

## **Partie 2**

### **Les méthodes d'élaborations**

#### **1 - Introduction**

La croissance d'un cristal obéit à des lois précises et dans des conditions de pression et de température spécifiques. L'industrie, quant à elle, utilise différents procédés pour la croissance artificielle.

#### **2 - Les conditions de croissance**

La croissance se fait par accrétion, en suivant la maille élémentaire du cristal à partir du germe de croissance qui peut être une impureté ou un minuscule cristal de la même espèce, composé d'au moins 200 atomes et qui possède en lui une forme similaire à celle du futur cristal.

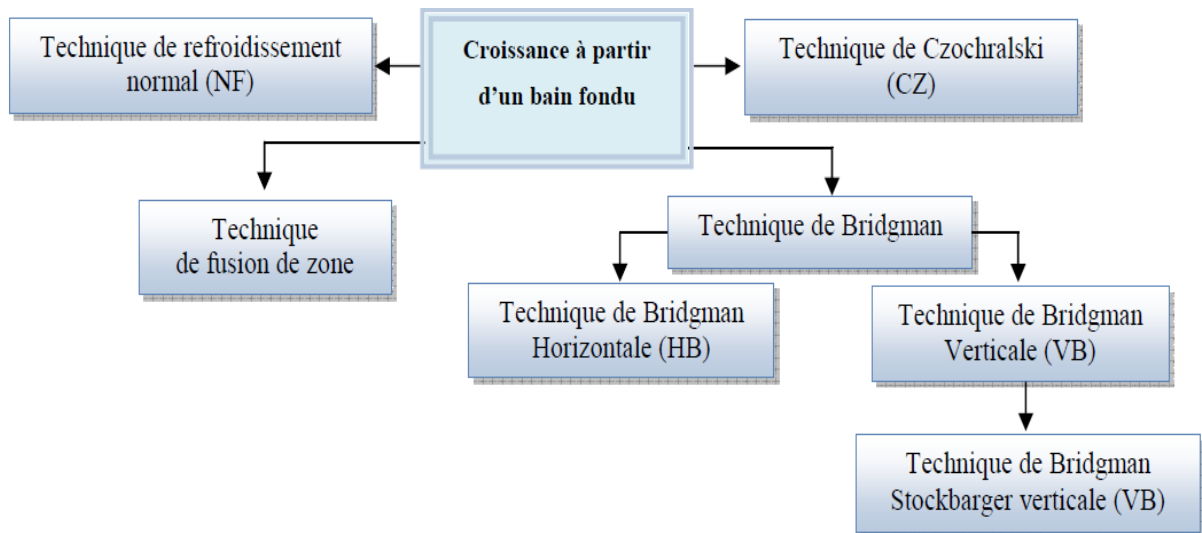
Plusieurs techniques d'élaborations de lingots ont été utilisées dans la réalisation des semi-conducteurs, qu'ils soient monocristallins ou poly-cristallins. Ces techniques diffèrent selon la nature du matériau, simple comme le silicium, ou composé de plusieurs éléments comme les matériaux chalcopyrites  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS). On distingue deux grandes familles de techniques :

1. Les techniques de croissance à partir d'un bain fondu.
2. Les techniques qui utilisent une croissance en solution.

#### **3 - Les techniques de croissance à partir d'un bain fondu**

##### **3.1 - Introduction**

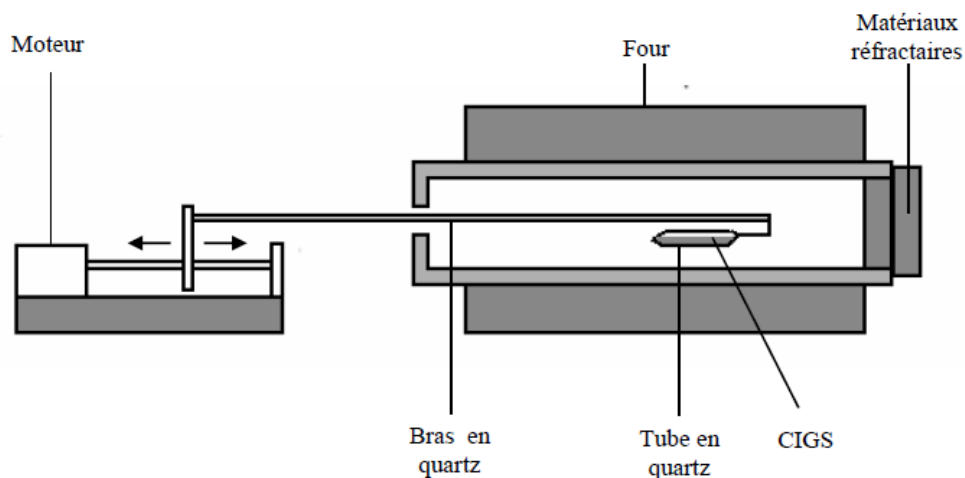
Pratiquement toutes les productions des matériaux destinés à la fabrication des composés électroniques ou microélectroniques sont obtenues grâce aux techniques de croissance à partir d'un bain fondu (figure 1).



