'hui plus à démontrer. Un rendement maximal de conversion de 21% a été obtenu, ce résultat est proche du rendement de conversion record de 24,7% [9] obtenu avec la même technologie sur des plaques de silicium plus épaisses. D'autres résultats sont par la suite venus confirmer la viabilité de cette voie technologique [10].

V-CONCLUSION :

Les performances d'une cellule solaire sont liées à de nombreux paramètres dépendant les uns des autres et une cellule photovoltaïque est « l'art du compromis ». Le rendement énergétique est représentatif de plusieurs de ces paramètres comme la tension en circuit ouvert, le courant de court circuit, le facteur de forme. Ces paramètres sont quant à eux directement reliés à la technologie de fabrication du matériau base utilisé pour la réalisation de la cellule ainsi qu'à la technologie du composant lui-même.

Certains procédés décrits précédemment comme le silicium monocristallin permettent d'avoir des rendements élevés, mais ils sont souvent très coûteux, il apparaît clairement que la tendance vers le silicium multicristallin est bien justifiée, cependant ce matériau est contrains de beaucoup de défauts structurales et de contamination par les impuretés qui affectent les performances des cellules solaires. Ainsi, lorsque l'on veut optimiser les paramètres influençant les performances des cellules solaires au silicium multicristallin, il est nécessaire d'identifier les paramètres qui contrôlent les propriétés électriques du matériau, ceci sera l'objectif du deuxième chapitre, ou les différents défauts et impuretés présents dans le matériau seront revus ainsi que les mécanismes de recombinaisons qui leurs sont associées seront décrits.

Chapitre II : Défauts et Impuretés dans le silicium multicristallin

I-INTRODUCTION :

Vu la diversité des méthodes d'élaborations, les défauts de structure tels que les joints de grains, les dislocations, peuvent avoir un comportement différent sur les propriétés électriques du matériau. Par ailleurs la présence des impuretés dans des concentrations différentes dans les échantillons limitent les propriétés photoélectriques du matériau. En effet la limitation du rendement énergétique est lié à la limitation de la tension Voc et du facteur de forme FF ; il apparaît sur la figure 2-1 que seulement le rectangle délimité par Vm et Im contribue à la puissance délivrée à la charge. Le reste de puissance matérialisée par la surface entre la courbe I-V et le rectangle de puissance maximal est perdue. De plus, Voc et lsc sont affectés par la qualité et la pureté du matériau utilisé pour la fabrication des cellules solaires.

Afin de comprendre et de minimiser les effets délétères des défauts sur les performances photoélectriques du silicium multicristallin, nous décrirons dans ce chapitre les principaux phénomènes de recombinaisons des porteurs au sein du matériau en se focalisant sur les recombinaisons volumiques et surfaciques. Enfin nous présenterons les différents défauts et impuretés présents dans la matrice du silicium multicristallin.



Figure 2-1 : Rectangle de puissance maximale pour une cellule solaire

II-Phénomènes de Recombinaison des porteurs :

Les pertes dues à la recombinaison des porteurs affectent à la fois le courant de courtcircuit lsc et la tension de circuit ouvert Voc. On différencie en général les phénomènes de recombinaison ayant lieu en surface de ceux ayant lieu dans le volume de la cellule. Nous nous attacherons ici plus particulièrement à donner un bref rappel sur les différents mécanismes de recombinaison dans le silicium.

II-1-Recombinaisons volumiques :

Pour évaluer la qualité du matériau pour cellules solaires, la longueur de diffusion L_d des porteurs de charge, s'exprimant en général en (µm), est utilisée à la place de la durée de vie car elle décrit mieux les phénomènes de transport de charges qui donnent naissance au photo courant. Elle correspond à la distance moyenne que les porteurs peuvent parcourir avant d'être recombinés dans le substrat. L_d dépend essentiellement de la qualité du matériau utilisé ainsi que de la mobilité µ du type de porteur concerné.

$$L_d = \sqrt{D_{n,p}\tau} = \sqrt{\frac{kT}{q}}\mu_{n,p}\tau$$
(2-1)

avec: L_d longueur de diffusion

- D_{n,p}: coefficient de diffusion des électrons ou des trous (cm2.s1)
- k: constante de Boltzmann (k = 1.38^{e-23} J.K⁻¹)
- T: température en Kelvin
- q : charge électronique (1.6 ^{e-19} C)
- T: durée de vie des porteurs dans le matériau (s)
- $\mu_{n,p}$: mobilité des porteurs (électrons ou trous) (cm⁻².V⁻¹.s⁻¹)

Nous allons aborder les trois mécanismes de recombinaison fondamentaux que sont la recombinaison radiative, la recombinaison Auger et la recombinaison SRH (pour Schokley, Read, Hall). Nous présenterons également la recombinaison de surface qui est un cas particulier de cette dernière.

Recombinaison SRH

Ce mécanisme concernant la recombinaison via les défauts cristallographiques et les impuretés métalliques (Cu, Fe, Au, ...) présentes dans le matériau est reposant sur les recombinaisons assistées par multi-phonons. Il est plus couramment appelé Shockley Read-Hall [11], [12]. Des niveaux profonds d'énergie dans la bande interdite sont responsables de la chute de la durée de vie des porteurs, en créant des centres de recombinaison. Ils sont caractérisés par leur densité N_R et leur position énergétique E_R dans la bande interdite, leur section efficace de capture des électrons σ n (cm⁻³/s), des trous σ_p (cm⁻³/s) et les taux d'émission des électrons et des trous e_n et e_p (s⁻¹).

• La recombinaison radiative

La recombinaison radiative bande à bande [13] correspond à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, avec émission d'un photon d'énergie E_g. Le mécanisme de recombinaison radiative est un processus dominant dans les semi-conducteurs à

gap direct comme le GaAs. Il est à la base du principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes. Pour le silicium cristallin à gap indirect, ce mécanisme est relativement rare du fait que cette transition ne peut avoir lieu qu'avec l'assistance d'un phonon.

Recombinaison Auger

Le troisième mécanisme de recombinaison est le processus de recombinaison non radiatif appelé recombinaison Auger qui se manifeste lorsque la densité de porteurs libres (n et p) dépasse 10¹⁷ cm⁻³ [14] [15]. Le porteur recombinant transmet son énergie équivalente à la transition bande à bande à un porteur tiers, qui se trouve excité sur un niveau énergétique plus élevé. Notons que la participation de phonons à ce mécanisme entraîne un effet de «thermalisation » de la cellule.

Suite a ces mécanismes de recombinaisons, La durée de vie totale t s'exprime simplement par:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{rad}}$$
(2-2)

Pour un faible dopage du matériau (ρ >0.2 Ω .cm, les recombinaisons de type SRH sont prédominantes tandis que le passage aux forts dopages, la durée de vie des porteurs est limitée par le mécanisme de recombinaison Auger.

Le taux de recombinaison de type SRH varie selon la densité d'impuretés et de dislocations dans le matériau. Pour le silicium, on distingue le matériau monocristallin élaboré selon la technique Float Zone (FZ) ($500\mu s < \tau_{SRH} < 3-4ms$) et celui de type Czochralski (CZ) ($50\mu s < \tau_{SRH} < 500\mu s$), ainsi que le silicium multi-cristallin (mc-Si) majoritairement utilisé dans l'industrie malgré la limitation imposée par la présence des defauts de structure ($1\mu s < \tau_{SRH} < 100\mu s$).

II-2- Recombinaisons surfaciques :

L'état électronique de la surface du silicium est également critique sur les paramètres de la cellule. La rupture de continuité du réseau cristallin à la surface engendre la présence de liaisons non saturées ou liaisons pendantes, responsables d'une répartition quasi-continue d'états énergétiques dans la bande interdite. La qualité d'une surface est généralement donnée par la valeur de la vitesse de recombinaison de surface (contrairement à la durée de vie pour le volume).Dans le simple cas où l'échantillon d'épaisseur (W) possède une durée de vie constante (τ_{b}) et une faible vitesse de recombinaison (s) sur chaque surface, la durée de vie effective (τ_{eff}) est donnée par:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2s}{W}$$
(3-3)

La précision de cette expression pour différentes épaisseurs W et vitesses de recombinaison s est discutée par Sproul [16]. La diminution de la vitesse de recombinaison de surface peut se faire par différentes techniques décrites dans la référence [17]. Pour des surfaces fortement dopées, le

mécanisme de recombinaison Auger domine la vitesse de recombinaison en surface. Un modèle développé par Cuevas et al [18] permet de déterminer la vitesse de recombinaison effective.

III- LES DEFAUTS CRISTALLINS DANS LE SILICIUM :

III-1-Interaction des impuretés et défauts :

La densité de défauts cristallins conditionne la qualité du silicium, et par suite ses propriétés photovoltaïques.

On peut regrouper les défauts cristallins dans quatre grands ensembles :

Défauts ponctuels : ils se présentent comme un écart localisé à la périodicité de la matrice cristalline.
 Les défauts ponctuels peuvent par exemple être des atomes d'impuretés, des lacunes ou des interstitiels. Ces défauts sont susceptibles de s'associer pour former des défauts ponctuels complexes (paire de lacunes par exemple).

- **Défauts linéaires ou dislocations** : elles apparaissent lors d'une croissance du matériau hors des conditions d'équilibre. Sous les conditions d'équilibre, seuls des défauts ponctuels sont en effet à même d'être créés.

- *Défauts plans* : ces défauts sont soit des fautes d'empilement, soit des joints de grains dans le cas d'un matériau polycristallin.

- Défauts volumiques : précipités et vides constituent les principaux défauts volumiques.

Sur la figure 2-2 sont regroupés les différents défauts cristallins.



Figure 2-2 : Les différents défauts cristallins présents dans une matrice cristalline [19]

La difficulté de compréhension des propriétés et des mécanismes de formation de chaque défaut vient du fait que le silicium multicristallin avec sa structure compliquée, dans laquelle les défauts natifs, les dopants, les impuretés , et les défauts de structure réagissent entre eux et s'influencent mutuellement. Ces interactions complexes sont données sur la figure 2-3

L'identification des défauts dans le silicium multicristallin reste inévitable pour l'étude des cellules solaires. Ces défauts qui contrôlent les propriétés électriques du matériau peuvent être associés à des défauts de structures (comme les joints de grains, dislocations défauts d'empilement et des micros précipités) ou des impuretés. Donc, il est important de trouver non seulement les défauts électriquement actifs et dominants mais aussi de comprendre leurs natures chimiques et identifier les facteurs qui affectent leur formation et leurs propriétés de recombinaisons [20], [21].



III-2-défauts natifs :

Les plus communément types de défauts cristallin sont les défauts ponctuels natifs (lacunes, auto-interstitiels et leurs complexes). L'origine de ces défauts a été un thème important des recherches dans le passé, ces défauts sont formés via les interactions des lacunes et les autos interstitiels avec l'oxygène, et que leur formation est déterminée par les conditions d'élaboration du matériau [22].

Les concentrations faibles des défauts natifs ont été un obstacle pour comprendre les propriétés de ces défauts et empêche leur mesure directe. D'ou les propriétés de ces défauts sont extraites indirectement d'autres études. Voronkov et al a établi que les paramètres de croissance du matériau tels que la vitesse de croissance et le gradient de température à l'interface solide-zone fondue déterminent si le cristal contient des lacunes où des auto interstitiels de silicium comme défauts natifs dominants [23].

III-3- impuretés non métalliques (oxygène et carbone) :

Le carbone et l'oxygène agissent indirectement sur les propriétés photoélectriques du matériau en se précipitant dans les zones très disloquées ou en s'associant à d'autres impuretés [24]. L'oxygène est introduit dans le silicium du creuset en quartz. Une grande fraction de l'oxygène interstitiel incorporé au cristal précipite durant le refroidissement du lingot ou durant les traitements thermiques ultérieurs des échantillons. Les études récentes ont montré que l'oxygène et le carbone sont en fait les principales impuretés dans le silicium multicristallin. Les concentrations de l'oxygène sont à peu prés comparables à ceux dans le silicium monocristallin, alors que les concentrations du carbone sont assez fortes dans le silicium multicristallin. En plus l'oxygène et le carbone peuvent précipités au niveau des joints de grains et des dislocations et ainsi changé leurs comportements électriques. Ces impuretés peuvent aussi avoir un impact sur les recombinaisons en volume et sur les propriétés de la jonction PN s'il, y'a une large concentration qui peu atteindre la zone de charge d'espace. L'oxygène peut former une large variété de défauts qui affectent le comportement électrique différemment. La figure 2-4 et la figure 2-5 montrent respectivement les précipités d'oxygène et du carbone au niveau des défauts [25] [26].



