



HAL
open science

Etudes des propriétés physiques et chimiques de la surface des substrats de Silicium après découpe dans les applications aux cellules solaires photovoltaïques

Ramzi Souidi

► **To cite this version:**

Ramzi Souidi. Etudes des propriétés physiques et chimiques de la surface des substrats de Silicium après découpe dans les applications aux cellules solaires photovoltaïques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAY017 . tel-01894192

HAL Id: tel-01894192

<https://theses.hal.science/tel-01894192>

Submitted on 12 Oct 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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 substrats de silicium après découpe dans 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

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

M. Arnaud DEVOS

Directeur de recherche à l'EMN, Lille (Rapporteur)

M. Michel LY

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

M. Marc VERDIER

Directeur de recherche au SIMaP, Grenoble (Examineur)

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)



liten



Remerciements

Le début, comme la fin d'une thèse de doctorat, sont toujours difficiles et nécessitent beaucoup de patience, de courage, d'encouragement mais surtout un bon cadre de travail. À l'issue de ces trois années passées en thèse, je souhaite présenter mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Pour commencer, ce travail de thèse a bénéficié du soutien financier du programme national français « Investissement d'avenir » dans le cadre du projet INES2 portant la référence ANR-10-ITE-0003. Ainsi, mes remerciements vont à Anis Jouini, chef du département des technologies solaires (DTS), à François Legalland, chef du service des matériaux et cellules photovoltaïques (SMCP) et à Malek Benmansour, chef du laboratoire des matériaux et procédés pour le solaire (LMPS), de m'avoir accueilli au CEA-LITEN sur le site de l'INES et de m'avoir accordé leur confiance pour travailler sur ce sujet.

Je tiens à remercier tout d'abord, mon encadrante, Amal Chabli, ingénieure de recherche au CEA-LITEN, et mon directeur de thèse, François Bertin, ingénieur de recherche au CEA-LETI. Grâce à leur encadrement sans faille, à leurs précieux conseils et à leur disponibilité malgré leurs emplois du temps chargés, j'ai pu progresser et dépasser les difficultés rencontrées. Merci à eux pour la qualité de l'éclairage scientifique qu'ils ont pu apporter à cette étude. Je leur suis reconnaissant également de m'avoir aidé dans la rédaction du manuscrit, de leur patience quant à la relecture attentive et à la correction des fautes innombrables qu'il comportait au départ. Sans eux, le présent document n'aurait pas pu avoir un minimum de cohérence et de structuration. Ils m'ont fait profiter de leur expertise et de leur grande expérience au CEA, j'ai appris beaucoup en travaillant avec eux.

Je souhaite également remercier, Fabrice Coustier, responsable de la filière « Découpe » au laboratoire LMPS dans laquelle j'ai effectué mes travaux, pour son accueil dans l'équipe, sa bonne humeur et sa disponibilité pour répondre à mes questions. Bonne humeur qui va de pair avec celle de Mathieu Debourdeau, Roland Riva et Nicolas Vellet ; les « Stars » de la découpe. Je n'oublie pas leur implication dans la fourniture des échantillons, dans ma formation à l'utilisation des équipements et ainsi que dans la relecture de mon manuscrit de thèse.

Je souhaite adresser ma grande gratitude à Arnaud Devos, directeur de recherche à l'IEMN de Lille, et à Marie-Estelle Gueunier-Farret, maître de conférences à Centrale-Supélec et chercheure au GeePs (Gif-sur-Yvette), d'avoir accepté la charge de rapporter de ce travail. Je suis également honoré de la participation des autres membres, Michel Ly, directeur R&D de l'entreprise Thermocompact (Pringy), Daniel Nelias, professeur à l'INSA Lyon et chercheur au LaMCos (Lyon) et Marc Verdier, directeur de recherche au SiMaP (Grenoble). Je les remercie vivement du temps précieux qu'ils ont accordé à examiner ce travail.

Plus généralement à INES au Bourget-du-Lac, je suis aussi reconnaissant envers toutes les équipes du service SMCP, avec les trois laboratoires LMPS, LHMJ et LHET, qui m'ont apporté une aide précieuse dans ce travail de thèse. Ils m'ont accordé leur temps, leur attention et leurs conseils pour me former sur les équipements et pour leur aide pour la mise en œuvre de caractérisations et de leur interprétation. Je pense notamment à Séverine Bailly, Sarah Bernardis, Virginie Brizé, Benoit

Marie, Nelly Plassat, Sylvain Rousseau et Anthony Valla. De plus, je tiens à remercier tout particulièrement Abdelkarim Derbouz-Draoua, Nicolas Enjalbert et Emmanuelle Fayard, pour avoir réalisé les traitements d'attaques chimiques et de passivation de surface de mes lots de tranches. C'étaient des « manips lourdes » en salle blanche qui demandaient beaucoup de patience, j'apprécie leur disponibilité et leur aide inconditionnelle. Puis, je n'oublie pas le soutien de Sébastien Dubois, Wilfried Favre, Hélène Lignier, Benoit Martel, Rémi Monna, Erwann Picard et Marc Pirot par les discussions très constructives qui ont fait profiter ce travail de leur expertise dans le domaine du photovoltaïque. Enfin, je remercie vivement Adrien Danel qui est à l'origine de la problématique proposée de ce sujet de thèse, sa curiosité et son enthousiasme ont été une grande motivation pour aller jusqu'au bout de cette étude.

Du côté de la plateforme de nanocaractérisation à Grenoble, je souhaite également remercier tous les experts avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer sur les caractérisations avancées de mes échantillons. Je pense notamment à Anass Benayad, Jean-Paul Barnes, Pierre Bleuet, Jean-Marc Fabbri, Laure Guettaz, Denis Rouchon, Romain Soulas, Olivier Sicardy et Gregory Silarbi. Par leur sympathie et leur bonne humeur, c'était un grand plaisir pour moi de collaborer avec eux.

Je ne peux pas omettre de citer les anciens jeunes chercheurs que j'ai côtoyés pendant ces années de thèse. Je voudrais citer, d'abord, mes collègues du bureau à l'époque de Puma 1 : Nicolas Coudurié et Vanessa Amaral de Oliveira, les premiers à m'accueillir et à m'intégrer à la vie du laboratoire. Ensuite, mes collègues de bureau ces derniers temps à Alouette 3 : Marc Chatelain et Alexandre Faujour, nous avons passé tant de bons moments ensemble ! Merci à tous les autres « djeuns » : Mosaab Benhammane, Ludovic Debay, Médéric Descazeaux, Aurélie Fauveau, Nouha Gazbour, Hamza Hajjaji, Nastasja Grillé, Frédéric Jay, Amine Kerboukha, Arthur Lantreibecq, Amine Lazrak, Elénore Letty, Karim Medjoubi, Jean-Daniel Penot, Alexandre Perrot, Marina Rocha et Antoine Veau. Merci beaucoup pour les moments très agréables que j'ai pu partager avec vous, les repas, les pauses cafés, les sorties au lac... Je n'oublie pas également mes coéquipiers du club de foot : Alex, Alexandre, Fred, Etienne, Gabin « qui n'arrête pas à rigoler après faire des ponts aux adversaires », Guillaume, Ismail, Karim, Lotfi, Mao « qui n'arrête pas de courir dans tous les sens sur terrain », Maxime, Nico, Thibaut, Yacine et mon cher ami Amine « le bon dribleur » et le premier à me faire intégrer dans le groupe de foot, même si l'initiation au ski n'a pas été une réussite.

Finalement, j'adresse ma profonde reconnaissance à toute ma famille en Tunisie, particulièrement à ma mère et à mon père. Malgré la distance qui nous sépare, j'ai toujours senti leur soutien et leur encouragement. Ils ont toujours cru en moi et n'ont jamais cessé de me soutenir pour finaliser ce long travail que je leur dédie.

Table des matières

Préambule	8
Introduction	14
Chapitre I - État de l'art de la découpe à la scie à fil du silicium pour les applications photovoltaïques	18
1.1. Procédés de découpe à la scie à fil du silicium.....	18
1.1.1. <i>Principe de la découpe</i>	18
1.1.2. <i>Mécanismes de la découpe</i>	19
1.1.3. <i>Paramètres des procédés de découpe</i>	20
1.2. Défauts dus aux procédés de découpe	21
1.2.1. <i>Effet de la découpe sur la morphologie des tranches de silicium</i>	21
1.2.2. <i>Effet de la découpe sur les propriétés mécaniques des tranches de silicium</i>	23
1.3. Notion de couche d'endommagement	25
1.3.1. <i>Définition</i>	25
1.3.2. <i>Profondeur de l'endommagement</i>	25
1.4. Revue bibliographique sur la caractérisation de l'endommagement	26
1.4.1. <i>Approches théoriques</i>	26
1.4.2. <i>Approches expérimentales</i>	28
1.4.2.1. <i>Méthodes directes : profondeur de propagation des microfissures</i>	28
1.4.2.2. <i>Méthodes indirectes : vitesse d'attaque chimique et durée de vie des porteurs de charge minoritaires</i>	30
1.5. Résumé	36
Chapitre II - Méthodologie expérimentale de caractérisation de l'endommagement induit par la découpe	38
11.1. Démarche adoptée	38
11.1.1. <i>Conditions expérimentales de découpe au fil diamanté</i>	39
11.1.2. <i>Analyse des tranches brutes de découpe</i>	41
11.1.3. <i>Caractérisation des fissures en sub-surface</i>	42
11.1.3.1. <i>Caractérisation de la profondeur des fissures</i>	42
11.1.3.2. <i>Caractérisation de la morphologie des fissures</i>	43
11.1.4. <i>Caractérisation sur tranches entières par enlèvement progressif</i>	44

II.2.	Dispositifs expérimentaux mis en œuvre.....	45
II.2.1.	<i>Techniques de caractérisation de la surface brute de découpe</i>	45
II.2.1.1.	<i>Caractérisation morphologique</i>	45
II.2.1.2.	<i>Caractérisation structurale</i>	52
II.2.1.3.	<i>Caractérisation chimique</i>	57
II.2.1.4.	<i>Caractérisation mécanique</i>	59
II.2.2.	<i>Méthodologie de caractérisation des fissures</i>	63
II.2.2.1.	<i>Préparation des échantillons</i>	64
II.2.2.2.	<i>Solution chimique de révélation des fissures</i>	65
II.2.2.3.	<i>Imagerie optique sur coupe en biseau</i>	65
II.2.2.4.	<i>Extraction de la profondeur de propagation des fissures</i>	65
II.2.3.	<i>Méthodologie de caractérisation par enlèvement chimique progressif</i>	68
II.2.3.1.	<i>Protocole de l'enlèvement chimique progressif</i>	68
II.2.3.2.	<i>Optimisation des conditions d'attaque chimique</i>	70
II.2.3.3.	<i>Nettoyage des tranches avant passivation de surface</i>	74
II.2.3.4.	<i>Passivation des surfaces des tranches</i>	74
II.2.3.5.	<i>Mesure de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires</i>	78
II.3.	Résumé	84
Chapitre III - Analyse des tranches de silicium brutes de découpe au fil diamanté		85
III.1.	Sélection des échantillons.....	85
III.2.	Résistance mécanique des tranches de silicium et conditions de découpe	87
III.2.1.	<i>Tests en fonction des caractéristiques des fils diamantés</i>	88
III.2.2.	<i>Tests en fonction des paramètres de découpe</i>	89
III.2.3.	<i>Tests en fonction du liquide de découpe</i>	90
III.2.4.	<i>Synthèse de l'effet des conditions de découpe</i>	90
III.3.	Propriétés des surfaces brutes de découpe.....	91
III.3.1.	<i>Topographie des surfaces</i>	91
III.3.1.1.	<i>Effet des caractéristiques des fils diamantés</i>	91
III.3.1.2.	<i>Effet des paramètres de découpe</i>	95
III.3.1.3.	<i>Effet de la nature du liquide de découpe</i>	97
III.3.1.4.	<i>Résumé des propriétés de topographie de surface</i>	99
III.3.2.	<i>Propriétés cristallines des surfaces</i>	99
III.3.2.1.	<i>Phases métastables du silicium observables par spectrométrie Raman</i>	99
III.3.2.2.	<i>Typologie des spectres Raman des surfaces brutes de découpe</i>	101
III.3.2.3.	<i>Effet des conditions de découpe sur la distribution des phases du silicium</i>	103
III.3.2.4.	<i>Effet du nettoyage après découpe sur la distribution des phases du silicium</i>	106
III.3.2.5.	<i>Résumé des caractérisations par spectrométrie Raman</i>	108
III.3.3.	<i>Chimie de la surface brute de découpe par XPS</i>	108
III.3.3.1.	<i>Échantillons et paramètres d'analyse par XPS</i>	108

III.3.3.2.	<i>Éléments chimiques présents à la surface des tranches</i>	109
III.3.3.3.	<i>Spectres des électrons de cœur du silicium</i>	110
III.3.3.4.	<i>Spectres des électrons de cœur du carbone et de l'oxygène</i>	115
III.3.3.5.	<i>Résumé des caractérisations par XPS</i>	118
III.4.	Propagation des fissures en sub-surface	118
III.4.1.	<i>Indicateurs de profondeur de propagation</i>	118
III.4.1.1.	<i>Sélection des échantillons et préparation des coupes en biseau</i>	119
III.4.1.2.	<i>Effet de la granulométrie des diamants</i>	120
III.4.1.3.	<i>Effet de l'origine du fil</i>	121
III.4.1.4.	<i>Effet de la durée de coupe</i>	122
III.4.1.5.	<i>Effet du nombre de coupes par fil</i>	124
III.4.2.	<i>Évaluation des contraintes autour des fissures</i>	125
III.5.	Déformation de réseau du silicium en sub-surface	128
III.5.1.	<i>Caractérisation par DRX</i>	128
III.5.1.1.	<i>Diffraction sur les plans cristallographiques (400) du silicium</i>	129
III.5.1.2.	<i>Diffraction sur les plans cristallographiques (531) du silicium</i>	130
III.5.2.	<i>Caractérisation par EBSD</i>	132
III.5.3.	<i>Caractérisation par TEM</i>	133
III.5.4.	<i>Résumé des caractérisations par diffraction</i>	135
III.6.	Résumé	135
 Chapitre IV - Caractérisation de l'endommagement sur tranches entières en fonction de l'enlèvement progressif par attaque chimique 138		
IV.1.	Évolution de la vitesse d'attaque chimique	138
IV.1.1.	<i>Vitesse d'attaque chimique et endommagement de surface</i>	138
IV.1.2.	<i>Évaluation de l'homogénéité de l'attaque chimique</i>	139
IV.1.3.	<i>Enlèvement chimique progressif sur tranches brutes de découpe DW</i>	143
IV.1.3.1.	<i>Évolution de la topographie de surface aux faibles enlèvements</i>	143
IV.1.3.2.	<i>Distribution de la vitesse d'attaque sur la tranche</i>	144
IV.1.3.3.	<i>Évolution de la vitesse d'attaque sur la zone centrale des tranches</i>	145
IV.1.3.4.	<i>Interprétation de la sensibilité de la vitesse d'attaque à la couche SSD</i>	149
IV.1.4.	<i>Résumé et discussion</i>	154
IV.2.	Évolution de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires	156
IV.2.1.	<i>Choix des paramètres de mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires</i>	156
IV.2.1.1.	<i>Qualification des méthodes de passivation de surface</i>	156
IV.2.1.2.	<i>Passivation Al₂O₃ (10 nm) avec encapsulation SiN_x : H (75 nm)</i>	160
IV.2.1.3.	<i>Passivation Al₂O₃ (20 nm) avec recuit d'activation (450 °C, 30 min)</i>	162
IV.2.1.4.	<i>Évaluation de la mesure de la durée de vie effective</i>	165
IV.2.1.5.	<i>Synthèse des conditions de mesures retenues pour la durée de vie effective</i>	167
IV.2.2.	<i>Résultats de mesure de durée de vie sur tranches avec couche SSD</i>	167

IV.2.2.1. <i>Évolution de la durée de vie effective en fonction de l'enlèvement</i>	167
IV.2.2.2. <i>Discussion de l'évolution de la durée de vie effective</i>	169
IV.2.3. <i>Modélisation des mesures de durée de vie effective en fonction de l'enlèvement</i>	172
IV.3. Résumé et perspectives	175
Conclusion	178
Annexe 1	184
Annexe 2	186
Annexe 3	188
Annexe 4	190
Bibliographie	192
Liste des acronymes	198
Liste des symboles	200

Préambule

Contexte économique et technique de l'étude

A. 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.

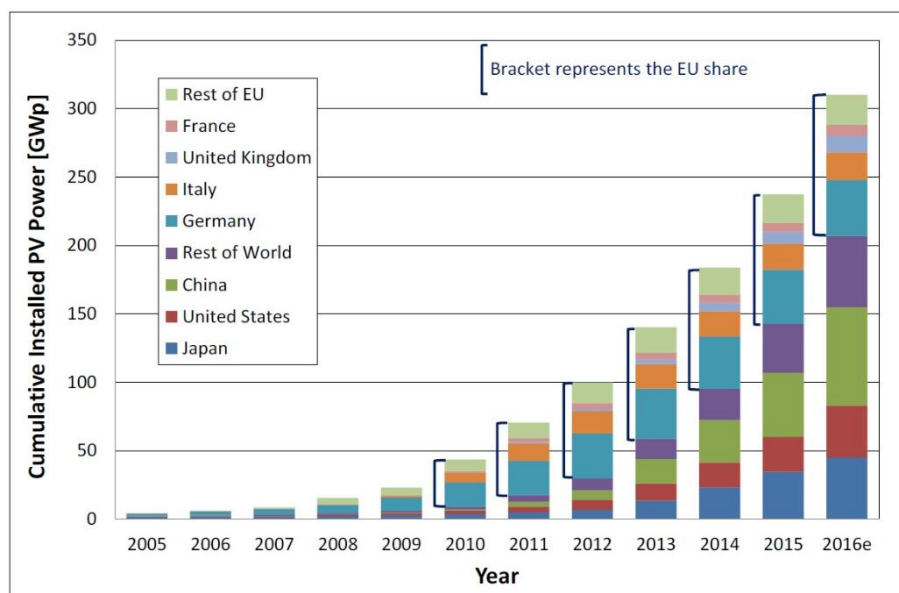


Figure 1 : Évolution du cumul de la puissance photovoltaïque installée dans le monde entre 2005 et 2016, d'après « PV Statut Report 2016 »¹.

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).

¹ <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/eur-scientific-and-technical-research-reports/pv-status-report-2016>

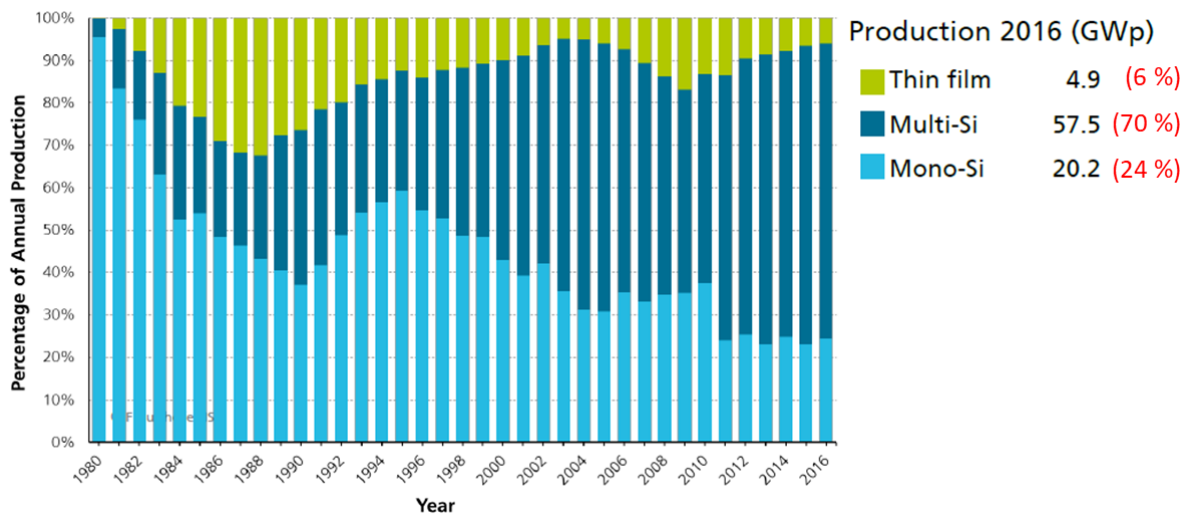


Figure 2 : Répartition de la production des cellules solaires photovoltaïques selon les différentes technologies entre 1980 et 2016, d'après « Photovoltaics Report, Fraunhofer ISE »².

B. 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.

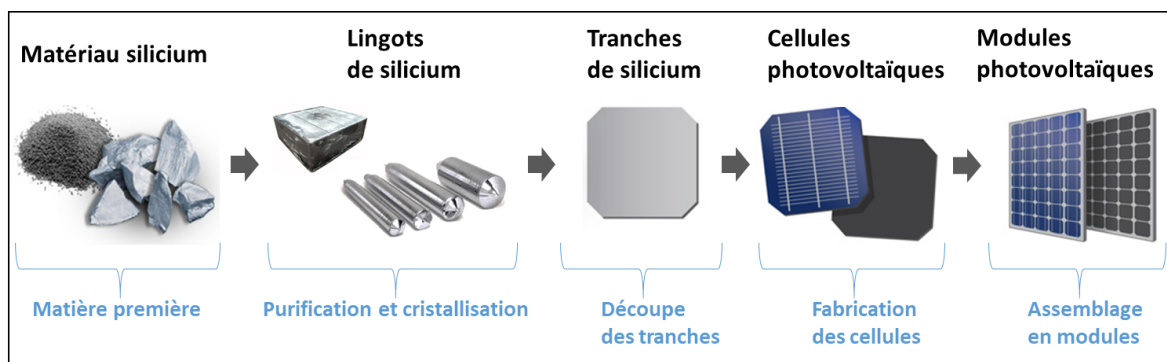


Figure 3 : Composition d'une chaîne de fabrication d'un panneau solaire photovoltaïque à base de silicium.

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

² <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>

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 : $156 \times 156 \text{ mm}^2$ et $125 \times 125 \text{ mm}^2$. Les briques sont ensuite découpées dans une scie à fil en une seule fois en tranches fines ($< 200 \text{ }\mu\text{m}$ 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, la limite théorique récemment recalculée par A. Richter et al. [3] étant de 29,43 % pour des cellules en silicium de $110 \text{ }\mu\text{m}$ 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

³ ITRPV « International Technology Roadmap for Photovoltaic », <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/>

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.

C. 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.

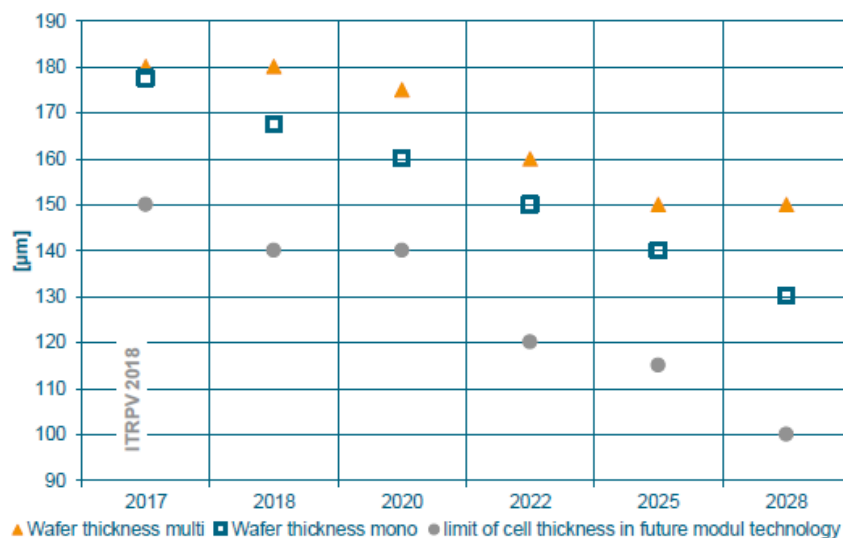


Figure 4 : Tendance prédite des épaisseurs minimales des tranches et des cellules PV à base de silicium, d'après « ITRPV 2018 ».

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.

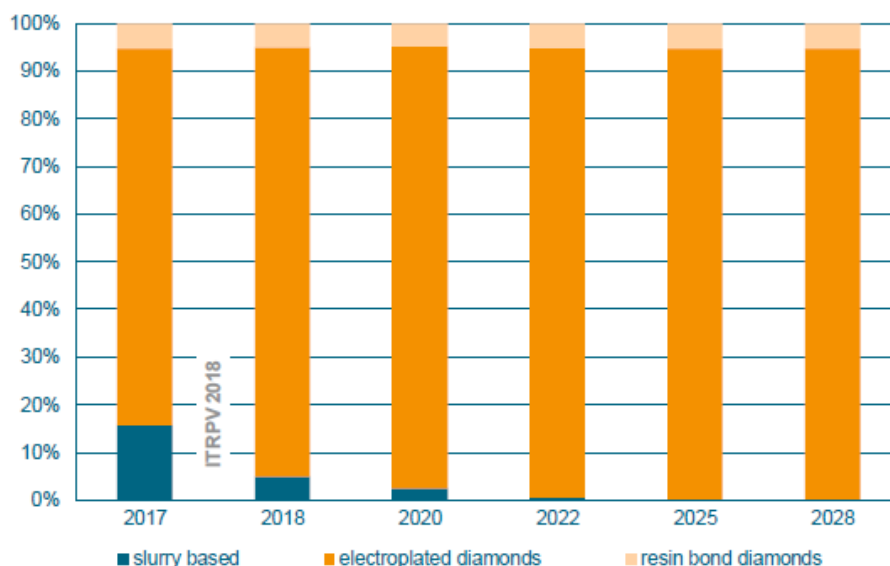


Figure 5 : Projection de la distribution des parts de marché des différentes techniques de découpe à la scie à fil du silicium monocristallin, d'après « ITRPV 2018 ».

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.

D. Environnement pratique de l'étude

Le laboratoire LMPS⁴ du CEA-LITEN⁵, 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

⁴ Laboratoire des Matériaux et Procédés pour le Solaire.

⁵ Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives - Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Énergies Nouvelles et Nanomatériaux.

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 photoluminescence⁶ 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.

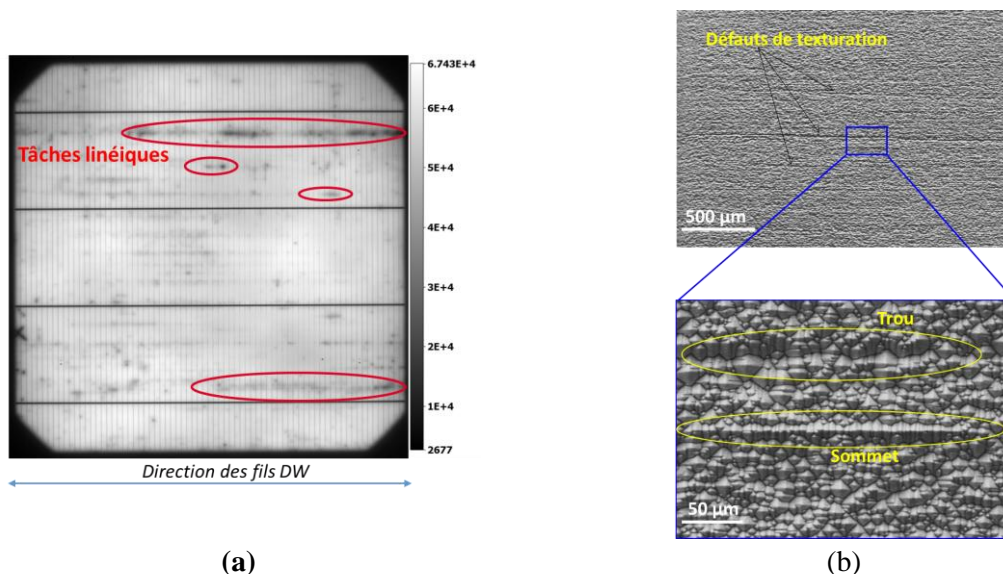


Figure 6 : Effet de défauts de découpe au fil diamanté sur (a) l'image de photoluminescence d'une cellule solaire PV et (b) sur les images MEB à deux grossissements d'une surface texturée de silicium par une solution KOH de concentration massique de 20 %, d'après [4].

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.

