

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Physique des matériaux

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Ramzi SOUIDI

Thèse dirigée par François BERTIN, HDR, CEA-LETI, et

codirigée par Amal CHABLI, DR, CEA-LITEN

préparée au sein du Laboratoire des Matériaux et Procédés pour le Solaire (LMPS) du CEA-LITEN

dans l'École Doctorale de Physique

Étude des propriétés physiques et chimiques de la surface des tranches de silicium après découpe au fil diamanté pour les applications aux cellules solaires photovoltaïques

Thèse soutenue publiquement le **« 26 Juin 2018 »**,

devant le jury composé de :

M. Daniel NELIAS

Professeur à INSA-Lyon, LaMCoS, Lyon (Président du Jury)

Mme Marie-Estelle GUEUNIER-FARRET

Maitre de conférences, HDR, au GeePs, Gif-sur-Yvette (Rapporteur)

M. Arnaud DEVOS

Directeur de recherche à l’IEMN, Lille (Rapporteur)

M. Michel LY

Directeur R&D, PhD, à Thermocompact, Pringy (Examinateur)

M. Marc VERDIER

Directeur de recherche au SIMaP, Grenoble (Examinateur)

Mme Amal CHABLI

Ingénieure de recherche, DR, au CEA-LITEN, Le Bourget-du-Lac (Membre)

M. François BERTIN

Ingénieur de recherche, HDR, au CEA-LETI, Grenoble (Membre)

Remerciements

bcuofseiuh.

Table des matières

[Préambule 8](#_Toc513038488)

[Introduction 14](#_Toc513038489)

1. [État de l’art de la découpe à la scie à fil du silicium pour les applications photovoltaïques 18](#_Toc513038490)

[I.1. Procédés de découpe à la scie à fil du silicium 18](#_Toc513038491)

[I.1.1. Principe de la découpe 18](#_Toc513038492)

[I.1.2. Mécanismes de la découpe 19](#_Toc513038493)

[I.1.3. Paramètres des procédés de découpe 20](#_Toc513038494)

[I.2. Défauts dus aux procédés de découpe 21](#_Toc513038495)

[I.2.1. Effet de la découpe sur la morphologie des tranches de silicium 21](#_Toc513038496)

[I.2.2. Effet de la découpe sur les propriétés mécaniques des tranches de silicium 23](#_Toc513038497)

[I.3. Notion de couche d’endommagement 25](#_Toc513038498)

[I.3.1. Définition 25](#_Toc513038499)

[I.3.2. Profondeur de l’endommagement 25](#_Toc513038500)

[I.4. Revue bibliographique sur la caractérisation de l’endommagement 26](#_Toc513038501)

[I.4.1. Approches théoriques 26](#_Toc513038502)

[I.4.2. Approches expérimentales 28](#_Toc513038503)

[I.4.2.1. Méthodes directes : profondeur de propagation des microfissures 28](#_Toc513038504)

[I.4.2.2. Méthodes indirectes : vitesse d’attaque chimique et durée de vie des porteurs de charge minoritaires 30](#_Toc513038505)

[I.5. Résumé 36](#_Toc513038506)

1. [Méthodologie expérimentale de caractérisation de l’endommagement induit par la découpe 38](#_Toc513038507)

[II.1. Démarche adoptée 38](#_Toc513038508)

[II.1.1. Conditions expérimentales de découpe au fil diamanté 39](#_Toc513038509)

[II.1.2. Analyse des tranches brutes de découpe 41](#_Toc513038510)

[II.1.3. Caractérisation des fissures en sub-surface 42](#_Toc513038511)

[II.1.3.1. Caractérisation de la profondeur des fissures 42](#_Toc513038512)

[II.1.3.2. Caractérisation de la morphologie des fissures 43](#_Toc513038513)

[II.1.4. Caractérisation sur tranches entières par enlèvement progressif 44](#_Toc513038514)

[II.2. Dispositifs expérimentaux mis en œuvre 45](#_Toc513038515)

[II.2.1. Techniques de caractérisation de la surface brute de découpe 45](#_Toc513038516)