Figure 2-4 : Image TEM des précipités SiO2 et SiC le long d'un joint de grain dans un échantillon polycristallin[25]



Figure 2-5 : Image TEM des précipités SiO2 et SiC au niveau d'une dislocation dans un échantillon polycristallin[25]

III-4-Impuretés métalliques et leurs complexes :

Le silicium polycristallin est caractérisé par une signifiante concentration d'impuretés métalliques due à la mauvaise qualité du silicium utilisé comme matériau de base pour l'élaboration du matériau. Une contamination par les impuretés métalliques rencontrées durant les traitements à hautes températures est aussi possible. Elles existent sous différents d'états de charge, occupant à la fois des sites substitutionnels et interstitiels dans le réseau cristallin, et sous formes des complexes détectables par DLTS [27].

Due à leur forte activité de génération et de recombinaison et à leurs habilité de formés des précipités ; ces défauts sont extrêmement nuisibles. Ces défauts sont caractérisés par un grand coefficient de diffusion et peuvent facilement diffusés a travers l'échantillon et atteindre la zone de charge d'espace dans des concentrations assez forte qui peuvent atteindre 10¹⁴ cm⁻³ et ainsi produire des niveaux profonds. Les impuretés métalliques peuvent agir comme centre de recombinaison puissant où peuvent précipités au niveau des défauts cristallographiques. Les propriétés de recombinaison des défauts étendus sont définies par le taux de décoration de ces défauts par les métaux de transitions. Ainsi si les défauts sont présents prés de la jonction, ceci résulte en une forte dégradation de la tension Voc de la cellule. Il est alors absolument nécessaire d'éliminer ou de déplacer ces impuretés métalliques des régions actives du composant et les rendre électriquement inactifs.

La création intentionnelle de sites de piégeages pour piéger ces impuretés est communément appeler effet getter ou le gettering. Le développement des techniques de gettering efficaces repose sur la compréhension des propriétés physiques fondamentales des métaux de transitions. Certaines techniques employant une diffusion à l'aluminium Al ou au phosphore P et sont classifiées comme mécanisme de gettering extrinsèque et qui largement utilisé durant le processus de fabrication des cellules solaires [28].

Dans la suite de ce chapitre nous nous concentrons sur la compréhension de l'activité électrique des défauts cristallins et leur impact sur les performances des cellules solaires.

III-5-Activité électrique des défauts étendus :

Comme mentionner auparavant, le silicium polycristallin est caractérisé par plusieurs défauts étendus. Ainsi, l'utilisation du silicium polycristallin pour la fabrication des cellules solaire nécessite une étude soigneuse de ces défauts avec une considération de leurs propriétés structurale et électrique. Les plus communément types de défauts étendus dans le silicium polycristallin sont les dislocations et les joints de grains dont les propriétés sont associés à leur interactions avec une variété d'autres formes de défauts, en particulier avec les impuretés qui ségrégent au niveau de ces derniers et changer leurs comportement électrique [29].

IV- INFLUENCES DES DEFAUTS SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES : IV-1- effet des joints de grains :

Les joints de grains agissent comme des pièges pour les porteurs minoritaires et comme une barrière de potentiel pour les majoritaires, ce qui constitue la pire des combinaisons car ainsi ils diminuent le photo-courant, augmentent le courant d'obscurité ainsi que la résistance série. Il semblerait donc que les matériaux polycristallins soient inutilisables pour la conversion photovoltaïque. En fait il n'en est rien, car tout dépend de la taille des grains, de leur orientation, de la profondeur de la jonction et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Si le joint de grain est horizontal est pré de la jonction, ceci peut réduire sévèrement le photocourant vu que les porteurs se recombinent avant d'atteindre le champ électrique dans la jonction. Si le joint de grain est vertical, alors, les porteurs diffusent prés du joint de grain qu'au niveau de la jonction et sont rendus inactifs.

En plus les joints de grains se comportent comme un effectif piège du à la ségrégation des impuretés métalliques et non métalliques comme l'oxygène et le carbone. Les porteurs piégés créent une barrière de potentiel de hauteur à l'intérieur des grains adjacents, qui réduisent la mobilité des porteurs libres. de ce fait ce mécanisme de ségrégation augmente le courant d'obscurité de la jonction et limite le courant photo généré [30],[31].

IV-2 – Effet des dislocations :

Les dislocations affectent la structure électronique et induisent l'existence des liaisons pendantes.

Le premier effet sur les performances de la jonction, est l'augmentation du courant d'obscurité ; cette augmentation est linéairement proportionnelle à la densité de dislocations.

Par ailleurs, la précipitation ou la ségrégation des impuretés métallique et non- métalliques au voisinage des dislocations augmente considérablement leur activité recombinante par le biais des centres profonds générés par les impuretés. Ceci a un impact direct sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires L_d et donc la réduction de réduit la tension de circuit ouvert Voc et le courant de court circuit lsc de la cellule solaire. Il a été montré par J.L.MARIANI, et d'autres recherches que la longueur de diffusion est faible dans les régions à forte densité de dislocations [32]. Ces régions rendent compte de la dégradation des performances des cellules solaires au silicium multicristallin. La dégradation de la longueur de diffusion est expliquée aussi par la forte énergie de liaison des métaux de transition aux défauts qui les rendent difficilement éliminé par le processus du gettering externe [33].

III-2-1- courant de recombinaison due aux dislocations à l'intérieur de la ZCE :

La présence de dislocations dans la ZCE introduit une composante du champ électrique dirigé vers l'axe de dislocation.

Le courant total au niveau de la jonction contenant des dislocations est exprimé par :

$$J_{o} = J_{o_{1}}\left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right) + J_{o_{2}}\left(\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1\right)$$
(2-4)

 $O\dot{u}$: Jo_2 est proportionnel à la densité de dislocations et Jo_1 dépend de la densité de dislocations et de la vitesse de recombinaison S_d dans la zone de charge entourant la dislocation. En conséquence, le courant d'obscurité augmente brusquement pour des fortes concentrations de dislocations. La figure 2-6 et la figure 2-7 montrent respectivement la caractéristique I-V d'une cellule solaire au silicium multicristallin en fonction de la densité de dislocation ainsi que la variation du rendement énergétique en fonction des dislocations pour différentes vitesses de recombinaison.


Figure 2-6 : Caractéristique I-V en fonction de la densité de dislocations [34]



Figure 2-7 : Variation du rendement énergétique en fonction de la densité de dislocation [35]

V- CONCLUSION:

L'ensemble des défauts de structures tels que les joints de grains et les dislocations en association avec les impuretés présentes dans le matériau influence directement ses propriétés électriques et donc les performances des cellules solaires au silicium multicristallin.

Les impuretés non métalliques comme l'oxygène et le carbone sont d'une importance particulière vu leurs complexes interactions avec les défauts de structures dont l'activité électrique se trouve modifiée.

Une quantification et une analyse de ces défauts s'avère nécessaire afin de pouvoir optimiser les performances des cellules solaires au silicium multicristallin, ceci est le but du prochain chapitre où une analyse des résultats de caractérisations électriques et chimiques sera abordée.

Chapitre III: Techniques et Résultats de Caractérisations

I- INTRODUCTION :

Le choix du développement de la filière multicristalline s'inscrit dans le programme de production d'énergie photovoltaïque à faible coût, la part du matériau est devenue prépondérante dans le coût final des modules.

Les propriétés du matériau résultent des conditions de croissance. En effet, la croissance est gouvernée par deux phénomènes : les transferts thermiques et les transferts de matière auxquels sont directement liés la qualité cristalline et l'état de pureté. Le lieu privilégié de ces transferts est l'interface de solidification.

La démarche que nous avons suivie au cours de ce travail consiste à mettre en évidence les causes de limitation des performances des cellules photovoltaïques au silicium multicristallinoù des mesures de caractérisation structurale et électrique ont été effectuées sur des échantillons prélevés sur différents lingots élaborés.

Dans un premier temps, nous décrirons le principe des techniques de caractérisation utilisées en l'occurrence : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la méthode du photo potentiel en surface (SPV) et la gravure préférentielle.

Dans un deuxième temps, nous tacherons d'analyser les résultats de caractérisation obtenus.

II- PROCEDURE EXPERIMENTALES:

Nous avons utilisé des échantillons de silicium monocristallin obtenu par la méthode Czockralski (CZ) de type P, d'orientation cristallographique <100> et de résistivité égale à 1 Ω cm. Les échantillons du silicium multicristallin sont coupés des lingots obtenus selon le procédé Polix de Photowatt.

La caractérisation structurale et électrique du matériau a été effectue en collaboration avec le laboratoire le physiques de la matière LPM de Lyon , France. Notre objectif été de dépouiller et d'analyser les résultats de caractérisation en vue d'étudier la faisabilité des cellules solaires au silicium multicristallin élaboré par polix.

II-1 : Evaluation de la concentration de l'oxygène et du carbone :

L'étude de la formation et de l'évolution des précipités de l'oxygène dans le silicium continue d'avoir un intérêt considérable vu que les propriétés photoélectriques du matériau sont influencées par la présence des ces impuretés introduites durant le processus de croissance du matériau.

Plusieurs aspects fondamentaux sur la nucléation et la croissance des précipités d'oxyde ont été étudiés. La quantité et la morphologie des précipités est un problème complexe, jusqu'à présent, les interactions entre oxygène, carbone, défauts ponctuels et les impuretés métalliques responsables de la variation des propriétés électrique du silicium durant le processus thermique ne sont pas complètement comprises.

Notre motivation d'évaluer la concentration en carbone et en oxygène présente dans les échantillons utilisés, est l'étude de l'effet de ces impuretés sur les performances des cellules solaires au silicium multicristalin.

Nous avons utilisé la Spectroscopie de Fourier à Infrarouge FTIR, technique classique et bien connue, pour déterminer les concentrations d'oxygène et du carbone dans les échantillons de silicium multicristallin élaboré par la méthode Polix et l'échantillon CZ monocristallin.

II-1-1- Introduction :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

II-1-2- Principe de la technique FTIR :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm-1 et 400 cm-1 (2.5 – 25 µm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Dans le domaine de la physique des semi-conducteurs, des impuretés dans un cristal peuvent être considérées comme des pseudos molécules et présentent également des pics d'absorption dans l'infrarouge.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 3-1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.



Figure 3-1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [36]

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure 3-2), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.



Figure 3-2 : Interférogramme en sortie du détecteur

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes ; qualitatives et quantitatives

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

Un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Ainsi le silicium lié à 4 atomes d'oxygène de la silice donne trois type de vibrations : Si-O stretching (1106 cm-1), Si-O bending (805 cm-1), Si-O rocking (450 cm-1).

Informations quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur :

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.

- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).

- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible <10µm), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).

- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur, la spectroscopie IRTF Conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

La relation qui lie l'absorption et la concentration des impuretés est donnée par la loi de Beer-Lambert's suivante :

$$-\log(I/I_0) = -\log(T) = A = \alpha \times c \times d$$
⁽³⁻¹⁾

(0 1)

I est l'intensité qui a traverse l'échantillon,

l_o est l'intensité incidente,

T est la transmitance, A est l'absorbance,

α est le coefficient d'absorption molaire de l'impureté,

c est la concentration de l'impureté

et d est l'épaisseur de l'échantillon.

Ainsi dans un cristal de silicium, un atome d'oxygène en position interstitielle est caractérisé par un nombre d'onde de 1106 cm⁻¹. Un atome de carbone en position de substitution est caractérisé par un nombre d'onde de 607 cm⁻¹[37]. L'existence de

pics d'absorption infrarouge à ces nombres d'onde indique la présence d'impureté oxygène ou carbone.