La géométrie de texturation⁷ (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 biaisées 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.

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.

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.

Chapitre I

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

Le but de ce chapitre est de décrire dans un premier temps les bases de la découpe à fil des tranches de silicium pour les applications photovoltaïques (PV). Puis, dans un deuxième temps, de présenter les effets de cette étape technologique sur l'état des tranches, nous introduirons alors la notion de couche d'endommagement (dite couche SSD pour « Sub-Surface Damage ») générée par ce procédé de découpe. Enfin, dans un troisième temps, nous présenterons un état de l'art des méthodes de caractérisation permettant de caractériser la profondeur de la couche SSD. Cet état de l'art permettra de positionner ce travail de thèse et de préciser la méthodologie de caractérisation que nous avons adoptée.

I.1. Procédés de découpe à la scie à fil du silicium

I.1.1. Principe de la découpe

Le silicium cristallin continue d'être le matériau dominant pour fabriquer les cellules solaires photovoltaïques. Le coût de production des tranches est de l'ordre de 43 % [1] du coût total de fabrication des modules. Traditionnellement, les tranches de Si sont découpées à partir des lingots en utilisant la technique de découpe à la scie à fil en présence d'une suspension d'abrasif.

Un schéma de cette technique, que nous nommerons « découpe SW » (pour « Slurry Wafering ») par la suite, est donné à la Figure 7. Le principe de cette technique consiste à utiliser un fil d'acier fin issu d'une bobine émettrice et enroulé plusieurs centaines de fois sur quatre guides fils formant ainsi une nappe avant d'être récupéré sur une bobine réceptrice. Ce fil, entraîné à une vitesse d'une dizaine de mètres par seconde, sert de véhicule à une suspension abrasive (aussi appelée « slurry ») qui est composée d'un mélange d'huile ou de polyéthylène-glycol et de particules de carbure de silicium (SiC). La suspension est déversée sur la nappe qui est en contact avec le bloc de silicium. Les grains d'abrasif sont emprisonnés entre le fil et le bloc de silicium. Ils enlèvent ainsi des fragments de matière par divers mécanismes d'usure. Ces fragments sont entraînés par la suspension abrasive. On obtient ainsi des centaines de plaques dont l'épaisseur est déterminée par le pas des guides fils utilisés pour constituer la nappe.

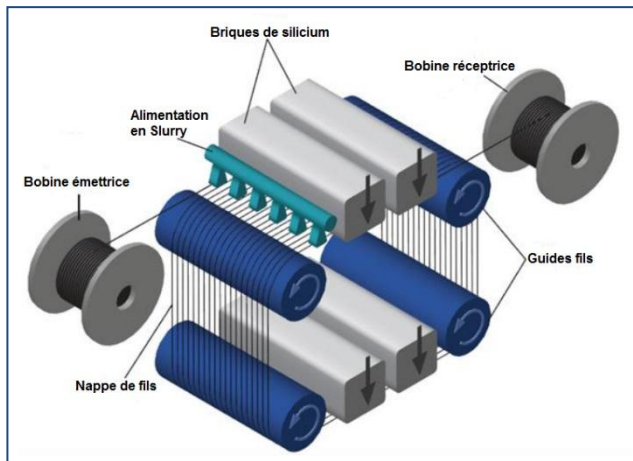


Figure 7 : Représentation schématique de la découpe SW en tranches des briques de silicium à la scie à fil, d'après [5].

La technique de découpe SW permet de découper des briques de grandes tailles, mais à cause d'une vitesse de découpe limitée, elle a l'inconvénient d'une faible productivité. Récemment, la découpe au fil diamanté (avec des abrasifs fixes) a suscité un grand intérêt industriel du fait de la possibilité d'augmenter la vitesse de découpe pour atteindre une productivité deux à trois fois plus élevée. De plus le recyclage du matériau perdu lors de la découpe est potentiellement plus facile car la partie solide est exclusivement composée de fragments de silicium et non d'un mélange avec des particules de SiC rendant la séparation difficile. En effet, le fil d'acier utilisé, d'un diamètre plus fin, est muni de grains de diamant, fixés à sa surface, qui assurent l'abrasion du silicium et permettent le sciage. Par la suite, nous nommerons cette découpe au fil diamanté « découpe DW » (pour « Diamond Wafering »).

I.1.2. Mécanismes de la découpe

Malgré la similarité des deux procédés, ces découpes correspondent à des mécanismes d'interaction fil/silicium différents, schématisés sur la Figure 8. L'enlèvement de matière résulte d'une abrasion à trois corps pour la découpe SW et à deux corps pour la découpe DW. Ces deux mécanismes d'interaction ont été largement étudiés dans le domaine de la tribologie [6] mettant en évidence une vitesse d'abrasion à deux corps plus grande d'un facteur de plusieurs unités par rapport à la vitesse d'abrasion à trois corps. Il convient de noter que dans le cas de la découpe DW, un mouvement de va-et-vient est appliqué au fil en plus du défilement afin d'en limiter la consommation.

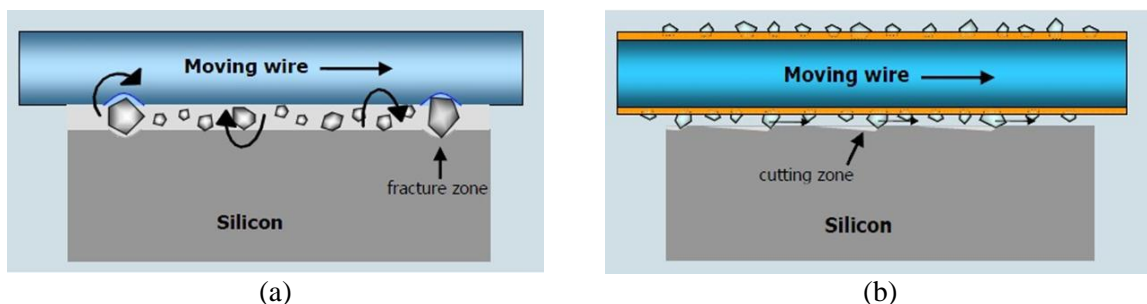


Figure 8 : Représentations schématiques des mécanismes de découpe (a) SW, (b) DW, du silicium, d'après [5].

La différence des mécanismes de découpe se traduit également par un état de surface très différent. La Figure 9 montre des images typiques de l'observation en microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface des tranches de silicium brutes de découpe.

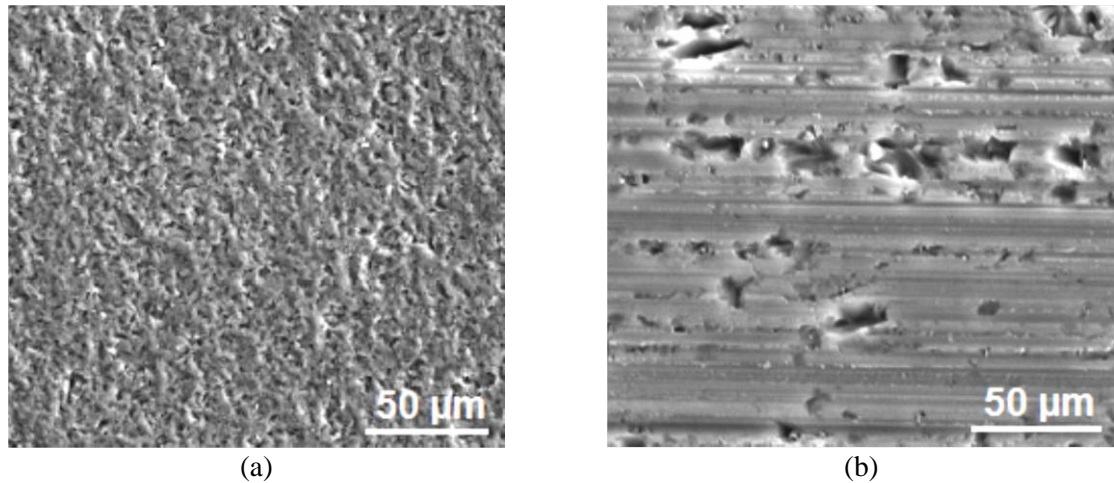


Figure 9 : Images MEB de surfaces de tranches brutes de découpe de Si monocristallin : (a) découpe SW ; (b) découpe DW, sens de déplacement du fil : horizontal.

La surface des tranches découpées SW présente un aspect en forme de cratères uniformément distribués qui reflètent les indentations laissées par les grains d’abrasif libre (Figure 9.a) en interaction à trois corps. L’aspect strié avec des écaillures plus hétérogène (Figure 9.b) est caractéristique de la surface des plaques découpées DW et de l’interaction à deux corps.

1.1.3. Paramètres des procédés de découpe

La Tableau 1 dresse un descriptif des paramètres principaux mis en regard pour les deux procédés de découpe des tranches de silicium que nous avons présentés précédemment. Selon les valeurs indiquées dans ce tableau, le mode d’interaction à deux corps de la découpe DW permet de réduire considérablement la durée de la découpe en tranches (facteur 2 au minimum). De plus, le plus faible diamètre du fil utilisé pour cette découpe définit une largeur de trait de coupe plus faible. Cette particularité permet d’envisager de diminuer l’épaisseur des tranches [7] sans augmenter la proportion de matière perdue. La productivité de la découpe en tranches est ainsi augmentée avec une durée de découpe plus courte et un nombre de tranches par brique plus important.

Tableau 1 : Paramètres des procédés de découpe SW et DW [7], [8].

Paramètre	Découpe SW	Découpe DW
Type de fils	Fil en acier nu	Fil en acier diamanté
Diamètre des fils	Entre 120 µm et 160 µm	Entre 60 µm et 120 µm
Liquide de découpe	Huile ou polyéthylène glycol (PEG)	Eau plus surfactant
Abrasif	Grains de SiC en suspension dans le liquide de découpe	Grains de diamant sertis sur le fil dans une résine ou une couche de nickel
Taille des grains d’abrasif	Entre 5 µm et 30 µm	Entre 6 µm et 25 µm
Vitesse de défilement	5 m.s ⁻¹ à 15 m.s ⁻¹	5 m.s ⁻¹ à 30 m.s ⁻¹
Mouvement de va-et-vient	Non	Oui
Durée de découpe	6 h à 8 h par coupe	Moins de 3 h par coupe
Nettoyage des tranches après découpe	Nettoyage chimique	Nettoyage chimique

I.2. Défauts dus aux procédés de découpe

I.2.1. Effet de la découpe sur la morphologie des tranches de silicium

Avec les deux procédés de découpe à la scie à fil, la qualité de surface obtenue s'avère être conditionnée par les paramètres de découpe. A. Bidiville et al. [9] ont analysé la topographie de surface obtenue après les sciages SW et DW. Leurs travaux ont montré que la rugosité de surface est bien liée au mouvement du fil et à celui des abrasifs. Comme le montre la Figure 10.a, à l'échelle d'une tranche, la surface découpée DW présente des sillons réguliers par rapport à celle découpée SW. Cet effet est dû au fait qu'avec le sciage DW, les tranches sont généralement découpées avec le mouvement de va-et-vient du fil et avec une vitesse de découpe rapide. Ainsi des traces de sciage sont induites à chaque inversion de direction du fil. Quant à la rugosité de surface, elle diminue fortement entre l'entrée et la sortie du fil sur la tranche découpée SW, par contre elle ne varie pas beaucoup le long du trajet du fil dans la découpe DW (Figure 10.a).

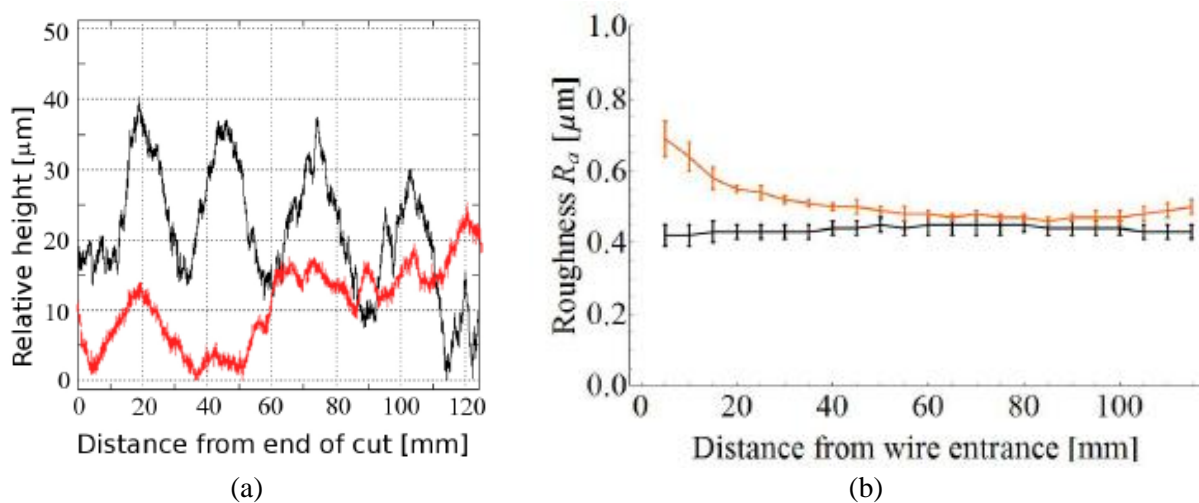


Figure 10 : Comparaison de la topographie de surface de tranches de Si brutes de découpe DW et SW avec (a) profils de la surface dans la direction perpendiculaire au défilement du fil et (b) rugosité de surface en fonction de l'entrée et de la sortie du fil pour la découpe SW (rouge) et la découpe DW (noire), d'après [9]. La rugosité est mesurée dans la direction perpendiculaire au défilement du fil.

La vitesse du fil de découpe est également un paramètre conditionnant l'état de surface obtenu. Ce paramètre est particulièrement important pour le nouveau procédé de découpe DW pour lequel la variation de la vitesse du fil peut être plus importante. Un travail récent de S. Wurzner et al. [10] souligne qu'on obtient une surface moins rugueuse en augmentant la vitesse du fil DW (Figure 11.a), par contre la surface se caractérise par un ratio d'amorphisation plus important (Figure 11.b). Ce ratio est calculé à partir du rapport r des aires sous les pics Raman du silicium amorphe (a-Si) et du silicium cristallin (c-Si) (Annexe 1). L'amorphisation est expliquée par le comportement du silicium soumis à des valeurs élevées de la pression de contact, entre les grains et la surface du silicium, intervenant pendant la découpe avec ces vitesses.

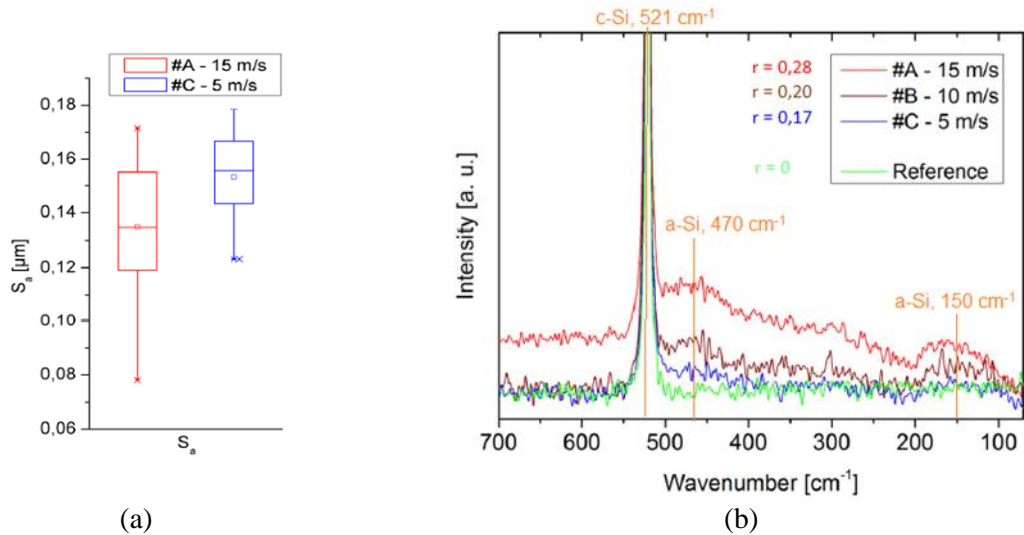


Figure 11 : Effet de la vitesse de défilement du fil en découpe DW avec (a) la statistique (diagramme en boîtes) de la rugosité de surface S_a pour deux tranches #A et #C découpées avec deux vitesses de fil différentes et (b), les spectres Raman sur la surface de tranches #A, #B et #C, d'après [10]. Les pics Raman du silicium amorphe sont localisés à 470 et 150 cm^{-1} et celui du silicium cristallin est situé à 521 cm^{-1} .

Le Tableau 2 présente les résultats saillants qui relient les paramètres de découpe à la morphologie de surface obtenue. Nous retenons que la morphologie des tranches est l'aspect le plus traité dans les travaux de recherche en vue d'une optimisation industrielle de la découpe à la scie à fil.

Tableau 2 : Récapitulatif de l'effet de la découpe sur la morphologie des tranches de silicium.

Procédé	Paramètres de découpe étudiés	Propriétés mesurées (Techniques de caractérisation)	Résultats principaux	Réf.
SW	Pression de contact exercée par le fil	Rugosité (Profilomètre optique)	- Pas de relation	[11], [12]
	Entrée et sortie du fil	Rugosité (Profilomètre optique)	- Surface plus rugueuse en entrée qu'à la sortie	[9], [13]
	Charge en débris de silicium du fluide de découpe	Distribution de taille de particules (Diffusion laser) Caractérisation de la géométrie des tranches et de la rugosité de surface (Équipement dédié)	- Traces de découpes visibles dès que la charge atteint 4%	[14]
DW	Fluide de découpe	Rugosité, Variation d'épaisseur (Système de mesure par microscopie confocale en lumière blanche)	- Pas d'effet du type de fluide sur l'amplitude de variation d'épaisseur des tranches pour un même type de matériau silicium - Rugosité plus faible avec un fluide aqueux sans glycol	[15]
	Vitesse du fil de découpe	Rugosité (Microscopie confocale laser) Amorphisation (Spectrométrie Raman)	- Aspect de surface plus homogène à faible vitesse mais légèrement plus rugueux - Fraction de Si amorphe plus importante à haute vitesse	[10]
	Nettoyage des plaques après découpe	Amorphisation (Spectrométrie Raman)	- Réduction de 50 % de l'épaisseur de la couche amorphe après un nettoyage chimique	[10]

I.2.2. Effet de la découpe sur les propriétés mécaniques des tranches de silicium

Les tranches de silicium découpées à la scie à fil peuvent être d'assez faible épaisseur. Aujourd'hui, l'épaisseur standard en production industrielle est de l'ordre de 180 μm . Pour optimiser la quantité de silicium utilisée pour les cellules, la tendance est de réduire cette épaisseur. Néanmoins ces faibles épaisseurs s'accompagnent d'un risque important de fracture des tranches lors des manipulations ou du transport entre les différentes étapes d'élaboration des cellules. Des travaux antérieurs ont montré que l'amorce de rupture est liée directement à l'état des tranches après découpe. Le Tableau 3 résume les effets les plus importants rapportés dans la littérature.

Tableau 3 : Propriétés mécaniques des tranches de silicium découpées à la scie à fil.

Effets de la découpe	Propriétés mesurées (Techniques de caractérisation)	Résultats principaux	Réf.
États des surfaces	Résistance mécanique (Flexion 4-lignes)	- Surface polie plus résistante qu'une surface rugueuse	[16]
Traces de découpe	Résistance mécanique (Flexion 4-lignes)	- Anisotropie de résistance mécanique des tranches découpées au fil diamanté : plus résistantes perpendiculairement au sens des sillons de découpe	[16]
Amorphisation de surface	Résistance mécanique (Flexion 4-lignes)	- Amélioration de la résistance mécanique avec enlèvement d'une fine couche par attaque chimique	[17]
Défauts au bord des plaques	Résistance mécanique (Flexion 4-lignes)	- Amélioration de 33 % de la résistance mécanique avec attaque chimique des bords seulement	[18], [19]
Contraintes résiduelles	Contraintes résiduelles (Polariscopes proche infrarouge) Résistance mécanique (Flexion 4-lignes)	- Contraintes résiduelles de tension sur les tranches après découpe : diminuent la résistance mécanique - Réduction du niveau des contraintes résiduelles à 50 % après attaque chimique de la zone endommagée	[20]
Microfissures	Longueurs et densité des microfissures (Microscopie électronique en transmission - TEM)	- Existence des microfissures sur des plaques découpées à la scie à fil : longueurs d'environ 10 à 15 μm	[21]
	Longueurs et densité des microfissures (Microscopie optique)	- Densité des microfissures deux fois plus grande sur des tranches découpées DW que découpées SW. - Microfissures plus longues aux bords qu'au centre des plaques découpées DW	[22]
	Résistance mécanique (Flexion 4 lignes, flexion bi-axiale)	- Dépendance de la résistance mécanique aux longueurs des microfissures	[22]
Défauts de structure	Dislocations (TEM, coupes transversales)	- La découpe DW génère un réseau de dislocations (jusqu'à 1 μm en profondeur) en sub-surface	[23], [24]

La rupture mécanique des tranches de silicium est fondamentalement liée à la présence de microfissures générées durant les procédés de sciage au fil. Des observations microscopiques montrent que ces microfissures s'étendent de la surface de la tranche vers le volume et ont des longueurs de l'ordre de 10 à 15 μm , en particulier, celles des bords des tranches sont les plus longues [21], [22]. Ceci est expliqué par l'état d'usure du fil de découpe entre l'entrée et la sortie du fil dans la brique et entre le début et la fin de la découpe.

Dans la littérature, différents travaux traitent des mécanismes d'amorçage des microfissures suite à l'interaction d'un matériau fragile avec un abrasif dur. L'enlèvement de matière, qui se fait par abrasion de ces matériaux, associe un processus d'indentation suivi d'un écaillage entre lesquels se forment les microfissures. Cela est résumé par Sreejith et Ngoi [25] sur la Figure 12.

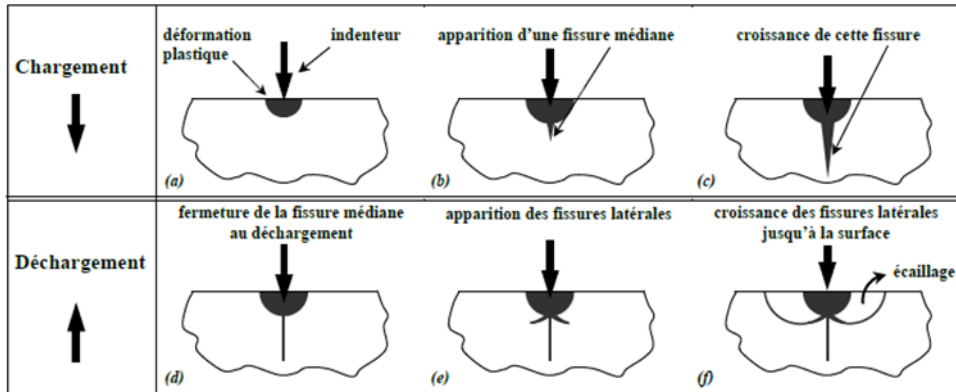


Figure 12 : Étapes d'indentation d'un matériau fragile, d'après [25].

De tels processus interviennent lors de l'enlèvement de matière dans du silicium. En effet, le sciage à fil des tranches de silicium crée un réseau de microfissures en profondeur dû à l'interaction de chaque grain abrasif avec le matériau. H.J. Möller et al. [21] ont proposé des hypothèses sur la formation de ces défauts mécaniques. Les microfissures s'initient à partir d'une zone fortement distordue après l'indentation par un grain abrasif. Cette zone est dominée par une densité importante de dislocations et de changement de phase du silicium. La génération de dislocations et les transformations de phases permettent au silicium de relaxer les contraintes de compression générées par un grain abrasif. Après la diminution de la pression, les contraintes de tension et de cisaillement deviennent dominantes, ce qui favorise l'amorçage des microfissures. Ces hypothèses ont été consolidées par des travaux expérimentaux d'A. M. Kovalchenko et al. [24]. La Figure 13 présente un schéma qui résume les mécanismes proposés. Grâce à une observation par microscopie fortement résolue, ces auteurs ont également mis en évidence quelques défauts tels que les dislocations.

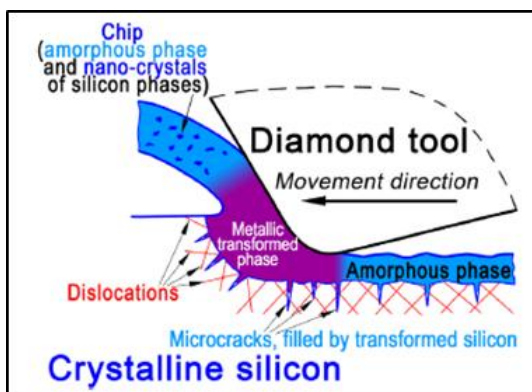


Figure 13 : Schéma de la découpe ductile du silicium avec la formation des microfissures et les transformations du matériau, d'après [24].

Par ailleurs, la propagation des microfissures générées par la découpe à fil du silicium fait aujourd'hui l'objet de plusieurs travaux de recherche dans le domaine solaire PV. L'objectif est de comprendre les sources de rupture des tranches découpées. Des études sur du silicium monocristallin ont suggéré que la propagation d'une microfissure induit une distorsion du réseau de silicium qui s'étend sur une profondeur de 1 à 2 μm [26], [27]. Ces résultats ont été confortés par des analyses EBSD (« Electron Back-Scatter Diffraction ») [28], qui montrent que la déformation du silicium

s'étale dans une zone de 10 μm autour de la microfissure. Ces travaux associent cette modification de l'état du matériau au changement des propriétés mécaniques locales autour d'une microfissure. Grâce à des mesures de nanoindentation, ces travaux montrent une chute de la dureté du matériau aux abords de la microfissure.

1.3. Notion de couche d'endommagement

1.3.1. Définition

Nous avons vu que les propriétés du matériau de la surface ainsi que de la zone de matériau proche de la surface, dite « sub-surface », des tranches de silicium découpées par les procédés SW et DW est perturbée par les différents défauts générés par la découpe. Dans la littérature, cet effet est souvent décrit par la présence d'une couche d'endommagement qui contient les microfissures, les contraintes résiduelles, les phases transformées, les dislocations et tous les autres types d'endommagements pouvant être présents. Nous désignons cette couche par SSD (pour « *Sub-Surface Damage* ») par la suite.

Une tranche de silicium, brute de découpe, n'est donc pas homogène en profondeur. Elle peut être représentée comme la superposition de trois couches (Figure 14) : une couche représente le volume du silicium non affecté par la découpe et une couche SSD sur chacune des faces de la tranche.

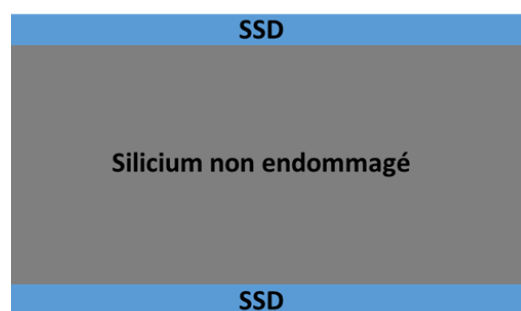


Figure 14 : Schéma de la section d'une tranche de silicium brute de découpe.

1.3.2. Profondeur de l'endommagement

Pour les tranches de silicium PV, qui sont assez fines ($<180 \mu\text{m}$), la couche SSD affecte aussi les propriétés mécaniques, optiques et optoélectroniques du silicium. Pour cette raison, l'enlèvement de cette couche est indispensable pour améliorer le rendement des cellules.

Des attaques en solutions chimiques alcalines [29] ou acides [30] sont souvent utilisées pour enlever cette couche. Cette étape est également celle qui permet d'obtenir une texturation de surface des tranches nécessaire à la réduction de la réflectivité des cellules solaires. Dans la chaîne de fabrication des cellules solaire PV, cette étape est appelée la « texturation ». Cette étape technologique est donc une source de perte de matière supplémentaire s'ajoutant à celle de l'étape de découpe (perte par trait de coupe). Pour limiter cette perte il faut optimiser l'enlèvement de matière lors de la texturation. Cette optimisation suppose une connaissance précise de l'endommagement induit par la découpe. En particulier, la profondeur de la couche SSD est un des paramètres critiques.