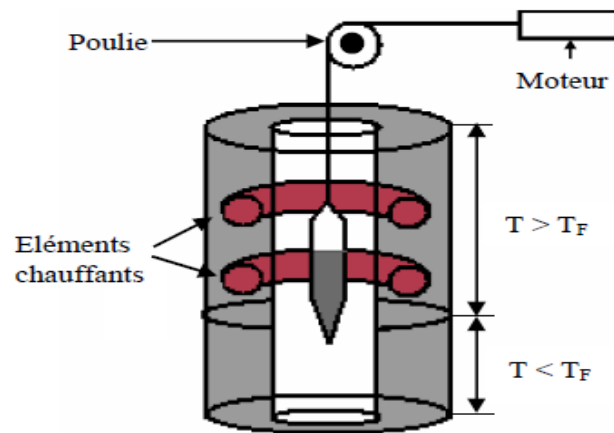
**Figure 1 :** Schéma représentatif des techniques de croissance des lingots à partir d'un bain fondu.

### 3.2 - Technique de Bridgman et ses variantes

L'une des premières techniques mises en place pour la conception des lingots est la technique de Bridgman. C'est la technique la plus répandue pour la réalisation et la croissance des lingots. Elle consiste à chauffer le matériau à l'intérieur d'un tube de forme spécifique au-dessus de son point de fusion, puis on le refroidit lentement sur toute sa longueur d'une extrémité à l'autre. Ce processus peut être fait dans une géométrie horizontale ou verticale (figures 2 et 3). Les deux Techniques permettent de réaliser plusieurs lingots avec différentes concentrations dans un seul tube en même temps. Les échantillons obtenus sont de bonne stœchiométrie et contiennent peu de défauts. Ces échantillons sont, soit utilisés pour des mesures, soit pour des tests au laboratoire, soit enfin, comme sources d'éléments à déposer par les techniques utilisant la phase vapeur.



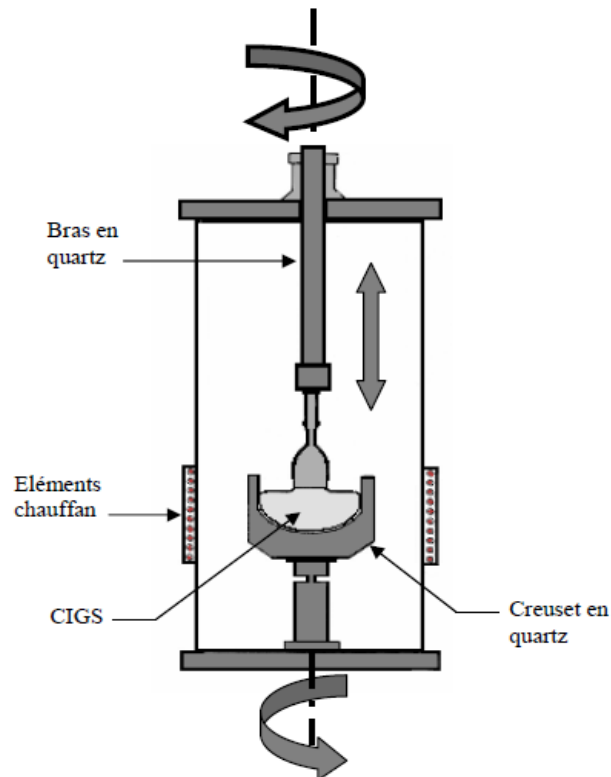
**Figure 2 :** Schéma décrivant la méthode de Bridgman horizontale.