Ces résultats ont été par la suite développés en une méthode standard pour la mesure de la concentration des atomes de carbone substitutionnel et de l'oxygène interstitiel. Cette méthode est donnée par la société américaine de tests et matériaux ASTM.

Calcul de la concentration de l'oxygène et du carbone :

Les expressions suivantes d'ASTM ont été utilisées pour calculer les concentrations d'oxygène et du carbone dans les différents échantillons

> Concentration du Carbone:

Le coefficient d'absorption, α , est calcule de l'expression ci dessous :

$$\alpha = \frac{23.03}{x} \times (A_p - A_b) \tag{3-2}$$

Ou x est l'épaisseur de l'échantillon,

Ap est la valeur de l'absorbance maximale

Ab est la valeur minimale de l'absorbance.

Pour des mesures a température ambiante, la concentration du carbone est calculée a partir de l'équation :

Carbon conc. (ppma) =
$$1.64 \times \alpha$$
 (3-3)

> Concentration de l'oxygène:

Les valeurs maximales et minimales du coefficient d'absorption sont calculées à partir des équations suivantes:

$$\alpha_p = -\frac{1}{x} \ln \left[\frac{(0.09 - e^{1.70x}) + \sqrt{(0.09 - e^{1.70x})^2 + 0.36T_p^2 e^{1.70x}}}{0.18T_p} \right]$$
(3-4)

$$\alpha_b = -\frac{1}{x} \ln \left[\frac{(0.09 - e^{1.70x}) + \sqrt{(0.09 - e^{1.70x})^2 + 0.36T_b^2 e^{1.70x}}}{0.18T_b} \right]$$
(3-5)

Ou αp est le coefficient d'absorption maximal et, αb le coefficient minimal, x est l'épaisseur (en cm), Tp est la transmittance maximale and Tb transmittance minimale. Le coefficient d'absorption net α_0 due à l'oxygène interstitiel est donc exprime comme :

$$\alpha_0 = \alpha_p - \alpha_b \tag{3-6}$$

La concentration d'oxygène est calculée à partir de la relation suivante:

Oxygen concentration (ppma) =
$$6.28 \times \alpha_0$$
 (3-7)

Ceci donne la concentration d'oxygène à température ambiante [ASTM, 1993]. Les facteurs de conversions ont été déterminés des courbes de calibrations.

III- Evaluation de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires :

Dans le but d'évaluer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, nous avons utilisé la méthode du photopotentiel en surface « SPV » .La technique du photopotentiel en surface a été largement utilisée ; vu que c'est une méthode non destructive et de grande sensibilité. Elle est utilisée pour la caractérisation des différents semiconducteurs, massifs, en couches minces et les nanostructures. Les mesures de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires basées sur la technique SPV sont devenues classiques étant donné que c'est l'un des paramètres les plus importants qui contrôle le rendement de conversion des cellules solaires [38]

III-1 : Principe de la méthode du photopotentiel en surface :

La méthode du photopotentiel en surface SPV (surface photovoltage) permet la détermination de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires en utilisant une excitation optique. La longueur de diffusion étant reliée à la durée de vie par la relation

$$Ln = (Dn.\tau n)^{1/2}$$
 (3-8)

L'échantillon est supposé homogène d'épaisseur « d », la région de charge d'espace « Scr » de largeur «w » est le résultat des charges accumulées en surface. La surface avant de l'échantillon est uniformément illuminée tel que : hv> Eg ; les paires électrons –trous sont générées par absorption de phonons. Certains porteurs minoritaires diffusent à travers la surface, établissant un potentiel en surface (surface photovoltage V_{SPV}) figure (3-3).



Figure 3-3 : Principe de la mesure du photopotentiel en surface SPV [39].

III-2- dispositif expérimental :

La SPV est définie comme la variation du potentiel en surface induit par illumination c-a-d : $\delta Vs = Vs - Vs0$,

Où Vs (Vs0) est le potentiel en surface sous illumination (sous obscurité).

L'échantillon et une électrode semi-transparente fixe (sonde), séparés par l'air ou un autre isolant, forment une capacité qui est illuminée par une intensité lumineuse modulée.



Figure 3-4. Schéma du dispositif expérimental de la SPV [40]

La génération périodique de porteurs en excès et leur redistribution ultérieure, modifie le potentiel de surface, et ainsi induit un potentiel périodique SPV. La variation observée sur Vs produit

une variation égale du potentiel de la sonde. Ceci résulte en une tension alternative mesurable entre les deux armatures de la capacité, et qui est proportionnelle à δV_s .

Généralement, δV s est une fonction monotonique de la densité de porteurs minoritaires $\delta n(w)$, a l'extrémité w de la zone de charge d'espace.

L'équation de continuité a une solution simple pour $\delta n(w)$:

$$\delta n(w) = \frac{\alpha(\lambda)}{1 + \alpha(\lambda)L_n} \frac{L_n}{S + D_n/L_n} \Phi(\lambda) [1 - R(\lambda)]$$
(3-9)

Ou $\alpha(R)$ est le coefficient d'absorption (réflexion), Ln (*D*n) est la longueur de diffusion (coefficient) des porteurs minoritaires et S est la vitesse de recombinaison

L'équation (3-9) conduit sous les conditions suivantes :

- i) $\delta n \ll p0$ (p0 est la densité des porteurs majoritaires),
- ii) *w* <<α-1 << *d*;
- iii) *w* << *L*n;

iv) $Ln /d \le 1/4$. Pour le régime de faible excitation ($\delta Vs \le 1 \text{ mV}$) $\delta Vs \sim \delta n(w)$,

D'où pour une densité de flux de photon constante

(Φ (λ) = const) on obtient de l'équation (3-9):

$$\frac{1}{\delta V_s} = const \cdot \left[\frac{1}{\alpha(\lambda)} + L_n\right]$$
(3-10)

En supposant que $R(\lambda)$ est constant et en négligeant la variation de S avec δVs , car δVs varie peu dans le domaine spectral considéré. L'équation ci-dessus implique que si 1/ δVs est tracée en fonction de 1/ α , la courbe intercepte l'axe des abcisses a la valeur *L*n.

IV- Evaluation de la densité de dislocations :

Le silicium polycristallin est un matériau semi-conducteur susceptible d'être utilise dans la fabrication de composants électroniques et de photopiles solaires, sous forme de couches minces ou de plaquettes découpées dans des lingots obtenus par croissance unidirectionnelle.

Les différents siliciums polycristallins (couches, rubans, plaquettes ...) sont généralement préparés par des méthodes rapides afin d'abaisser le cout de fabrication. I1 s'en suit que ces matériaux sont affectes par de nombreux défauts cristallographiques comme les joints de grains, les dislocations ... Lorsque la taille moyenne des grains est petite, les joints de grains dégradent les propriétés Electroniques (longueur de diffusion L - durée de vie **T**) et photovoltaïques (photo-courant de court-circuit lcc, tension de circuit ouvert V c o).

Si la taille des grains est élevée (cas du procédé polix), au contraire, l'influence des joints de grains est peu marquée. Les défauts intragrains les plus actifs et les plus facilement dénombrables sont les dislocations

Pour caractériser l'ensemble de ces défauts et les dénombrer, il faut procéder à leur révélation par attaque chimique. Cette dernière dissout préférentiellement le silicium au niveau du défaut qui devient alors observable par microscopie optique.

IV-1 – Présentation de la gravure préférentielle :

La gravure préférentielle, en raison de sa facilité de mise en oeuvre et de son faible coût, est une méthode des plus simples et des plus communes pour évaluer la densité des défauts.

Le principe de la gravure préférentielle réside dans une vitesse de gravure du matériau supérieure en présence d'un défaut que dans le cas d'un matériau parfait. Les défauts sont donc rendus visibles.



Figure 3-5 : Révélation des défauts en surface a)avant et b) après gravure préférentielle.

La première solution de gravure mise en oeuvre fut la gravure Dash [41]. Elle permet de mettre en évidence les défauts quelle que soit l'orientation cristalline de la surface. Cependant, la sensibilité et la sélectivité de cette solution sont loin d'être optimales. De plus, la gravure Dash nécessite un temps d'attaque relativement long (de 4 à 16h).

La solution connue sous le nom de Sirtl [42] fut ensuite utilisée. Nécessitant un temps d'attaque plus court, elle ne fonctionne cependant correctement que sur des surfaces orientées (111) et présente donc un intérêt limité.

Enfin, la gravure Secco [43] apparaît en 1976. Elle permet de révéler les défauts quelle que soit l'orientation cristalline de la surface et ce dans des temps relativement courts (de 5 à 20 min).

IV-2 - Révélation des défauts par attaque secco :

IV-2-1 - Procédure expérimentale :

La première étape consiste en un polissage chimique de la surface afin d'ôter toute couche d'impuretés et de réduire sa rugosité. Pour cela, on utilise une solution AFN (HNO3:CH3COOH:HF – 3:2:2) suivie d'un rinçage avec de l'eau désionisée.

La solution Secco est composée d'un volume de K₂Cr₂O₇ (4,4 g de K₂Cr₂O₇ dilué dans 100 ml d'eau désionisée, soit 0,15 mol.l⁻¹) additionné de deux volumes d'une solution d'acide fluorhydrique HF. Pour un silicium de résistivité comprise entre 1 et $10^4 \Omega$.cm, la durée d'attaque est de 20 min, durée ramenée à 5 min lorsque l'on utilise une agitation ultrasonique. Les ultrasons permettent par ailleurs de supprimer les bulles s'accrochant sur la surface, d'où une meilleure reproductibilité des résultats. Pour un silicium de résistivité inférieure à 1 Ω .cm, la durée d'attaque varie de 10 à 15min sous agitation.

V-ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX :

V-1- Effet des impuretés associées à un traitement thermique sur la longueur de diffusion

Dans un premier temps nous avons analysé l'effet de l'oxygène du traitement thermique sur les paramètres électriques du matériau. Dans un deuxième temps, et afin de suivre le phénomène de précipitation et de dissociation des précipités d'oxygène, les échantillons ont subis un traitement thermique selon le protocole suivant :

-RTP (1000°C/20s) + CTP (1000°C/2h)

- CTP (1000°C/2h) + RTP (1000°C/20s).

Les concentrations d'oxygène et du carbone sont déterminer par FTIR, l'oxygène interstitiel et le carbone substitutionnel sont associés avec un mode d'absorption à 1107cm-¹ et 605cm-¹, respectivement, les concentrations des deux impuretés sont déterminées a partir des niveaux des pics utilisant un facteur de calibration de 3.14 .10¹⁷ cm-³ et 1.0.10¹⁷ cm-³, respectivement.

Les concentrations d'oxygène interstitiel et du carbone substitutionnel déterminées pour les différents échantillons, après calibration sont résumées dans le tableau 3-1

ECHANTILLONS (Cs)	OXYGENE	(Oi) CARBONE
	(ppma)	(ppma)
SP1	20	12
SP2	13	10
SP3	15	10
SP4	06	18
SCZ	13	<0.5

Tableau 3-1 : Concentrations de l'oxygène et du carbone dans les différents échantillons

Il est à noter que l'échantillon Polix SP1 présente une forte concentration d'oxygène comparé à la concentration du carbone, il a été prouvé que ce type d'échantillon montre également une signifiante activité recombinante au niveau des dislocations [44].

La figure 3-6, donne l'évolution de la concentration de l'oxygène présent dans les différents échantillons en fonction de la température (recuit rapide RTP 20s). Nous pouvons observer que pour l'échantillon SP1, la concentration de l'oxygène est constante pour les basses températures et augmente lorsque la température du traitement s'élève.

La figure 3-7, montre l'évolution de la longueur de diffusion mesurée par SPV, nous observons une dégradation de la longueur de diffusion L_d pour les différents échantillons quand la température augmente. Cette forte dégradation est due à l'activation des défauts et qui peut être liée à la dissociation des complexes ou à une contamination ultérieure par les impuretés métalliques [44] [45]. À température élevée, nous avons observé une dégradation systématique de la longueur de diffusion pour tous les échantillons après RTP.