De plus, la profondeur de la couche SSD aujourd'hui évaluée à 10 μm n'est pas compatible avec l'objectif de réduction des coûts qui vise à utiliser des tranches de plus en plus fines. Ainsi, dans le contexte de la réduction des coûts des tranches de silicium PV, l'optimisation de l'étape de découpe devient l'un des points clés de la feuille de route en particulier au niveau de la maîtrise de la couche SSD induite par la découpe DW. L'évaluation de la profondeur de cette couche en lien avec les conditions de découpe est indispensable à cette maîtrise.

I.4. Revue bibliographique sur la caractérisation de l'endommagement

En mode de production industrielle des tranches de silicium par découpe à la scie à fil, on contrôle les paramètres morphologiques des tranches telles que leurs épaisseurs, leurs dispersions d'épaisseur et leurs rugosités de surface. En revanche, il n'existe pas un moyen simple pour déterminer la profondeur de la couche SSD et sa distribution sur la tranche [31]. Ce sujet a commencé à être traité ces dernières années et différentes approches ont été proposées. Nous ne présenterons pas une bibliographie exhaustive de toutes ces approches mais nous nous limiterons à celles qui sont utiles dans le contexte de ce travail.

I.4.1. Approches théoriques

L'une des premières approches pour caractériser la profondeur de la couche SSD est la détermination de la limite théorique de propagation des microfissures. En s'appuyant sur des bases de la mécanique de rupture par indentation, l'abrasif est modélisé par un indenteur de géométrie définie. Connaissant les propriétés de l'indenteur et celles du matériau indenté, la profondeur des microfissures induites par l'application d'une pression connue pourrait être prédite.

Avec l'émergence de la découpe DW pour les applications solaires PV, de nombreuses approches ont été mises en œuvre pour comprendre et expliquer l'endommagement généré par ce nouveau type de découpe. T. Liu et al. [32] ont proposé un modèle prédictif de la profondeur de la couche SSD engendrée par la découpe DW (Figure 15). Ce modèle considère qu'à un instant donné N grains sont en contact avec le substrat de silicium. Ces grains d'abrasif sont, repérés par leur position angulaire θ_i , $i = 1 \dots N$, sur le fil diamanté de diamètre effectif R (Figure 15.b). Tous les grains sont modélisés par un indenteur Vickers de demi-angle au sommet α_0 (Figure 15.b). Lors de son mouvement, l'indenteur est soumis à une force de composantes normale P et tangentielle Q . Ces forces, à l'échelle d'un grain, génèrent une indentation de profondeur h_i et une rayure qui permettent la découpe.

De plus, comme nous l'avons présenté dans le § II.2, un système de microfissures est créé sous la zone de haute pression de l'indenteur. Ce sont principalement des microfissures latérales, de profondeur C_{li} , qui se propagent à la surface, et des microfissures médianes, de profondeur C_{mi} , qui se propagent dans le volume. Ces dernières pourraient être à l'origine de la couche SSD.

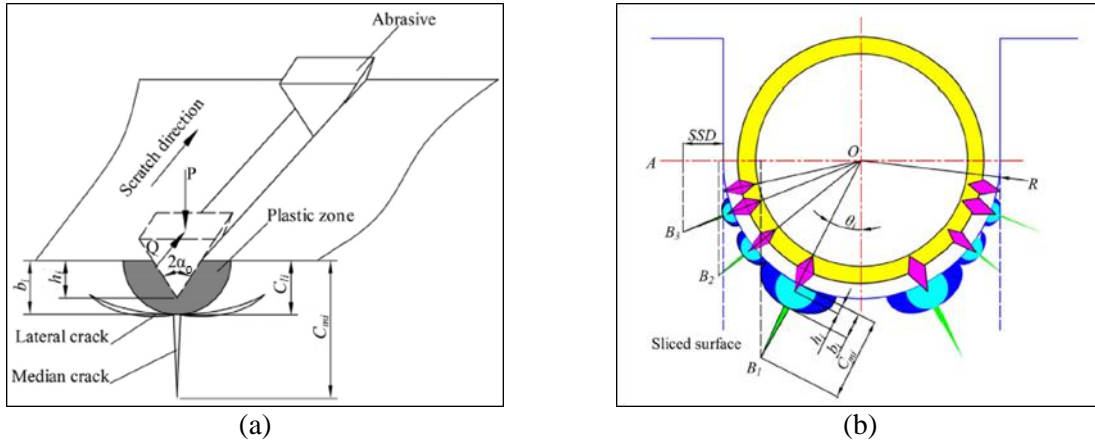


Figure 15 : (a) Schéma du système de fissuration par indentation et rayure du silicium, (b) Schéma d'un fil diamanté en découpe du silicium et les microfissures associées aux grains diamant (vue en section perpendiculairement au mouvement du fil), d'après [32].

Dans ces conditions la profondeur de la couche SSD est donnée par la relation suivante :

$$SSD = \max_{i=1, \dots, N} [(R + C_{mi}) \sin \theta_i - R] . \quad (1.1)$$

D'après l'étude de Lawn et al. [31], la profondeur théorique des microfissures médianes, C_{mi} , exprimée en mètres, est donnée par :

$$C_{mi} = \left(\left(1 + \frac{X_e^M}{X_r^M} \right) (\cot \alpha_0)^{2/3} \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{K_{IC}} \right)^{2/3} . \quad (1.2)$$

Les paramètres fixes de l'équation (1.2) sont donnés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres de calcul de l'équation (1.2).

Paramètre	Désignation	Valeur	Réfs.
X_e^M, X_r^M	Deux coefficients d'indentation adimensionnels	$X_e^M = 0,032 \pm 0,008$ $X_r^M = 0,02 \pm 0,002$	[31]
α_0	Demi-angle au sommet de l'indenteur	De 30° à 90° selon le type d'indenteur Indenteur Vickers $\alpha_0 = 68^\circ$	
E	Module d'Young	Pour T = 300 K E = 130 GPa pour c-Si <100> E = 169 GPa pour c-Si <110> E = 188 GPa pour c-Si <111>	[33]
H	Dureté	Pour T = 300 K H = 11,3 GPa pour c-Si <100> H = 13,0 GPa pour c-Si <110> H = 13,2 GPa pour c-Si <111>	[33]
K_{IC}	Ténacité ou résistance à la propagation des fissures	De $0,82 \text{ Pa.m}^{1/2}$ à $1,18 \text{ Pa.m}^{1/2}$	[34]

La relation (1.2) nécessite la connaissance de la composante normale P de la force agissant sur l'indenteur. Cette force est fonction de la profondeur d'indentation h_i , laquelle a été reliée par Gao et Ge [35] aux vitesses longitudinale (de rayure) et normale (de découpe) du fil P . La connaissance du

demi-angle des grains, de leur densité et des vitesses de rayure et de découpe permettent de calculer la profondeur de la couche SSD. La Figure 16 extraite de [32] montre la dépendance de la profondeur théorique de la couche SSD à la vitesse du fil dans la gamme de 1 à 10 m.s⁻¹. Actuellement, les vitesses des fils diamantés sont supérieures à 10 m.s⁻¹, nous nous attendons donc à des profondeurs théoriques de la couche SSD de moins de 10 µm.

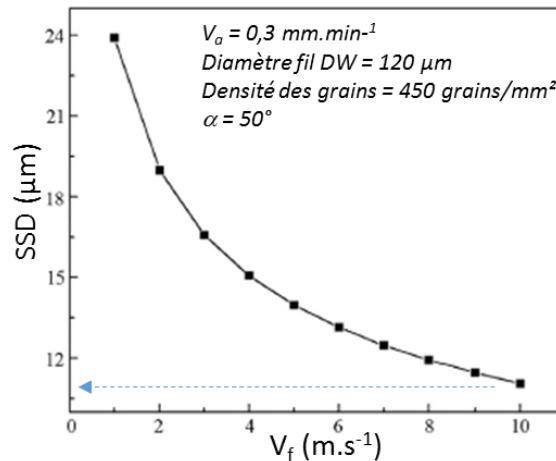


Figure 16 : Profondeur théorique de la couche SSD en fonction de la vitesse du fil, d'après [32].

Le modèle Liu est basé sur des hypothèses non vérifiées expérimentalement comme par exemple :

- Les grains ont une forme d'indenteur Vickers ;
- Les microfissures médianes sont générées dans l'axe de l'indenteur ;
- La contribution à la couche SSD des microfissures latérales est négligeable.

Toutefois, Liu estime, en comparant les valeurs théoriques et expérimentales, que l'erreur sur le calcul de la profondeur de la couche SSD n'excède pas 10 %.

I.4.2. Approches expérimentales

I.4.2.1. Méthodes directes : profondeur de propagation des microfissures

Des méthodes expérimentales basées sur des signatures différentes de l'endommagement ont été proposées dans la littérature pour caractériser la couche SSD. Selon le type de défaut visé, des informations qualitatives et quantitatives sont extraites.

Une première façon d'analyser l'endommagement induit par la découpe en tranches est d'observer les coupes transverses près de la surface. Des observations microscopiques ont été exploitées pour analyser les microfissures générées. Ces observations nécessitent d'une part une révélation chimique pour pouvoir ouvrir les microfissures, et d'autre part une analyse sur des coupes biaisées afin d'étendre spatialement la zone d'intérêt. Des premiers travaux de Sopori et al. [23] sur des échantillons issus des deux découpes SW et DW ont montré la présence des microfissures au-delà de 10 µm en profondeur. La coupe est obtenue par polissage d'un biseau selon le schéma de la Figure 17, l'angle de biseau choisi est de 10 degrés (facteur d'expansion de 5,8) et la solution de révélation chimique est de type « Sopori ». Dans une première approche, la profondeur de la couche SSD peut être déterminée par la profondeur maximale de présence des microfissures. Néanmoins seule une

analyse statistique de la profondeur de pénétration des microfissures peut donner une valeur représentative de l'endommagement.

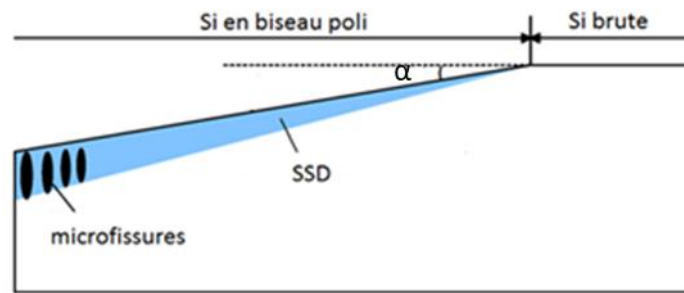


Figure 17 : Représentation schématique d'un biseau poli d'un angle α .

Des développements sur l'exploitation de cette méthode ont été publiés. En utilisant des angles de biseau plus faibles (de 2 à 3 degrés). A. Grün et al. [36] ont pu traiter statistiquement les profondeurs de pénétration des microfissures. À l'aide de méthodes de traitement d'images optiques (méthode de comptage et méthode de niveau de gris), ils ont pu extraire non seulement des profondeurs de pénétration mais aussi des densités de microfissures sur des échantillons choisis du centre de la tranche. La Figure 18 illustre un exemple de leurs résultats.

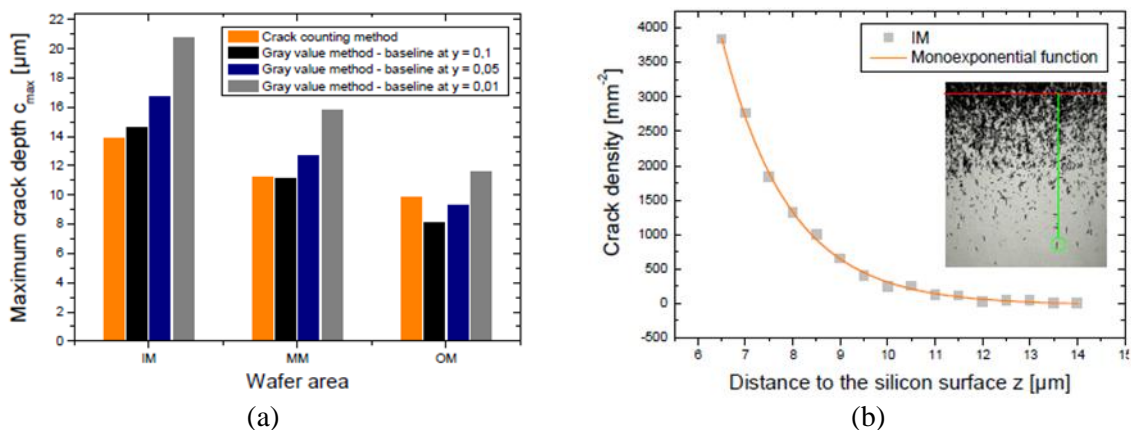


Figure 18 : Analyse statistique de la profondeur des microfissures sur coupe en biseau avec (a) histogrammes de la profondeur maximale des microfissures C_{max} obtenue par deux méthodes de traitement avec différentes lignes de bases définissant la limite entre le biseau poli et la surface. Trois positions IM, MM et OM par rapport à la direction du fil sont analysées, (b) Distribution de la densité des microfissures en fonction de la profondeur pour la position IM (méthode de comptage), d'après [36].

Cette approche expérimentale a un intérêt pratique lorsqu'on veut comparer des tranches issues de différentes découpes en se basant sur un critère de la limite des microfissures ou de leurs densités. En revanche, elle présente quelques verrous. Outre les défauts de préparation par polissage, la limite entre le biseau poli et la surface de la tranche (non polie) peut être mal définie et induire une erreur importante sur l'évaluation de la profondeur des microfissures. La méthode adoptée pour le traitement des images et l'analyse statistique conditionnent également la précision des résultats.

Dans notre laboratoire, cette approche a été reprise dans le cadre de travaux internes sur la découpe du silicium [37]. Un algorithme d'analyse a été établi puis amélioré pour cette application, et un travail d'optimisation de la préparation des biseaux polis a permis de faciliter les traitements. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes référés à cette approche comme outil d'interprétation dans notre démarche. Nous décrirons les différentes étapes dans le chapitre 2.

1.4.2.2. Méthodes indirectes : vitesse d'attaque chimique et durée de vie des porteurs de charge minoritaires

La littérature rapporte plusieurs travaux, sur la caractérisation de la couche SSD induite par la découpe en tranches, basés sur des mesures indirectes. Certaines mesures physiques sont très sensibles à la variation de la structure du matériau près de la surface. En présence d'une couche SSD, il est donc possible d'évaluer indirectement sa profondeur. C'est une approche qui a été utilisée dans plusieurs domaines et appliquée sur différents types de matériaux en vue de caractériser leur endommagement par des méthodes non destructives. Pour ce faire, des propriétés physiques, chimiques, mécaniques et électriques ont été mesurées. Dans cette revue bibliographique, nous ne décrivons que deux propriétés auxquelles nous nous sommes intéressés : la vitesse d'enlèvement par attaque chimique et la durée de vie des porteurs de charge minoritaires en fonction de cet enlèvement.

a. Couche SSD et vitesse d'enlèvement par attaque chimique

C'est une méthode initialement adoptée pour étudier la couche SSD générée par l'usinage d'autres matériaux fragiles comme les céramiques et les verres [38]. Cette méthode est basée sur la sensibilité de la vitesse d'attaque chimique à la qualité du matériau. La présence d'une densité de défauts élevée (écrouissage, amorphisation...) est favorable à une attaque chimique plus rapide (liaisons pendantes, dislocations...). Par conséquent, la couche SSD pourrait se distinguer du matériau de volume non endommagé par une vitesse d'attaque chimique plus grande. Le principe de la méthode consiste donc à procéder par un retrait progressif de matière par attaque chimique et la construction d'un profil de vitesse d'attaque en fonction de l'enlèvement.

Pour le matériau silicium, et dans le domaine du solaire PV, cette méthode a été exploitée pour étudier la couche SSD induite par la découpe à la scie à fil. L'une des premières études concerne des tranches de silicium multicristallin (mc-Si) découpées SW [12]. Les tranches d'épaisseur moyenne d'environ 300 μm sont attaquées dans une solution aqueuse de NaOH à 2 % chauffée à 85°C pendant des durées variant de 30 secondes à 12 minutes. La mesure de l'épaisseur enlevée est déduite de la pesée des tranches avant et après l'attaque chimique.

La Figure 19 indique que l'épaisseur enlevée dépend linéairement de la durée de l'attaque mais présente une rupture de pente qui met en évidence deux régimes d'enlèvement. Le premier régime, dont la vitesse d'attaque est la plus grande, correspond à l'enlèvement de la couche SSD. Le deuxième régime, correspond à l'attaque du silicium non modifié par la découpe. La transition entre les deux régimes permet d'estimer la profondeur de l'endommagement qui est évaluée ici à 2,5 μm .

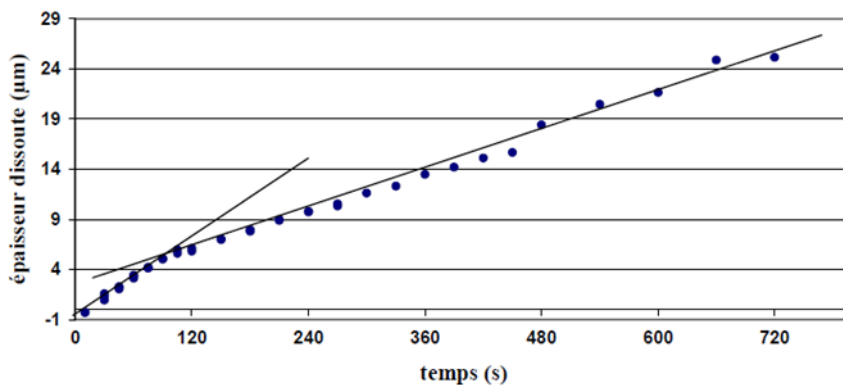


Figure 19 : Épaisseur totale enlevée en fonction de la durée d'attaque dans la solution alcaline des tranches de silicium mc-Si découpé SW, d'après [12].

Dans la continuité de la méthode de vitesse d'attaque chimique, quelques travaux de recherches récents ont mis en œuvre des attaques chimiques par des solutions acides. La cinétique d'attaque ainsi que l'évolution de la morphologie sont discutées. Des résultats d'attaque chimique dans une solution acide diluée ont été rapportés sur des échantillons de silicium mc-Si et c-Si, découpés SW [39]. Les échantillons, de taille $15 \times 15 \text{ mm}^2$ extraits des tranches brutes de découpe d'épaisseur moyenne d'environ $180 \mu\text{m}$, sont attaqués dans une solution HF: HNO_3 : H_2SiF_6 pendant des durées variant de 10 secondes à 5 minutes. La pesée des échantillons avant et après l'attaque chimique permet de déduire les épaisseurs enlevées. La vitesse d'attaque chimique, V , est obtenue à l'aide de l'équation :

$$V = \frac{\Delta d}{\Delta t_{\text{attaque}}} = \frac{m_{\text{avant attaque}} - m_{\text{après attaque}}}{\rho_{\text{Si}} A \Delta t_{\text{attaque}}} \quad (1.3)$$

où Δd est l'épaisseur enlevée par face, $\Delta t_{\text{attaque}}$ est la durée d'attaque, $m_{\text{avant attaque}}$ est la masse de l'échantillon avant l'attaque, $m_{\text{après attaque}}$ est la masse de l'échantillon après l'attaque, ρ_{Si} est la masse volumique du silicium et A est l'aire de l'échantillon.

La Figure 20 montre la dépendance typique de la vitesse d'attaque chimique en fonction du temps et de l'épaisseur enlevée. Ce profil de vitesse d'attaque met en évidence trois régimes. Un premier régime correspondant aux premières secondes d'attaque (moins de 10 s) avec une vitesse très élevée pouvant atteindre 500 nm.s^{-1} . Durant cette étape, une épaisseur de $0,3 \mu\text{m}$ de silicium est consommée. La vitesse d'attaque chute brutalement, et un deuxième régime s'établit pendant lequel la vitesse diminue progressivement jusqu'à ce qu'une épaisseur de $2 \mu\text{m}$ soit enlevée. Cette valeur constitue une estimation de l'épaisseur de la couche SSD. Au-delà de $2 \mu\text{m}$, un troisième régime s'établit avec une vitesse d'attaque dépendante de l'évolution de la concentration de la solution.

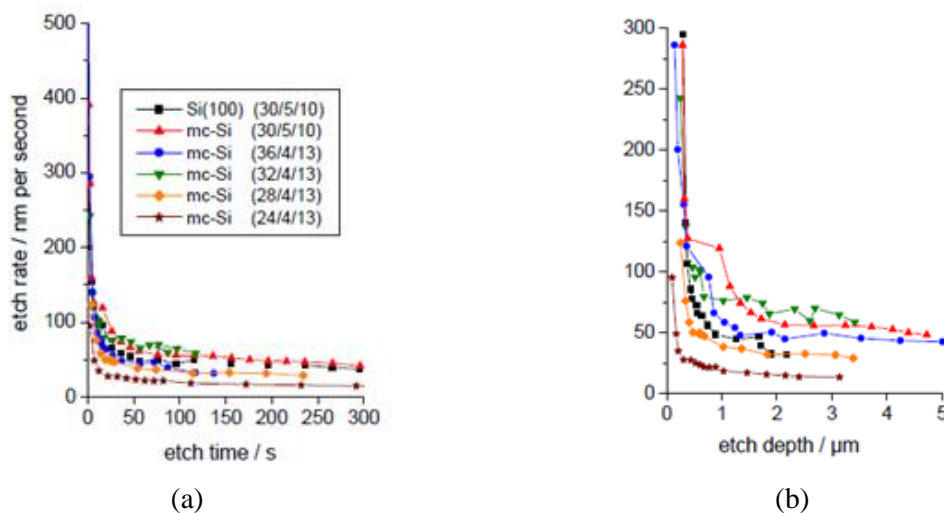


Figure 20 : Vitesse d'attaque en fonction (a) de la durée d'attaque et (b) de l'épaisseur enlevée par face pour des échantillons de silicium découpé SW et attaqués avec une solution acide de différentes proportions, d'après[39].

b. Couche SSD et durée de vie des porteurs de charges minoritaires

La durée de vie (DDV) des porteurs de charge minoritaires est sensible d'une part à la qualité cristalline et chimique du silicium, et d'autre part à celle des interfaces. Différents mécanismes de

recombinaison de volume et de surface ont lieu. Nous allons les rappeler succinctement et montrer également comment la couche SSD peut être caractérisée par mesure de DDV.

Dans un matériau cristallographiquement parfait, la durée de vie des porteurs de charge minoritaires, désignée par τ_v , est la moyenne géométrique de trois temps de recombinaison :

$$\frac{1}{\tau_v} = \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{radiative}} \quad (1.4)$$

Le premier temps, τ_{Auger} , est dû aux mécanismes de recombinaison Auger qui dépendent du taux de dopage et du taux d'injection des porteurs dans le silicium selon la relation :

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_p (p_0^2 + 2p_0\delta n + \delta n^2)} \quad (1.5)$$

avec $C_p \approx 1.1 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Dans le silicium de type p avec un taux de dopage de 10^{16} cm^{-3} , τ_{Auger} est égale à 7.10^{-2} s pour un niveau d'injection de 10^{15} cm^{-3} et de 10^{-9} s pour un niveau d'injection de 10^{20} cm^{-3} . Le deuxième temps, τ_{SRH} est dû aux mécanismes de recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) assistés par les défauts introduisant des niveaux dans le gap du silicium. Les centres profonds (situés au milieu du gap) sont particulièrement efficaces pour la recombinaison des porteurs minoritaires. Pour une densité N_T de défauts par unité de volume, situés à l'énergie E_T dans la bande interdite, nous avons :

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_p (n_0 + n_1 + \delta n) + \tau_n (p_0 + p_1 + \delta p)}{p_0 + n_0 + \delta n} \quad (1.6)$$

$$n_1 = n_i e^{\frac{(E_T - E_i)}{kT}} \quad p_1 = n_i e^{\frac{-(E_T - E_i)}{kT}} \quad \tau_p = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_T} \quad \tau_n = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_T}$$

Où n_i est la concentration intrinsèque des porteurs libres, σ_p et σ_n sont les sections efficaces des trous et des électrons et v_{th} leur vitesse thermique (de l'ordre de 10^7 cm.s^{-1} à la température ambiante de 300 K). La recombinaison de type SRH est prédominante pour un niveau d'injection faible ($\delta n/p_0 < 10^{-2}$) pour laquelle τ_{SRH} est égal à :

$$\tau_{SRH} \approx \tau_n = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_T} \quad (1.7)$$

Par exemple pour $N_T = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et $\sigma_n = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ nous obtenons : $\tau_{SRH} = 2 \times 10^{-5} \text{ s}$. Le troisième temps, τ_{rad} , est dû aux mécanismes de recombinaison radiative qui ne sont pas importants pour le silicium du fait de son gap indirect. Nous avons :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(p_0 + n_0 + \delta n)} \quad (1.8)$$

avec $B = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Seuls les mécanismes de recombinaison SRH sont à considérer lors de la caractérisation de la couche SSD par DDV. La Figure 21 montre l'évolution des quatre temps de

recombinaison calculés à l'aide des relations (1.4), (1.5), (1.6), (1.8) en fonction rapport $\delta n/p_0$ et en prenant : $N_t = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma_n = \sigma_p = 10^{-15} \text{ cm}^2$, $p_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

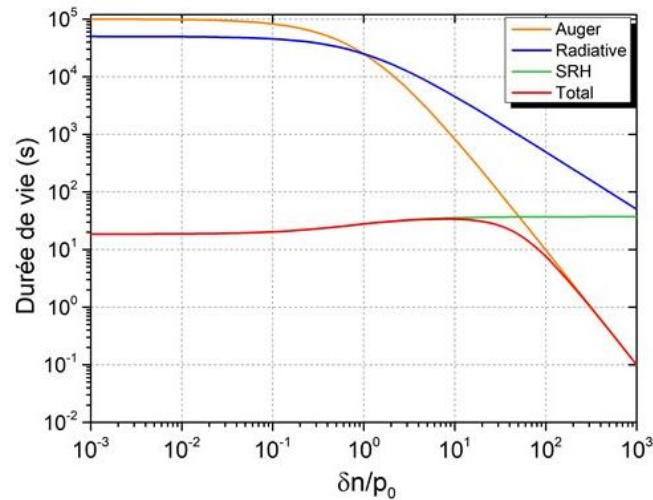


Figure 21 : Évolution de la durée de vie d'Auger, radiative et SRH ainsi que de la durée de vie globale en fonction du rapport $\delta n/p_0$. Nous avons posé : $N_t = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma_n = \sigma_p = 10^{-15} \text{ cm}^2$, $p_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Pour un matériau cristallographiquement imparfait la présence des défauts tels que les dislocations et les joints de grains ainsi que les défauts de surface, jouent le rôle de centres recombinants. Le mode de recombinaison sur les dislocations a été étudié [40], [41]. L'effet des dislocations est démontré pour du silicium contenant une forte densité de dislocations (de l'ordre de 10^6 à 10^7 cm^{-2}). La recombinaison sur les joints de grains dans le silicium multicristallin a également été étudiée [42], [43]. Bien entendu, dû à la présence des défauts d'interface, la surface constitue également un centre de recombinaison important (Figure 22).

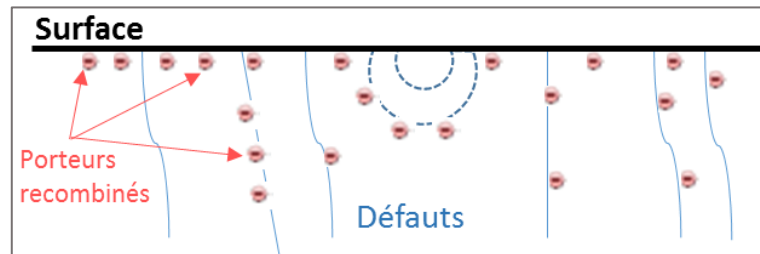


Figure 22 : Schéma des centres de recombinaisons dans un semi-conducteur imparfait.

En pratique, l'effet des recombinaisons au niveau de la surface est décrit par la vitesse de recombinaison de surface qui résulte de l'équation de bilan suivante [44]:

$$-D\nabla\delta n = S\delta n \quad (1.9)$$

où D est le coefficient de diffusion des porteurs, exprimé en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, δn est la densité des porteurs minoritaires, exprimée en cm^{-3} , et S est la vitesse de recombinaison de surface généralement exprimée en cm s^{-1} . À titre d'exemple, la valeur de S dépasse typiquement 10^3 cm s^{-1} pour une surface brute, mais peut être inférieure à 1 cm s^{-1} pour une surface polie [45].