*Figure 3: Schéma décrivant la technique de Bridgman verticale.*

### 3.3 - Technique de Czochralski

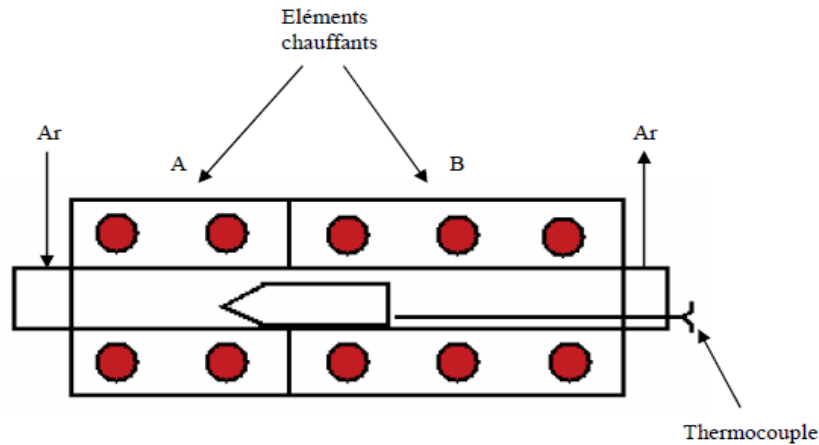
Cette technique (figure 4) est plus adéquate pour une production en masse ; elle est utilisée dans l'industrie pour le tirage des lingots de grandes dimensions et de forme cylindrique, permettant ainsi de faciliter le procédé de réalisation des cellules solaires.



*Figure 4 : Technique de Czochralski.*

### 3.4 - Technique de refroidissement normal (NF)

C'est l'une des techniques la plus simple dans son principe. On place les produits dans un tube, puis celui-ci est placé dans un four (figure 5). Après un échauffement et un refroidissement graduel, on obtient notre échantillon.

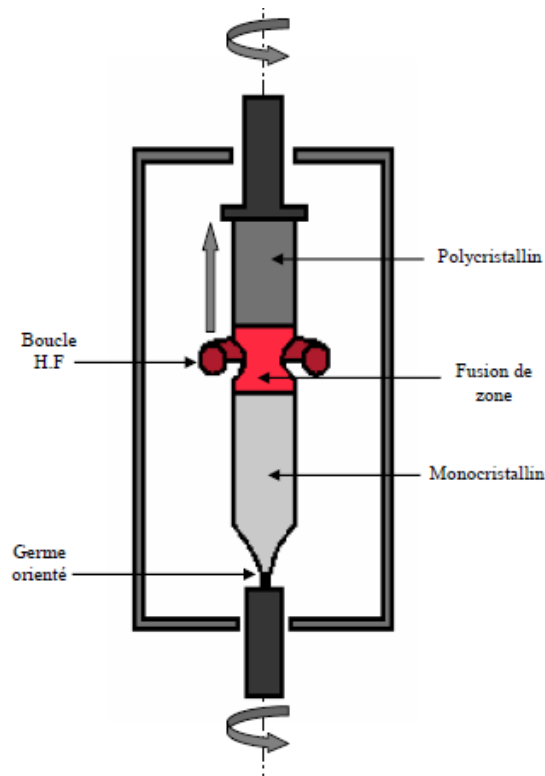


*Figure 5 : Technique de refroidissement normal (NF).*

La forme spéciale du tube et du système d'échauffement se rapproche de la technique de Bridgman. La séparation entre les deux compartiments permet de démarrer la cristallisation d'un bout à l'autre, et d'améliorer la qualité des échantillons obtenus. L'utilisation du gaz d'argon permet de purifier l'enceinte dans le cas où le tube se fissure au cours de l'expérience et évite ainsi l'oxydation de l'échantillon et sa pollution par des impuretés indésirables.

### 3.5 - Technique de Fusion de zone

Cette technique a deux avantages, elle permet d'une part de réaliser des lingots de grandes dimensions, en pilotant la croissance d'une extrémité à une autre par le déplacement d'une zone fondue (figure 6). La zone est réalisée en utilisant des bobines parcourues par un courant de haute fréquence qui se déplace d'un bout à l'autre du lingot, créant ainsi une surface solide liquide en mouvement. D'autre part, la zone fondue permet de purifier le matériau en croissance, en drainant sous l'effet de la chaleur, les impuretés par le phénomène de diffusion vers l'autre extrémité.