Figure 3-6:-variation des interstitiels d'oxygène en fonction de la température du Recuit

Cependant, il est intéressant de souligner que la dégradation de la longueur de diffusion pour l'échantillon SP1 contenant une forte concentration d'oxygène est plus prononcée que celle pour l'échantillon SP4 contenant une faible concentration d'oxygène.



Figure 3-7 : Variation de la longueur de diffusion après recuit thermique

Cette dégradation peut être due a la présence des impuretés métalliques qui associées a des traitements hautes températures, peuvent être gelées dans des sites électriquement actifs durant le processus de refroidissement et participent ainsi à l'activation des défauts cristallographiques. La dégradation est ainsi plus prononcée que dans le cas du silicium monocristallin [46].

Nous avons essayé dans un deuxième temps de mettre en évidence le phénomène de précipitation et de dissociation en utilisant deux protocoles de recuit. Un recuit rapide (1000°C/20s) avec une vitesse de refroidissement supérieure a 300°C/s suivi d'un recuit classique (1000°C/2h) avec une vitesse de refroidissement de 2°C /min et inversement.

La figure 3-8 et la figure 3-9 résument les résultats obtenus pour les deux cas de traitement.

Nous avons observé pour l'échantillon SP1, une forte décroissance de la concentration d'oxygène interstitiel, après un recuit classique, ce qui confirme qu'une précipitation a lieu pour cet échantillon présentant une forte concentration d'oxygène (20ppma). Après un recuit rapide ultérieur, une dissolution de certains précipités s'est produite, ce qui explique l'augmentation de la concentration des interstitiels d'oxygène. La précipitation de l'oxygène est plus prononcée dans les échantillons à forte concentration d'oxygène.

Lorsqu'on soumit initialement les échantillons à un recuit rapide, nous avons remarqué une augmentation de la concentration des interstitiels contenus dans l'échantillon SP1, ceci indique que certains précipités peuvent déjà être présents et sont dissociés après recuit rapide. En second lieu, nous avons observé ultérieurement une forte réduction de la concentration des interstitiels après un recuit classique confirmant l'efficacité du taux de refroidissement lent à favoriser la précipitation de l'oxygène et probablement aussi d'autres impuretés résiduelles.



Figure 3-8 : variation de la concentration des interstitiel d'oxygène après CTP-RTP

Pour l'échantillon SP4 qui contient la plus faible concentration d'oxygène (6ppma), aucun changement dans la concentration initiale n'est observé après recuit. Pour une concentration d'oxygène intermédiaire (13 à 15 ppma) correspondante aux échantillons SP2 et SP3 et l'échantillon CZ, nous n'avons pas systématiquement observé la même évolution que celle observé pour l'échantillon SP1.L'effet est moins prononcé comparé à l'échantillon SP1. La précipitation observée pour les échantillons SP2 et SP3 et la dissociation pour l'échantillon CZ et SP3 sont beaucoup plus réduites que dans l'échantillon SP1.

Ces résultats indiquent, une corrélation entre la durée de vie des porteurs et donc de la longueur de diffusion et la quantité des précipités d'oxygène.



Figure 3-9 : Variation de la concentration des interstitiel d'oxygène après RTP - CTP

V-3- Evaluation de la densité de dislocations :

Le but de la caractérisation structurale est de suivre l'évolution de la qualité cristalline au cours de la croissance et de comparer la qualité des lingots afin de corréler les performances photovoltaïques et les conditions d'élaboration. Les densités de dislocations obtenues pour

différents échantillons du silicium multicristallin élaboré par Polix selon leurs positions sur le lingot sont représentées dans le tableau 3-2.

Les longueurs de diffusions correspondantes pour chaque échantillon sont aussi regroupées.

Position dans le lingot	Bas				I	naut
Echantillons	SP5	SP6	SP7	SP8	SP9	SP10
Densité dislocations cm-2	5.10 ⁴	3.10 ⁴	10 ⁴	3.10 ³	7.10 ³	7.10 ⁴
Longueur de diffusion (µm)	25	30	45	60	50	20

Tableau 3-2 : densité de dislocations et la longueur de diffusion correspondante pour différents échantillons selon leur position sur le lingot

Les échantillons coupés du bas d'un lingot présentent un taux de dislocations élevé .On remarque que le taux de dislocation diminue de bas en haut, La mise au point des paramètres de croissance avec notamment la diminution de la vitesse de solidification dans la partie inférieure du lingot a entraîné une nette amélioration. Nous remarquons qu'une grande partie du lingot à un taux de dislocations inferieur a 10⁵ cm-², les zones les plus perturbées correspondent aux zones de fin de solidification. Notons que la révélation chimique ne donne qu'une partie de l'information puisqu'elle ne renseigne pas sur l'activité électrique des défauts cristallographiques : dislocations, joints de grains, information qui peut être obtenue par analyse combinée EBIC-TEM.

VI- Conclusion

La technique FTIR, la gravure préférentielle ainsi que la SPV ont prouvé leur efficacité dans l'analyse chimique et la caractérisation structurale et électrique des échantillons du silicium multicristallin.

Un traitement thermique a été effectue sur les échantillons de silicium multicristallin, ceci a permis de comprendre le phénomène de précipitation et de dissociation des impuretés et leurs influence sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires L'évaluation de la densité de dislocations et de la concentration des impuretés non métalliques nous a permis par la suite d étudier l'effet des ces défauts et impuretés sur les performances photovoltaïques des cellules solaires.

Chapitre IV: Résultats de Simulation et Interprétations

I-INTRODUCTION :

La finalité de l'élaboration des lingots du silicium est la production de matériau destiné à la réalisation des cellules solaires aboutissant aux meilleures performances photovoltaïques. Ces performances sont directement liées à l'état de pureté du matériau et à la qualité cristalline. L'effet des défauts et des impuretés sur les propriétés électriques et photovoltaïques des cellules solaires doit être considéré afin d'améliorer les performances des cellules solaires au silicium multicristallin.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les résultats de caractérisation structurale et électrique présentés dans le chapitre précédent pour l'étude de l'influence des dislocations et des impuretés non métalliques (l'oxygène et du carbone) ainsi que l'influence du recuit thermique sur les performances des cellules solaires au silicium multicristallin élaboré par la méthode Polix de Photowatt.

Nous avons ensuite dans un deuxième temps essayé de développer un modèle mathématique général semi empirique décrivant l'effet des dislocations sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le silicium multicristallin indépendamment de la position de l'échantillon dans le lingot.

Enfin et pour valider le modèle, une comparaison des propriétés électriques et photovoltaïques des cellules solaires au silicium multicristallin élaboré par la technique Polix de Photowatt et technique Sitix de Sumitomo est présentée et discutée.

II-PROCEDE DE REALISATION DES CELLULES SOLAIRES AU SILICIUM MULTICRISTALLIN PAR LA METHODE POLIX DE PHOTOWATT

II-1- Procédé de fabrication :

Nous allons présenter le processus standard de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium multicristallin, qui est un compromis entre le coût de production et le rendement.

Les différentes étapes sont décrites comme suit :

• Traitement de surface et texturisation

L'étape de sciage entraîne des dommages en profondeur à la surface des wafers, de l'ordre du rayon du fil de la scie. Un fort décapage à la soude retire la zone perturbée. Puis, l'étape de texturisation est entreprise.

La texturation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique. Le relief de la surface entraîne une baisse de la réflexion en face avant : un rayon arrivant à incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue le coefficient de réflexion totale, ce qui aura pour effet d'augmenter la part de photons absorbés par le matériau [48] [49]. Pour finir, la texturation de la surface entraîne un piégeage plus important de la lumière pénétrant dans la cellule.

• Formation de la jonction n

Dans l'étape suivante, le substrat est placé dans un four de diffusion à environ 850°C pendant 20 minutes dans un mélange gazeux de N2, O2 et de POCl3. Un verre au phosphore (P2O5) se forme sur tout le pourtour de la plaque, à partir duquel le phosphore va diffuse, on obtient donc une structure n+/p. On procède ensuite à la désoxydation, c'est-à-dire l'élimination du verre conducteur, par acide fluorhydrique (HF à 10%). Les substrats sont ensuite rincés à l'eau désionisée.

• Ouverture de la jonction

Les plaquettes sont superposées les unes sur les autres (~ 400 à la fois) et gravées latéralement par plasma (CF4 + O2 – 15 min – \approx 100°C). L'émetteur n'est ainsi plus en contact avec la face arrière de la cellule.

• Couche antireflet (CAR) et passivation de la face avant et arrière ::

La surface des semiconducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables par réflexion de la lumière liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer les qualités électroniques de la surface et du volume du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque TiO2, SiO2, ZnS, MgF2, SiNx, etc, mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium (SiO2) et le nitrure de silicium [50]. Si l'épaisseur de la couche diélectrique est bien choisie on obtiendra l'annulation des faisceaux réfléchis à l'interface air/CAR et CAR/semiconducteur.

•Formation du BSF :

Le champ électrique arrière (BSF : Back Surface Field) consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction p+p) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base. Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée [51] [52].

Métallisation avant

Les contacts avant sont déposés par sérigraphie avec une pâte à l'argent au travers d'une grille. Puis, ils sont séchés dans une étuve à air à 150°C pendant un quart d'heure.

Métallisation arrière

Une pâte en aluminium est ensuite déposée sur la quasi totalité de la face arrière. De même, le métal est séché dans une étuve à air à 150°C pendant un quart d'heure.

• Cofiring : formation des contacts, passivation du volume et de la face arrière

La cuisson simultanée des contacts (« cofiring ») permet de combiner la formation des contacts avant (à travers le SiN) et arrière (BSF), ainsi que les effets getter (AI) et passivation par hydrogénation (SiN). Elle se fait par cuisson rapide sous air à environ 800°C pendant quelques secondes.

Soudures et test des cellules

Les rubans de connexion sont ensuite soudés à température ambiante sur les faces avant et arrière. Finalement, les cellules sont testées et classifiées selon les résultats.

La figure 4-1 illustre la structure finale de la cellule



Figure 4-1 : Structure finale d'une cellule solaire industrielle [53].

La réalisation d'une cellule solaire et son étude expérimentale nécessite plusieurs étapes coûteuses, ainsi, La simulation a donc été largement utilisée dans le cadre de ce travail afin de déterminer les paramètres les plus importants pour le fonctionnement des cellules solaires au silicium multicristallin, de minimiser les pertes et d'optimiser les paramètres physiques et géométriques de la cellule en vue d'obtenir un rendement maximum.

Le simulateur PC1D [54] a été utilisé pour simuler et calculer les performances photovoltaïques des cellules solaires au silicium multicristallin.

Nous avons utilisé les résultats de caractérisation structurale et électrique pour l'étude de l'influence des dislocations, des impuretés et du traitement thermique sur les performances d'une cellule solaire.

III- SIMULATION :

Quelque soit la structure d'une cellule solaire, une optimisation de ses paramètres est nécessaire pour avoir un bon rendement. Habituellement, les paramètres à optimiser sont l'épaisseur de la cellule, les niveaux et les profils de dopage, et le confinement optique. Les valeurs des paramètres optimaux dépendent, bien sûr, de la structure de la cellule solaire, de la qualité du matériau du substrat (duré de vie, mobilité, longueur de diffusion), de la vitesse de recombinaison en surface (faces avant et arrière), etc... L'optimisation da la cellule solaire comprend donc l'étude de l'influence de ces paramètres sur le rendement afin d'obtenir une structure conduisant au rendement maximum.

La simulation présente ainsi les avantages suivants :

- elle permet d'éviter la fabrication de plusieurs prototypes de cellules avec des paramètres différents ;

- elle est indépendante de la technologie utilisée (on peut donc faire varier largement les paramètres);
- on peut séparer l'influence de chaque zone de la cellule dans le cas de paramètres interdépendants (par exemple: mobilité, longueur de diffusion et durée de vie).

PC-1D est un logiciel de simulation électrique commercialisé qui résout les équations décrivant le transport des électrons et des trous dans une dimension dans les dispositifs à matériaux semi-conducteurs cristallins (voir annexe).