Dans une tranche de silicium, toute mesure de la durée de vie ne peut donner accès qu'à une durée de vie effective τ_{eff} qui, pour une tranche d'épaisseur W possédant des vitesses de recombinaison de surface S_0 et S_w pour les faces avant et arrière, s'exprime sous la forme:

$$\tau_{eff} = f(\tau_v, S_0, S_w, W) \quad (1.10)$$

Pour avoir accès au temps de recombinaison de volume τ_v , il est nécessaire de limiter au maximum, les vitesses de recombinaison de surface. Cela peut être obtenu en passivant physiquement et chimiquement la surface. Nous reviendrons sur ce point dans le Chapitre II. La mesure de la durée de vie effective est à la base d'une méthode indirecte utilisée pour caractériser la couche SSD. Par exemple, pour mesurer l'épaisseur de la couche SSD, Sopori [46], [47], [48] a combiné la mesure de durée de vie effective avec des enlèvements progressifs de fines couches de silicium par attaque chimique. Les vitesses de recombinaison de surface sont réduites en les passivant par une solution d'iode-éthanol. Après chaque attaque, une mesure de la durée de vie effective est effectuée. Un profil de τ_{eff} en fonction de l'épaisseur enlevée est obtenu (Figure 23).

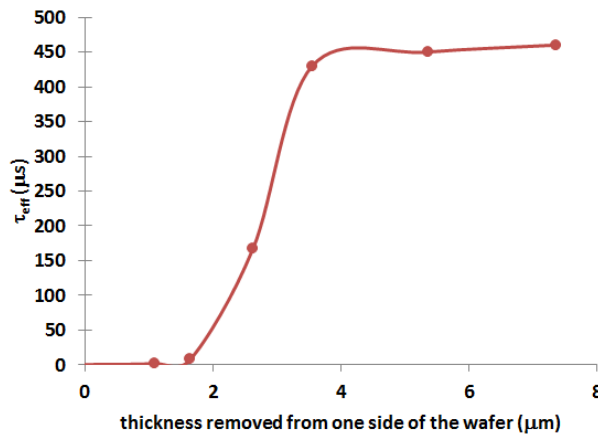


Figure 23 : Durée de vie effective en fonction de l'épaisseur enlevée par face, d'après [48].

Pour interpréter ces résultats expérimentaux, Sopori considère que l'effet de l'endommagement peut être modélisé par une vitesse de recombinaison de surface apparente S_{eff} (Figure 24.a) plus importante que la celle d'une tranche sans endommagement. Ainsi, l'enlèvement progressif de la zone endommagée diminue la vitesse de recombinaison de surface apparente et la durée de vie effective mesurée sur la tranche augmente. En utilisant ce modèle, l'épaisseur à partir de laquelle S_{eff} devient constante et égale à celle du silicium non perturbé, donnerait une valeur de la profondeur de la couche SSD (Figure 24.b).

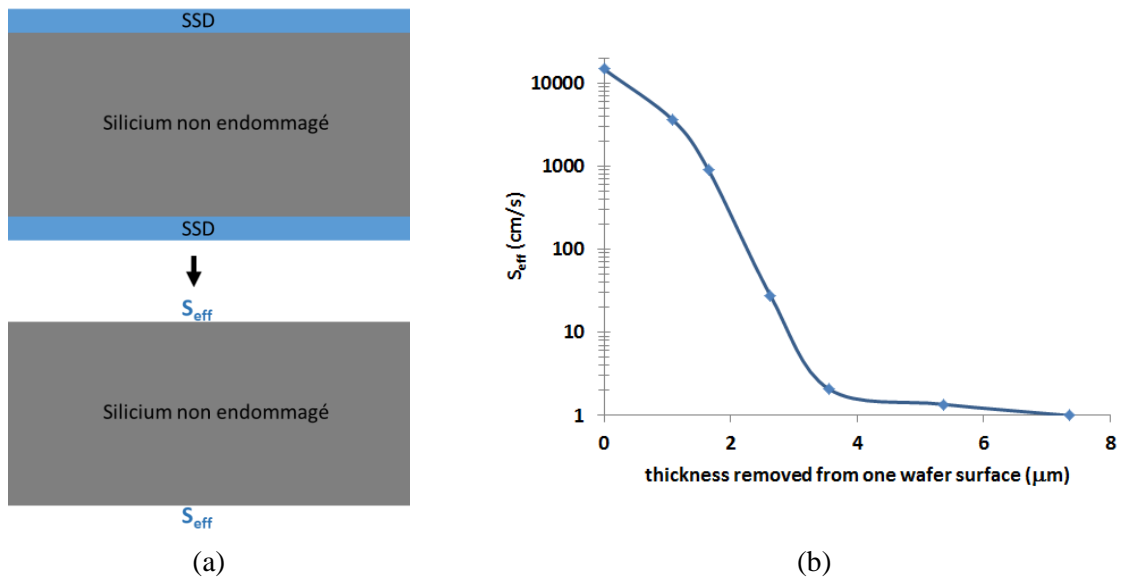


Figure 24 : Modèle de Sopori pour caractériser la couche SSD avec (a) le schéma du modèle, (b) le profil de la vitesse de recombinaison de surface effective en fonction de l'enlèvement, d'après [48].

Ces travaux montrent que la mesure de DDV est une méthode sensible à la présence de la couche SSD. Toutefois, le modèle de Sopori, qui assimile une recombinaison de volume à une recombinaison effective de surface demanderait à être validé.

L'étude de la durée de vie dans des matériaux hétérogènes ou structurés a été envisagée soit par simulation numérique soit à l'aide de modèles analytiques simplifiés. Par exemple Wang et al. [49] montrent, en utilisant les outils de simulation numérique, que le temps effectif de recombinaison τ_{eff} du milieu, de volume v , est égal à la moyenne géométrique de tous les temps de recombinaison τ_i des grains pondérés par leurs volumes v_i ; soit :

$$\frac{v}{\tau_{eff}} = \sum_i \frac{v_i}{\tau_i} \quad (1.11)$$

Ernst et al. [50] proposent un modèle analytique pour calculer la durée de vie d'une surface structurée sous la forme d'une organisation régulière de pores. Ce modèle, illustré sur la Figure 25, reproduit la structure du silicium poreux. La durée de vie effective est calculée analytiquement en résolvant l'équation de diffusion en tenant compte d'une part des vitesses de recombinaison S_w et S_0 des surfaces arrière et avant du substrat, de celle S_{eff} de l'interface, mais aussi que de la vitesse de recombinaison S_p sur les parois des pores. La géométrie des pores et leur distance relative sont également prises en considération (Figure 25.b). Ernst et al. montrent que les durées de vie effectives calculées à l'aide de ce modèle sont en bon accord avec ceux mesurés.

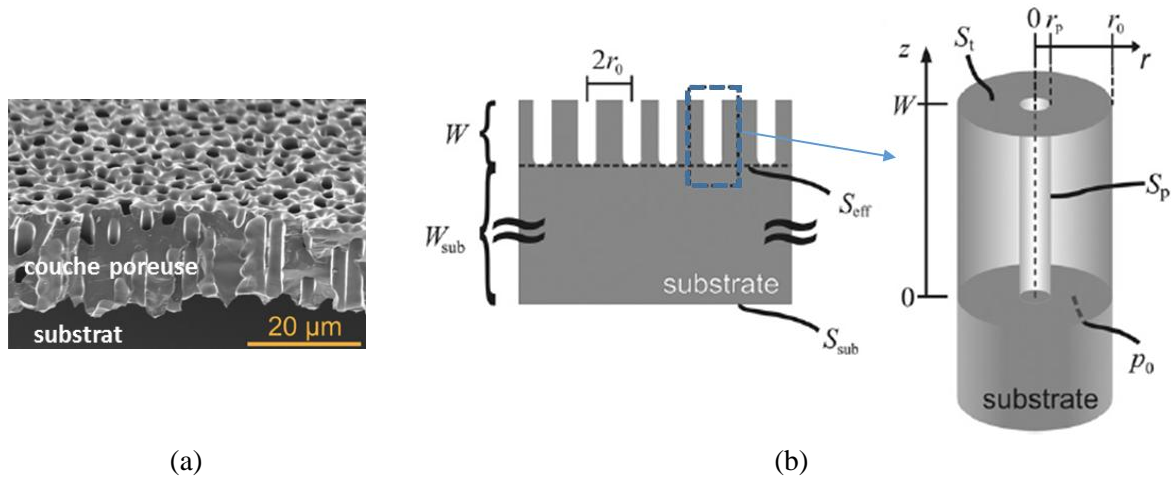


Figure 25 : Modèle d'une couche de silicium poreuse sur un substrat, (a) image MEB de la structure, (b) schéma du modèle de calcul de la durée de vie effective, d'après [50].

Ces différentes approches de modélisation sont à prendre en compte dans l'interprétation de la méthode de mesure de DDV dans la caractérisation de la couche SSD.

I.5. Résumé

Dans ce premier chapitre nous avons montré comment la découpe à la scie à fil des tranches de silicium introduit une couche de silicium perturbé. Nous avons fait un état de l'art des différentes méthodes de caractérisation de cette couche perturbée (SSD) en mettant l'accent sur leurs limites.

Parmi les méthodes passées en revue permettant une analyse en profondeur, nous retiendrons les mesures sur coupes biaisées et une méthode de type « slice and view ». Cette dernière est constituée d'une séquence d'enlèvement de matière, par attaque chimique, suivie d'une mesure de durée de vie. À partir de l'analyse de cet état de l'art, nous avons mis en œuvre des méthodologies pour caractériser localement et globalement les propriétés morphologiques et physicochimiques de cette couche de silicium perturbé. La description de ces méthodes fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre II

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

Ce chapitre présente les différents aspects expérimentaux associés à ce travail de thèse. Pour en faciliter la lecture, nous l'avons structuré en deux parties. La première partie, de taille volontairement réduite, décrit la démarche expérimentale adoptée pour caractériser la couche d'endommagement (SSD) telle que nous l'avons introduite au § I.3 du précédent chapitre. La deuxième partie détaille les caractéristiques des différentes techniques de caractérisation utilisées.

Le choix des techniques de caractérisation utilisées est basé d'une part sur la nature des informations recherchées sur la couche SSD et la sensibilité de mesure attendue pour l'obtenir et, d'autre part, l'échelle de caractérisation visée. L'aspect multi-échelle de l'endommagement dû à la découpe au fil diamanté (DW) et sa distribution hétérogène sur la surface d'une tranche de silicium nous oriente vers la mise en œuvre de techniques complémentaires : techniques avec et sans contact, destructives et non destructives, appliquées sur des tranches entières et sur des coupons de taille réduite issus des tranches. Les informations localisées obtenues à l'aide de techniques spatialement résolues viennent compléter notre interprétation de la caractérisation de la couche SSD à l'échelle de la tranche.

II.1. Démarche adoptée

L'objectif de notre étude est de mettre en place une méthodologie expérimentale permettant de caractériser la profondeur de la couche SSD et sa distribution sur une tranche de silicium ainsi que leurs liens avec les conditions de découpe DW. Cette caractérisation de la couche SSD est non seulement indispensable pour optimiser le procédé de découpe, mais aussi pour connaître l'état des tranches avant d'être introduites dans la chaîne de fabrication des cellules. En s'appuyant sur l'analyse bibliographique présentée au chapitre I nous avons adopté, pour caractériser la couche SSD, la démarche constituée des trois étapes suivantes :

- L'analyse de la surface des tranches brutes de découpe ;
- La caractérisation locale des fissures et de leur propagation dans le volume des tranches, que nous appelons caractérisation de sub-surface ;
- La caractérisation de l'endommagement sur des tranches entières par enlèvement progressif de la couche SSD pour analyser l'hétérogénéité de distribution de la couche SSD sur toute la surface des tranches.

II.1.1. Conditions expérimentales de découpe au fil diamanté

L'optimisation de la découpe du silicium en tranches par le procédé DW fait l'objet, en particulier dans notre laboratoire, de nombreux travaux de recherche. Les conditions de découpe sont des leviers possibles pour réduire la couche SSD. Comme nous l'avons montré dans le Chapitre I, les caractéristiques des fils diamantés (diamètres, granulométrie, type de liant) et les conditions de coupe (vitesses, type de liquide de découpe) sont les paramètres principaux qui conditionnent la couche SSD. Pour mener ces travaux, le laboratoire dispose d'une machine dédiée à la découpe DW. Cette machine est adaptée à l'étude de la découpe avec des fils diamantés de diamètres différents qui a pour objectif l'utilisation de fils très fins de diamètre aussi faibles que 70 μm .

En une seule passe, il est possible de découper une brique de silicium en un millier de tranches. La brique de silicium est au préalable collée sur un support qui assure le maintien des tranches après découpe. La Figure 26 : illustre le procédé de découpe DW utilisé au laboratoire. Un ensemble de fils diamantés fournis par différents fournisseurs ont été utilisés et leurs performances ont été comparées. De plus, afin de diminuer la quantité de fil utilisée par coupe, une étude a été menée pour déterminer l'influence des paramètres tels que les vitesses de déplacement (de la brique et vitesse de renouvellement des fils) ainsi que le régime de déroulement alternatif des fils diamantés. Par ailleurs, la nature du liquide de découpe influence d'une part la qualité de la découpe, et d'autre part la nature des résidus de découpe dont le recyclage est envisagé. Pour ces raisons, différentes caractéristiques du liquide de découpe sont également testées.

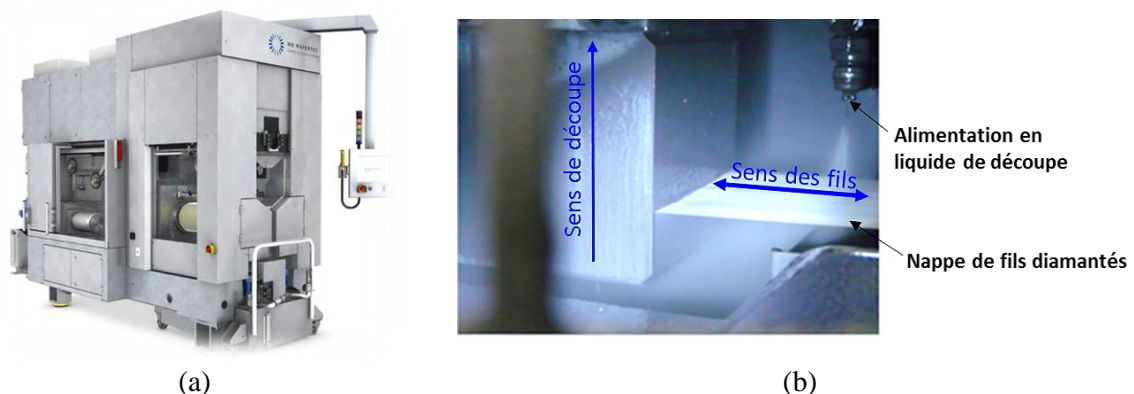


Figure 26 : Photographies illustrant le procédé de découpe DW : (a) machine de découpe commercialisée par « Meyer-Burger » ; (b) brique de silicium monocristallin en cours de découpe.

Le Tableau 5 dresse un récapitulatif des valeurs des paramètres de découpe utilisés pour caractériser l'endommagement.

Tableau 5 : Paramètres de la découpe DW et leurs gammes de variation dans cette étude.

Paramètres de découpe	Gamme de variation
Caractéristiques des fils diamantés	Diamètres de fil : [120 μm à 70 μm]
	Taille des diamants : [6 μm à 20 μm]
	Liants : alliages à base de Ni
Vitesses	Vitesse d'avance, V_a : [1 à 2 mm/min]
	Vitesse des fils, V_f : [20 à 30 m/s]
Consommation des fils	[0,6 à 2 m/tranche]
Liquides de découpe	Eau dé-ionisée ou non, avec ou sans surfactant

Les tranches de silicium brutes subissent également un nettoyage constitué de cinq étapes décrites dans le Tableau 6. En particulier, une solution chimique alcaline faiblement concentrée est utilisée pour ce nettoyage. Elle est obtenue par addition de 5 % d'un détergent du type « *Enlight™ 343* » commercialisé par Dow Corning à de l'eau de ville.

Tableau 6 : Étapes et paramètres de nettoyage des tranches de silicium après découpe DW.

Étape	Nettoyage	Rinçage	Séchage
Type	« <i>Enlight™ 343</i> » à 5 % dans l'eau de ville	Eau de ville	Air chaud
Température	80 °C	Ambiante	90 °C
Fréquence ultrasons	27 kHz	27 kHz	Non
Durée	20 min	10 min	10 min
Temps de recirculation	1 min	1 min	Non

Notons que l'optimisation de la découpe conduite dans le laboratoire concerne différentes qualités de silicium : le silicium monocristallin (c-Si) d'orientation <100> obtenu par la technique de croissance cristalline Czochralski, le silicium multicristallin (mc-Si) obtenu par solidification dirigée et un silicium quasi monocristallin, dit « mono-like », obtenu par la même technique de croissance que le silicium mc-Si en introduisant des germes monocristallins [51]. En effet, les performances de la découpe DW sont très sensibles à la qualité du matériau [7]. Dans le cadre des présents travaux, pour mettre en place une méthodologie de caractérisation de l'endommagement et comprendre les limites de notre approche, nous avons exploité essentiellement des lots de tranches de silicium monocristallin issues de notre procédé de découpe. Nous avons également effectué quelques tests sur un lot de silicium multicristallin (mc-Si) approvisionné auprès d'un fournisseur pour évaluer l'impact de l'orientation cristalline multiple sur la méthodologie d'étude de la couche SSD.

La Figure 27.a montre schématiquement une vue en coupe transversale de la brique dans la scie à fils. Comme nous l'avons vu au Chapitre I, comparée à la découpe SW, la découpe DW affecte peu la géométrie de la tranche du fait du mouvement de va-et-vient du fil (Figure 10). Néanmoins, le renouvellement du fil pourrait introduire une dissymétrie de la distribution de la couche SSD selon la direction de déplacement du fil. Ainsi, nous distinguons les zones d'entrée du fil de celles de la sortie du fil usé. De plus, la différence d'usure du fil entre la zone d'entrée de la brique dans la nappe de fils et sa zone de sortie de la nappe peut également introduire une évolution de l'endommagement dans la direction de déplacement de la brique. Nous distinguons donc aussi les zones d'entrée et de sortie de la brique de silicium lors de la découpe. La Figure 27.b montre la photographie d'une tranche de silicium après découpe. Les traces de découpe visibles à l'œil nu correspondent au sens de déplacement horizontal du fil. Le sens de déplacement de la brique à travers la nappe du fil de découpe est donné par la courbure de ces mêmes traces. Cette courbure est induite par la flèche du fil en cours de découpe. Elle est plus ou moins prononcée selon la difficulté de la découpe. Dans cette étude, l'orientation de cette courbure nous permet de déterminer à tout moment l'orientation des tranches par rapport au sens de déplacement du fil et de celui de la brique à travers la nappe.

Enfin, la même portion de fil va passer de l'avant de la brique à l'arrière de la brique mais avec une usure différente. Ainsi, l'endommagement induit peut également varier entre les tranches selon

leur position dans la brique. Nous distinguons donc la position longitudinale de la tranche dans la brique comme nous le précisons au Chapitre III.

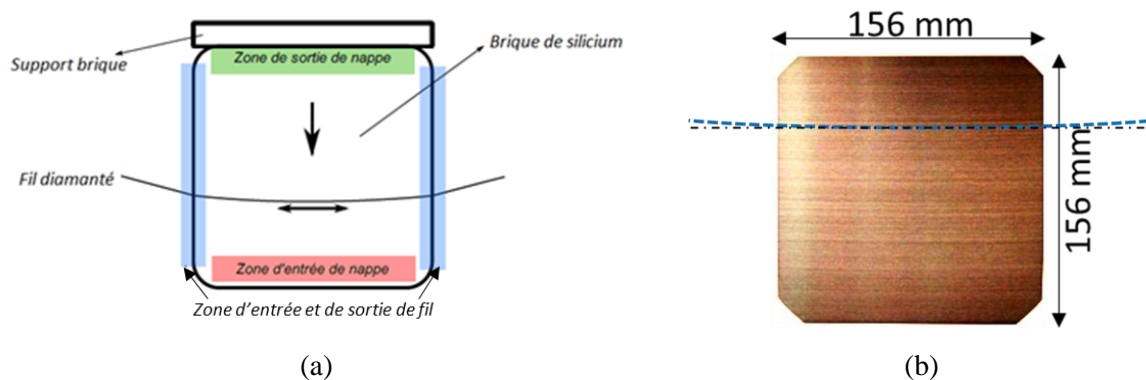


Figure 27 : Configuration géométrique en cours de découpe DW d'une brique de silicium : (a) localisation des différentes zones pouvant montrer des différences d'endommagement, (b) photographie d'une tranche de silicium monocristallin découpée DW. La courbure des traces de découpe visibles à la surface de la tranche (mise en évidence par la ligne bleue comparée à la ligne horizontale noire) permet de l'orienter après découpe par rapport au sens de déplacement de la brique pendant la découpe.

II.1.2. Analyse des tranches brutes de découpe

En sortie de coupe, les tranches de silicium peuvent être caractérisées à différents niveaux. D'abord, une simple inspection visuelle de la surface révèle, outre les traces régulières (décrites au paragraphe précédent et liées au déplacement du fil et de la brique), des auréoles liées au contact avec le liquide ainsi que des résidus de découpe. Ces auréoles sont éliminées par le nettoyage post-découpe décrit précédemment. Lors de ce nettoyage, l'épaisseur des tranches est réduite de quelques dizaines de nanomètres seulement. Ensuite, la morphologie des tranches brutes de découpe DW peut être qualifiée quantitativement par la géométrie des tranches et la topographie de surface.

Ce contrôle effectué systématiquement après découpe, peut être complété par des tests de résistance mécanique des tranches dans le cadre de l'optimisation du procédé de découpe. Pour notre étude, nous avons de plus envisagé d'analyser localement l'endommagement du point de vue des propriétés chimiques et structurales. Dans ce but, des techniques de caractérisation donnant des informations à une échelle plus faible ont été utilisées de façon spécifique et ponctuelle.

Nous avons donc mis en œuvre des caractérisations aussi bien « pleine plaque » que locales sur des coupons pour qualifier cet état initial du matériau brut de découpe. Ces caractérisations sont présentées dans le Tableau 7.

Dans notre démarche d'étude de l'endommagement dû à la découpe en tranches, la connaissance de l'état des surfaces brutes de découpe définit le point initial de la recherche d'un profil de la couche SSD par les méthodes indirectes que nous décrirons dans le paragraphe à venir (§ II.1.3). Les techniques de caractérisation citées dans le Tableau 7 seront présentées dans le § II.2.1. Les techniques utilisées de façon standard seront brièvement décrites. Les techniques utilisées de façon plus spécifiques seront plus détaillées.

Tableau 7 : Classification de l'information recherchée sur les tranches brutes de découpe et techniques de caractérisation associées.

Classe	Information	
	Type	Techniques de caractérisation
Morphologique	Géométrie	Mesure capacitive
	Micrographie	Microscopie optique et MEB
	Profils	Profilomètre mécanique
	Topographie 3D	Microscopie confocale
Structurale	Transformations de phases	Spectrométrie Raman
	Qualité cristalline	DRX, EBSD et TEM
Chimique	État des liaisons chimiques	XPS, FTIR-ATR et spectrométrie Raman
Mécanique	Test de résistance mécanique	Flexion 4-lignes
	Contraintes résiduelles	Spectrométrie Raman

La première étape de l'étude de l'endommagement des tranches dû à leur découpe, consistera à caractériser l'état des surfaces brutes de découpe. Cet état constitue l'état initial du profil de la couche SSD que nous cherchons à établir par les méthodes indirectes que nous décrirons dans le § II.1.3 ci-dessous. Les méthodes de caractérisation pleine plaque de la couche SSD seront décrites dans le § II.1.4. Les techniques de caractérisation citées dans le Tableau 7 : seront présentées dans le § II.2.1. Les techniques utilisées de façon standard seront brièvement décrites. Les techniques utilisées de façon plus spécifiques seront détaillées.

II.1.3. Caractérisation des fissures en sub-surface

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, l'endommagement engendré lors de la découpe DW se traduit en particulier par la présence de fissures qui se propagent en sub-surface des tranches. Afin d'évaluer la contribution de ces fissures au degré d'endommagement, nous avons étudié leur profondeur de pénétration. Puis, cette caractérisation est complétée par une analyse plus fine, permettant en particulier, d'obtenir la morphologie des fissures.

II.1.3.1. Caractérisation de la profondeur des fissures

La méthode expérimentale utilisée pour cette caractérisation est issue de plusieurs travaux réalisés dans le laboratoire. La base expérimentale et le principe d'exploitation sont donc déjà disponibles et optimisés ([1], [2]). Elle s'appuie sur des observations au microscope optique et une analyse statistique tenant compte de l'irrégularité de distribution et de profondeur de propagation des fissures. Cette méthode peut se décomposer en quatre étapes principales selon le schéma de la Figure 28 :

- Un polissage en biseau permet d'étendre la zone endommagée pour faciliter son examen au microscope optique et mesurer la profondeur de pénétration de ces fissures.
- Les fissures étant de petites tailles, une attaque chimique permet de les révéler pour les rendre observables au microscope optique.
- Des images au microscope optique du biseau après révélation chimique sont acquises pour un traitement statistique. Un grossissement minimum est choisi pour permettre l'observation individuelle des points d'émergence des fissures. Sachant que les fissures ont une profondeur de pénétration de l'ordre de 10 μm et une densité de l'ordre de 2000 fissures par cm^2 , la zone d'observation doit être adaptée pour permettre l'observation d'un nombre suffisant de

fissures pour l'analyse statistique. Ainsi, avec un objectif de microscope $\times 20$, une dizaine d'images juxtaposées sont assemblées pour observer environ 700 fissures.

- L'image issue de l'assemblage des images acquises au microscope optique est traitée numériquement pour en extraire des indicateurs de la profondeur de pénétration des fissures.

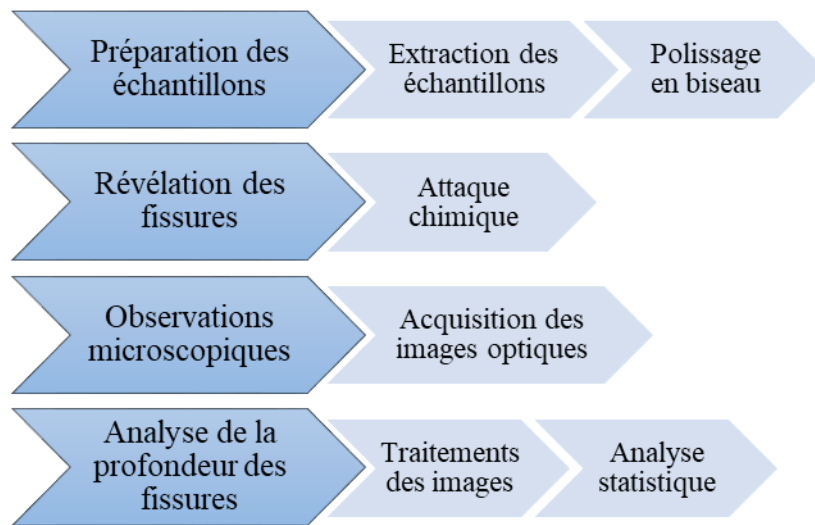


Figure 28 : Étapes de la caractérisation de la profondeur de pénétration des fissures.

Les étapes de cette procédure font appel à des techniques de préparation d'échantillon, à des techniques de caractérisation ainsi qu'à des outils d'analyse qui seront détaillés dans le § II.2.2.

II.1.3.2. Caractérisation de la morphologie des fissures

La méthode de caractérisation des fissures présentée précédemment permet une analyse statistique de leur comptage par l'observation de leur émergence selon un plan d'observation unique défini par la coupe en biseau. Néanmoins, cette observation ne permet pas de déterminer complètement la morphologie tridimensionnelle des fissures. Une description schématique (Figure 29) des fissures induites par la découpe diamant a été proposée par Y. Yang et al. [52].