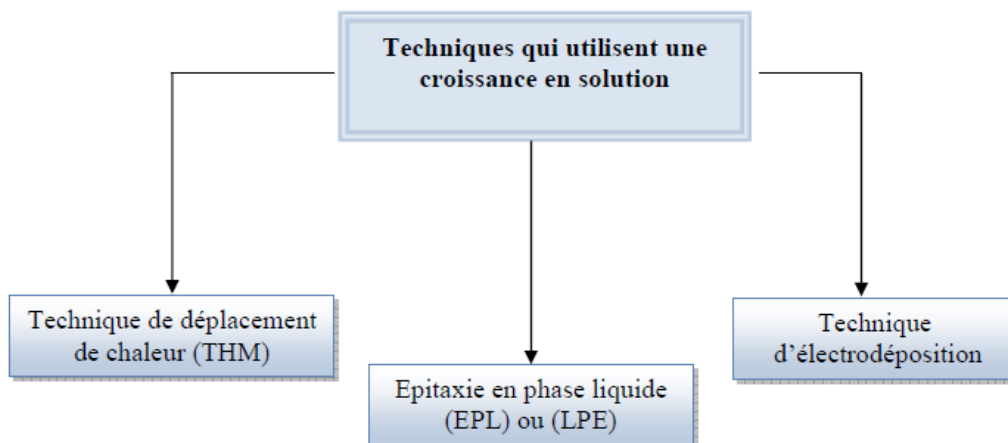


*Figure 6 : Technique de Fusion de zone.*

## 4 - Les techniques qui utilisent une croissance en solution

### 4.1 - Introduction

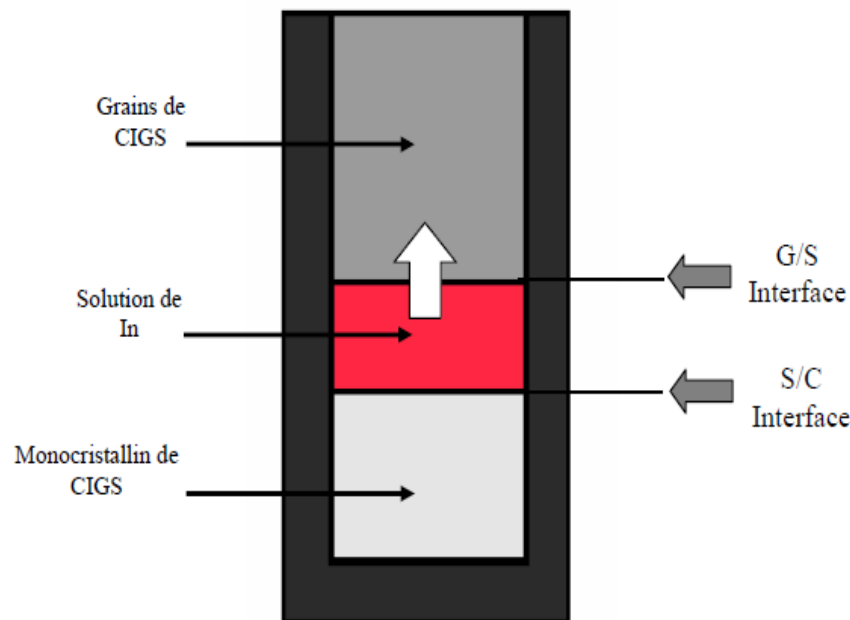
Les techniques utilisant une croissance en solution sont très peu utilisées dans l'élaboration des matériaux. Cette limitation est due au volume des échantillons obtenus qui reste inférieur comparé aux autres techniques existantes. L'organigramme de la figure 7 montre les différentes techniques utilisées pour l'élaboration du CIGS. Parmi ces techniques, seules la technique THM donne des échantillons de grandes dimensions.



*Figure 7 : Schéma représentatif des méthodes utilisant les techniques de croissance en solution.*

## 4.2 - Technique de déplacement de chaleur

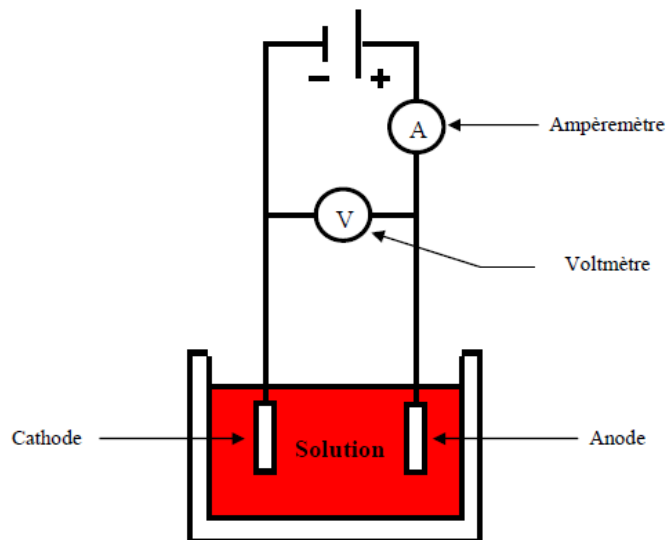
La technique de déplacement de chaleur (THM) est une méthode appropriée pour l'obtention des matériaux semi-conducteurs (figure 8). Les échantillons sont obtenus à des températures plus basses par rapport à leur température de fusion, grâce au déplacement de la solution qui donne l'avantage de purifier l'échantillon des impuretés au cours de son passage. Ainsi, l'échantillon peut croître avec beaucoup moins de contraintes. L'inconvénient de la technique est celui que cause l'interface solide/liquide qui influe sur le gradient de température et crée des perturbations dans la répartition des concentrations. De plus, l'utilisation d'une vitesse de cristallisation très lente empêche une production de masse.