La simulation électrique par PC1D est basée sur la résolution numérique des trois équations fondamentales de transport de charges dans les semi-conducteurs qui sont respectivement l'équation de Poisson et l'équation de continuité pour les électrons et les trous (voir chapitre I). La statistique de Boltzmann détermine la concentration des porteurs. Après le maillage de la structure étudiée, le simulateur évalue numériquement la résolution de ces équations à chaque nœud du maillage. Ce logiciel est plus particulièrement conçu pour la simulation des dispositifs photovoltaïques.

L'exactitude des simulations numériques dépend fortement du choix des modèles physiques utilisés pour décrire le fonctionnement de la cellule solaire. Dans le cas de la structure homojonction , plusieurs modeles sont implementes dans PC1D :

- recombinaison Shockley Read Hall, recombinaison Auger, recombinaison en surface ;

- mobilité des porteurs dépendant du dopage (modèle de thuber), saturation de la vitesse des porteurs dans le champ électrique (modèle de Canali) ;

- pas d'ionisation par impact (chaque photon peut générer une paire électron/trou,

si hv>Eg);

- pas d'effet quantique.

III-1 – Structure de la cellule utilisée pour la simulation :

Pour simuler l'influence des différents paramètres, nous avons tout d'abord définit une cellule solaire de référence avec un ensemble des paramètres fixés, puis nous avons fait varier les paramètres un par un (les autres restant fixes) afin d'analyser leur influence sur les caractéristiques de la cellule solaire. Nous avons tout d'abord fait varier le dopage et la profondeur de l'émetteur et du BSF, ainsi que le dopage du substrat afin de déterminer les meilleurs paramètres géométriques de la cellule [55].

La figure 4-2 illustre la structure de la cellule solaire de référence utilisée pour la simulation où le calcul des performances de la cellule s'effectue sous illumination standard AM1.5 (100mW/cm²).



Figure 4-2: Structure de la cellule étudiée

la structure de la cellule utilisée pour la simulation consiste en une jonction N⁺P de section 1cm^{2,} une région d'émetteur de type N d'épaisseur Xj de 0.5µm dopé n+ à 10^{20} cm⁻³, une base dopée à 10^{16} cm⁻³ et une épaisseur de la cellule W de 200 µm. Les recombinaisons en face avant et arrière sont prises égales à 10^5 cm/s.

III-2- Effet de la densité de dislocation sur les propriétés photovoltaïques :

Les propriétés photovoltaïques des cellules solaires au silicium multicristallin à gros grains, sont principalement affectées par la présence de dislocations, puisque l'effet des joints de grains est moindre. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'influence de la densité de dislocations Nd sur les principaux paramètres photovoltaïques a savoir , le courant de court-circuit lsc, la tension de circuit ouvert Vco, et le rendement énergétique η .

La figure 4-3 montre l'évolution du courant de court circuit lsc(a), de la tension en circuit ouvert Vco(b) , et du rendement de conversion (c), en fonction de l'épaisseur de la cellule pour différentes densités de dislocations.





(c)

Figure 4-3: Effet de la densité de dislocations sur les performances photovoltaïques (cellule POLIX).

Nous avons remarqué que les performances de la cellule décroîts avec l'accroissement de la densité de dislocations. En effet la décroissance de la tension de circuit ouvert et du courant de court circuit est directement liée a l'augmentation du courant obscurité lequel est proportionnel a la

densité de dislocations, en plus la ségrégation des impuretés métalliques au niveau des dislocations introduit des niveaux profonds et augmentent leur activité recombinante.

Cette activité des défauts affecte directement la longueur de diffusion des porteurs minoritaires Ld et par conséquent, une dégradation des performances des cellules solaires est observée. Les résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [56] [57].

Nous nous sommes intéressées par la suite à l'étude de l'effet des impuretés ainsi que du traitement thermique sur le rendement des cellules solaires au silicium multicristallin.

III-3- Effet de la concentration des impuretés et du recuit thermique sur le rendement

Les défauts ponctuels limitent le rendement énergétique des cellules solaires à base du silicium multicristallin; en effet la présence de l'oxygène et du carbone lors de l'élaboration des lingots multicristallin destinés à la conversion photovoltaïque affecte considérablement les propriétés photoélectriques du matériau.

Pour cela, nous avons étudié l'effet de la concentration d'Oxygène et du Carbone sur le rendement énergétique d'une cellule solaire à base du silicium multicristallin.

Nous avons entre autre étudié l'effet d'un traitement thermique sur le rendement de conversion des cellules solaires au silicium multicristallin.

La figure 4-4-a et 4-4-b montrent la variation du rendement énergétique en fonction de la température du traitement thermique.



Figure 4-4 : Effet du traitement thermique, (a) Rapide, (b) Classique sur le rendement énergétique

La légère influence de la concentration d'oxygène et du carbone sur les paramètres photovoltaïques à 25°C (sans traitement thermique) est due au fait qu' à cette température aucune précipitation des impuretés n'est observée, les dislocations ne montre alors aucune activité électrique à cette température. Le traitement thermique affecte les caractéristiques de la cellule solaire; on remarque alors qu'à la température 400°c une diminution plus ou moins apparente du rendement énergétique ceci est causé par la formation des donneurs thermiques. La dégradation du rendement à 700°C est aussi due à la formation des complexes oxygène-carbone qui agissent comme centre de nucléation pour les précipités d'oxygène, ce résultat est confirmé par d'autres travaux [58] [59].

Pour les températures supérieures à 700°C, nous remarquons une diminution plus accentuée du rendement de la conversion photovoltaïque ceci est attribuée à la ségrégation préférentielle de l'oxygène aux niveaux des dislocations. Une forte activité électrique de ces dernières est alors observée. En effet, nous estimons qu'à cette température il y'à formation des précipités d'oxygène qui dégradent les performances des photopiles.

Ces précipités agissent comme centres de recombinaisons pour les porteurs en excès et augmentent les courants de fuites, ces constatations sont appuyées par les résultats d'autres auteurs [60] [61]. Ces effets réduisent la durée de vie des porteurs minoritaires; ce qui dégrade les paramètres photovoltaïques des cellules solaires.

Les pertes dues à la recombinaison des porteurs (induits par la présence des impuretés et des dislocations) affectent à la fois le courant de court-circuit lsc et la tension de circuit ouvert Vco. On différencie en général les phénomènes de recombinaison ayant lieu en surface de ceux ayant lieu dans le volume de la cellule. Nous nous attacherons ici plus particulièrement aux moyens de limiter ces recombinaisons en neutralisant l'activité électrique des défauts : la passivation.

IV- EFFET DE LA PASSIVATION SUR LE RENDEMENT DES CELLULES SOLAIRES AU SILICIUM MUTICRISTALLIN :

Des taux de recombinaisons importants au niveau de la face avant sont particulièrement nuisibles au courant de court circuit puisqu'une part importante de la génération des porteurs a lieu dans cette région de la cellule. La passivation par effet de champ de cette zone est difficile du fait du dopage de l'émetteur.

Parmi les divers procédés proposés pour obtenir une passivation de surface effective, le dépôt d'une couche de nitrure de silicium SiN.

Une technique différente est actuellement utilisée pour réduire le taux de recombinaison sur la face arrière. Il s'agit de la passivation de surface par gradient de dopage : Back Surface Field (BSF). Le BSF le plus largement utilisé dans l'industrie photovoltaïque consiste en une couche d'aluminium déposée sur la face arrière, suivie d'un traitement thermique conduisant à un alliage de silicium et d'aluminium. Le principe de la formation d'un tel BSF est schématisé sur la figure 4-5. Quand le substrat de silicium recouvert d'une couche d'aluminium est porté à une température supérieure à celle de l'eutectique Al-Si (577°C), un liquide de composition dépendante de la température est formé, mettant en jeu tout l'aluminium déposé et la quantité de silicium nécessaire. Lorsque le substrat est refroidi doucement, la concentration de silicium dans la phase liquide diminue. Le silicium en excès est épitaxié à l'interface Si/liquide. La couche de silicium recristallisée est dopée à l'aluminium jusqu'à la solubilité limite propre à cette température.



Figure 4-5 : Schéma du principe de formation du BSF en aluminium par alliage avec

le silicium (les dimensions ne sont pas respectées).

Nous avons alors étudié l'effet de la passivation des deux faces sur les performances d'une cellule photovoltaïque au silicium multicristallin.

Les paramètres utilisés pour la simulation, soit une région P⁺ de 5µm d'épaisseur servant de champ arrière (BSF) et de dopage p+ fixé et 5.10¹⁸ cm⁻³, et une fine couche d'oxyde (10 nm), recouverte de la couche de nitrure de silicium (~75 nm), sont en accord avec la réalité. Par exemple, pour un BSF obtenu par alliage Al/Si, il est difficile de le doper à plus de 5.10¹⁸ at/cm3 en raison de la solubilité limite de l'aluminium dans le silicium.

De plus, A. Rohatgi et al. [62] affirment que la présence de la couche d'oxyde permet d'avoir une excellente passivation de la surface avant, qui de surcroît n'est pas dégradée par le recuit des contacts.

La figure 4-6 et la figure 4-7 représentent respectivement la variation du rendement énergétique et du rendement quantique pour une cellule sans et avec couches de passivation.



Figure 4-6 : effet de la passivation sur le rendement énergétique



Figure 4-7 : effet de la passivation sur le rendement quantique interne

Une nette amélioration du rendement énergétique est observée, laissant croire a une neutralisation des défauts en passivant les liaisons pendantes a la surface du silicium et montrant qu'une double couche SiO₂/SiN offre une meilleure passivation de surface pour du silicium peu dopé et une légère amélioration par rapport au nitrure seul. Cela a été confirmé par d'autres groupes de recherche, [63] [64].

D'autres part cette amélioration est attribuée a la réduction de la concentration des porteurs minoritaires en surface arrière grâce a la passivation par effet de champ, les porteurs minoritaires se trouvent alors confiner loin de la surface très recombinante.

Tenant compte des résultats de caractérisation et de simulation et pour

mettre en évidence l'influence des défauts sur les paramètres électriques du

silicium multicristallin, nous avons essayé de proposer une approche pour expliquer l'effet des défauts sur les propriétés électriques du silicium multicristallin. L'approche repose sur un modèle général semi empirique décrivant l'effet des défauts sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Le modèle permettra d'éviter les étapes de caractérisation des échantillons assez complexes et couteuses.

V- MODELISATION DE l'INFLUENCE DES DISLOCATIONS SUR LA LONGUEUR DE DIFFUSION DES PORTEURS MINORITAIRES :

Les dislocations jouent un rôle prédominant dans la détermination des propriétés électriques et photovoltaïques des cellules solaires. Ils se comportent comme centres de recombinaison. Les pertes par recombinaison sont estimées d'être le mécanisme qui affecte le plus, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

Plusieurs modèles mathématiques ont décris la longueur de diffusion en fonction des paramètres structuraux ; En effet La relation qui décrit cet effet est donné par :

$$1/L^2 = 1/L_0^2 + 1/L_d^2$$
(4-1)

Où :

 $\label{eq:L0} L_0 \mbox{ est la longueur de diffusion pour un monocristal ou un grain pour le multicristallin.} \\ L_d \mbox{ est la longueur de diffusion associé aux défauts.}$

Nous avons considéré, la relation entre la densité de dislocation (N_d) et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

Cette dernière a été estimée par « Yamaguchi et Amono » [65] Pour les composés III-V par la relation :

$$1/L_d^2 = \pi^3 N_d / 4$$
 (4-2)

Nous affirmons cependant que cette équation, ne peut expliquer clairement les résultats expérimentaux pour le silicium, étant donné que les composés III-V sont caractérisés par un gap direct alors que le silicium présente un gap indirect.