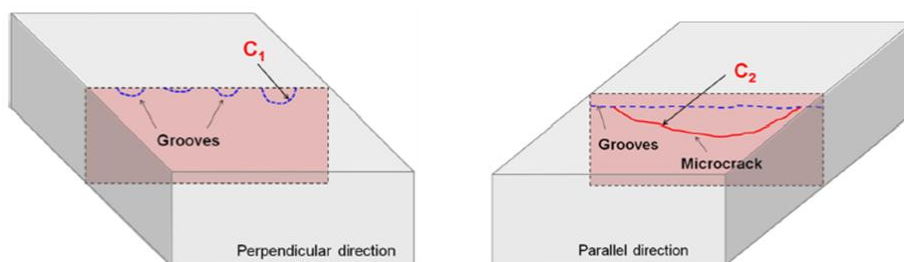


Figure 29 : Représentation schématique d'une fissure (C_2) dans le plan parallèle aux sillons (C_1) laissés à la surface des tranches de silicium par la découpe diamant, d'après [52].

Cette schématisation ne permet pas d'expliquer entièrement les alignements des points d'émergence de fissures dans le plan de la coupe en biseau. Pour mieux décrire la morphologie tridimensionnelle des fissures, nous avons envisagé une technique de d'analyse tomographique qui pourrait être compatible avec l'étendue sur plusieurs microns de ces défauts. La tomographie par rayons X, qui semble bien adaptée à cette échelle par sa profondeur de pénétration dans le silicium, a déjà été utilisée pour obtenir la morphologie complète de défauts et leur localisation en profondeur

([53], [54]). Cette technique repose sur la reconstruction 3D du volume analysé à partir de radiographies X obtenues selon différents angles de vue. Néanmoins, le contraste des radiographies dépend du contraste de densité électronique entre les éléments présents dans le volume d'analyse. Afin d'améliorer ce contraste dans le cas des fissures dans le silicium, nous avons envisagé de décorer les fissures par un élément chimique de nombre atomique plus élevé que celui du silicium comme l'erbium. Nous avons tester le dépôt de l'erbium par voie électrochimique, méthode qui a été précédemment utilisée pour décorer les pores dans le silicium poreux ([55], [56]). Ces essais de dépôt ont été réalisés par l'équipe laboratoire des matériaux poreux (département de physique) de l'université de Cagliari (Italie). Les tomographies réalisées ont montré un dépôt d'erbium à la surface des échantillons sans décoration effective des fissures peu accessibles. Une optimisation des conditions de décoration par voie électrochimique intégrant la révélation chimique des fissures afin de les rendre plus accessibles au dépôt du métal lourd est une perspective de poursuite de ces essais.

II.1.4. Caractérisation sur tranches entières par enlèvement progressif

Pour étudier l'hétérogénéité de la distribution de l'endommagement induit par la découpe, nous avons recherché des méthodes résolues spatialement et permettant une caractérisation sur tranche entière. Parmi les méthodes proposées dans la littérature (Chapitre I), nous avons retenu deux méthodes expérimentales indirectes en les adaptant à l'utilisation sur tranches entières. Elles reposent sur la sensibilité à la qualité du matériau de deux caractéristiques : (i) la vitesse d'attaque chimique du silicium et (ii) la durée de vie des porteurs de charges minoritaires. Nous avons mis en œuvre une méthodologie pour mesurer ces deux caractéristiques en différentes positions de la surface des tranches en fonction de l'enlèvement progressif de l'endommagement par une attaque chimique progressive à l'échelle de la tranche entière. La mise en œuvre expérimentale de ces méthodes s'appuie principalement sur deux éléments :

- Un protocole d'enlèvement progressif de la matière qui permet de retirer, à l'échelle d'une tranche, des couches fines de silicium d'une manière reproductible ;
- Un protocole de mesure des deux caractéristiques à évaluer en fonction de l'enlèvement en différentes positions de la tranche.

En pratique, ces deux protocoles suivent les étapes précisées sur la Figure 30. Après le nettoyage d'un lot de tranches brutes de découpe DW, nous effectuons des attaques chimiques successives pour réaliser un enlèvement progressif à la surface des tranches. La mesure de l'enlèvement après chaque attaque chimique permet d'évaluer la vitesse d'attaque et d'en étudier l'évolution en fonction de l'enlèvement. En parallèle, la mesure de la durée de vie des porteurs de charge est effectuée en fonction de l'enlèvement. Cette mesure nécessite une étape de nettoyage et passivation de la surface après l'attaque chimique d'enlèvement progressif. La passivation sert à limiter la recombinaison de surface pour favoriser la sensibilité à la durée de vie de sub-surface et de volume. Notons que les mesures de la durée de vie sont possibles via différentes techniques. Nous avons choisi des techniques disponibles dans le laboratoire et nous les avons mises au profit de notre application en considérant les avantages et les limites des unes par rapport aux autres.

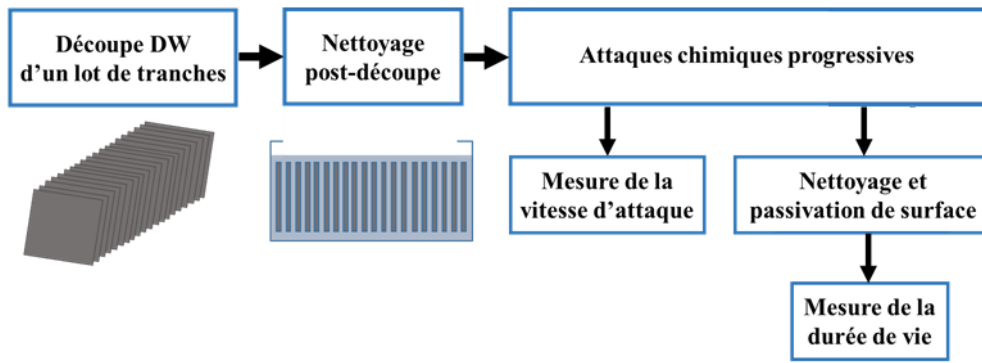


Figure 30 : Représentation des étapes de caractérisation de la couche SSD par enlèvement progressif.

Les dispositifs de caractérisation, de préparation des surfaces et des mesures associées à chacune des étapes ci-dessus seront décrits dans le § II.2.3. Dans ce paragraphe, un intérêt particulier sera consacré à l'optimisation du protocole des attaques chimiques, à la comparaison des techniques des dépôts de passivation ainsi qu'aux mesures de la durée de vie des porteurs de charges basées sur le déclin temporel de la photoconductivité.

II.2. Dispositifs expérimentaux mis en œuvre

Dans notre démarche d'étude de l'endommagement des tranches de silicium par la découpe DW, nous avons couplé plusieurs techniques et méthodes de caractérisation. Dans cette partie du chapitre, nous les présentons en mettant l'accent sur leurs conditions d'utilisation.

II.2.1. Techniques de caractérisation de la surface brute de découpe

II.2.1.1. Caractérisation morphologique

a. Mesure capacitive

Les tranches de silicium sortent de la machine de découpe avec des imperfections géométriques telles que l'amplitude maximum de la variation d'épaisseur (nommée par la suite TTV pour *Thickness Total Variation*), le bombé (*Bow*) et la torsion (*Warp*). La Figure 31 définit schématiquement ces grandeurs.

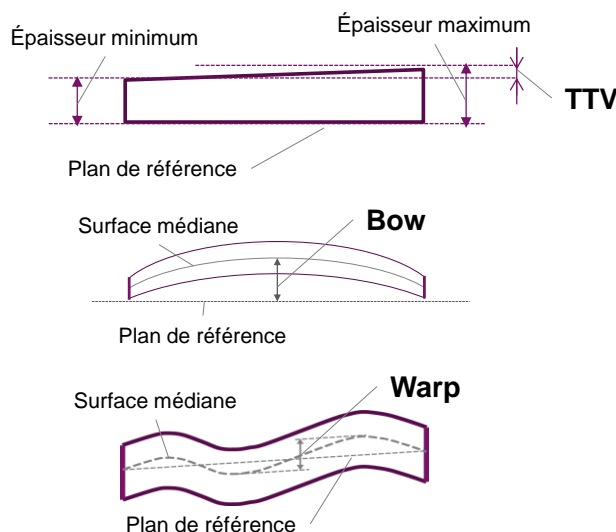


Figure 31 : Paramètres caractérisant la géométrie des tranches : TTV représente l'amplitude maximum de la variation d'épaisseur ; « Bow » caractérise le bombé de la tranche ; « Warp » caractérise la torsion de la tranche.

Pour contrôler ces défauts, nous avons utilisé un équipement dont le principe est basé sur une mesure capacitive de distance. Ce type de mesure sans contact est bien adapté au contrôle des objets fragiles comme les tranches fines de silicium. La Figure 32 montre un schéma de principe de la mesure capacitive de l'épaisseur de la tranche. La tranche est placée entre deux capteurs capacitifs A et B. L'intervalle G entre les deux capteurs placés sur le même axe étant connu, l'épaisseur W de la tranche est déduite de la mesure capacitive des distances d_A et d_B entre les faces des capteurs et les faces inférieures et supérieures de la plaque. Une tranche d'épaisseur connue sert à calibrer le gap G avant la mesure.

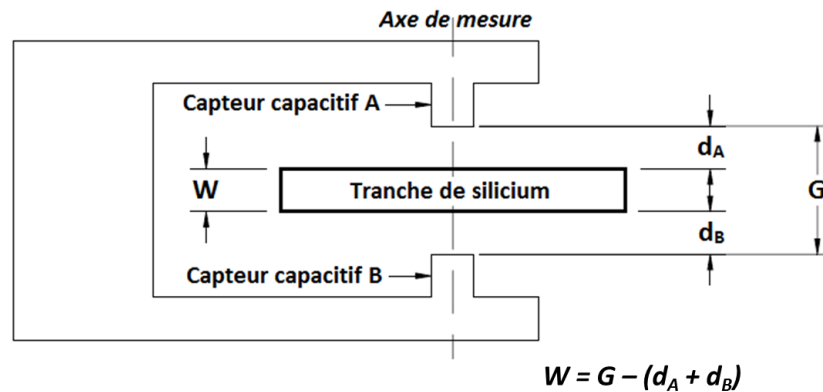


Figure 32 : Schéma de principe de la mesure capacitive de l'épaisseur W d'une tranche de silicium, d'après ⁸. [57].

L'équipement utilisé est du type « MX 204-8-49q » commercialisé par « E+H Metrology GmbH ». Il est dédié au contrôle de la géométrie des tranches carrées de dimensions 156×156 mm² et 125×125 mm². Avec une configuration de mesure multi-capteurs (Figure 33), il permet de mesurer des épaisseurs en 45 points régulièrement répartis sur la tranche.

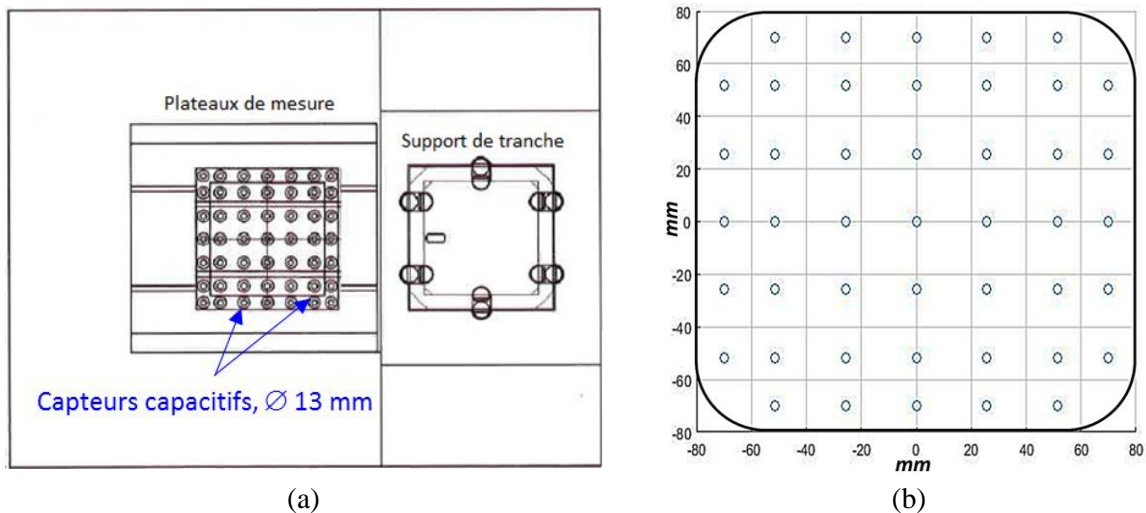


Figure 33 : Mesure capacitive multi-capteurs, (a) configuration de mesure sur l'équipement « MX 204-8-49q » de « E+H Metrology », (b) distribution des capteurs capacitifs sur une tranche de 156×156 mm², d'après le manuel d'utilisation de l'équipement.

⁸ MTI-Instruments, « Wafer Thickness, Bow, Warp & TTV Accurate Measurement », <https://www.mtiinstruments.com/applications/wafer-bow-and-warp/>

Les caractéristiques métrologiques de cet équipement sont résumées dans le Tableau 8. La gamme d'épaisseur de mesure est adaptée aux tranches de silicium brutes de découpe pour les applications PV dont l'épaisseur se situe entre 100 et 200 μm .

Tableau 8 : Spécifications de l'équipement « MX 204-8-49q » de « E+H Metrology ».

Gamme d'épaisseurs	100 à 700 μm
Résolution	0,1 μm
Justesse	Épaisseurs (absolues) : $\pm 0,5 \mu\text{m}$ TTV : $\pm 0,3 \mu\text{m}$ « Bow » et « Warp » : $\pm 3 \mu\text{m}$
Précision	$\pm 0,15 \mu\text{m}$ (sur 10 mesures)

Nous montrerons au § II.2.3.1 que cet outil est particulièrement utile pour la mesure de l'enlèvement par attaque chimique.

b. Microscopie optique et microscopie électronique à balayage

Outre les défauts géométriques, différents paramètres du procédé de découpe (variation de tension des fils, les vibrations, l'opération d'aller-retour, chevauchement des fils, l'usure, la distribution des grains abrasifs...) sont à l'origine de défauts topographiques à la surface des tranches. Pour caractériser ces défauts, nous avons tout d'abord effectué des observations par microscopie à des échelles micrométriques et sub-micrométrique en utilisant les outils suivants :

- La microscopie optique qui permet d'obtenir des images optiques de la surface à différents grossissements sur un champ de vue millimétrique ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) qui complète ces observations optiques de la morphologie de la surface par de plus forts grossissements mais avec un champ de vue réduit et donc plus difficilement représentatif de l'ensemble de la surface.

Plus une description plus précise de la technique d'observation par MEB on pourra se référer par exemple à la référence bibliographique [58]. Dans nos caractérisations, nous utilisons le MEB pour une analyse qualitative des surfaces des tranches de silicium après la découpe, des surfaces qui ont subi des attaques chimiques, ainsi que des observations de la sub-surface sur des coupes en biseau. L'exemple de la Figure 34 montre l'intérêt de la haute résolution du MEB pour discerner des détails topographiques d'une centaine de nanomètres à la surface d'une tranche de silicium brute de découpe DW comme la présence des fissures.

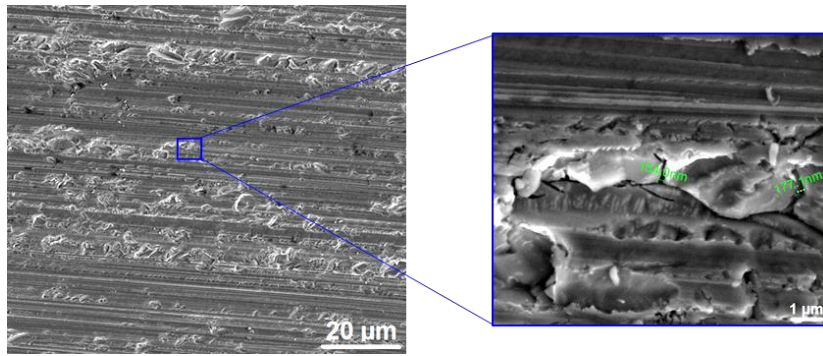


Figure 34 : Images MEB de la surface d'une tranche de silicium monocristallin découpé DW à différents grossissements.

L'instrument que nous utilisons pour ce travail est de type « Nova Nano SEM » de FEI. Sa résolution est de l'ordre du 1 nm à une tension d'accélération des électrons de 15 kV.

c. Profilométrie mécanique

L'information qualitative donnée par les techniques de microscopie n'est pas suffisante pour l'analyse de la topographie des tranches de silicium. Une mesure du relief de la surface est ainsi nécessaire pour une caractérisation quantitative. Pour cette mesure, nous avons exploité dans un premier temps la profilométrie mécanique. Cette technique est basée sur la mesure du déplacement vertical Z d'un palpeur (doté d'une pointe fine en diamant de forme sphérique) en contact avec la surface à analyser, lors du déplacement horizontal, référencé par la distance X , de la tête de mesure (Figure 35). Un profil $Z = f(X)$ est alors obtenu et traité pour déterminer des paramètres topographiques de la surface.

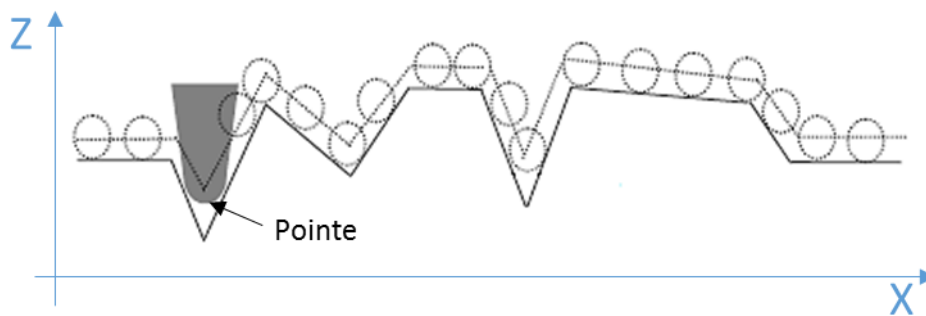


Figure 35 : Schéma de principe du palpé d'une surface en profilométrie mécanique, d'après [59].

Dans ce travail, le profilomètre utilisé est de type « Alpha-Step IQ Surface Profiler » commercialisé par « KLA Tencor ». Il est adapté pour caractériser la surface des matériaux fragiles comme le silicium car il dispose d'un contrôle de la force d'appui de la pointe. Avec une pointe de diamètre de 5 µm, les forces d'appui utilisées sont comprises entre 10 et 15 mg. Cet outil a été utilisé dans ce travail pour :

- L'analyse des profils de la topographie de la surface brute de découpe ou après attaque chimique ; les paramètres que nous pouvons déterminer sont les ondulations régulières (amplitude et fréquence) liées aux traces laissées par le passage du fil diamanté et la rugosité de surface à plus haute fréquence et plus faible amplitude ;

- La mesure de l'angle de polissage en biseau dans la préparation des échantillons pour l'analyse de la profondeur de propagation des fissures.

Dans ces deux applications, le positionnement de l'échantillon dans le profilomètre influence la qualité de la mesure. Par exemple, une erreur d'orientation de l'échantillon par rapport au déplacement de la pointe conduit à une erreur de mesure de l'angle du biseau. Cette erreur a été évaluée dans le cadre d'une étude spécifique du laboratoire [60]. Tenant compte de l'importance de cette erreur sur la détermination de la profondeur des fissures, il convient d'orienter convenablement l'échantillon. Le système de visualisation de l'échantillon, à l'aide d'une caméra disponible sur l'instrument, permet d'effectuer un alignement préalable pour orienter le déplacement du palpeur par rapport aux caractéristiques géométriques de l'échantillon (arête du biseau, orientations des stries de découpe...). La Figure 36 montre un exemple d'orientation de l'échantillon biseauté où la direction de déplacement du palpeur est perpendiculaire à l'arête du biseau.

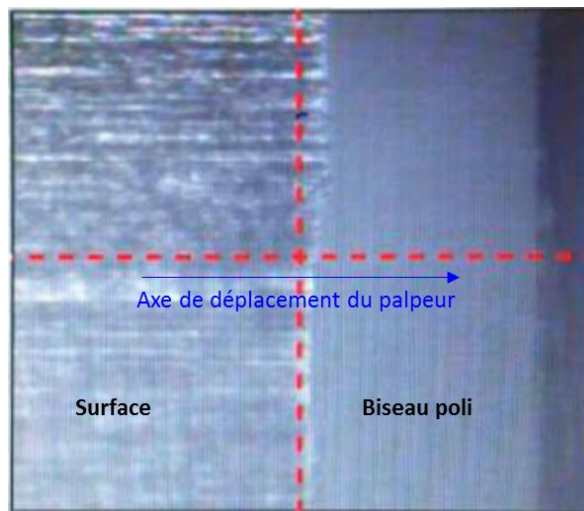


Figure 36 : Observation de l'échantillon de silicium avec un biseau poli à l'aide du système de visualisation du profilomètre lors de son orientation avant la mesure.

La technique de profilométrie mécanique a l'avantage de donner des profils sur de grandes étendues spatiales. Pour l'instrument utilisé, il est possible d'acquérir des profils sur des distances de 10 mm. Ceci permet d'avoir accès aux basses fréquences spatiales de la topographie des surfaces découpées DW. Par contre, la taille de la pointe ne permet pas d'avoir accès aux hautes fréquences spatiales présentes dans la rugosité de la surface. En effet, un effet de convolution du relief par la forme de la pointe (Figure 35) limite la résolution spatiale de la mesure. Malgré cet inconvénient, la profilométrie mécanique reste une technique de référence que nous avons utilisée de manière systématique.

d. Microscopie optique confocale

La technique de microscopie optique confocale prend de plus en plus d'importance pour caractériser la topographie de surface de différents matériaux. Ce succès est dû à sa capacité à imager la surface en trois dimensions contrairement aux techniques de microscopie optique classique qui ne donnent que des informations dimensionnelles latérales. La microscopie confocale est une technique de caractérisation qualitative et quantitative, sans contact, permettant d'obtenir des images avec une résolution spatiale sub-micrométrique sur champ de vue étendu (plusieurs centaines de micromètres) et avec une résolution en hauteur nanométrique.

La Figure 37 présente le schéma de principe de la microscopie confocale. Un faisceau laser est diaphragmé avant d'être focalisé par un objectif sur un point de l'échantillon. Le signal lumineux réémis en ce point est focalisé sur un détecteur après avoir traversé un diaphragme de sortie en position conjuguée par rapport au diaphragme d'entrée (plan focal conjugué du plan focal de l'objectif). Ainsi seul le signal provenant du plan focal est recueilli sur le détecteur. Le signal reçu est amplifié, traité puis numérisé. L'image est construite point par point grâce à un balayage (x, y) effectué par un système de miroirs. Une platine motorisée déplace l'échantillon suivant l'axe z permettant d'imager différents plans dans l'épaisseur de l'échantillon. Ce sont des coupes optiques « virtuelles » en z qu'on génère contrairement aux coupes physiques nécessaires en microscopie optique classiques ou en microscopie électronique. Grâce à cette mesure non destructive, la topographie $z(x, y)$ de la surface est obtenue. La fonction $z(x, y)$ permet d'extraire des profils ainsi que des valeurs quantitatives de la rugosité [61], [62].

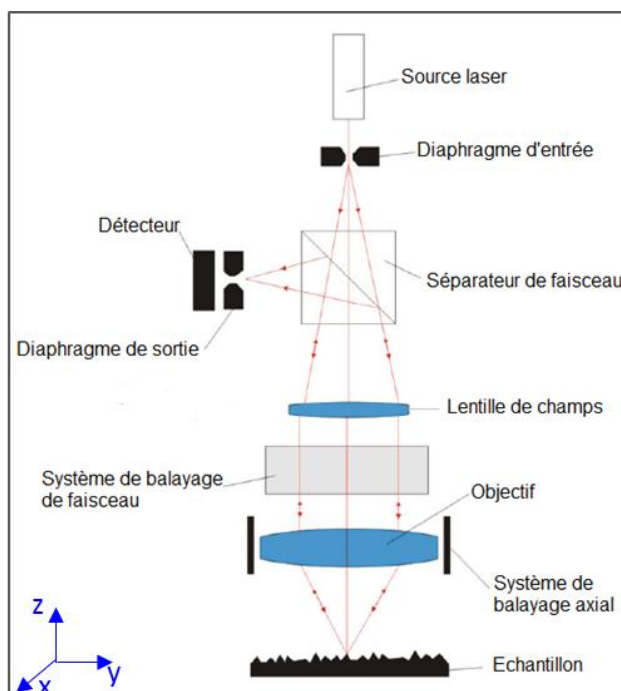


Figure 37 : Schéma de principe de la microscopie optique confocale, d'après [61]

Le microscope confocal employé pour nos analyses est du type « PLu neox – 3D Optical Profiler » commercialisé par la société « SENSO FAR ». Les différentes caractéristiques de cet instrument sont résumées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractéristiques du microscope confocal « Plu neox – 3D Optical Profiler » de « SENSO FAR »

Type d'objectif (grossissement)	×5	×20	×100
Étendue de mesure ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)	2550×1910	636×477	127×95
Résolution en x et en y (μm)	0,93	0,31	0,15
Résolution en z (nm)	75	8	2
Plage de mesure en z (μm)	240	48	10
Pas minimal de scan en z (μm)	12	1	0,1
Pente maximale de l'échantillon (°)	8	21	51

À partir des mesures obtenues à l'aide de ce microscope, nous pouvons extraire des paramètres de rugosité pour quantifier la topographie de la surface. Ces paramètres sont décrits sur la Figure 38 pour un profil de topographie de surface. Leurs définitions, conformes aux normes ISO 4287 et ISO 25178, sont rappelées dans le Tableau 10. La définition de ces paramètres peut être étendue au cas bidimensionnel en remplaçant, par exemple, le paramètre R_a par le paramètre S_a .

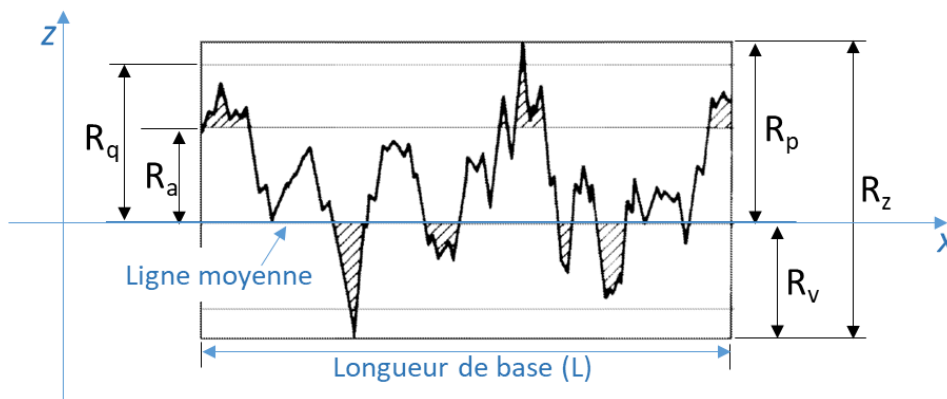


Figure 38 : Paramètres de rugosité de surface selon les normes ISO 4287 et ISO 25178.

Tableau 10 : Définition des paramètres de rugosité de la Figure 38.

R_p	Hauteur maximale des pics sur la longueur de base	
R_v	Profondeur maximale des creux sur la longueur de base	
R_z	Hauteur du profil (également appelé P-V pour « Peak-to-valley height »)	$R_z = R_p + R_v $
R_a	Moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil sur la longueur de base	$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L Z(X) dX$
R_q	Moyenne quadratique de toutes les ordonnées du profil sur la longueur de base (également appelé RMS pour « Roughness mean square »)	$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(X) dX}$
S_a	Exemple d'extension du paramètre R_a à une surface	$S_a = \frac{1}{A} \iint Z(X, Y) dXdY$

L'exemple de cartographie de la Figure 39 montre que cette mesure met qualitativement en évidence les défauts topographiques présents à la surface des tranches de silicium brutes de découpe DW, notamment les micro-rayures (A), les zones de micro-écailles (B) et les zones lisses (C) caractéristiques de ce mode de découpe. Les paramètres de rugosité qui sont indiqués sont une mesure quantitative du niveau de cette rugosité.