*Figure 8 : Technique de déplacement de chaleur (THM).*

## 4.3 - Technique d'électrodéposition

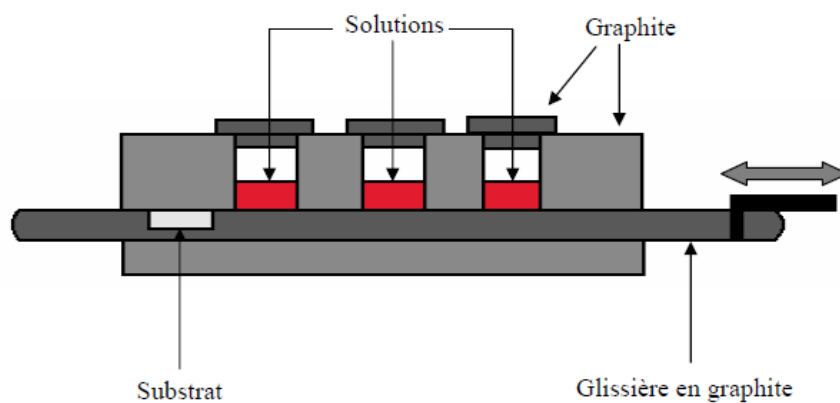
La technique d'électrodéposition a beaucoup évolué depuis sa création, ce développement est dû au nombre toujours croissant d'applications de cette branche. En effet, beaucoup de secteurs technologiques où la technique d'électrodéposition constitue un élément essentiel dans la réalisation des composés. Le dépôt est réalisé en créant une charge négative sur l'objet, qui est recouvert par son immersion dans une solution contenant un sel du métal à déposer. Les ions métalliques du sel portant une charge positive sont ainsi attirés par l'objet (figure 9).



*Figure 9 : Technique d'électrodéposition.*

#### 4.4 - Epitaxie en phase liquide

L'épitaxie en phase liquide (EPL) consiste à faire croître le matériau en mettant en contact le substrat avec la solution liquide (figure 10). L'avantage de cette technique est de faire croître plusieurs couches sur le substrat. Ainsi, on peut réaliser des multicouches.



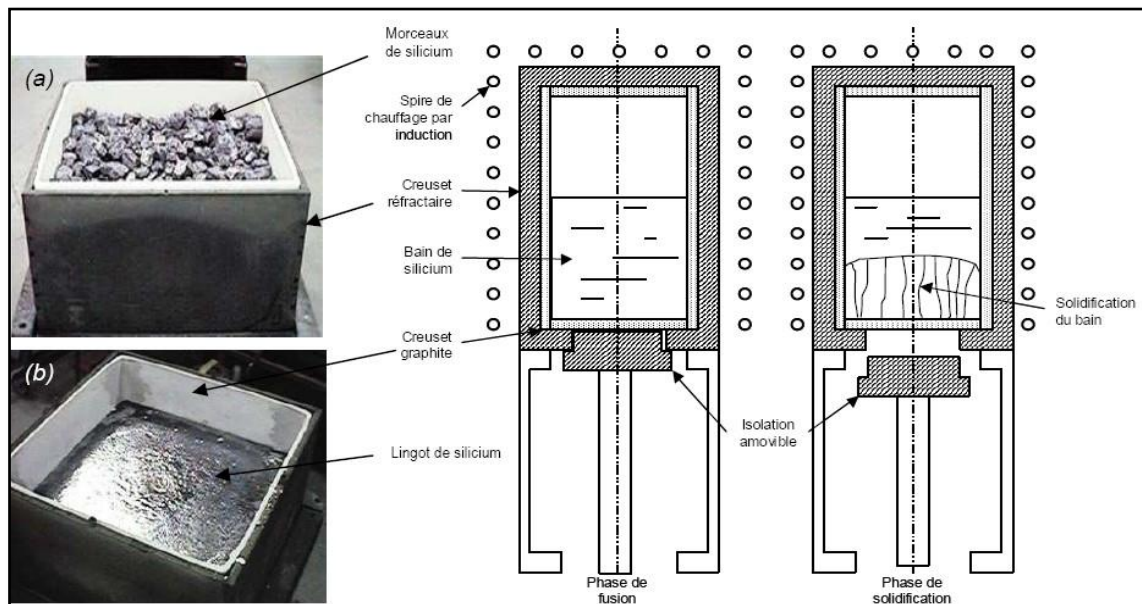
*Figure 10 : Dispositif à multi-bains.*

### 5 - Elaboration du Silicium

Le silicium monocristallin peut être élaboré par plusieurs types de méthodes (méthode de Bridgman, méthode de Czochralski et méthode de la zone fondue (ZF)). Il est constitué d'un seul cristal, et se distingue par de bonnes performances, mais avec un coût de fabrication très élevé. C'est la raison pour laquelle les chercheurs et les industriels se sont orientés vers le