Amzil & al a estimé que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le silicium polycristallin C.G.E, varie proportionnellement avec l'inverse de la racine huitième de la densité de dislocations [66] et est donnée par une équation de la forme :

$$1/L^2 = C.(N_d)^{1/4} + D$$
 (4-3)

Une comparaison entre les valeurs obtenues par ce modèle et les valeurs expérimentales est présentée par la figure 4-8



Figure 4-8 : comparaison des résultats obtenus par Amzil aux résultats expérimentaux

Le décalage observé est du au fait de la variation modérée de la longueur de diffusion en fonction de la densité de dislocations dans le silicium C.G.E. Ceci résulte probablement de la faible proportion de dislocations actives dans ce matériau ou les joints de grains constituent le défaut cristallographique majeur. Cette réflexion est soutenue par ailleurs par Glaenzer e t Jordan qui ont montré que dans le silicium monocristallin contenant peu d'oxygène, les dislocations créées par déformation plastique ne contribuent pas aux mécanismes de recornbinaison [67].

En considérant le cas du silicium multicristallin élaboré par Polix caractérisé par une structure colonnaire, nous avons noté que ce matériau est fortement contaminé par les impuretés (oxygène et carbone)., Sous l'effet des traitements thermiques ces impuretés précipitent au niveau des dislocations et augmentent leurs activités recombinantes (chapitre III).

De ce fait, nous pensons que le modèle d'Amzil qui estime un facteur de proportionnalité de l'ordre de 1/8 entre la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et la densité de dislocations ne peut s'appliquer dans notre cas, vu la densité importantes des dislocations actives dans le silicium multicristallin de Polix.

Nous avons alors proposé une autre approche a ce modèle, en considérant que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires varie en fonction de la densité de dislocation selon la loi suivante :

$$1/L^{2}=1/L_{0}^{2}+1/L_{d}^{2}=A+B N_{d} (cm^{-2})$$
(4-4)

Où :

Nd est la densité de dislocations en (cm⁻²) et $L_0 = 300 \ \mu m$.

A est une constante qui contient la contribution du volume

Dans notre approche, la constante B est déterminée par fittage à partir des valeurs expérimentales. La relation suivante est ainsi obtenue

$$1/L^2 = 1.11 \ 10^3 + 4.9 \ 10^{-1} N_d \ (cm^{-2})$$
 (4-5)

Pour valider notre modèle, nous avons confronté les résultats de modélisation aux données expérimentales.

La figure 4-9 illustre la variation de la longueur de diffusion en fonction de la densité de dislocations, les résultats montrent que le modèle que nous avons proposé tend à être meilleur que celui d'Amzil puisque, les résultats s'approchent des données expérimentales [68].



Figure 4-9 : comparaison des résultats obtenus par le modèle proposé aux résultats expérimentaux

VI : CONCLUSION :

Les résultats obtenus montrent que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires décroît quand la densité de dislocations augmente; ceci a un impact direct sur les paramètres photovoltaïques des cellules solaires au silicium multicristallin. Une dégradation du rendement énergétique est observée dans les régions à forte concentration de dislocations.

D'autre part les traitements thermiques effectués sur les échantillons sont nuisibles aux paramètres électriques et photovoltaïques du matériau et du composant, vu que ces traitements favorisent la précipitation des impuretés aux niveaux des dislocations augmentant ainsi leur activité recombinante. L'activité des défauts peut être neutralisée en utilisant une passivation adéquate, qui pourrait avoir un effet bénéfique sur les performances des cellules solaires au silicium multicritallin

Le modèle proposé décrit le comportement des défauts et a permis de mettre en évidence leur influence sur les propriétés de transport des porteurs dans le silicium multicristrallin.



CONCLUSION GENERALE

Actuellement l'industrie photovoltaïque envisage l'utilisation du silicium cristallin. En effet, les cellules solaires à base du silicium monocristalin sont caractérisées par un rendement de conversion élevé grâce à la meilleure tenue mécanique et à la qualité éléctronique généralement supérieur du matériau .Cependant le coût de fabrication reste trop élevé ; d'où le recours à l'utilisation du silicium multicristallin. Les orientations actuelles des recherches et développements sont basés d'une part sur l'amélioration de la qualité du matériau et d'autre part sur la réalisation de nouvelles cellules solaires à haut rendement et à bas coût. Ces avancées vont de paires avec une maîtrise quasi-parfaite de la qualité du matériau semi-conducteur en termes de défauts et d'impuretés chimiques. Une identification et une compréhension détaillée de l'effet des paramètres structuraux qui affectent le transport des porteurs reste importante afin d'aboutir à un rendement élevé et rependre aux évolutions du photovoltaïque.

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier l'effet des interactions des impuretés en présence des dislocations sur les paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire au silicium multicristallin.

Nous nous sommes donc surtout intéressés à l'étude du comportement des impuretés dans le matériau ; ou ils ont tendance à interagir avec les différents défauts présents en volume.

L'utilisation d'une série de techniques expérimentales a permis d'effectuer une caractérisation chimique, structurale et électrique du matériau.

En effet la technique FTIR a permis de déterminer la concentration de l'oxygène et du carbone ; la densité de dislocation a été estimé par la gravure préférentielle et enfin le paramètre électrique le plus important à l'analyse des cellules solaires qu'est la longueur de diffusion a été évaluer par la méthode SPV.

Les résultats obtenus après les traitements thermiques effectués sur des échantillons de silicium multicristallin élaboré par Polix de Photowatt montrent que le phénomène de précipitation et de dissociation des impuretés est directement lié au traitements thermiques antérieurs du matériau .En effet une augmentation de la concentration des interstitiels d'oxygène est observé lorsque on soumit l'échantillon à un recuit classique suivi d'un recuit rapide, ceci est expliqué par la dissociation de certains précipités par contre une forte réduction de la concentration d'oxygène interstitiel est observé si l'échantillon est soumis initialement à un recuit rapide. D'autre part les résultats indiquent q'une forte concentration d'oxygène associée à un traitement thermique affecte considérablement le rendement énergétique ; cette dégradation est liée à la formation des précipités qui limitent la durée de vie des porteurs et causent une augmentation des courants de fuites dans la jonction ce qui dégrade les paramètres photovoltaïques des cellules solaires.

Nous avons poursuivit le travail par l'étude de l'influence des dislocations sur les performances de la cellule ou le simulateur PC1D a été utilisé après une optimisation de la structure de la cellule. Les résultats de simulation ont montré qu'une forte densité de dislocations est le siège de la dégradation des paramètres électriques et photovoltaïques des cellules solaires étudiées.

Même si les méthodes de croissance du silicium sont actuellement suffisamment bien maîtrisées, La compréhension détaillées de l'effet des paramètres qui influencent le transport des porteurs, reste importante afin d'améliorer les performances des cellules solaires au silicium polycristallin.

Perspectives

Cette étude suscite de nombreuses interrogations et ouvre la voie à de riches perspectives de recherche, avec des applications potentielles à la fois dans les domaines du photovoltaïque et de l'optoélectronique. Parmi les différentes directions d'investigation, nous pouvons citer une étude plus approfondie sur les différentes facteurs de pertes. Dans ce cas, un des principaux facteurs limitant les performances des cellules solaires et à prendre en compte est la perte d'énergie par les porteurs chauds, c'est-à-dire les charges photo-générées par les photons de hautes énergies. L'énergie absorbée en excès (au-dessus de la bande interdite du semi-conducteur) est perdue sous forme de chaleur par émission de phonons. Dans le but de réduire ces pertes en particulier, et atteindre de meilleurs rendements de conversion en général, de nombreux concepts ont été proposés. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer la cellule tandem : composée d'une succession de matériaux semi-conducteurs de gap décroissant, elle permet de collecter efficacement le rayonnement incident. Un tel objectif pourrait aussi être atteint en exploitant le concept de « down-conversion » par lequel des photons de grandes énergies sont convertis par l'intermédiaire de couches nanostructurées en plusieurs photons de basses énergies et ainsi améliorer la luminescence du silicium au voisinage de l'infrarouge. Ceci peut être atteint en dopant le silicium par des ions erbium Er^{+3} qui se prêtent comme candidats potentiels afin d'augmenter le rendement quantique du silicium . Ce mécanisme permettrait donc d'augmenter le photo-courant généré par la cellule.


BIBLIOGRAPHIE

[1] B. EQUER, " Physique et technologie de la conversion photovoltaique", *edition ellipses, vol 1.1993*

[2]- W.O'MARA, R. HERRING," Handbook of Semiconductor Silicon Technology", *Noyes Publication*, 1990

[3] - A.ENDROES, "Mono- and tri-crystalline Si for PV application", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol.* 72, 109-124 2002.

[4]- F.FERRAZZA, "Large size multicrystalline silicon ingots", *Sol.Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 72, 77-81, 2002.

[5]- I.PERICHAUD, S.MARTINUZZI," Multicrystalline silicon prepared by electromagnetic continuous pulling: recent results and comparison to directional solidification material", *Sol. Energy Mater.Sol. Cells, Vol. 72, 101-107 2002.*

[6] V.G.POPOV,"Solar Cells based on multicrystalline silicon", quantum electronics & optoelectronics, , Vol 3(4), 479-488,2000

[7] J.C.MULLER," Améliorations attendues avec les nouvelles technologies PV. ", 2007, disponible sur l'adresse : http://reglisse.bretagne.ens-cachan.fr/

[8] S. REBER, W.WETTLING," High-temperature processing of crystalline silicon thin-film solar

cells", Appl. Phys. A vol . 69, 215-220, 1999.

[9] M. A.GREEN, "Progress and outlook for high efficiency crystalline silicon solar cells".

Proc. of the 11th PV Solar Energy Conference, Sapporo, Hokkaido, Japan, 21-24, 1999.

[10] G. F.ZHENG, A. B. SPROUL, et al," Improved performance of multilayer

silicon solar cells", Proc. of the 13th European PV Solar Energy Conference, Nice, France , 1642-1645,1995

[11] R.N. HALL,"Electron hole recombination in germanium" Phys. rev.vol 8(N2).387,1952

[12] W. SCHOCKEY ,W.T. READ, "Statistics of the recombinaison of holes and electrons"; *Phys Rev.87, 835-842 ,1952.*

[13] K.MARK JOHN," Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells", *Thèse. Canberra, Australie : The Australian National University, 2002,* Disponible a l'adresse électronique :

http://thesis.anu.edu.au/public/adt-ANU20040527.152717/index.html

[14] P. ALTERMATT, J. SCHMIDT, et al, "Assessment and parameterisation of Coulom enhanced auger recombinaison coefficients in lowly injected silicon", *J.Appl.Phys.*82, 4938-4944, 1997.

[15] M.J. KERR, A. CUEVAS "General parametrisation of Auger recombination in crystalline silicon", *J.Appl.Phys. 91*, *2473-2480,2002*.

[16] A.B. SPROUL," Dimentionless solution of the equations describing the effect of surface recombination on carriers decay in semiconductors", *J.Appl.Phys.* 76,2851-2854,1994.

[17] A.G. ABERLE,"Surface passivation of crystalline silicon", *A review Prog.Photovolt. vol.8, 473-48, 2000.*

[18] A.CUEVAS, et all," Surface recombination velocity of highly doped n-type silicon", *J. Appl. Phys., Vol. 80(6), 3370-3375,1996.*

[19]- H. Föll," Defects in Crystals". [en ligne]. Disponible sur : http://www.tf.uni-kiel.de/matwis,

[20], V.G.POPOV, "Solar cells based on multocrystalline silicon", semiconductors physics, quantum electronics & optoelectronics, Vol.3(4), 479-488, 2000

[21] H.J. MOLLER, C. FUNKE, et al,"Multicrystalline silicon for solar cells", *Thin Solid Films* 487, 179–187,2005

[22]-S.ENRICHETTA," Recombination mechanisms in crystalline silicon: bulk and surface contributions", *international journal of photoenergy* Vol. 1, 1-9, 1999.