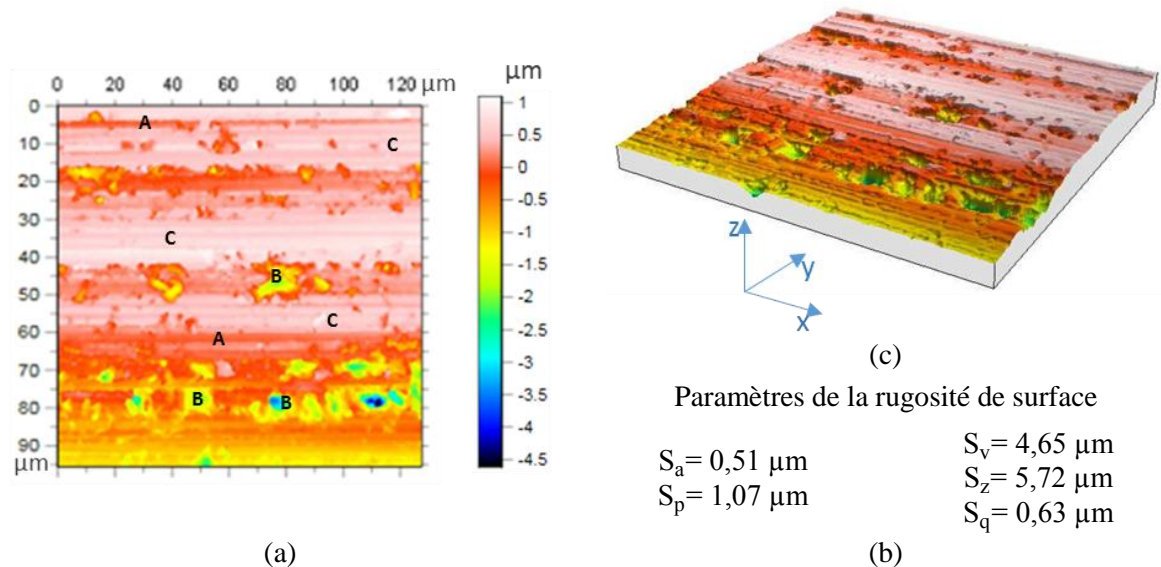


Figure 39 : Cartographie de hauteur obtenue avec le microscope confocal « PLu neox – 3D Optical Profiler » (objectif $\times 100$) au centre d'une tranche de silicium monocristallin découpée DW avec (a) une représentation 2D, (b) une représentation 3D et (c) les valeurs des paramètres de rugosité correspondants.

II.2.1.2. Caractérisation structurale

Les mécanismes d'abrasion responsables de la découpe DW (Chapitre I) peuvent perturber la structure cristalline du silicium au niveau de la surface des tranches. Cette perturbation fait partie de l'endommagement induit par la découpe. Plusieurs techniques peuvent permettre de caractériser les déformations du réseau cristallin ainsi que les contraintes telles que : (i) la spectrométrie Raman ; (ii) la diffraction des rayons X (DRX) ; (iii) les techniques de diffraction en microscopie électronique (EBSD, TEM). Dans ce travail, dans une première étape, nous avons privilégié la spectrométrie Raman et la DRX qui ne nécessitent pas de préparation spécifique des échantillons. En complément nous avons testé l'EBSD et la TEM pour rechercher d'éventuelles déformations du réseau.

a. Spectrométrie Raman

Le phénomène physique intervenant en spectrométrie Raman est la diffusion inélastique de photons par la matière [63]. En contraste avec la diffusion Rayleigh où les photons incidents sont réémis à la même longueur d'onde, lors de la diffusion Raman les photons incidents interagissent avec les modes de vibration moléculaire ou du réseau et sont réémis à des longueurs d'onde différentes de celles du rayonnement incident. Ce changement de longueur d'onde, dit déplacement Raman, est caractéristique de la fréquence de vibration des liaisons chimiques présentes dans le matériau analysé.

La Figure 40 schématise le système (en configuration de microscopie de rétrodiffusion Raman) que nous avons utilisé. Ce système est constitué :

- d'une source d'excitation de type laser dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon par l'objectif d'un microscope ;
- d'une optique de collection de la lumière rétrodiffusée par le même objectif;
- d'un système de dispersion de la lumière collectée après réjection de la diffusion de Rayleigh (spectromètre) ;

- d'une matrice de détecteurs (CCD⁹) permettant la mesure de l'intensité de la lumière en sortie du spectromètre dispersée sur une gamme spectrale spécifiée;
- d'une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales.

De façon générale, les spectres Raman sont constitués de raies qui correspondent aux modes de vibration propres des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. La position spectrale de ces raies est exprimée en déplacement Raman par rapport à la longueur d'onde du laser d'excitation. L'unité de ce déplacement est le cm^{-1} car il est adapté au domaine spectral des vibrations moléculaires. Cette unité est analogue à l'unité du nombre d'onde en spectroscopie infra-rouge. La Figure 40.b présente l'exemple de la raie typique du silicium cristallin correspondant à un déplacement Raman de 521 cm^{-1} .

Le spectre Raman d'un échantillon est caractéristique de la nature chimique (états de liaisons) mais aussi de l'arrangement atomique dans le matériau. Ainsi, l'identification des phases cristallines présentes est possible comme avec les techniques de diffractions X ou électroniques. L'intérêt de la spectrométrie Raman par rapport aux techniques de DRX réside dans la possibilité de faire des analyses locales sans préparation d'échantillon. Ainsi le choix d'une longueur d'onde d'excitation et d'un objectif de microscope adaptés peut limiter le volume d'analyse sur le silicium à $1 \mu\text{m}^3$. Cela permet d'envisager d'effectuer des cartographies de spectres Raman à la surface des tranches de silicium.

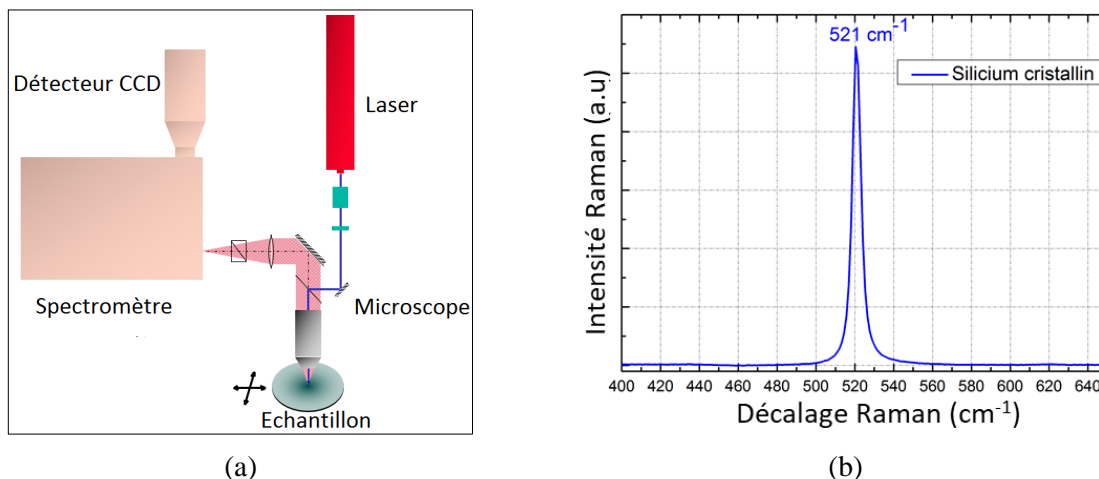


Figure 40 : Schéma de principe (a) du mode de microscopie de rétrodiffusion Raman (d'après [64]) et l'exemple d'un spectre Raman (b) du silicium cristallin (excitation laser 532 nm à 1 mW ; temps d'intégration = $0,2 \text{ s}$ et nombre d'accumulations = 20).

De plus, le spectre Raman peut-être modifié de façon sensible par la présence de désordre dans l'arrangement atomique. Ainsi, un élargissement des raies peut être induit par une amorphisation et un décalage spectral des raies peut traduire la présence de contraintes.

⁹ Détecteur CCD : « Charge Coupled Device » en anglais, détecteur à transfert de charges qui assure la conversion d'un signal lumineux en un signal électrique

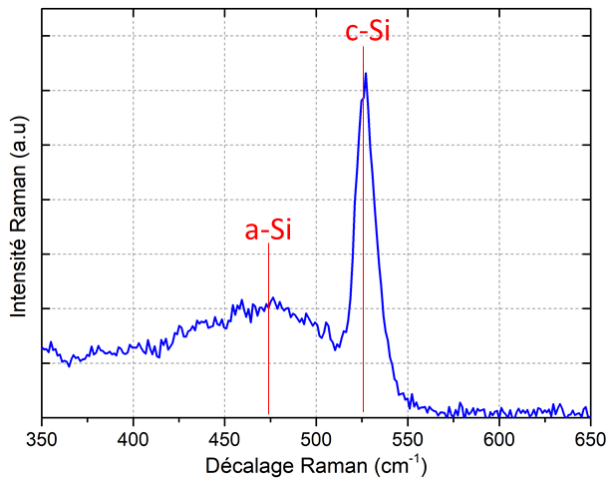


Figure 41 : Exemple d'un spectre Raman sur du silicium montrant la phase amorphe (a-Si) avec la phase cristalline (c-Si). Conditions d'acquisition : laser 532 nm à 1 mW, temps d'intégration = 0,2 s et nombre d'accumulations = 20.

Dans l'étude de l'endommagement induit par la découpe au fil diamanté, nous nous sommes appuyés sur les mesures par spectrométrie Raman pour :

- Étudier l'amorphisation des tranches de silicium par la découpe DW ; les spectres Raman sont exploités pour donner un indicateur r de l'épaisseur de la couche amorphisée ; cette quantification est basée sur un modèle proposé par J. Yan et al. [65] et que nous résumons en Annexe 1 ;
- Évaluer les contraintes mécaniques comme nous allons le présenter dans le § II.2.1.4 de ce chapitre.

Le spectroscopie Raman utilisé est du type « Alpha300 » commercialisé par « WITec ». Il est équipé de deux sources Laser de longueurs d'onde 532 nm et 785 nm. Pour favoriser l'analyse de la surface et la résolution latérale, nous avons utilisé le laser de 532 nm de longueur d'onde. L'analyse spectrale du signal Raman peut être obtenue soit avec un réseau 600 traits/mm et une résolution spectrale limitée à $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$, soit avec un réseau 1800 traits/mm et une résolution spectrale inférieure à 2 cm^{-1} . La résolution spectrale conditionne la sensibilité de la mesure à la position spectrale des raies pour la mesure des contraintes locales comme nous le verrons plus loin (§ II.2.1.4). La représentativité des résultats de l'analyse des spectres locaux est consolidée par l'acquisition de cartographies de quelques mm^2 en différents points de la surface des tranches.

b. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X permet de caractériser les déformations du réseau d'un matériau cristallin comme le silicium [66]. La Figure 42 illustre le principe de la DRX. Un réseau cristallin est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X, un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X (Figure 42.a). La condition de diffraction doit satisfaire la condition de Bragg :

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (2.1)$$

où d est la distance inter-réticulaire entre deux plans diffractant, θ est l'angle d'incidence, m est un entier appelé l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde.

Ainsi en faisant varier l'angle θ , (voir Figure 42.b) nous obtenons un diagramme de diffraction. Le diagramme est composé de pics localisés aux angles pour lesquels la condition de Bragg (2.1) est satisfaite. La position angulaire est caractéristique de l'agencement atomique dans l'échantillon.

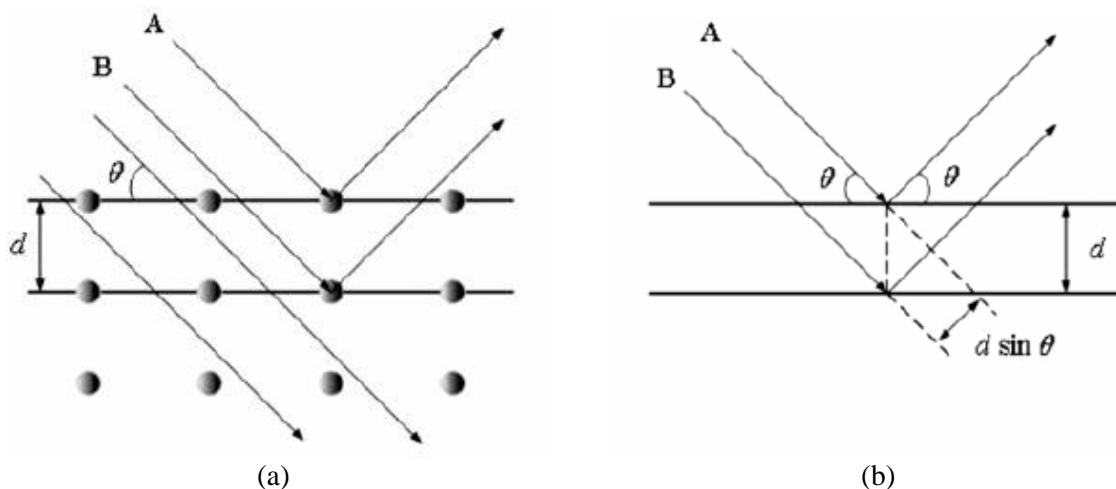


Figure 42 : Illustration de la DRX (a) deux rayons X, A et B, en incidence sur un cristal, (b) géométrie de diffraction.

La Figure 43.a montre un diagramme de diffraction standard pour une structure cristalline parfaite. La présence de défauts induit une distorsion du réseau cristallin qui conduit à un élargissement et à un déplacement des pics de diffraction, comme ceci est montré par la Figure 43.b. L'analyse des diagrammes de diffraction de rayons X permet donc d'évaluer la qualité cristalline du silicium.

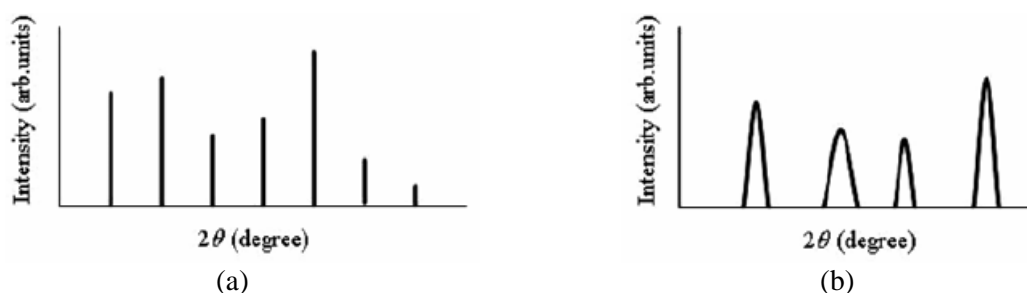


Figure 43 : Diagrammes de DRX (a) pour un cristal parfait, (b) pour un cristal avec déformations.

Le diffractomètre utilisé est de type « Discover » commercialisé par « Bruker ». Il possède un goniomètre 4 cercles, c'est-à-dire qu'il permet de faire varier quatre angles définissant la géométrie de diffraction (θ , 2θ , ψ , φ). Les rayons X sont produits à l'aide d'une cathode en cobalt générant deux longueurs d'ondes $k_{\alpha 1} = 0,178897$ nm et $k_{\alpha 2} = 0,179285$ nm. En incidence normale l'empreinte du faisceau est d'environ 1 mm^2 . L'appareil est muni d'un détecteur à scintillation. Le mode de mesure DRX utilisé est le mode classique θ - 2θ où le tube est fixe, l'échantillon tourne de θ et le détecteur tourne de 2θ . Nous avons utilisé un logiciel de type « TOPAS » commercialisé par « Bruker » pour traiter les diagrammes (décomposition, ajustement, indexation...).

c. Diffraction des électrons (EBSD)

La technique EBSD est aujourd'hui classiquement utilisée pour réaliser des cartographies d'orientations cristallines des grains ou de définir les plans des joints de grains (et des sous-joints) dans les matériaux polycristallins avec une résolution angulaire de $0,5^\circ$ [43]. La résolution spatiale

peut atteindre quelques dizaines de nanomètres selon le matériau. Récemment, cette technique a été adaptée pour caractériser des déformations locales à une échelle submicronique.

Pour introduire le principe de cette technique, des détails sont donnés dans le livre de Schwartz [67]. La technique utilise un microscope électronique à balayage (MEB), ce qui offre l'avantage de pouvoir visualiser la microstructure et sélectionner ainsi des zones d'intérêt telles que des grains ou des phases particulières, une proximité par rapport à une fissure... Par comparaison à la DRX, un faisceau d'électrons est utilisé en EBSD pour irradier le matériau cristallin. Des cônes de diffraction donnent lieu à ce qu'on appelle des bandes de Kikuchi. Ces bandes, visualisées à l'aide d'une caméra placée à côté de l'échantillon, sont traitées pour caractériser les orientations du cristal. Des cartographies d'angles de diffraction peuvent ainsi être extraites.

Dans le contexte de ce travail, nous avons mis en œuvre la technique EBSD pour détecter d'éventuelles déformations du réseau cristallin du silicium au voisinage de la surface engendrée par la découpe DW. La résolution spatiale, de cette technique permet d'analyser les échantillons de silicium sur une coupe transversale. Des étapes de préparation des échantillons sont ainsi nécessaires et comportent :

- La découpe d'échantillons de taille de $10 \times 10 \text{ mm}^2$;
- Un rodage qui définit la géométrie de la coupe : des tapis abrasifs de différentes tailles de grains sont utilisés pour ébaucher progressivement la coupe transversale (1 mm, 820 μm , 125 μm (sur polisseuse automatique));
- Un polissage mécanique de la coupe ainsi définie : des tapis polymères incrustés de diamants sont utilisés avec une taille de grain décroissante (3 μm , 1 μm puis 0,25 μm (sur polisseuse automatique) ;
- Un polissage mécano-chimique de finition à la silice colloïdale (sur polisseuse vibrante) pour obtenir un état de surface de qualité suffisante pour une analyse EBSD.

Le MEB utilisé est un « ZEISS Merlin » équipé d'un détecteur EBSD comportant une caméra CCD commercialisée par « Brucker » et du logiciel d'acquisition « Esprit » commercialisé par « Bruker ». Le paramètre de maille du réseau cristallin du silicium est ainsi cartographié en fonction de la profondeur.

d. Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (ou TEM) est une technique de microscopie où un faisceau parallèle d'électrons est transmis à travers un échantillon aminci pour le rendre transparent aux électrons. Les images qui sont obtenues résultent de la diffraction des électrons par l'arrangement périodique des atomes du matériau cristallin. Les défauts cristallins présents dans l'échantillon induisent un contraste qui permet de les analyser [68]. Dans notre étude, l'intérêt des observations TEM est de caractériser les dislocations qui pourraient être présentes près de la surface dans les tranches de silicium découpées DW. L'équipement TEM est d'un modèle « FEI Osiris ».

La préparation des échantillons en TEM est une étape cruciale car la qualité de l'échantillon est toujours déterminante pour obtenir un résultat probant. Pour avoir des échantillons transparents aux

électrons, des lames extrêmement minces (<200 nm) sont préparées à l'aide d'une sonde ionique focalisée « FIB » [68]. Pratiquement, une colonne ionique est montée dans le microscope électronique à balayage (MEB) pour fournir un faisceau d'ions focalisé. Le MEB utilisé est de type « Zeiss », il est équipé d'une colonne qui fournit un faisceau ionique d'ions gallium. Le faisceau d'ions permet d'une part de graver l'échantillon et d'autre part de faire une image soit électronique, soit ionique, selon les détecteurs à disposition pour contrôler la gravure. Avec une énergie de 30 kV, ce faisceau permet l'abrasion du silicium avec une résolution nanométrique.

II.2.1.3. Caractérisation chimique

Au cours de la découpe, les tranches de silicium sont en contact avec des liquides de découpe aqueux contenant des additifs tensioactifs. Les propriétés chimiques de la surface des tranches en sortie de découpe sont potentiellement conditionnées par ces liquides. Cet aspect a été montré dans le cas des résidus de découpe DW récupérés sous forme de poudre [69]. Ainsi, les caractérisations par XPS et FTIR-ATR ont montré l'impact de la nature du liquide de découpe sur les états de liaisons en surface des poudres. Nous avons donc envisagé d'utiliser ces techniques pour apporter une information sur les propriétés chimiques de la surface des tranches issues de différentes découpes.

a. Spectrométrie de photoélectrons (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons en rayons X ou XPS (pour *X-ray Photo-Electron-Spectroscopy*) est une technique basée sur l'analyse de l'énergie cinétique des électrons émis sous excitation par des rayons X [70]. Ces électrons ne peuvent provenir que de la surface (la profondeur d'analyse est limitée à une dizaine de nanomètres). L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} du photoélectron k à l'énergie de liaison E_l , également appelé potentiel d'ionisation, par les relations :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}^k \quad (2.2)$$

$$E_l = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) = h\nu - E_{cin}^k \quad (2.3)$$

où E_i et E_f sont les énergies du système dans les états fondamentaux, respectivement, initial (neutre à N électrons) et final (ionisé à $N-1$ électrons).

Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons éjectés pour déduire les énergies de liaison. D'un point de vue pratique, c'est le niveau de Fermi qui est utilisé comme référence dans le cas des solides. On distingue généralement les potentiels d'ionisation de cœur (~ 30 à 1000 eV) et de valence (~ 0 à 30 eV). Le taux de comptage dI_{jk} des photoélectrons issue d'une couche électronique k d'un élément j dont la concentration atomique est N et émis dans la direction θ d'un élément de volume d'épaisseur dz à la profondeur z , s'exprime par l'équation :

$$dI_{jk} = FN_j \frac{d\sigma}{d\omega} \omega_0 \exp\left(\frac{-z}{\lambda_e \sin\theta}\right) \frac{dz}{\sin\theta} T_a \quad A1$$

où F est le flux de photons, T_a le facteur de transmission de l'analyseur, ω_0 l'angle solide d'acceptance de l'analyseur et λ_e le libre parcours moyen des électrons et $d\sigma/d\omega$ la section efficace différentielle de photo-ionisation.

L'intégration jusqu'à la profondeur z permet de remonter à l'intensité du pic de photoémission :

$$I_z = KN_j \sigma \left(1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda_e \sin \theta}\right) \right) T_a \quad \mathbf{A}$$

L'énergie cinétique des photoélectrons est caractéristique des atomes présents dans l'échantillon dont sont issus les électrons. De plus cette énergie va varier légèrement en fonction de l'état de liaison chimique de l'atome. Un exemple de spectres XPS obtenus sur des poudres issues des résidus de découpe DW est présenté sur la Figure 44. Le spectre dit de survol (Figure 44a) avec une résolution en énergie standard montre les raies caractéristiques des électrons de cœur du silicium (Si 2p, Si 2s), de l'oxygène (O 1s) et du carbone (C 1s) indiquant la présence d'espèces carbonées et oxygénées à la surface de la poudre. Ce spectre comporte également à plus haute énergie, les raies caractéristiques des électrons Auger issus des atomes de carbone (C KLL) et de l'oxygène (O KLL).

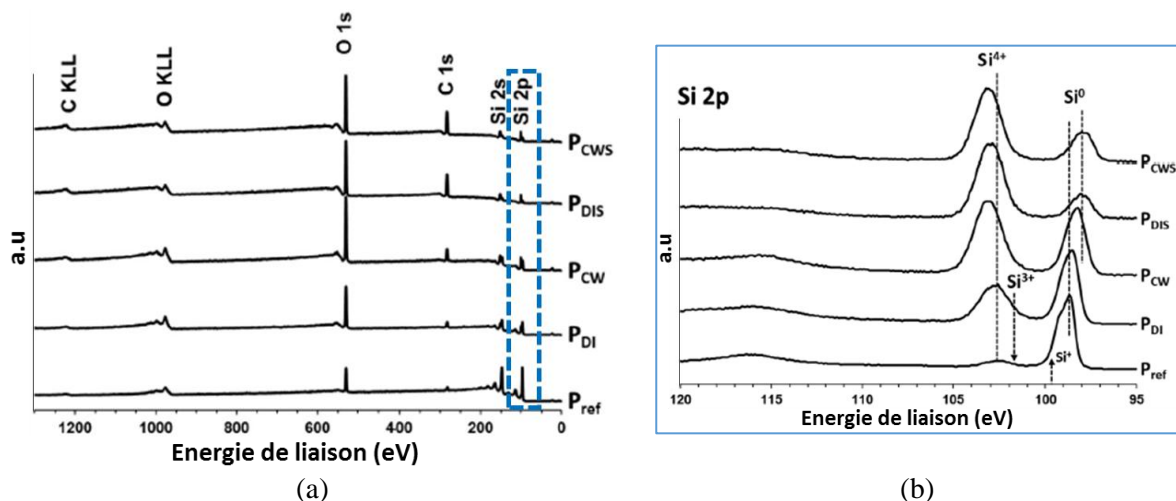


Figure 44 : Exemples de spectres XPS sur des poudres issues des résidus de découpe DW pour différents liquides de découpe (P_{DI} et P_{DIS} : eau déionisée respectivement sans et avec surfactant ; P_{CW} et P_{CWS} : eau de ville respectivement sans et avec surfactant), comparés au spectre d'une poudre de référence en silicium (P_{ref}) : (a) spectres de survol, (b) spectres à haute résolution en énergie des électrons de cœur Si 2p du silicium, d'après [69].

L'analyse à haute résolution en énergie autour des raies d'intérêt comme la raie Si 2p des électrons de cœur du silicium (Figure 44.b) permet de distinguer différents états de liaison indiqués par le degré d'oxydation du silicium. Ainsi la raie Si⁰ correspond au silicium non oxydé dans son réseau cristallin lié à quatre autres atomes de silicium, la raie Si⁴⁺ correspondrait au silicium lié à quatre atomes d'oxygène comme dans la silice SiO₂. Des degrés d'oxydation intermédiaires donneraient lieu à des énergies d'émission intermédiaires entre les deux raies observées. De plus, une analyse fine des déplacements en énergie observés pour les électrons de cœurs des différents atomes présents (Si, C et O) ainsi que d'autres structures des spectres XPS obtenus a permis d'établir le lien entre la nature de la contamination de surface et la composition du liquide de découpe utilisé [69]. Nous avons donc essayé d'étendre cette analyse à la surface des tranches de silicium brutes de découpe DW.

Les mesures XPS sont effectuées avec un instrument de type « Versa-Probe II » commercialisé par « ULVAC Phi ». Il est équipé d'une microsonde monochromatique de rayons X utilisant la raie K_{α} de l'aluminium (1486.6 eV). La résolution spatiale est inférieure à 10 μm .

b. Spectrophotométrie infrarouge

La spectrophotométrie infra-rouge par transformée de Fourier ou FTIR (pour *Fourier Transform Infra-Red-spectrometry*) est également une technique de caractérisation des états de liaisons par l'intermédiaire de l'analyse des bandes d'absorption de la lumière infra-rouge par les vibrations moléculaires [71]. Dans la configuration classique de transmission normale, elle est peu sensible à la surface des échantillons. Par contre, des configurations optiques particulières peuvent permettre d'exalter les phénomènes d'absorption en surface et d'atteindre des sensibilités de l'ordre de la monocouche atomique [72]. Parmi ces configurations optiques, la réflexion totale atténuée ou ATR (pour *Attenuated Total Reflexion*) semble la plus adaptée à l'analyse de la chimie de la surface des tranches de silicium brutes de découpe. En première approximation, elle est basée sur l'exaltation du champ électromagnétique de l'onde lumineuse entre la base d'un prisme et la surface à analyser [73]. Elle a d'ailleurs été favorablement utilisée pour compléter l'analyse XPS des poudres de silicium issues des résidus de découpe [69].

Les spectres ATR-FTIR sont obtenus sur un spectromètre Vertex 70 commercialisé par Bruker Optik équipé d'un détecteur DTGS et d'un prisme en diamant. La gamme spectrale d'analyse est limitée au moyen et proche infra-rouge entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

II.2.1.4. Caractérisation mécanique

Nous décrirons tout d'abord l'instrumentation et la méthodologie des tests de résistance mécanique que nous avons utilisés pour étudier l'impact de la découpe sur les propriétés mécaniques des tranches de silicium. Puis nous décrirons comment la spectrométrie Raman peut compléter ce type d'analyse globale pour donner des informations sur les propriétés mécaniques à l'échelle locale.

a. Test de résistance mécanique par flexion 4-lignes

Le silicium étant un matériau fragile, la flexion avec 4 lignes d'appui (dite flexion 4-lignes) est la plus adaptée à la mesure de la résistance mécanique des tranches. Comme la Figure 45 le montre, la tranche est posée sur deux appuis extérieurs et la force est appliquée par deux appuis intérieurs. L'équipement que nous utilisons est de type « INSTRON 5965 ». Il est équipé de deux cellules de forces maximales 50 N et 500 N avec des précisions respectives de $\pm 0,5\text{ N}$ et $\pm 5\text{ N}$. Les appuis sont des cylindres en acier de 10 mm de diamètre et de longueur 20 cm. La zone de contact étant linéaire nous utiliserons la dénomination « flexion 4-lignes » plus appropriée pour les tests effectués lors de cette étude.