[II.2.1.1. Caractérisation morphologique 45](#_Toc513038517)

[II.2.1.2. Caractérisation structurale 52](#_Toc513038518)

[II.2.1.3. Caractérisation chimique 57](#_Toc513038519)

[II.2.1.4. Caractérisation mécanique 59](#_Toc513038520)

[II.2.2. Méthodologie de caractérisation des fissures 63](#_Toc513038521)

[II.2.2.1. Préparation des échantillons 63](#_Toc513038522)

[II.2.2.2. Solution chimique de révélation des fissures 64](#_Toc513038523)

[II.2.2.3. Imagerie optique sur coupe en biseau 65](#_Toc513038524)

[II.2.2.4. Extraction de la profondeur de propagation des fissures 65](#_Toc513038525)

[II.2.3. Méthodologie de caractérisation par enlèvement chimique progressif 68](#_Toc513038526)

[II.2.3.1. Protocole de l’enlèvement chimique progressif 68](#_Toc513038527)

[II.2.3.2. Optimisation des conditions d’attaque chimique 70](#_Toc513038528)

[II.2.3.3. Nettoyage des tranches avant passivation de surface 73](#_Toc513038529)

[II.2.3.4. Passivation des surfaces des tranches 73](#_Toc513038530)

[II.2.3.5. Mesure de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires 77](#_Toc513038531)

[II.3. Résumé 83](#_Toc513038532)

1. [Analyse des tranches de silicium brutes de découpe au fil diamanté 84](#_Toc513038533)

[III.1. Sélection des échantillons 84](#_Toc513038534)

[III.2. Résistance mécanique des tranches de silicium et conditions de découpe 86](#_Toc513038535)

[III.2.1. Tests en fonction des caractéristiques des fils diamantés 87](#_Toc513038536)

[III.2.2. Tests en fonction des paramètres de découpe 88](#_Toc513038537)

[III.2.3. Tests en fonction du liquide de découpe 89](#_Toc513038538)

[III.2.4. Synthèse de l’effet des conditions de découpe 89](#_Toc513038539)

[III.3. Propriétés des surfaces brutes de découpe 90](#_Toc513038540)

[III.3.1. Topographie des surfaces 90](#_Toc513038541)

[III.3.1.1. Effet des caractéristiques des fils diamantés 90](#_Toc513038542)

[III.3.1.2. Effet des paramètres de découpe 94](#_Toc513038543)

[III.3.1.3. Effet de la nature du liquide de découpe 96](#_Toc513038544)

[III.3.1.4. Résumé des propriétés de topographie de surface 97](#_Toc513038545)

[III.3.2. Propriétés cristallines des surfaces 98](#_Toc513038546)

[III.3.2.1. Phases métastables du silicium observables par spectrométrie Raman 98](#_Toc513038547)

[III.3.2.2. Typologie des spectres Raman des surfaces brutes de découpe 100](#_Toc513038548)

[III.3.2.3. Effet des conditions de découpe sur la distribution des phases du silicium 102](#_Toc513038549)

[III.3.2.4. Effet du nettoyage après découpe sur la distribution des phases du silicium 105](#_Toc513038550)

[III.3.2.5. Résumé des caractérisations par spectrométrie Raman 107](#_Toc513038551)

[III.3.3. Chimie de la surface brute de découpe par XPS 107](#_Toc513038552)

[III.3.3.1. Échantillons et paramètres d’analyse par XPS 107](#_Toc513038553)

[III.3.3.2. Éléments chimiques présents à la surface des tranches 108](#_Toc513038554)

[III.3.3.3. Spectres des électrons de cœur du silicium 109](#_Toc513038555)

[III.3.3.4. Spectres des électrons de cœur du carbone et de l’oxygène 114](#_Toc513038556)

[III.3.3.5. Résumé des caractérisations par XPS 117](#_Toc513038557)

[III.4. Propagation des fissures en sub-surface 117](#_Toc513038558)

[III.4.1. Indicateurs de profondeur de propagation 117](#_Toc513038559)

[III.4.1.1. Sélection des échantillons et préparation des coupes en biseau 118](#_Toc513038560)