silicium poly-cristallin, qui est bon marché mais avec des performances moins bonnes. En effet, le silicium poly-cristallin est constitué de plusieurs cristaux appelés grains séparés par des joints. Les joints de grains sont des défauts linéaires, qui affectent considérablement le composant fabriqué à base de ce matériau.

La méthode Polix du Photowatt (figure 11) est l'une des méthodes qui peut être utilisée pour la fabrication du silicium poly-cristallin. Le compartiment de gauche montre le silicium sous forme liquide ( $T$  est supérieure à la température de fusion), celui de droite montre du silicium qui commence à se cristalliser. On remarque que la partie solide du silicium poly-cristallin (compartiment de droite) est constituée de grains et de joints de grains.



**Figure 11 : Méthode Polix du Photowatt.**

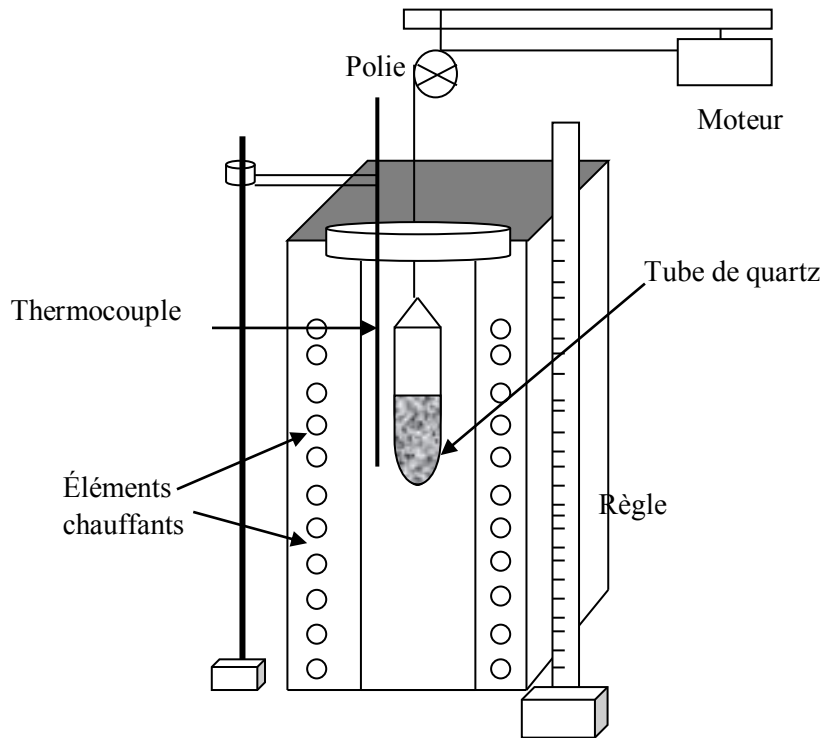
## 6 - Etude expérimentale

### 6.1 - Présentation

Nous allons présenter une étude expérimentale sur l'élaboration des lingots de silicium poly-cristallin par une technique inspirée de la méthode de Bridgman verticale. Cette méthode a été mise au point au niveau de notre laboratoire des semi-conducteurs. Le système est posé verticalement avec des accessoires associés pour assurer les différents phénomènes physiques comme indiqué par la figure 12.