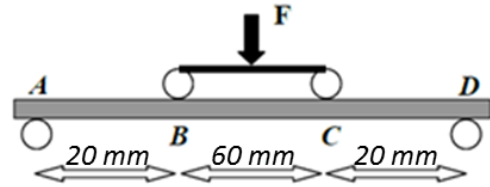
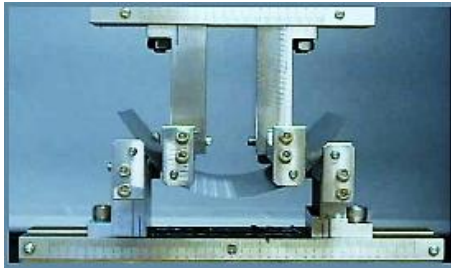


Figure 45 : Photographie et schéma du dispositif de flexion 4-lignes : A et D points d'appui externes ; B et C points d'appui internes ; F force appliquée.

Les tranches rompent à une contrainte qui varie fortement d'un échantillon à l'autre. Cette dispersion est due à la distribution aléatoire des défauts en quantités variables, qui mettent à mal l'hypothèse classique d'homogénéité du comportement mécanique [74]. Pour cette raison, le test mécanique par flexion 4 lignes se base sur l'analyse statistique des événements extrêmes. Le modèle statistique de Weibull [75] permet de reproduire cette dispersion sans décrire explicitement les défauts. Pour cela, il modélise l'état du matériau par une variable aléatoire dépendant de la contrainte. Cette variable suit une loi de probabilité suivante :

$$P_f(\sigma_f) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.6)$$

où P_f est la probabilité de rupture, σ_f est la contrainte appliquée, σ_0 est la contrainte caractéristique de résistance à la flexion (elle correspond à la contrainte à laquelle 63,2 % des échantillons sont rompus), m est le module de Weibull qui représente la dispersion des défauts a posteriori.

Dans notre démarche, nous avons appliqué la statistique de Weibull sur une population de 30 tranches pour chaque lot étudié. Ce test nous a permis dans un premier temps de souligner l'anisotropie de la résistance mécanique des tranches découpées DW. La Figure 46 montre les résultats des tests de flexion 4-lignes en changeant l'orientation des tranches par rapport aux lignes d'appui. Les paramètres m et σ_0 sont obtenus par régression linéaire (méthode des moindres carrés) à partir de l'expression de la loi de Weibull linéarisée :

$$\ln(\ln(1 - P_f)) = -m \ln(\sigma_f) + m \ln(\sigma_0) \quad (2.7)$$

Le résultat de ces tests montre que la contrainte de résistance à la rupture σ_0 augmente de plus de 50 % lorsque les lignes d'appui sont orientées perpendiculairement aux sillons laissés par la découpe DW à la surface des tranches. Les tranches résistent plus à la flexion dans cette orientation. Cette anisotropie de comportement mécanique indique une anisotropie de l'endommagement en relation avec le mouvement du fil de découpe.

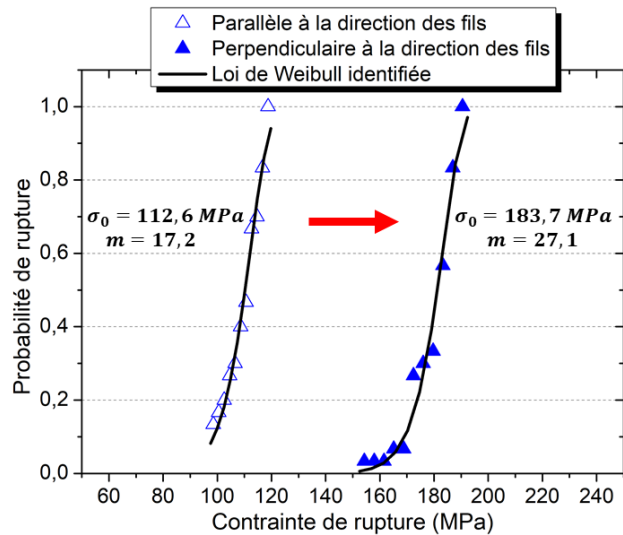


Figure 46 : Probabilité de rupture en fonction de la contrainte de rupture par flexion 4-lignes d'un lot de tranches de silicium monocristallin testées dans deux directions par rapport à la direction des fils dans la découpe DW. Nombre de tranches = 30, vitesse de descente = 10 mm/min.

b. Caractérisation des contraintes résiduelles par spectrométrie Raman

Les travaux d'Anastassakis et al. [76] et d'I. De Wolf [77] ont ouvert la voie de l'utilisation de la spectrométrie Raman pour la mesure quantitative des contraintes mécaniques présentes dans le silicium. Sous l'effet d'une contrainte mécanique dans un matériau cristallin, le spectre Raman subit un décalage des pics. Un exemple est présenté en Figure 47 :

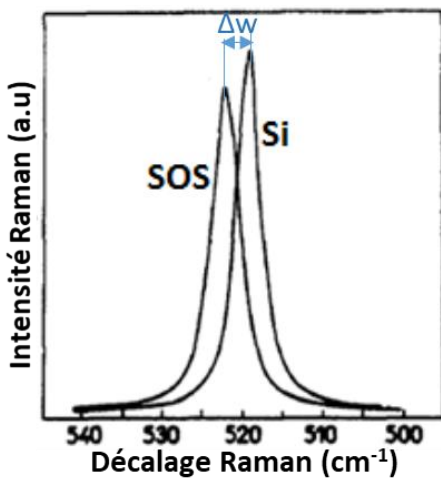


Figure 47 : Spectres Raman sur silicium cristallin massif (Si) et sur couche mince de silicium sur saphir (SOS) (le décalage en nombre d'onde est dû au contraintes induites dans la couche par la différence de paramètre de maille entre le silicium et le saphir ; $\Delta w = 2,8 \text{ cm}^{-1}$), d'après [78].

En général, la relation entre le décalage Raman mesuré et la contrainte présente est tensorielle. Néanmoins cette relation peut se simplifier dans le cas de l'hypothèse d'une contrainte uni-axiale. Dans le cas du silicium cristallin, les travaux rapportés dans la littérature [77] montrent que la contrainte σ , exprimée en MPa, peut-être calculée à partir du décalage Δw des pics Raman, exprimé en cm^{-1} , à l'aide de la relation suivante [78]:

$$\sigma = 249\Delta w \quad (2.8)$$

Un décalage positif indique une contrainte en compression et un décalage négatif une contrainte en tension. Le spectroscopie Raman utilisé (présenté au § II.2.1.2) pourrait permettre de mesurer ces décalages et d'en déduire des contraintes. Cependant, la résolution spectrale est une des limites

possibles ainsi que l'échauffement de l'échantillon sous le faisceau d'excitation. En effet, cet échauffement conduit à une dilatation du réseau cristallin qui se traduit par un décalage Raman [79]. Dans les cas les plus extrêmes, des phénomènes de relaxation des contraintes peuvent apparaître à cause de l'échauffement rendant la mesure non significative. Aussi nous avons pris la précaution de vérifier l'impact de la puissance du laser sur le spectre Raman du silicium pour sélectionner la puissance à utiliser pour notre étude. Nous avons analysé les spectres obtenus pour des puissances laser variant de 46 mW à 0,25 mW. La Figure 48 montre les spectres Raman obtenus sur du silicium monocristallin pour des puissances de 1 mW et de 46 mW. On observe que : (i) le pic devient dissymétrique pour les fortes puissances ; (ii) la position du maximum du pic se déplace en fonction de la puissance du laser. Pour quantifier ces effets un ajustement des spectres est nécessaire. Ainsi pour rendre compte de l'apparition de la dissymétrie des raies à forte puissance, nous avons adjoint une gaussienne à la fonction pseudo-Voigt généralement suffisante pour représenter les raies Raman. L'expression utilisée pour les ajustements est la suivante :

$$F(\lambda; w_a, \gamma, \lambda_{0pv}, h_{pv}, \eta, \lambda_{0g}, \sigma_a, h_g) = h_{pv} \cdot pV(\lambda; w_a, \gamma, \lambda_{0pv}, \eta) + \frac{h_g}{\sqrt{2\pi}\sigma_a} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{0g})^2}{2\sigma_a^2}} \quad (2.9)$$

avec la fonction pseudo-Voigt (pV) définie comme la somme pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne selon :

$$pV(\lambda; w_a, \gamma, \lambda_{0pv}, \eta) = \eta \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\lambda - \lambda_{0pv})^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} + (1 - \eta) \sqrt{\frac{4\ln(2)}{\pi}} \frac{e^{-\frac{4\ln(2)(\lambda - \lambda_{0pv})^2}{w_a^2}}}{w_a} \quad (2.10)$$

Les grandeurs intervenant dans ces expressions sont définies dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Définition des grandeurs intervenant dans les équations 2.9 et 2.10.

Pseudo-Voigt		Gaussienne additionnelle	
h_{pv}	Aire ¹⁰	h_g	Aire
λ_{0pv}	Position spectrale du maximum	λ_{0g}	Position spectrale du maximum
$\frac{w_a}{\sqrt{8\ln(2)}}$	Largeur à mi-hauteur de la gaussienne	w_a	Écart type
γ	Largeur à mi-hauteur de la lorentzienne	Variable spectrale	
η	Coefficient de mélange de la lorentzienne et de la gaussienne de la pseudo-Voigt	λ	Décalage Raman

La Figure 48 montre l'exemple des deux spectres à faible et forte puissance d'excitation laser, ajustés par la somme d'une fonction gaussienne et d'une fonction pseudo-Voigt. Cette fonction résultante rend compte parfaitement du décalage, de l'élargissement et de la dissymétrie qui sont

¹⁰ Par construction, l'expression entre crochet de la pseudo-fonction de Voigt a une surface égale à l'unité.

visibles à forte puissance d'excitation (46 mW). La position du maximum indiqué est celle de la fonction résultante.

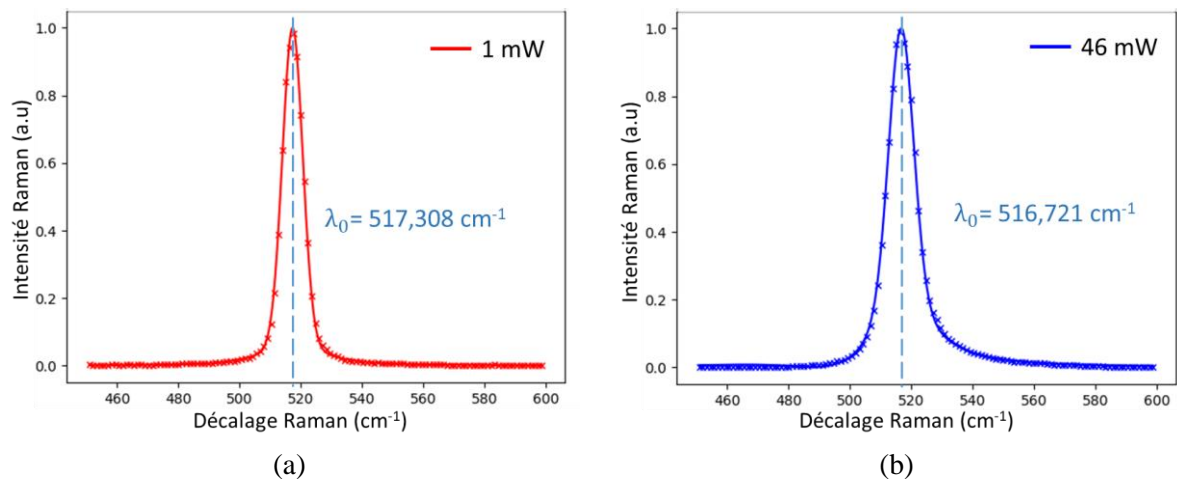


Figure 48 : Spectres Raman sur du silicium en fonction de la puissance d'excitation (a) 1 mW et (b) 46 mW (Objectif $\times 50$, temps d'intégration = 0,2 s et nombre d'accumulations = 20). Le trait vertical indique la position du maximum de la fonction.

La Figure 49 présente l'évolution de la position du maximum de la fonction résultante et celle de la fonction pseudo-Voigt la composant en fonction de la puissance d'excitation. Nous notons que ces deux positions se confondent à faible puissance d'excitation (<5 mW). Leurs valeurs s'écartent à mesure que la puissance augmente traduisant l'augmentation de la dissymétrie du pic Raman mesuré.

Pour une excitation inférieure à 2 mW, le spectre est stable en position et en largeur. Nous avons donc privilégié de travailler à une puissance de ~ 1 mW suffisamment faible mais permettant de limiter le bruit d'acquisition avec un temps d'acquisition raisonnable (0,2 s de temps d'intégration et 20 accumulations).

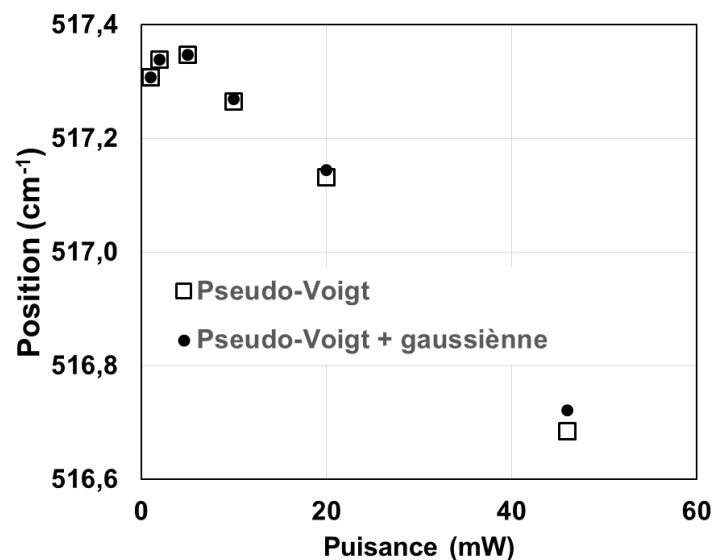


Figure 49 : Position en longueur d'onde du centre ajusté, respectivement par une fonction Pseudo-Voigt et une somme de fonction Pseudo-Voigt et gaussienne, en fonction des différentes puissances testées.

II.2.2. Méthodologie de caractérisation des fissures

La mise en pratique de la méthode d'analyse de la profondeur de pénétration des fissures, introduite au § II.1.3.1, nécessite des éléments de préparation et d'analyse que nous décrivons ici.

II.2.2.1. Préparation des échantillons

L'analyse se fait sur des petits échantillons carrés de taille $10 \times 10 \text{ mm}^2$ extraits des tranches. L'extraction est obtenue par un clivage des échantillons assisté par laser (Figure 50.a). Ensuite, les échantillons sont collés sur des supports en silicium épais en raison de leur fragilité et de leur faible épaisseur (Figure 50.b) avant de réaliser le biseau destiné à l'observation des fissures.

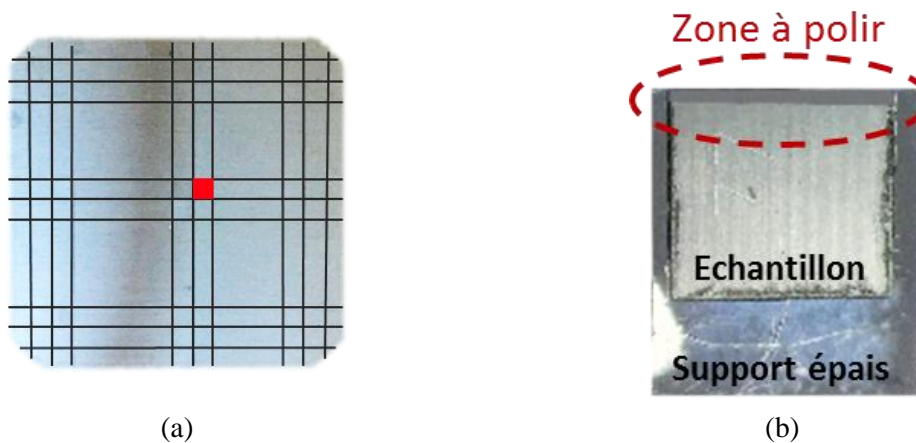


Figure 50 : Échantillon pour la caractérisation des fissures sur coupe e biseau à réaliser par polissage (a) position d'extraction dans la tranche et (b) photo de l'échantillon.

Le polissage en biseau permet d'étendre la zone endommagée afin de faciliter son examen au microscope optique pour mesurer de la profondeur de pénétration des fissures. La Figure 51 montre le schéma d'un échantillon poli en biseau. En notant α l'angle du biseau, la profondeur de pénétration des fissures, représentée par h_c , est liée à l'étendue horizontale L des traces des microfissures par la relation suivante :

$$h_c = L \tan \alpha \quad (2.11)$$

Plus l'angle du biseau est faible plus l'extension de la zone des fissures est grande. Ainsi, pour des profondeurs de pénétration des fissures de l'ordre de $5 \mu\text{m}$, l'étendue d'analyse est de $143 \mu\text{m}$ avec un biseau de 2° . Cette dimension devient compatible avec une observation au microscope optique. Aussi, l'angle de polissage cible est de l'ordre de 2 à 3° pour obtenir une extension suffisante de la zone des microfissures.

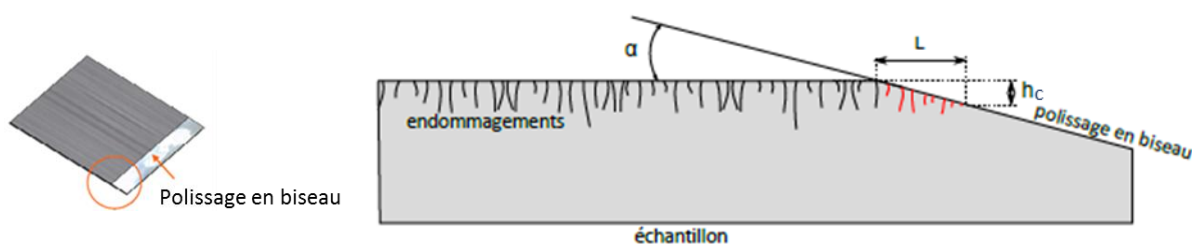


Figure 51 : Schéma de principe de la mesure de la profondeur de pénétration des fissures sur un biseau

Cette étape de la préparation des échantillons est réalisée sur une polisseuse automatique (modèle Centar commercialisé par « Sagitta Ltd »). Elle permet une précision d'angle de l'ordre de $\pm 0,1^\circ$. Les

échantillons subissent une succession d'étapes de polissage mécanique sur des tapis diamantés de taille de grains décroissante (3 μm , puis 1 μm puis 0.25 μm).

II.2.2.2. Solution chimique de révélation des fissures

La révélation chimique repose sur une oxydation du silicium puis une dissolution des oxydes. L'attaque préférentielle des défauts comme les fissures permet de les révéler. De nombreuses formulations de solutions de révélation ont été proposées dans la littérature. Dans ce travail, une solution de type *WRIGHT* est utilisée. Elle est composée d'eau, d'oxyde de chrome, de nitrate de cuivre, d'acide acétique, d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique. Cette solution est utilisée pour sa stabilité dans le temps [80]. La composition de cette solution est présentée dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Composition de la solution *WRIGHT*

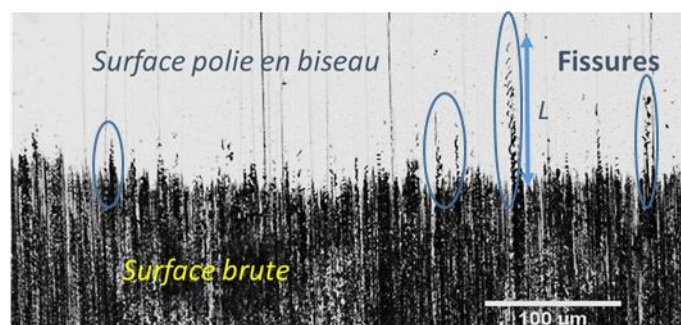
Composé	H ₂ O	CrO ₃	CuNO ₃	CH ₃ COOH	HNO ₃	HF
Quantité	150 mL	2,5 g	5 g	150 mL	75 mL	150 mL

II.2.2.3. Imagerie optique sur coupe en biseau

Pour imager un biseau, la faible profondeur de champ des objectifs du microscope optique utilisé (de type « Zeiss ») impose de faire l'acquisition d'images avec des mises au point différentes. Ces images sont ensuite raboutées (cf. § II.1.3.1). Cette méthode permet d'obtenir un large champ d'observation avec une profondeur de champ élevée. Avec un objectif $\times 20$, un assemblage d'une dizaine d'images permet l'analyse d'une zone d'une largeur de 5 à 6 mm du biseau poli. La Figure 52.a montre un exemple d'image optique (à fort grossissement) d'un biseau. La Figure 52.b montre l'émergence des fissures dans la zone claire du biseau. La zone sombre correspond à la surface brute de découpe.



(a)



(b)

Figure 52 : Exemple d'image optique à analyser, (a) sur toute la zone d'analyse et (b) sur une zone agrandie. Les zones entourées en bleus correspondent à des endroits où des fissures sont présentes. L représente l'étendue sur laquelle des fissures émergent sur la surface du biseau.

II.2.2.4. Extraction de la profondeur de propagation des fissures

a. Mesure de l'angle de biseau au profilomètre mécanique

Comme nous l'avons vu, la profondeur des fissures est obtenue à partir de l'équation (2.11) en fonction de l'angle du biseau α . La valeur de α conditionne donc la précision des résultats. Il est ainsi indispensable de vérifier la valeur de celui-ci avant de quantifier la profondeur des fissures. La mesure de l'angle est faite à l'aide du profilomètre mécanique décrit précédemment (§ II.2.1.1). Nous présentons dans la Figure 53 le principe de cette mesure. L'échantillon à mesurer (ensemble support et échantillon) est placé sur la table horizontale du profilomètre, en appui sur la face inférieure du support d'échantillon. Le palpeur se déplace de gauche à droite en balayant une partie de la surface brute et une partie de la surface du biseau poli. Nous obtenons un profil $Z = f(X)$ permettant de calculer l'angle du biseau à partir de l'équation suivante :

$$\alpha_{\text{mesuré}} = \arctan\left(\frac{\Delta Z}{\Delta X}\right) \quad (2.12)$$

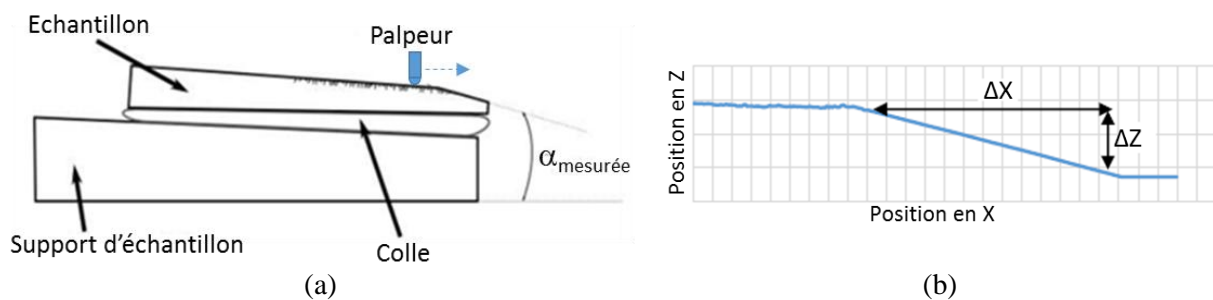


Figure 53 : Mesure de l'angle de biseau au profilomètre mécanique : (a) schéma de principe ; (b) profil mesuré.

Il est important de noter que l'angle mesuré, $\alpha_{\text{mesuré}}$, correspond à l'angle entre la surface du biseau et le plan horizontal du microscope. Cependant les différents défauts de parallélisme du support, de la couche de colle et de l'échantillon font que la surface supérieure de l'échantillon n'est pas a priori horizontale. Tenant compte de l'ordre de grandeur de ces défauts, l'erreur relative commise sur le calcul de la profondeur des fissures est évaluée à 10% au maximum [60].

b. Traitement des images optiques

Cette étape permet, à partir des images optiques acquises, de déterminer l'étendue horizontale L à partir de laquelle nous évaluons la profondeur de pénétration des fissures. Les images optiques sont traitées dans ce but. La chaîne de traitement d'image, résumée dans la Figure 54, fait intervenir les étapes suivantes :

- Étape 1 : pour simplifier l'analyse, l'image est dans un premier temps « binarisée ». Les images issues du microscope sont des images en niveau de gris composées de pixels dont la dynamique varie de 0 à 255 (0 correspondant au noir et 255 au blanc). La « binarisation » est la transformation de l'image initiale en une image composée uniquement de pixels blancs ou noirs. Les pixels originaux sont donc transformés en pixels blancs ou en pixel noirs suivant leur niveau de gris. On appelle seuil de « binarisation » le niveau de gris en dessous duquel les pixels deviennent noirs. Les autres deviennent blancs.
- Étape 2 : l'image est ensuite échantillonnée en tranches verticales de n pixels, puis pour chaque tranche de pixels le profil d'intensité lumineuse est analysé. Il ressort de cette

analyse, pour une tranche de pixels donnée (indiquée par le rectangle vertical en Figure 54 b), une valeur du niveau de gris en fonction de la coordonnée dans l'image.

- Étape 3 : à partir des différents profils l'étendue L est obtenue. Cette distance correspond à la distance qui sépare les deux pixels extrêmes dissemblables (les pixels blancs et noirs les plus éloignés).
- Étape 4 : les données obtenues, sous la forme de l'étendue L, sont ensuite mises en forme afin d'obtenir des données statistiques.

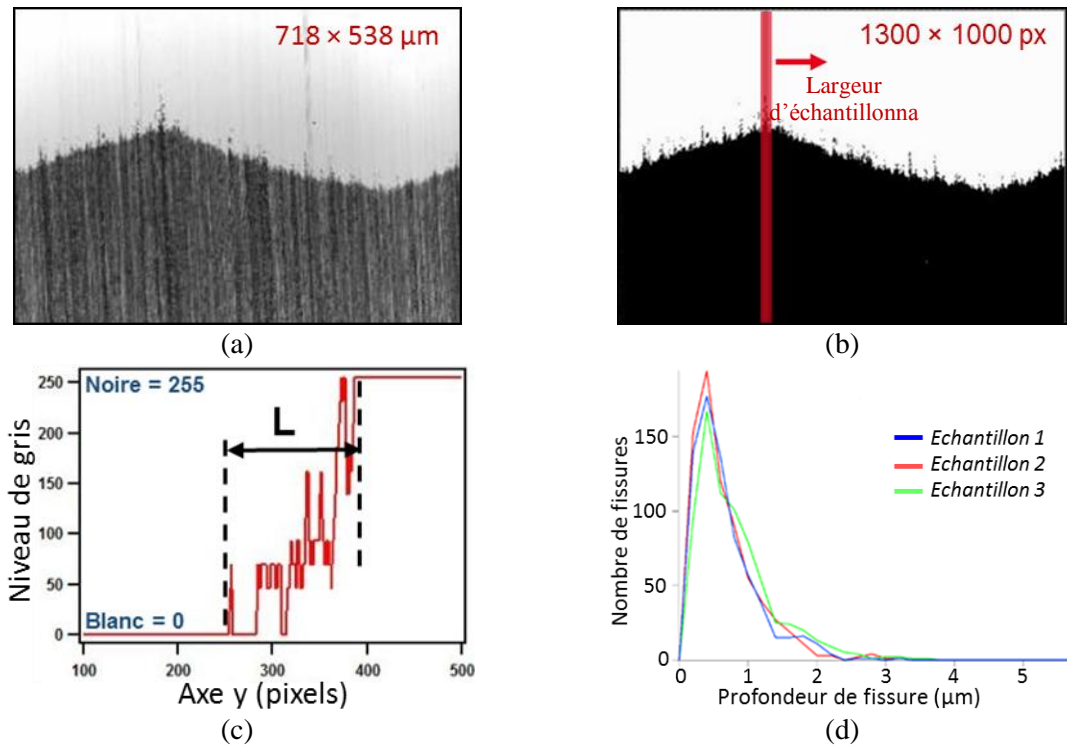


Figure 54 : Illustration des étapes du traitement statistique des images pour la mesure de la profondeur des microfissures ; (a) image optique initiale, (b) image « binarisée » et traitée pour éliminer les défauts de polissage, (c) profil de niveau de gris intégré sur une largeur d'échantillonnage indiquée par le rectangle vertical en (b), (d) histogramme de la profondeur des fissures obtenu sur 3 biseaux différents d'une même tranche de silicium. Tenant compte de l'échelle des images $1 \mu\text{m} = 1,935 \text{ pixels}$.