[III.4.1.2. Effet de la granulométrie des diamants 119](#_Toc513038561)

[III.4.1.3. Effet de l’origine du fil 120](#_Toc513038562)

[III.4.1.4. Effet de la durée de coupe 121](#_Toc513038563)

[III.4.1.5. Effet du nombre de coupes par fil 123](#_Toc513038564)

[III.4.2. Évaluation des contraintes autour des fissures 124](#_Toc513038565)

[III.5. Déformation de réseau du silicium en sub-surface 127](#_Toc513038566)

[III.5.1. Caractérisation par DRX 127](#_Toc513038567)

[III.5.1.1. Diffraction sur les plans cristallographiques (400) du silicium 128](#_Toc513038568)

[III.5.1.2. Diffraction sur les plans cristallographiques (531) du silicium 129](#_Toc513038569)

[III.5.2. Caractérisation par EBSD 131](#_Toc513038570)

[III.5.3. Caractérisation par TEM 132](#_Toc513038571)

[III.5.4. Résumé des caractérisations par diffraction 134](#_Toc513038572)

[III.6. Résumé 134](#_Toc513038573)

1. [Caractérisation de l’endommagement sur tranches entières en fonction de l’enlèvement progressif par attaque chimique 137](#_Toc513038574)

[IV.1. Évolution de la vitesse d’attaque chimique 137](#_Toc513038575)

[IV.1.1. Vitesse d’attaque chimique et endommagement de surface 137](#_Toc513038576)

[IV.1.2. Évaluation de l’homogénéité de l’attaque chimique 138](#_Toc513038577)

[IV.1.3. Enlèvement chimique progressif sur tranches brutes de découpe DW 142](#_Toc513038578)

[IV.1.3.1. Évolution de la topographie de surface aux faibles enlèvements 142](#_Toc513038579)

[IV.1.3.2. Distribution de la vitesse d’attaque sur la tranche 143](#_Toc513038580)

[IV.1.3.3. Évolution de la vitesse d’attaque sur la zone centrale des tranches 144](#_Toc513038581)

[IV.1.3.4. Interprétation de la sensibilité de la vitesse d’attaque à la couche SSD 148](#_Toc513038582)

[IV.1.4. Résumé et discussion 153](#_Toc513038583)

[IV.2. Évolution de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires 155](#_Toc513038584)

[IV.2.1. Choix des paramètres de mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires 155](#_Toc513038585)

[IV.2.1.1. Qualification des méthodes de passivation de surface 155](#_Toc513038586)

[IV.2.1.2. Passivation Al2O3 (10 nm) avec encapsulation SiNx : H (75 nm) 159](#_Toc513038587)

[IV.2.1.3. Passivation Al2O3 (20 nm) avec recuit d’activation (450 °C, 30 min) 161](#_Toc513038588)

[IV.2.1.4. Évaluation de la mesure de la durée de vie effective 164](#_Toc513038589)

[IV.2.1.5. Synthèse des conditions de mesures retenues pour la durée de vie effective 166](#_Toc513038590)

[IV.2.2. Résultats de mesure de durée de vie sur tranches avec couche SSD 166](#_Toc513038591)

[IV.2.2.1. Évolution de la durée de vie effective en fonction de l’enlèvement 166](#_Toc513038592)

[IV.2.2.2. Discussion de l’évolution de la durée de vie effective 168](#_Toc513038593)

[IV.2.3. Modélisation des mesures de durée de vie effective en fonction de l’enlèvement 171](#_Toc513038594)

[IV.3. Résumé et perspectives 174](#_Toc513038595)

[Conclusion 176](#_Toc513038596)

[Annexe 1 182](#_Toc513038597)

[Annexe 2 184](#_Toc513038598)

[Annexe 3 186](#_Toc513038599)

[Annexe 4 188](#_Toc513038600)

[Bibliographie 190](#_Toc513038601)

[Liste des acronymes 196](#_Toc513038602)

[Liste des symboles 198](#_Toc513038603)