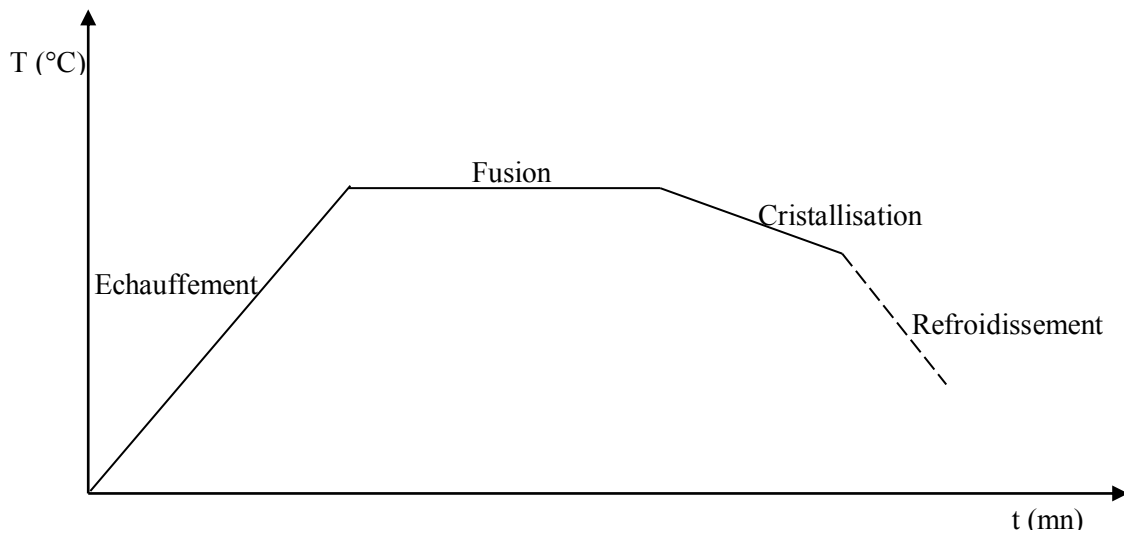
La poudre de silicium est placée dans un tube en quartz sous un vide secondaire de  $10^{-5}$  torrs.





**Figure 12 : Schéma du four d'élaboration.**

Un moteur permet l'introduction et le déplacement du tube dans le four pour subir les différentes étapes du cycle thermique : (échauffement, fusion, cristallisation et refroidissement), comme le montre le cycle théorique (figure 13).



**Figure 13 : Cycle thermique théorique.**

Le four est chauffé jusqu'à 1420 °C à la vitesse de 20 °C/min. Cette valeur est maintenue constante pendant 60 min. Pour l'étape de cristallisation, on fait descendre le tube à 0.08 cm/min. Une fois la température de fusion réduite de 20 °C, on arrête le moteur et on entame l'opération de refroidissement progressif.

Les lingots sont élaborés selon deux étapes : l'étalonnage du système de tirage et l'optimisation des paramètres d'élaboration.

## **6.2 - Etalonnage du système de tirage**

Avant d'entamer la procédure d'élaboration, nous avons fait un essai pour mieux connaître la distribution de la température à l'intérieur du four. Nous avons constaté que la température théorique voulue s'obtient au milieu du four, et diminue si on s'éloigne vers les deux sorties du four.

## **8 - Optimisation des paramètres d'élaboration**

Pour arriver au cycle optimum d'élaboration des lingots de silicium, plusieurs essais expérimentaux ont été réalisés. La température et la durée de fusion sont deux paramètres qui affectent la bonne solidification des lingots si leurs valeurs ne sont pas bien choisies.

### **8.1 - Température de fusion**

On garde toutes les valeurs des paramètres d'expérimentation, et on ne varie que celle de la température de fusion, qu'on augmente de 5 à 5 °C jusqu'à l'obtention de la bonne valeur. En effet, à la température de 1440 °C, on est arrivé à la solidification de la couche extérieure de la poudre. On peut donc en déduire que 1440 °C représente la bonne valeur de la température de fusion. Cependant, pour arriver à la solidification complète de la poudre, on doit augmenter la durée de l'étape de fusion pour permettre à la température de se propager à l'intérieur de la poudre.

### **8.2 - Durée de la phase de fusion**

On garde la vitesse d'échauffement à 20 °C/min, la température de fusion à 1440 °C, la vitesse de cristallisation à 0.08 cm/min, la vitesse de refroidissement à 20 °C/min, et on ne varie que la durée de fusion. Celle-ci va être augmentée de 60 à 60 min, jusqu'à l'obtention de la bonne valeur. On est arrivée à la solidification complète de la poudre pour une durée de la

phase de fusion égale à 320 min. On peut donc en déduire que 320 min n'est autre que la bonne valeur de la durée de l'étape de fusion. Cependant, l'échantillon de silicium obtenu présente un aspect fragile, à cause de sa mauvaise morphologie. Pour éviter cela, on doit réduire la vitesse de cristallisation.

### **8.3 - Vitesse de cristallisation**

On garde tous les paramètres optimisés dans les étapes précédentes, et on ne varie que la vitesse de cristallisation, qui est égale à celle de la descente du moteur. La poulie ajoutée au système nous a permis de réduire la vitesse jusqu'à 0.005 cm/min. Cette dernière présente la bonne valeur de cristallisation. Cependant, l'échantillon obtenu était fragile et il s'est cassé lors l'opération de découpage à cause de la présence de beaucoup des fissures qui sont le résultat des contraintes internes.