[23]- A. ISTRATOV, E. R. WEBER, "Structural, Elemental, and Chemical Complex Defects in Silicon and Their Impact on Silicon Devices", *the electrochemical society interface*, 34-36, 2005

[24] G.MATHIAN, H.AMZIL,"Dependance electronic properties of polysilicon grain size intragrain defects ", *solide sta. Elect. Vol.26, 131-141, 1983*

[25] H. J. Moller, L. Long ,et al,"Oxygen and Carbon Precipitation in Multicrystalline Solar Silicon", *phys. stat. sol. A, 171-175,1999.*

[26] V. BORJANOVIC, M. JAKSIC, et al,"IBIC Studies of structural defect activity in different polycrystalline silicon material", *Vacuum Vol.71, 117–122,2003*

[27] J.P. D E V I L LE, **J.** *QUESADA,et al*I, " incorporation, diffusion et segregation d' impuretes dans le s i li cium polycristallin, journal de physique ",*Colloque C I , supplément au no 10, T. 43, Cl-193, 1982*

[28] S. PONCE-ALCA' NTARA_, C. DEL CAN[~] IZO, et al,"Adaptation of monocrystalline solar cell process to multicrystalline materials", *Solar Energy Materials* & *Solar Cells Vol87, 411–421, 2005*

[29] H. J. MOLLER, et all," oxygen and lattice distorsions in multicrystalline silicon", *Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 72, 403-416,2002.*

[30] J. OUALID, H. AMZIL, et al, "proprietes electroniques des joints de grains dans le silicium polycristallin, *journal de physique,colloque cl, supplément au n°10,T. 43, cl-313, 1982*

[31] A.ROCHER, " origine structurale et chimique de l'activation des joints de grains dans le silicium", *revue phy.appl*, *Vol.22,591-595*, 1987.

[32] J.L.MARIANI, B.PICHAUD, et al ,"Influence of some physical and chemical parameters on the recombining activity of dislocations in silicon", springer proceedings in physics, Vol.54, 211-216, 1991.

[33] T.Y.TAN, Investigation of gettering mechanisms in crystalline silicon, 2004, disponible en ligne a l'adresse: www.osti.gov/bridge

[34] H. EL GHITANI, et al, "Influence of dislocations on photovoltaic properties of multicrystalline silicon solar cells, J. Phys, III France 3 (1993) 1941-1946

[35] H. El Ghitani, et all," modeling on dark current of multicrystalline silicon N⁺P junction",1931-1939,1993.

[36] Documentation Thermo Nicolet. "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy". Thermo Nicolet, 8,(2001

Disponible sur : http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_12268.pdf

[37] K. KRISHNAN, et al," Characterization of semiconductor silicon using Fourier transform infrared spectrometry ", *Academic Press*, 285-349, 1990

[38]- P. LEVEQUE, " cours Caractérisation des matériaux et composants", CNRS-InESS, disponible a l'adresse electronique

http://www-iness.c-strasbourg.fr/mne/Ressources/Supports_Cours/Caract.pdf,

[39] D.K. SCHRODER," Semiconductor material and devices characterization", *Edition Wiley*

intersciences, 1998.

[40] K. KIRILOV, V. DONCHEV, " a surface photovoltage spectroscopy system used for Minority carrier diffusion length measurements on Floating zone silicon", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7(1), 533 – 536, 2005,

[41] W. C.DASH," Copper precipitation on dislocations in silicon". J. Appl. Phys., , vol. 27, 1193-1198.1956

[42] E.SIRTL,A.ADLER," Chromic acid-hydrofluoric acid as a specific system for the development of etch pits on silicon", *Mettalkunde, vol. 52, 529, 1961*.

[43] F. SECCO ," Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon". J. Electrochem. Soc, vol. 119(7), 948-951,1972.

[44] Hitoshi Matsuoa,_, R. Bairava Ganesh,"Analysis of oxygen incorporation in unidirectionally solidified", *Journal of Crystal Growth 310, 2204–2208, 2008*

[45] S.PIZZINI, D. NARDUCCI," Electrical activity of extended defects in polycrystalline silicon", Rev. Phys. Appl., Vol.23, 101,1988.

[46] S. Ponce-Alcantara_, C. Del Canizo,"Adaptation of monocrystalline solar cell process to multicrystalline materials" *Solar Energy Materials & Solar Cells 87, 411–421, 2005*

[47] F. AYAD, "Etude de la neutralisation des impuretés métalliques par gettering extrinseque dans le silicium", *Thèse de doctorat d'état, Département d'Electronique, Université de Constantine.2007.*

[48]-Z.XI, D.YANG al et. "Investigation of texturization for monocrystalline silicon solar cells with different kinds of alkaline". *Renewable Energy, Vol. 29. 2101-2107, 2004.*

[49] C.GERHARDS, A. FISCHER, et al." Mechanical microtexturization for multicrystalline Si solar cells". *Proc. of the 16th European PV Solar Energy Conference, Glasgow, United Kingdom.1390-1393, 2000.*

[50] B.SOPORI," Dielectric films for Si solar cell applications", *Journal of Electronic Materials, vol.* 3(5),564-570,2005.

[51]- S. M. SZE, "physics of Semicond. Devices", John Wiley & Sons, (2^{eme} Edition), 1981.

[52]- M. ORGERET." Les piles solaires le composant et ses applications", *Edition Masson, 1985*.

[53]- J.ZHAO, A. WANG, P. ALTERMATT et al," 24% efficient perl silicon solar cell: Recent improvements in high efficiency silicon cell research". *Solar En.Mat.&Sol.Cells, Vol 4(42). 87-99, 1996.*[54] P. A. BASORE, D. A. CLUGSTON." PC1D version 4 for windows: From analysis to design", 25th *PV. Solar cells. Washington, 377-381, 1996.*

[55] Z. BENMOHAMED. " Etude de l'influence des impuretés sur les performances des cellules solaires au silicium multicristallin", *Thèse de Magistère, Université de Constantine, Algérie 1999.*

[56]. M.IMAIZUMI, T.ITO." Effect of grain size and dislocation density on the performance of rhin film multicrystalline silicon solar cells", *j.appl. phy.*, *vol* 8(11). 7635-7639, 1997.

[57]. H.EL GHITANI, M. PASQUENELLI."effect of dislocations on dark current of multicrystalline silicon NP junction", *journal de phy.III ,N 3.1931-1939 , 1993*

[58] X.ZHENQIANG, J. TANG,"A model for distribution of oxygen in multicrystalline silicon ingotgrown by directional solidification", *Solar Energy Materials & Solar Cells 91, 1688–1691, 2007*

[59] H. MATSUOA, R. BAIRAVA GANESH, "Analysis of oxygen incorporation in unidirectionally solidified multicrystalline silicon for solar cells", *Journal of Crystal Growth* 310,2204–2208, 2008

[60] R.C.NEWMAN." Oxygen aggregation and interactions with Carbon and hydrogen" Electrch. Soc. *Proc., Vol 1.257-271, 1998.*

[61] L. LIUA, S, NAKANOA," Carbon concentration and particle precipitation during directional solidification of multicrystalline silicon for solar cells", *Journal of Crystal Growth 310, 2192–2197, 2008* [62] A.ROHATGI, V.YELUNDUR, et al."Lifetime enhancement and low-cost technology development for high-efficiency manufacturable silicon solar cells". *11th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes, August 2001, Estes Park, Colorado, USA. Disponible en ligne: www.ece.gatech.edu/research/UCEP/papers/lifetime1.doc>*

[63] M.J.KERR, J.SCHMIDT, et al, "Surface recombination velocity of phosphorus-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and thermal silicon oxide". Journal of Applied Physics, vol. 89 (7).3821-3826, 2001

[64] J.SCHMIDT, M.J. KERR, et al, "Surface passivation of silicon solar cells using plasma enhanced chemical vapor deposited SiN films and thin thermal SiO2/plasma SiN stacks". *Semiconductor Science and Technology, vol. 16(3). 164-170, 2001.*

[65] M. YAMAGUCHI AND C. AMANO, "Efficiency calculations of thin-film GaAs solar cells on Si substrates", *J. Appl. Phys.58 (9), 3601-3605. 1985.*

[66] H . AMZIL, L. AMMOR, "correlation entre les dislocations et les concentrations en carbone et Les longueurs de diffusion dans du silicium polycristaliin c,g,e", *journal de physique, supplement au n09, T 44,415-422, 1983.*

[67] R. H. Glaenzer A. G. Jordan,"The effects of contamination on the electrical properties of edge dislocations in silicon", *phil.magazine*, *vol18*,717-723,1989.

[68] Z. BENMOHAMED, M. REMRAM," Effect of dislocation density on the efficiency of multicrystalline silicon solar cells", *Materials Science, an Interdisciplinary Journal of Physics, Chemistry and Technology of Materials Vol. 25(1), 243-249,2007*



ANNEXE : le logiciel PC1D

I-Introduction :

PC-1D est un logiciel de simulation électrique commercialisé qui résout les équations décrivant le transport des électrons et des trous dans une dimension dans les dispositifs à matériaux semi-conducteurs cristallins. Ce logiciel est plus particulièrement conçu pour la simulation des dispositifs photovoltaïques.

Le PC1D (personnel computer one-dimensionnel) est l'un des programmes qui a été élaboré pour modéliser et exploiter les composants semi-conducteurs, notamment les composants photovoltaïques. Il est capable de résoudre les équations couplées non linéaires qui gouvernent les phénomènes physiques du dispositif étudié.

PC1D fonctionne sous Windows 3011 ou bien Windows 95, il exige au moins le microprocesseur 80387 et 80386 CPU, seul le fichier PC1D.EXE est nécessaire aux calculs demandés. Il doté aussi d'un fichier d'aide PC1D.HLP et comprend d'autres fichiers additionnels contenant les paramètres de plusieurs semi-conducteurs, tels que le GaAs, a-Si, AlGaAs, Si, InP, et Ge. Il contient aussi trois spectres solaires standards (AM0, AM1.5 G, AM1.5 D) plusieurs exemples sont aussi fournis afin de mieux exploiter le PC1D, aucun programme n'est exigé pour leur installation.

II-historique :

La version 1 fut le premier programme à résoudre avec succès les équations complexes des composants à semi-conducteurs sur un PC, les versions antérieures résolvaient seulement les équations des porteurs minoritaires pour des régions à dopage uniforme, cependant, les versions récentes offrent les solutions de ces équations pour différents profils de dopage (Uniforme,

Exponentiel, Gaussien, Erfc).

La version 2 du PC1D a été améliorée par le même programmeur (Paul A.Basaure), cette version a été rendu public juste après son annonce à la conférence IEEE PVSC (Mars 1989). Cette version offrait la possibilité de modéliser les hétérostructures. Plusieurs facteurs ont été ajoutés à cette version, telle que la texturisation des surfaces de cellules solaires.

La version 3 a vu des améliorations numériques peu importantes, nous citons la rapidité et les critères de convergence. Elle a été distribuée en Octobre 1991.

La version 4 qu'on a exploitée dans notre étude, est apparue en 1995, elle est plus développée que les versions antérieures (1, 2,3), la différence réside dans sa rapidité (vitesse de calcul), de meilleurs critères de convergence et de stabilité, le nombre d'itérations jusqu'à 200, le nombre des éléments a atteint 500, le nombre des régions 5, ainsi que la prise en compte de plusieurs éléments caractérisant les cellules solaires.

On trouve aussi dans cette version des corrections et des ajustements physiques, telles que modèle de mobilité des porteurs majoritaires, la correction de coefficient de recombinaison bande-a-bande (9.5E-14 à 9.5E-15cm₃/s), du rapport Nc/Nv (2.8 à 1.06), et l'absorption par les porteurs libres, pour les niveaux de dopage élevés. Parmi les avantages aussi, la facilité d'interagir avec le simulateur grâce aux nombreuses boites de dialogue qui apparaissent au cours de l'utilisation du PC1D, la possibilité d'étudier les performances des cellules en fonction de plusieurs paramètres par le mode **BATCH** (12 paramètres à la fois). Grace à ces améliorations et aux corrections tant physiques que numérique, cette version est capable d'offrir des très précis sous deux forme graphe et tableau en mode Batch.

III- L'environnement de PC1D :

Lors du premier accès au simulateur PC1D, une interface est affichée, Elle contient toutes les données nécessaires pour faire une simulation des cellules solaires.