Préambule

Contexte économique et technique de l’étude

1. Généralités sur l’énergie solaire photovoltaïque (PV)

Les sources d’énergies renouvelables sous leurs multiples formes (hydroélectrique, solaire photovoltaïque, biomasse, géothermie profonde…) constituent des ressources considérées comme inépuisables relativement aux sources fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Aussi, le développement de leur usage est en plein essor à l’échelle mondiale. Ainsi, la conversion photovoltaïque (PV) du rayonnement solaire en électricité connaît une croissance exponentielle depuis les années 2000 telle qu’en témoigne, par exemple, l’évolution de la puissance installée dans le monde en fonction des années (Figure 1). La croissance continue du marché mondial du photovoltaïque a permis d'atteindre effectivement en 2016 la barre des 300 GW de puissance cumulée installée. Cette tendance s'est confirmée aujourd’hui en dépassant largement cette puissance.

|  |
| --- |
|  |
| Figure  : Évolution du cumul de la puissance photovoltaïque installée dans le monde entre 2005 et 2016, d’après « PV Statut Report 2016 »[[1]](#footnote-1). |

Une cellule solaire photovoltaïque peut être élaborée selon une multitude de technologies faisant appel à différents matériaux semi-conducteurs, aptes à produire un courant électrique sous l’effet des photons du rayonnement solaire par *effet photoélectrique*. Une partie de ces technologies est basée sur l’utilisation du silicium à l’état cristallin. Les autres technologies se basent soit sur d’autres types de silicium comme le silicium amorphe, soit sur des empilements de couches minces (<10 μm) de différents types de matériaux semi-conducteurs. La technologie la plus répandue actuellement reste celle utilisant le silicium massif sous ses formes mono ou multi-cristallines. En 2016, elle représentait 94 % de la production mondiale (Figure 2).

|  |
| --- |
|  |
| Figure  : Répartition de la production des cellules solaires photovoltaïques selon les différentes technologies entre 1980 et 2016, d’après « Photovoltaics Report, Fraunhofer ISE »[[2]](#footnote-2). |

1. Filière PV à base du silicium cristallin

Le silicium est l'élément le plus abondant dans l'écorce terrestre (25 %) après l'oxygène. Ses propriétés électriques en font un matériau semi-conducteur répondant aux exigences des applications photovoltaïques. Les technologies d'élaboration sont bien maîtrisées et, comparée à d'autres matériaux, le rapport rendement sur prix de la cellule solaire reste favorable à son utilisation. La Figure 3 montre les différents stades de fabrication d’un module solaire PV à base du silicium.

|  |
| --- |
|  |
| Figure  : Composition d’une chaine de fabrication d’un panneau solaire photovoltaïque à base de silicium. |

Le silicium extrait des mines n’est pas assez pur pour une application PV et a besoin d’être purifié avant de passer à sa cristallisation. De nombreuses techniques existent pour cela et permettent d’obtenir une qualité de silicium dite métallurgique (MG-Si) avec une pureté de 98-99 %, puis de grade solaire (SoG-Si) de pureté de 99,9999 % [1]. Ensuite, la méthode d’élaboration des lingots de silicium est choisie en fonction de son coût et de la qualité du matériau voulu. Trois techniques sont principalement utilisées dans l’industrie du photovoltaïque pour la cristallisation du silicium [2]. La première, la solidification dirigée (DSS pour « Directional Solidification System »), pour élaborer du silicium dit multicristallin (mc-Si). Les deux autres, la méthode Czochralski (Cz) et la méthode de zone fondue (FZ), permettent d’avoir du silicium monocristallin (c-Si). Du fait de sa forte productivité, la cristallisation par solidification dirigée présente l’avantage d’être peu coûteuse. Les lingots issus de cette méthode ont des masses supérieures à 600 kg. Cependant, la présence de grains avec différentes orientations cristallines et d’impuretés métalliques font du silicium multicristallin (mc-Si) un matériau dont les propriétés électro-optiques sont limitées comparées à celles du silicium provenant d’une cristallisation Czochralski (Cz). La méthode FZ, quant à elle, permet de diminuer la contamination du silicium et d’obtenir un matériau de très haute qualité. Cependant, son coût de fabrication est très élevé et n’est pas compatible avec une utilisation à l’échelle industrielle pour les applications PV.