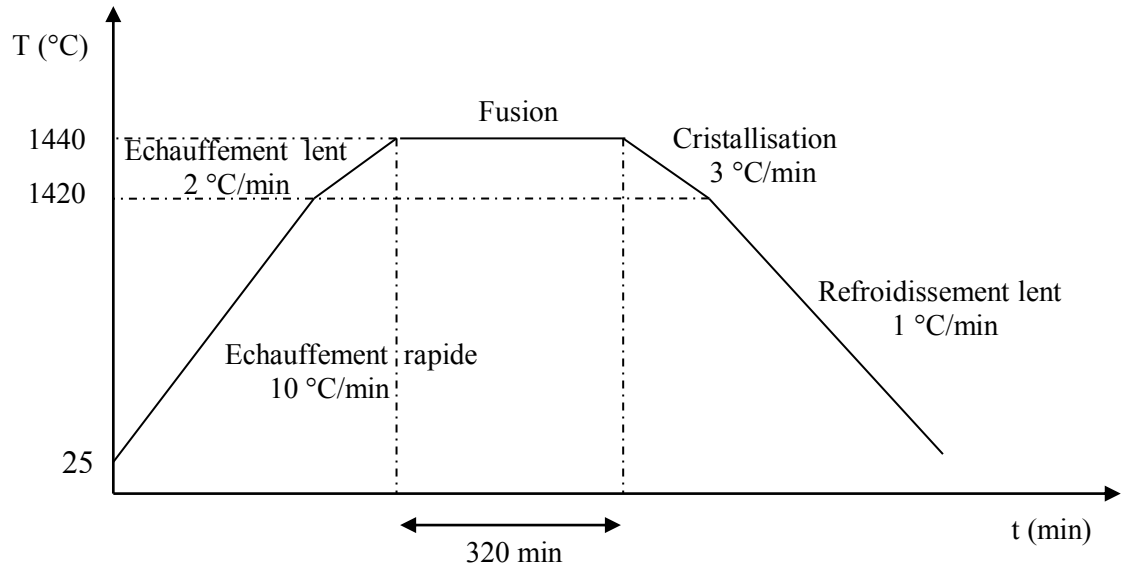
### **8.4 - Vitesse de refroidissement**

On garde la vitesse d'échauffement à 20 °C/min, la température et la durée de fusion respectivement à 1440 °C et à 320 min, la vitesse de cristallisation à 0.005 cm/min et on ne varie que la vitesse de refroidissement. Pour éviter les contraintes internes à l'échantillon, on a réduit au maximum la valeur de la vitesse de refroidissement, en la faisant passer de 20 °C/min à 1 °C/min.

### **8.5 - Vitesse d'échauffement**

Lors de la fixation de la température de fusion à la valeur voulue, on a remarqué des variations sur cette valeur pouvant aller jusqu'à 20 °C, avant que ces variations diminuent petit à petit jusqu'à ce que la température retrouve sa bonne valeur. Ces variations influent sur la qualité mécanique des échantillons obtenus. Pour réduire au maximum ces variations, on a réduit la vitesse d'échauffement de 20 à 10 °C/min dans une première étape, avant de la faire passer à 2 °C/min à partir de 1420 °C.

La figure 14 montre le cycle thermique d'élaboration avec les paramètres optimisés, et qui ont été utilisés pour l'élaboration des lingots de silicium poly-cristallin.



**Figure 14 :** Cycle thermique d'élaboration optimisé.

Les lingots de silicium poly-cristallin obtenus à l'aide de ce cycle thermique optimisé, sont de bonne morphologie avec un aspect brillant, comme montré par la figure 15.



**Figure 15 :** Lingot de silicium élaboré.

## **9 – Amélioration des performances des lingots élaborés**

Les lingots de silicium poly-cristallin élaborés peuvent voir leurs performances optoélectroniques améliorées en leur faisant subir un traitement thermique. Cette opération a pour but de faire grossir la taille des grains, donc de diminuer le nombre global des joints de grains. Ceci va entraîner la réduction des défauts et l'amélioration de la qualité cristalline du matériau ainsi élaboré, et par suite, la limitation des recombinaisons.

Une fois les lingots élaborés ont subi cette opération d'amélioration des performances, ils doivent être découpés en plaquettes. Les surfaces de ces plaquettes vont subir à leur tour un polissage pour éliminer les restes de la découpe. Enfin, un nettoyage est nécessaire avant qu'elles soient utilisées dans la fabrication des composants optoélectroniques.