Beaucoup d'améliorations ont été apportées sur cette interface, cette page nous permet de bien simuler une cellule solaire. La structure technologique de la cellule à étudier est présentée dans cette interface. Cette dernière peut comprendre jusqu'à 5 couches empilées. Chaque couche est prise en charge par le simulateur à travers la fiche suivante

- Epaisseur de la couche
- Type de matériau utilisé
- Mobilité des porteurs
- Constante diélectrique du matériau
- Energie du gap
- Concentration intrinsèque
- Indice de réfraction
- Coefficient d'absorption

Dopage de la couche Diffusion avant (épaisseur et dopage) Diffusion arrière (épaisseur et dopage) Recombinaison en volume (durée de vie des porteurs) Vitesse de recombinaison à l'avant de la couche Vitesse de recombinaison à l'arrière de la couche

Pour chaque couche donnée, on choisit un matériau, parmi ceux pris en charge par le simulateur, toutes les données qui lui sont propre vont être affichées. Le simulateur PC1D offre plusieurs options de choix pour chaque paramètre du matériau.

IV-Fonctionnement du PC1D :

Après l'introduction de toutes les données nécessaires au matériau étudié, ainsi que la configuration de la cellule solaire, le simulateur permet d'obtenir des résultats.

Le fonctionnement du PC1D nécessite plusieurs critères à respecter :

1- Le choix des gammes de valeurs des différents paramètres n'est pas aléatoire, elles doivent être réalisables par la technologie.

2- Pour des considérations numériques, les valeurs à introduire, doivent être comprises dans des intervalles biens déterminés.

3- Pour une convergence rapide, il est indispensable de minimiser au maximum la taille des éléments finis, et choisir un nombre adéquat des itérations.

4- Le bon choix des paramètres numériques.

5- Une initialisation convenable des différents paramètres de la simulation.

Ces critères sont nécessaires dans chaque simulation, mais ils ne sont pas suffisants. Plusieurs fichiers externes sont aussi obligatoires pour exécuter le programme, nous citons, à titre d'exemple, la sélection des fichiers caractérisant chaque matériau, tels que celui du coefficient d'absorption (*.abs), et celui de l'indice de réfraction (*.inr).

Le choix des fichiers d'excitation (*.exc) sont aussi nécessaires avant l'exécution, ces fichiers spécifient l'étude à faire, soit en obscurité (dark-iv-exc), ou bien sous illumination, dans le dernier cas on trouve deux fichiers (one-sun.exc, scan-qe.exc). La sélection du fichier (one-sun.sxc) permet le calcul des caractéristiques (**I-V**, **P-V**)

on obtient également le rendement η et le facteur de forme FF. Le fichier (scanqe.exc) permet le calcul de la réponse spectrale.

Ils existent plusieurs spectres solaires standards, chacun d'eux spécifie l'endroit de l'étude, par exemple, dans les études spatiales on choisi le spectre AMO, l'air masse AM1.5 pour les applications terrestres. Le PC1D utilise trois spectres différents (am0.spc, am1.5g.spc, am1.5.spc).

LISTE DES FIGURES

- Figure 1-1 : Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5
- Figure 1-2 : Transitions inter bandes d'électrons dans un semi-conducteur
- Figure 1-3 : Structure et diagramme de bandes d'une cellule photovoltaïque sous éclairement
- Figure I-4 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.
- Figure 1-5 : Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire
- Figure 1-6 : Schéma de la technique de croissance CZ
- Figure 1-7 : Principe de croissance par solidification directionnelle du type Polix développé par Photowatt.
- Figure1-8: Principe de croissance de silicium en coulée continue en creuset électromagnétique.
- Figure1-9 : Progression des rendements de conversion en laboratoire et dans industrie des cellules à base de silicium multicristallin
- Figure1-10 : Procédé de croissance de silicium en ruban
- Figure 2-1 : Rectangle de puissance maximale pour une cellule solaire
- Figure 2-2 : Les différents défauts cristallins présents dans une matrice cristalline
- Figure 2-3 : Représentation Schématique des interactions complexes des différents types de défauts dans le silicium multicristallin.
- Figure 2-4 : Image TEM des precipites SiO2 et SiC le long d'un joint de grain dans un échantillon polycristallin
- Figure 2-5 : Image TEM des précipités SiO2 et SiC au niveau d'une dislocation dans un échantillon polycristallin
- Figure 2-6 : Caractéristique I-V en fonction de la densité de dislocations
- Figure2-7 : Variation du rendement énergétique en fonction de la densité de dislocation
- Figure 3-1 : Schéma de principe d'un appareil de spectroscopie infrarouge
- Figure 3-2 : Interférogramme en sortie du détecteur
- Figure 3-3 : Principe de la mesure du photopotentiel en surface SPV
- Figure 3-4. Schéma du dispositif expérimental de la SPV
- Figure 3-5 : Révélation des défauts en surface a)avant et b) après gravure préférentielle
- Figure 3-6 : variation des interstitiels d'oxygène en fonction de la température du recuit
- Figure 3-7 : Variation de la longueur de diffusion après recuit thermique
- Figure 3-8:- Variation de la concentration des interstitiel d'oxygène après CTP-RTP
- Figure 3-9 : Variation de la concentration des interstitiel d'oxygène après RTP CTP
- Figure 4-1 :- Structure d'une cellule solaire industrielle
- Figure 4-2: Structure de la cellule étudiée la cellule optimisé
- Figure 4-3: Effet de la densité de dislocations sur les performances photovoltaïques (cellule POLIX).
- Figure 4-4 : Effet du traitement thermique a) rapide, (b) classique sur le rendement énergétique
- Figure 4-5 : Schéma du principe de formation du BSF en aluminium par alliage avec le

silicium (les dimensions ne sont pas respectées).

- Figure 4-6 : effet de la passivation sur le rendement énergétique
- Figure 4-7 : effet de la passivation sur le rendement quantique interne
- Figure 4-8 : comparaison des résultats obtenus par Amzil aux résultats expérimentaux
- Figure 4-9 : comparaison des résultats obtenus par le modèle aux résultats expérimentaux

ملخص:

يؤدي فهم سلوك عيوب و شوائب السيل عيبيوم المتعدد البلورات إلى صورة واضحة للميكنزمات التي تحد من كفاءة الخلايا الشمسية القائمة على هذا العنصر.

استعملنا في هذه الدراسة ثلاثة مقاربات لدراسة عينات من السيل عيبيوم المتعدد البلورات, وتتمثل هذه المقاربات في التحليل البنيوي, الكيمائي و الكهربائي لمختلف العيوب و الشوائب المتسببة في نقص طول نفوذ حاملي الشحن و المؤدية إلى تراجع كفاءة الخلايا الضوئية القائمة على السيل عيبيوم المتعدد البلورات.

تقنية الحفر الاختيارية مستعملة للتحليل البنيوي ولتطور كثافة العيوب البنيوية ,هده المقاربة جد فعالة لتحديد نوع و توزيع العيوب البنيوية. واصلنا بحثنا بالتركيز على الخصوصية الكيميائية للشوائب و التقنية التجريبية المستعملة من أجل ذلك هي المطيافة التحت حمراء FTIR . تبين النتائج بعد تحمية حرارية سريعة RTP أن ترسبات الأكسجين تتفكك ,هذا التفكك مصاحب بتناقص في طول نفوذ حاملي الشحن الأقلين مفعول التحمية الحرارية على تسارع ترسب الأكسجين يتعلق بشدة التاريخ لحراري للمادة , بالتركيز الأساسي للأكسجين وللترسبات الموجودة في المادة , التقنيات المادة التعنين كلي مصاحب بتناقص في طول نفوذ

photopotentiel ensurface من أجل تقييم طول نفوذ حاملي الشحن الأقلين .

نتائج المحاكاة للخلايا الشمسية بالسيلسيوم المتعدد البلورات باستعمال المحاكي PC1D بتؤكد أن الشوائب البنيوية ليست العامل الأساسي الوحيد المؤثر على الخصائص الكهربائية للخلايا الشمسية التفاعل المحتمل لترسبات الأكسجين و الشوائب المعدنية مع العيوب داخل الحبيبات التي تم تنشيطها كهربائيا هي أيضا مركز تحديد قدرات الخلايا الشمسية بالسيليسيوم متعدد البلورات وهكذا مردود أكبر نستطيع الوصول إليها بإيجاد أفضل الطرف لتصنيع المادة من أجل بلوغ مادة ذات نوعية جيدة وأيضا لتحسين نظام إنشاء الخلايا الشمسية للانعكاس الضائع والتركيز الايجابي للضوء داخل الخلية .

الكلمات المفاتيح: الشوائب-العيوب البنيوية-السليسيوم متعدد البلورات – الخلايا الشمسية – المردود.

ABSTRACT

An understanding of the comportment of defects and Impurities in multicrystalline silicon in turn leads to a clearer picture of the limiting mechanisms in solar cells made with this promising material, and points to possible paths for improvement. In this study a three diagnostic approach has been adopted for the characterization of multicrystalline silicon samples, it comprises structural, chemical and electrical analysis of the various minority diffusion length limiting defects and impurities which are responsible for the degradation of the performances of multicrystalline silicon solar cells.

Preferential defect etching ions provided for the structural analysis. This approach was useful in determining the nature and distribution of the structural defects. The work then focuses on chemical characterization of impurities and the analytical tool used for this purpose were Fourier Transform Infra-red Spectroscopy (FTIR). The results of annealing processes shown that, Rapid Thermal Annealing can dissociate some oxygen precipitates existing in silicon material. This dissociation is accompanied by a degradation of the bulk diffusion length. The effect of RTA on oxygen precipitation is extensively depending on the thermal history of the material, the initial oxygen content and the existing precipitates in the material.

The above characterization tools were well complemented by electrical characterization through Surface photovoltage (SPV) to determined minority diffusion length.

The results of PC1D modelling on multicrystalline silicon solar cells revealed that dislocations are not the major factor that influences electrical properties of material. Impurities which were already present in the grown material in an inactive form in particular the growth of oxygen precipitates and metallic impurities and which have been electrically activated in an inhomogeneous distribution are also a principal source of deterioration of polycrystalline silicon solar cells performances.

Thus there is a scope for attaining still higher efficiencies by further optimization of growth material and cell processes to reduce reflection loss and effectively trapping the light inside the cell.

Key words: Impurities- Dislocations- Multicrystalline silicon- Solar cells- Efficiency.

Publications et Communications :

[1]- Z. Benmohamed, M. Remram, A. Laugier. « Etude de l'influence de l'oxygène et du carbone sur les performances des cellules solaires au silicium multicristallin ». Communication présentée à la conférence Maghrébine sur le génie électrique.4-6 Décembre 99. CMGE Constantine.

[2]- Z. Benmohamed, M. Remram et A. Laugier «Influence des Couches Antireflets sur les Performances d'une Cellule Solaire au Silicium Multicristallin» *Rev. Energ. Ren. : Valorisation (1999) 43-46*

[3]- Z. Benmohamed, M. Remram, A. Laugier. « Effet des couches antireflet sur les performances des cellules solaires au silicium multicristallin ». Communication présentée à la conférence nationale 23-24 Novembre 99. GNVE Tlemcen.

[4]- M. Remram, Z. Benmohamed, A. Laugier. « Effect of oxygen and carbon on the performances of m-c silicon solar cells » communication présentée au congrès international sur les énergies renouvelables World Renewable Energy 1-7 juillet 2000. Brighton, U.K.

[5]- Z. BENMOHAMED, M. REMRAM. « Effect of growth process on polycrystalline silicon solar cells efficiency », revue WSEAS TRANSACTIONS ON ELECTRONICS; Issue 4, Volume 3, April 2006; pp. 253-257 ISSN 1109-9445

[6]- Z. BENMOHAMED, M. REMRAM. «Influence du procédé d'élaboration du silicium polycristallin sur le rendement des cellules solaires » Colloque 15, Matériaux pour le stockage de l'énergie, 15-17 Novembre 2006

[7] - Z. BENMOHAMED, M. REMRAM. « Effect of dislocation density on the efficiency of multicrystalline silicon solar cells» Materials Science, an Interdisciplinary Journal of Physics, Chemistry and Technology of Materials Vol. 25, No. 1, 2007; pp. 243-249 ISSN 0137-1339 Index No. 375675