Pour contrôler ses propriétés électroniques du matériau, le silicium peut être dopé. Des impuretés dopantes sont incorporées pendant l’étape de cristallisation. Lorsque l’impureté dopante est en position substitutionnelle et possède cinq électrons de valence, c’est le cas du dopant phosphore (P), elle libère une charge négative. Dans ce cas le silicium est de type n. A contrario, lorsque l’impureté ne possède que trois électrons de valence, c’est le cas du dopant bore (B), la charge est positive et le silicium est de type p.

Une fois la cristallisation terminée, les lingots doivent être découpés en tranches. Les lingots sont dans un premier temps mis en forme. Les extrémités sont supprimées car inutilisables pour les applications PV. Puis les lingots sont découpés en briques dont les dimensions déterminent celles des tranches. Pour les applications PV, la section des briques est soit carrée pour les lingots issus de la cristallisation DSS, soit pseudo-carrée pour les lingots initialement cylindriques (Cz et FZ). Deux standards de dimensions existent : 156×156 mm² et 125×125 mm². Les briques sont ensuite découpées dans une scie à fil en une seule fois en tranches fines (<200 µm d’épaisseur).

Les tranches de silicium découpées servent à la fabrication des cellules. Les tranches sont d’abord traitées pour minimiser les pertes par réflectivité de la lumière du soleil en modifiant la surface par texturation. Des étapes de diffusion de dopants permettent de créer la jonction p-n nécessaire à la séparation de porteurs qui seront engendrés par absorption de la lumière solaire dans le volume de la tranche. Des couches diélectriques sont également déposées pour diminuer la recombinaison des porteurs aux surfaces et interfaces, c’est l’étape de passivation. Ces couches peuvent aussi être anti-réfléchissantes et parfaire l’effet de la texturation. Enfin, des couches conductrices et des contacts métalliques servent à collecter les porteurs qui constituent le courant électrique produit par la cellule PV.

Différentes architectures de cellules sont développées et se distinguent par leurs rendements de conversion de l’énergie lumineuse en énergie électrique. Aujourd’hui, les rendements photovoltaïques des cellules en production industrielle ne dépassent guère 24 % pour les technologies les plus performantes avec du silicium monocristallin (d’après « *ITRPV 2018* »)[[3]](#footnote-3), la limite théorique récemment recalculée par A. Richter et al. [3] étant de 29,43 % pour des cellules en silicium de 110 μm d'épaisseur.

Enfin, sachant qu’une cellule délivre seulement une puissance de quelques watts sous une tension d'environ 0,6 V, pour obtenir un générateur plus puissant, on connecte des cellules en série, pour augmenter la tension. Puis ces séries de cellules sont connectées en parallèle pour augmenter le courant. La matrice de cellules ainsi obtenue après assemblage et encapsulation, constitue le module photovoltaïque. La puissance maximale d’un module peut aller jusqu'à 200 W crête.

Toutefois, la réduction du coût de l’énergie produite reste aujourd’hui un enjeu majeur du développement de l’exploitation de ce type de source d’énergie. De ce fait, la diminution du coût ainsi que l'augmentation du rendement des cellules solaires sont devenues les axes principaux de recherche. Dans ce but, on peut agir sur les différentes étapes technologiques de l’élaboration du matériau jusqu’à l’assemblage des modules. Tenant compte de la position dominante de la filière PV à base de silicium cristallin, une des principales stratégies est l’amincissement des tranches de silicium utilisées dans les cellules solaires afin de réduire le coût du matériau.

1. Enjeux de l’étape de découpe de silicium en tranches

Selon la dernière version de la feuille de route technologique du domaine photovoltaïque (*« ITRPV 2018 »),* la découpe du silicium représente 18 % du coût total de fabrication d’un module. L’étape de découpe en tranches est cruciale dans le contexte de la réduction des coûts d’une part et de l’amélioration du rendement des cellules finales d’autre part. Ainsi, trois principaux enjeux se posent au niveau de cette étape technologique :

* La réduction des pertes de matière au cours de la découpe - La découpe par la scie à fil induit un trait de coupe du même ordre de grandeur d’épaisseur que chaque tranche. Donc, pratiquement 50 % de la matière découpée est perdue.
* L’augmentation de la productivité - le nombre de tranches obtenues par découpe, la durée de la découpe, le nombre de découpe par fil sont autant de paramètres qui limitent cette productivité.
* La réduction de l’épaisseur des tranches - La Figure 4 illustre cette tendance justifiée par le fait que plus l’épaisseur est réduite, plus les pertes dans les cellules sont faibles et plus leur rendement augmente. Une épaisseur de 100 µm est visée dans les dix prochaines années.

|  |
| --- |
|  |
| Figure  : Tendance prédite des épaisseurs minimales des tranches et des cellules PV à base de silicium, d’après « ITRPV 2018 ». |

Pour faire face à ces enjeux, l’utilisation du fil diamanté en remplacement du fil lubrifié d’une suspension d’abrasifs focalise les efforts de recherche et développement dans le domaine de la découpe des tranches de silicium pour les applications PV. En effet, cette nouvelle technique de découpe permet d’envisager l’utilisation de fils de plus faible diamètre et ainsi réduire les pertes en matériau et viser des épaisseurs de tranche plus faibles. Le procédé de découpe au fil diamanté est considéré comme celui de l’avenir dans le domaine du PV comme le montre la projection de distribution des parts de marché des différentes techniques de découpe, présentée dans la Figure 5. Notons que l’intérêt de cette technique réside également dans un recyclage plus aisé des déchets de découpe qui se trouvent dans ce cas exclusivement composés de particules de silicium.

|  |
| --- |
|  |
| Figure  : Projection de la distribution des parts de marché des différentes techniques de découpe à la scie à fil du silicium monocristallin, d’après « ITRPV 2018 ». |

Néanmoins, la réduction d’épaisseur est limitée par la nécessité d’éliminer la zone d’endommagement induite à la surface des tranches par ce type de découpe. Ainsi, l’épaisseur des tranches découpées doit être supérieure d’environ 30 µm par rapport à celle visées pour les cellules. Cette différence correspond au décalage qui est observé entre les épaisseurs de cellules et les épaisseurs de tranches dans la Figure 4. En effet un retrait de matière de 15 µm par face est effectué sur chaque tranche principalement lors de l’étape de texturation pour tenir compte de la présence de la zone endommagée.

Ainsi, les enjeux économiques de perte de matière et de productivité de l’étape de découpe reposent sur la maîtrise de cette zone endommagée.

1. Environnement pratique de l’étude

Le laboratoire LMPS[[4]](#footnote-4) du CEA-LITEN[[5]](#footnote-5), où est menée cette étude, a pour mission de développer les procédés d’élaboration et de mise en forme du silicium pour les applications photovoltaïques. L’activité de recherche du laboratoire est ainsi centrée sur trois thématiques : (i) le recyclage et la purification du matériau ; (ii) la cristallisation par les techniques DSS et CZ ; (iii) la découpe à la scie à fil diamanté. L’étude menée dans le cadre des travaux de cette thèse concerne cette dernière thématique. Elle s’appuie sur la synthèse des résultats obtenus dans différents cadres et par de nombreuses personnes. En outre, elle bénéficie du paysage des acteurs industriels du domaine comme les fournisseurs des outils de découpe (les scies, les fils) et du retour d’expérience des utilisateurs des tranches de silicium en interne au CEA.

Introduction

Pour l’industrie photovoltaïque (PV) l’optimisation de la découpe des lingots de silicium cristallin en tranches fines représente un enjeu à la fois économique et scientifique comme nous l’avons précisé en préambule de ce document. D’une part, la réduction de la perte de matière induite par la découpe s’inscrit dans l’objectif général de la réduction des coûts de production de l’énergie solaire PV. D’autre part, comprendre l’impact de la découpe sur la qualité du silicium au voisinage de la surface est essentiel pour la maîtrise de la recombinaison des porteurs de charges minoritaires par les défauts qui peuvent y être présents. En effet, cette recombinaison est une des principales limites du rendement des cellules solaires.

À titre d’illustration de cet effet, la Figure 6.a présente une image de photoluminescence[[6]](#footnote-6) d’une cellule solaire PV fabriquée à partir d’une tranche de silicium monocristallin. L’échelle d’intensité de photoluminescence est donnée en nombre de photons émis. Les zones de plus faible émission de luminescence correspondent à des zones de forte recombinaison de porteurs minoritaires. Ainsi, certains défauts de luminescence (zones sombres), non uniformément répartis, présentent un alignement selon la direction de découpe au fil diamanté. Au niveau de ces zones, les indicateurs électriques de performances de la cellule chutent par rapport au reste de sa surface [4]. La Figure 6.b présente une observation au microscope électronique à balayage de la surface texturée des tranches utilisées pour la réalisation de ces cellules.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| (a) | (b) |
| *Figure 6 : Effet de défauts de découpe au fil diamanté sur (a) l’image de photoluminescence d’une cellule solaire PV et (b) sur les images MEB à deux grossissement d’une surface texturée de silicium par une solution KOH de concentration massique de 20 %, d’après [4]*. | |

La géométrie de texturation[[7]](#footnote-7) (taille des structures pyramidales) présente par endroit des alignements qui sont corrélés avec la direction de découpe au fil diamanté. Malgré le retrait, lors de l’étape de texturation, de la partie censée être défectueuse, des défauts corrélés avec la géométrie de la découpe sont détectés au niveau des procédés de réalisation des cellules. Ainsi, ce type de découpe n’est pas sans impact sur le rendement de conversion des cellules.

Le présent travail de thèse a pour objectif de caractériser la nature et l’extension de l’endommagement généré par la technique de découpe innovante réalisée à l’aide de fils diamantés. L’ambition est de mettre en place une méthodologie pour évaluer l’épaisseur de la couche de silicium perturbée ainsi que son impact sur les processus de recombinaisons des porteurs de charges. Dans ce but, nous avons envisagé de caractériser tout d’abord les tranches de silicium brutes de découpe du point de vue de leur géométrie, de la morphologie de leur surface et de leurs propriétés cristallines et chimiques. Puis partant de cet état initial, des caractérisations physico-chimiques en fonction de la profondeur sont évaluées soit sur coupes biaises ou transverses d’échantillons bruts de découpe, soit sur la surface après un enlèvement progressif de matière par des attaques chimiques en solution diluée. Des protocoles de préparation d’échantillons ainsi que de nombreuses techniques de caractérisation sont évaluées. Ces protocoles de préparation et ces caractérisations doivent tenir compte de la spécificité de cet endommagement par la diversité de sa nature, de ses échelles ainsi que de son hétérogénéité de distribution éventuelle. Le rapport des résultats de cette étude est structuré en quatre chapitres pour décrire et évaluer la démarche adoptée pour mettre en place une telle caractérisation.

Dans le chapitre I, après avoir succinctement introduit les éléments requis pour appréhender la découpe à la scie à fil et la comparaison des deux technologies existantes, nous évoquons les points clés de la découpe par abrasion d’un matériau fragile comme le silicium. Nous passons alors en revue de façon spécifique, les différentes approches de caractérisation de l’impact de la découpe au fil diamanté sur l’endommagement des tranches rapportées dans la littérature.

Puis, le chapitre II présente la démarche expérimentale adoptée pour cette étude et décrit les techniques de caractérisation et méthodes utilisées. Dans un premier temps, nous introduisons les différentes techniques de caractérisation permettant une caractérisation multi-échelle de la surface. Dans un deuxième temps, nous présentons les méthodes spécifiques mises en place pour l’analyse de l’endommagement de la sub-surface des tranches, et nous abordons les conditions expérimentales qu’elles impliquent.

L’objet du chapitre III est de considérer les techniques qui permettraient d’évaluer l’impact des conditions de découpe sur l’état de la surface obtenue. Ce chapitre couple des caractérisations différentes pour étudier les aspects potentiellement multiples de l’endommagement des tranches, en lien avec les paramètres identifiés comme clés lors de la découpe au fil diamanté. Ces caractérisations sont effectuées sur des échantillons de tranches brutes de découpe.

Le chapitre IV porte sur l’étude de faisabilité de deux méthodes de détection de la zone défectueuse sur une tranche après la découpe. Les deux méthodes sont classées comme indirectes puisqu’elles sont basées sur l’évaluation de l’effet de l’endommagement du matériau sur ses propriétés. Nous discuterons leur limite de sensibilité et leur potentiel pour l’analyse de l’endommagement des tranches de silicium induit par la découpe.



État de l’art de la découpe à la scie à fil du silicium pour les applications photovoltaïques

Cgb,n

* 1. Procédés de découpe à la scie à fil du silicium
     1. Principe de la découpe

cjrthvoi.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Figure  : Représentation schématique de la découpe SW en tranches des briques de silicium à la scie à fil, d’après [5]. |

* + 1. Mécanismes de la découpe

.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| (a) | (b) |
| Figure  :. | |

* + 1. Paramètres des procédés de découpe

Le Tableau 1 .

Tableau  : Paramètres des procédés de découpe SW et DW [7], [8].

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

* 1. Défauts dus aux procédés de découpe
     1. Effet de la découpe sur la morphologie des tranches de silicium

**.**

* + 1. Effet de la découpe sur les propriétés mécaniques des tranches de silicium
  1. Notion de couche d’endommagement
     1. Définition

.

|  |
| --- |
| Figure  : Schéma de la section d’une tranche de silicium brute de découpe. |

* + 1. Profondeur de l’endommagement

.



Méthodologie expérimentale de caractérisation de l’endommagement induit par la découpe

Xuytv iudr.

* 1. Démarche adoptée

Kubyviber :

* hvlcrse ;
* bcxkryiupcs ;
  + 1. Conditions expérimentales de découpe au fil diamanté

.

* + 1. Analyse des tranches brutes de découpe
       1. Caractérisation de la profondeur des fissures

* + - 1. Caractérisation de la morphologie des fissures
    1. Caractérisation sur tranches entières par enlèvement progressif
    2. Techniques de caractérisation de la surface brute de découpe
       1. Caractérisation morphologique
          1. Mesure capacitive

.

* + - * 1. Microscopie optique et microscopie électronique à balayage

Gjvbjhf g :

Conclusion

.

Annexe 1

Évaluation quantitative de la couche de silicium amorphe par spectrométrie Raman

Jhbkwc ed

Annexe 2

Protocole d’attaque chimique pour enlèvement progressif sur des tranches entières

Bibliographie

Liste des acronymes

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

Liste des symboles

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

1. [*https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/eur-scientific-and-technical-research-reports/pv-status-report-2016*](https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/eur-scientific-and-technical-research-reports/pv-status-report-2016) [↑](#footnote-ref-1)
2. [*https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf*](https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf) [↑](#footnote-ref-2)
3. ITRPV « International Technology Roadmap for Photovoltaic », [*http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/*](http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/) [↑](#footnote-ref-3)
4. Laboratoire des Matériaux et Procédés pour le Solaire. [↑](#footnote-ref-4)
5. Commissariat à l’Énergie Atomique et aux énergies alternatives - Laboratoire d’Innovation pour les Technologies des Énergies Nouvelles et Nanomatériaux. [↑](#footnote-ref-5)
6. Lorsque l’on éclaire un matériau semi-conducteur avec des photons dont l’énergie est supérieure au gap, des paires électron-trou sont créées. Ces paires excédentaires peuvent se recombiner de façon radiative et sont donc à l’origine d’une émission de photons. Ce phénomène est appelé photoluminescence. [↑](#footnote-ref-6)
7. La texturation consiste à créer des motifs à la surface d’un matériau pour réduire sa réflectivité. Dans le cas du silicium pour les applications PV, la méthode la plus utilisée est basée sur une attaque chimique qui permet de créer des motifs pyramidaux induits par une vitesse d’attaque lente sur les plans cristallographiques (111) les plus denses. [↑](#footnote-ref-7)