Cette chaîne d'analyse d'image a été optimisée dans le cadre du stage dans notre laboratoire de L. Debay [60]. Les points d'optimisation principaux sont résumés dans le Tableau 13 :

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des points d'optimisation de la chaîne de traitement d'image pour l'analyse de la profondeur de propagation des fissures, d'après [60].

Action	Paramètres retenus
Amélioration des traitements d'images binaires	Analyse de particules pour différencier les microfissures des autres défauts : filtrage par taille et circularité des microfissures $100 \text{ pixels}^2 < \text{taille} < 4000 \text{ pixels}^2$ $0,08 < \text{circularité} < 0,65$
Optimisation de la largeur d'échantillonnage	Analyse morphologique des microfissures et des sillons de découpe : permet d'avoir une fourchette d'échantillonnage $6 \text{ pixels} < \text{Largeur échantillonnage} < 10 \text{ pixels}$
Filtrage des microfissures par rapport aux défauts topographiques (les sillons de découpe)	Les sillons de découpe ayant une étendue de $2 \mu\text{m}$ environ, donc seuls les microfissures d'étendue supérieure à $2 \mu\text{m}$ sont comptabilisées

c. Analyse statistique

Tous les traitements des profils du niveau de gris sont réalisés avec le logiciel Igor-Pro. L'analyse statistique nous permet d'obtenir des paramètres quantitatifs sur la profondeur de propagation des fissures et pourraient constituer des indicateurs de la profondeur d'endommagement. Ils sont définis de la façon suivante :

- Le nombre de microfissures en fonction de la profondeur,
- La densité linéique de microfissures (fissures / μm) ;
- La profondeur maximale des fissures, notée SSD_{max} ;
- La profondeur moyenne pondérée par la densité, notée $SSD_{\text{moy_pond}}$.

La définition de ce dernier indicateur s'appuie sur la répartition des profondeurs de propagation en une dizaine de classes. Il est ainsi donné par l'expression suivante :

$$SSD_{\text{moy_pond}} = \frac{\sum_i n_i \alpha_i}{\sum_i n_i} \quad (2.13)$$

où i est l'indice de la classe de profondeur, α_i est la profondeur moyenne de la classe et n_i est le nombre de microfissures de cette classe.

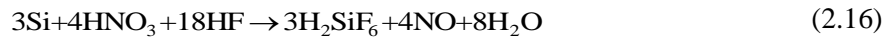
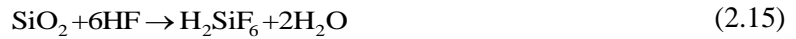
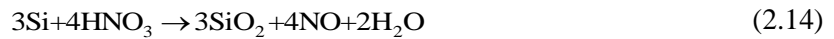
Nous avons appliqué cette analyse à la présente étude en particulier pour évaluer l'impact des attaques chimiques progressives, décrite ci-après, sur les indicateurs issus de cette observation des fissures sur biseau.

II.2.3. Méthodologie de caractérisation par enlèvement chimique progressif

Nous présentons, tout d'abord, dans cette partie l'environnement des attaques chimiques que nous avons mis en œuvre pour enlever progressivement la couche SSD. L'objectif est d'avoir un protocole contrôlé et reproductible qui permette de mettre en évidence l'effet de l'endommagement sur cet enlèvement. Puis nous décrivons la préparation des tranches ainsi traitées en vue des mesures de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires. Enfin nous décrivons les outils que nous avons utilisés pour cette mesure en mettant en relief leur complémentarité.

II.2.3.1. Protocole de l'enlèvement chimique progressif

Pour obtenir un enlèvement progressif de matière à la surface des tranches entières de silicium, un protocole d'attaque chimique spécifique est mis en œuvre. Sachant que la vitesse d'attaque par le mélange HF:HNO₃ est isotrope par rapport à l'orientation cristalline dans le cas du silicium [81], nous l'avons retenu comme base pour cet enlèvement progressif de matière. Le mécanisme d'enlèvement de matière est assuré par la combinaison de l'oxydation du silicium par HNO₃ (2.14) et l'enlèvement de l'oxyde formé par HF (2.15). Le bilan de la réaction est donné par l'équation (2.16).



Un premier objectif de ces attaques progressives est de mettre en évidence un éventuel effet de l'endommagement sur la vitesse d'attaque du silicium. Or, pour favoriser la sensibilité de l'attaque chimique à la qualité du matériau, une vitesse d'attaque suffisamment faible doit être utilisée. Mais, la réaction chimique (2.16) est très exothermique et un effet d'emballement peut induire des vitesses d'attaque trop élevées. Comme l'effet de polissage de cette attaque chimique est habituellement favorisé par l'addition d'acide acétique (CH_3COOH) en faible proportion ([1 :3 :3] de HF : HNO_3 : CH_3COOH) [30], nous avons choisi de ralentir la réaction chimique en diluant la solution par l'utilisation d'une plus grande proportion de cet acide. Les proportions volumiques de la solution que nous avons utilisées et qui ont permis d'atteindre des vitesses d'enlèvement de l'ordre de $0,2 \mu\text{m}/\text{mn}$ sont données dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Composition de la solution d'attaque chimique.

Composant	HF	HNO_3	CH_3COOH
Proportion volumique	1	25	25
Volume (L)	0,36	9	9

Les attaques chimiques que nous avons mises en place sur des tranches de silicium sont réalisées en salle blanche. Une paillasse chimique est dédiée pour cette application (Figure 55.a). Elle est équipée d'un bac d'attaque chimique d'une capacité de 20 L, et de deux bacs de rinçage de même volume. Ces bacs sont adaptés pour accueillir un panier de tranches entières (Figure 55.b). La paillasse est également équipée d'une unité de contrôle permettant de suivre l'évolution la température de la solution, la vitesse de recirculation de la solution pour assurer son homogénéité en cours d'attaque et de suivre la résistivité de l'eau dé-ionisée de rinçage.

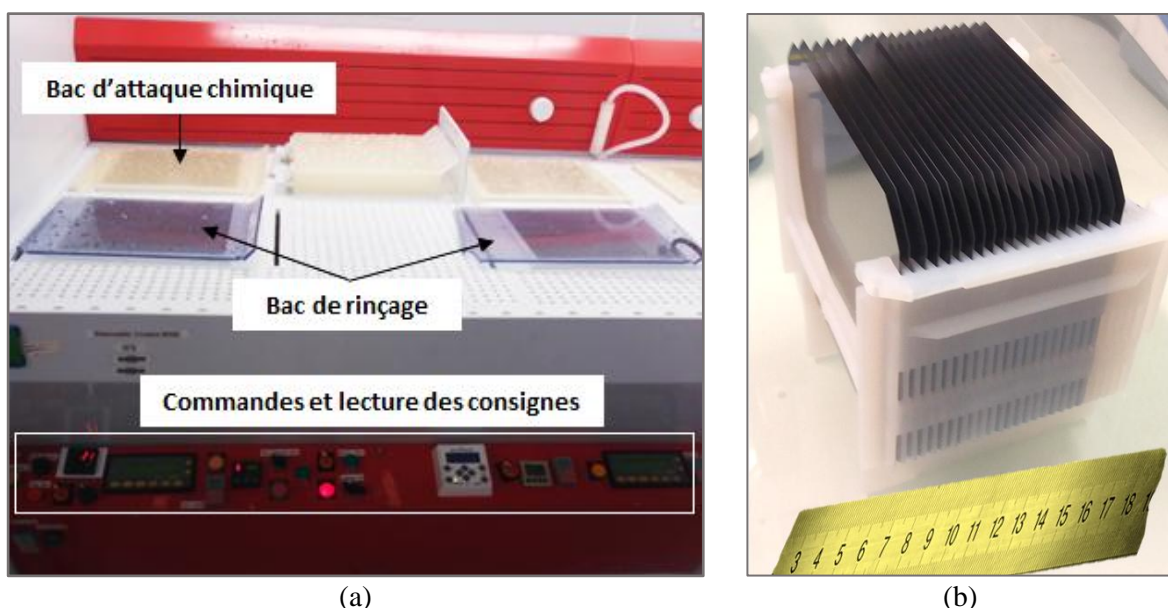


Figure 55 : Environnement des essais d'attaque chimique progressive avec (a) vue de la paillasse utilisée pour les d'attaques chimiques et (b) vue du panier contenant les tranches de silicium à attaquer

chimiquement.

Expérimentalement, le protocole d'attaque chimique, détaillé en Annexe 2, enchaîne plusieurs étapes. Une vingtaine de tranches issues de la même découpe (même brique, mêmes conditions de découpe) sont introduites simultanément dans la solution d'attaque chimique à l'aide d'un panier en téflon. Les tranches sont retirées du panier à intervalles de temps prédéterminés ou réguliers. Les intervalles de temps sont définis, d'une part, pour qu'ils couvrent la première partie de l'attaque chimique (qui correspondrait à l'enlèvement de la couche endommagée) avec une bonne résolution et d'autre part, pour minimiser le nombre de tranches à utiliser et le volume de la solution chimique. L'arrêt effectif de l'attaque chimique est assuré par un rinçage prolongé dans l'eau dé-ionisée. Ces étapes s'achèvent par un étuvage sous air sec à 65 °C pour le séchage nécessaire des tranches avant leur caractérisation.

II.2.3.2. Optimisation des conditions d'attaque chimique

Afin de valider nos conditions expérimentales, nous avons exploité un lot de tranches de silicium multicristallin attaqué avec le protocole décrit précédemment. Dans un premier temps, nous avons comparé les méthodes de mesure de l'épaisseur d'enlèvement et évalué leur sensibilité. Deux méthodes ont été utilisées :

- La première méthode, dite « mesure par pesée », consiste à mesurer la perte de poids lors de l'attaque chimique à l'aide d'une balance dont l'erreur de mesure est de $\pm 0,02$ g. Connaissant la taille de la tranche et la masse volumique du silicium, la perte de poids est traduite en épaisseur enlevée. Cette méthode suppose que l'enlèvement est uniforme sur toute la surface de la tranche.
- La deuxième méthode, dite « mesure capacitive », est basée sur la mesure capacitive de l'épaisseur de la tranche avant et après attaque chimique. L'instrumentation utilisée a été présentée précédemment (cf. § II.2.1.1). Cette méthode a l'avantage de donner l'enlèvement en 49 points régulièrement distribués sur la surface de la tranche.

La Figure 56 présente l'épaisseur enlevée par face en fonction de la durée d'attaque, mesurée respectivement par la méthode de la pesée et par la méthode capacitive. Dans le cas de la méthode capacitive, la valeur représentée est la moyenne des 45 mesures réalisées pour chacune des tranches.

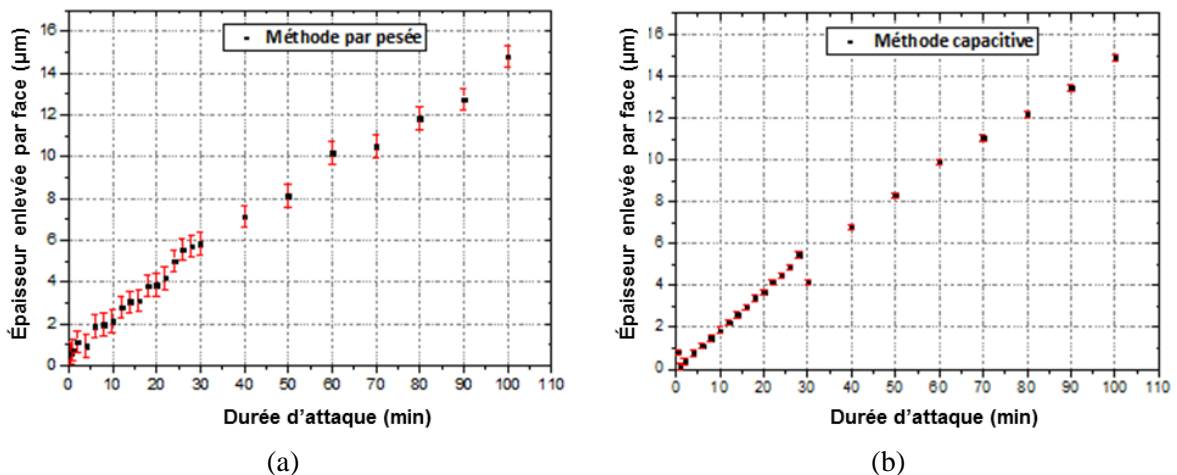


Figure 56 : Épaisseur enlevée par face des tranches de silicium en fonction de la durée d'attaque chimique

avec la mesure de l'enlèvement (a) par pesée des tranches et (b) par mesure capacitive.

Les barres verticales représentent les erreurs introduites par les deux méthodes. Ces erreurs sont calculées à partir des incertitudes soit de pesée, soit de mesure d'épaisseur par la méthode capacitive, avant et après l'attaque chimique. Ce calcul d'erreur est décrit en Annexe 3. L'erreur est 8 fois plus importante avec la méthode de la pesée.

La méthode capacitive sera donc retenue. Outre sa meilleure sensibilité et sa meilleure précision, cette technique permet d'obtenir la distribution des épaisseurs enlevées sur la tranche ce qui permet d'évaluer l'homogénéité de l'enlèvement. La Figure 57 montre un exemple de mesure des enlèvements par cette méthode. La distribution de l'enlèvement local est représentée par son écart en pourcent à l'enlèvement moyen.

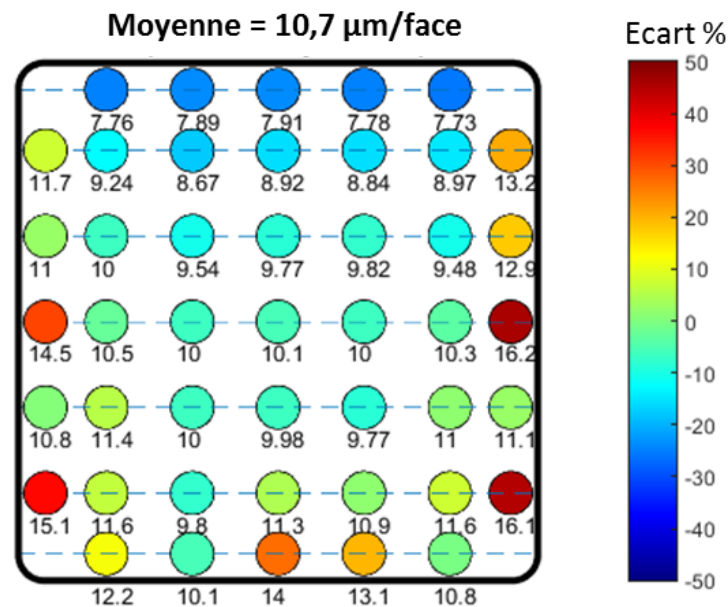


Figure 57- Exemple de distribution des enlèvements mesurés par méthode capacitive.

Le même lot de tranches de silicium a servi pour déterminer les conditions cinétiques de nos attaques chimiques progressives. Dans ce but, plusieurs méthodologies ont été testées :

- Protocole I : Pour ce type d'essai nous utilisons trois tranches pour chaque durée d'attaque. Une tranche sert à analyser la vitesse d'attaque, les deux autres tranches sont utilisées pour des caractérisations complémentaires. De manière à étudier la cinétique dans les premières minutes de l'attaque chimique, les incréments de durée d'attaque dans cette période sont plus courts que ceux utilisés pour les durées d'attaque longues. Tenant compte de la durée totale de l'essai qui est de l'ordre de la journée et du nombre important de tranches traitées (3 paniers), le bain est renouvelé au moins une fois pour limiter les effets de son vieillissement (changement des concentrations).
- Protocole II: Dans cet essai, une seule tranche est utilisée pour chaque durée d'attaque. Nous limitons ainsi le nombre de paniers introduits et le nombre de bains utilisés. De plus, les incréments des durées d'attaque sont constants.

Le Tableau 15 récapitule les conditions expérimentales de ces protocoles. En particulier, la progression des incréments de durée d'attaque chimique y est précisée.

Tableau 15 : Paramètres des protocoles d'attaque chimique sur tranche entière.

Protocole	Intervalle de durées d'attaque	Incrément de la durée d'attaque	Nombre de durées	Nombre de tranches	Renouvellement de la solution
I	[0 min, 1 min]	30 s	2	$3 \times 2 = 6$	Bain 1
	[2 min, 30 min]	2 min	15	$3 \times 15 = 45$	Bain 1
	[40 min, 100 min]	10 min	7	$3 \times 7 = 21$	Bain 2
II	[0 min, 100 min]	5 min	20	$1 \times 20 = 20$	Bain unique

La Figure 58 illustre la différence de l'évolution de l'enlèvement en fonction de la durée d'attaque entre les deux protocoles. Nous avons utilisé la méthode capacitive et seule la mesure obtenue au centre de la plaque est représentée. Un changement de régime dans l'attaque chimique (pente de la courbe plus faible) et une discontinuité dans l'évolution de l'épaisseur enlevée sont observés à partir de la durée d'attaque de 30 min dans le cas de l'essai 1 réalisé selon le protocole I. Pour l'essai 2 réalisé selon le protocole II, l'évolution de l'épaisseur enlevée est assez monotone.

Or la durée d'attaque de 30 minutes correspond au moment du renouvellement de la solution chimique et du changement de la valeur de l'incrément de durée d'attaque de 1 minute à 10 minutes dans le protocole I. Nous en avons déduit que le changement de régime dans ce cas est lié à l'instabilité apportée par ces différents changements. En effet, pour chaque durée d'attaque l'ensemble des tranches présentes dans le panier sont sorties de la solution. Après retrait des tranches utilisées pour les mesures à la durée d'attaque considérée, le panier avec les tranches restantes est réintroduit pour poursuivre l'attaque. Après le renouvellement du bain, le retrait des tranches n'intervient qu'après une durée d'attaque longue avec plus de 20 tranches présentes. Ces conditions sont à comparer avec la période de durées d'attaque courtes où le nombre de tranches présentes dans le panier décroît rapidement dans le temps.

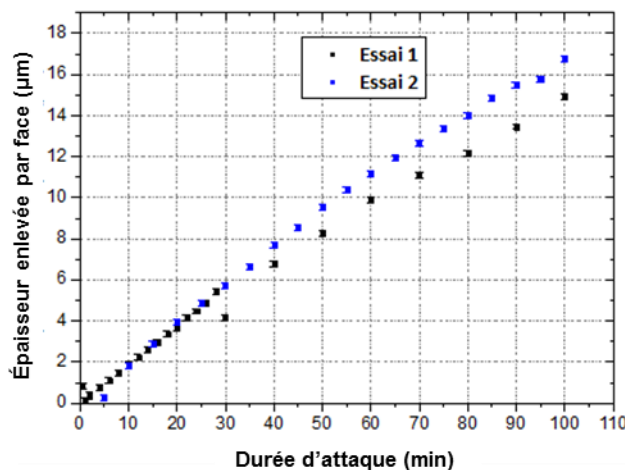


Figure 58 : Épaisseur enlevée par face des tranches de silicium en fonction de la durée d'attaque chimique selon les protocoles I (essais 1) et II (essai 2) des attaques chimiques progressives.

Pour la suite de notre étude, nous avons donc privilégié l'utilisation du protocole II qui propose une plus grande régularité d'opération. De ce fait, il semble plus adapté pour mettre en évidence un changement de régime de l'attaque chimique lié à la disparition de la zone d'endommagement par enlèvement chimique.

II.2.3.3. Nettoyage des tranches avant passivation de surface

Cette étape fait partie du protocole de mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires. En effet, des contaminants, sous forme métallique, organique ou particulaire, sont présents à la surface des tranches après attaque chimique. Ces contaminants sont néfastes pour la passivation de surface car ils augmentent la densité d'états d'interface D_{it} ([82], [83]). Cette contamination est réduite à l'aide d'un nettoyage chimique standard suivant :

- SC1 (« Standard Cleaning 1 ») : utilisation d'un mélange de NH_4OH et de H_2O_2 dans de l'eau dé-ionisée (EDI) qui sert à réduire les contaminations organiques et particulaires
- SC2 (« Standard Cleaning 2 ») : utilisation d'un mélange de HCl et de H_2O_2 dans de l'eau dé-ionisée qui sert à réduire les contaminations métalliques
- SC3 (« Standard Cleaning 3 ») : utilisation d'un mélange de HF et de HCl dans de l'eau dé-ionisée qui est utilisé pour la désoxydation (éliminer par dissolution l'oxyde superficiel formé lors du nettoyage avec SC1 et SC2).

Le nettoyage des tranches de silicium est effectué dans un système automatisé commercialisé par « Akrion Systems ». Il intègre une étape de séchage suite au nettoyage. Les proportions des trois agents de nettoyage sont données dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Composition des solutions de nettoyage chimique des tranches de silicium.

Nettoyage	SC1	SC2	SC3
Proportions volumiques	$\text{NH}_4\text{OH} : 1$ $\text{H}_2\text{O}_2 : 2$ EDI : 100	$\text{HCl} : 1$ $\text{H}_2\text{O}_2 : 2$ EDI : 200	$\text{HF} : 1$ $\text{HCl} : 0,64$ EDI : 28

II.2.3.4. Passivation des surfaces des tranches

Comme nous l'avons introduit dans le Chapitre I, l'étape de passivation de surface permet de réduire la vitesse de recombinaison de surface S . En effet, pour pouvoir accéder à la durée de vie des porteurs de charges minoritaires du volume, il convient de passer la surface en amont. Il existe deux catégories de passivation :

- Passivation chimique : elle consiste à saturer les liaisons pendantes par des liaisons « hydrogène » (Figure 59). On note que ces liaisons pendantes sont dues à la rupture de symétrie du réseau du silicium à la surface. La passivation chimique doit diminuer la densité des défauts d'interface D_{it} .
- Passivation physique (ou par effet de champs) : la recombinaison de surface est diminuée en créant, à l'aide de charges fixes piégées dans l'oxyde, une courbure de bande [34]. L'impact d'une passivation physique est donc évalué via la densité des charges fixes Q_f (exprimée en cm^{-2}).

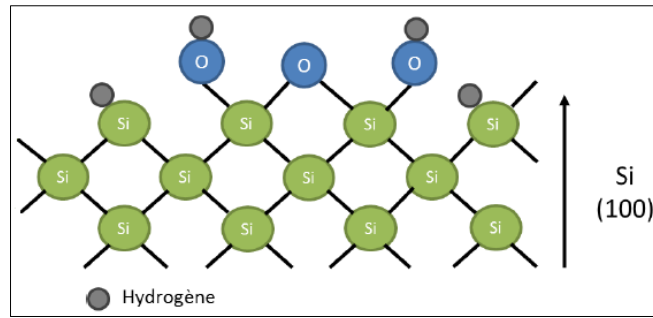


Figure 59 : Représentation schématique de la passivation chimique.

Les méthodes de passivation se basent sur le dépôt d'une couche dont le matériau et l'épaisseur diffèrent selon le procédé de dépôt et l'application. Dans le domaine du PV, historiquement, la première couche étudiée a été l'oxyde naturel du silicium SiO_2 . Aujourd'hui, les couches de nitrure de silicium hydrogéné, $\text{SiN}_x\text{:H}$, et d'alumine, Al_2O_3 , sont de plus en plus utilisées [84]. Ces deux dernières sont celles que nous avons utilisées. Il a été montré que le dépôt de $\text{SiN}_x\text{:H}$ conduit à une passivation chimique efficace, et le dépôt Al_2O_3 est plus efficace comme passivation par effet de champs ([84], [85]). Les deux couches peuvent être déposées à l'échelle de la tranche entière de silicium et peuvent limiter la vitesse de recombinaison jusqu'à des valeurs aussi faibles que 10 cm.s^{-1} ([84], [85]). Nous décrivons par la suite les procédés de dépôt associés à ces deux méthodes de passivation.

a. Dépôt des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ par PECVD

Pour déposer des couches minces de nitrure sur du silicium, le procédé PECVD « *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* » est le plus répandu dans le domaine du PV. Son avantage est d'abord de pouvoir réaliser des dépôts à basses températures ($<500 \text{ }^\circ\text{C}$), donc de limiter le budget thermique tout en ayant des vitesses de dépôt importantes (haute cadence de production). Le principe de dépôt consiste à faire adsorber des couches de nitrure à la surface du substrat de silicium à partir des espèces gazeuses réactives décomposées par l'assistance d'un plasma (Figure 60). Les gaz précurseurs utilisés sont le silane SiH_4 et l'ammoniac NH_3 dilués dans un gaz neutre N_2 de manière à stabiliser et augmenter la densité du plasma. Ces gaz précurseurs sont excités par un champ électromagnétique de fréquence 40 kHz. La surface supérieure des tranches est en contact avec le plasma qui se développe entre deux électrodes parallèles. L'une des électrodes en graphite supporte l'échantillon et sert à son échauffement (Figure 60).

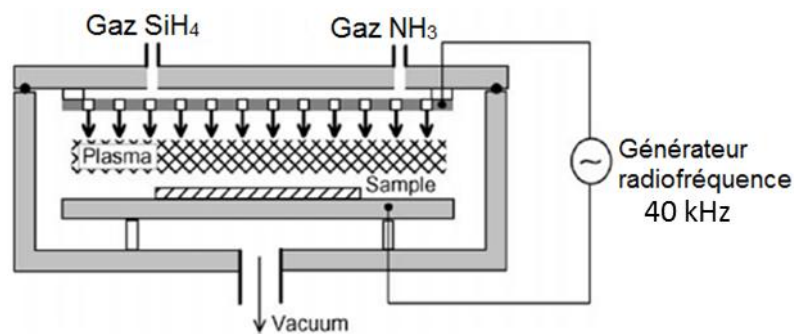


Figure 60 : Schéma de principe du dépôt de nitrure de silicium hydrogéné par PECVD, d'après [85].

L'équipement utilisé dans ce travail est de type « PECVD-CT » commercialisé par « Centrotherm ». Il est équipé d'une chambre de dépôt de type « batch » pour traiter simultanément un grand nombre de tranches de silicium (deux nacelles de 60 et de 200 tranches adaptées pour les tailles 156×156 mm² et 125×125 mm² sont disponibles). Les tranches sont placées sur des électrodes connectées en parallèle comme cela est montré sur la Figure 61.

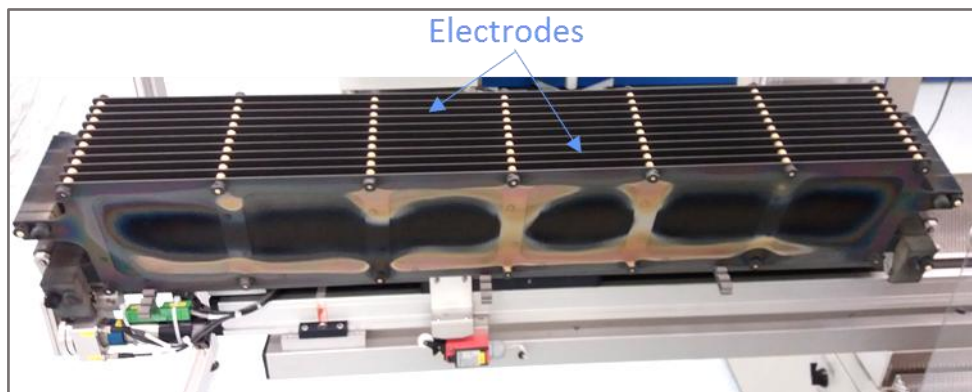


Figure 61 : Nacelle de dépôt de nitrure de silicium hydrogéné par PECVD.

Dans notre étude, nous avons appliqué un dépôt couramment utilisé dans la fabrication des cellules (recette R1,7). La variation du taux d'azote et d'hydrogène permet de contrôler efficacement son indice et d'en faire, conjointement à l'effet de passivation, une couche anti-réfléchissante (indice optique 2,3 et coefficient d'extinction ~0,6 à 630 nm d'après des caractérisations du dépôt faites au laboratoire). Des couches d'épaisseur 75 nm sont déposées sur les deux faces des tranches, les paramètres de dépôt sont résumés dans le Tableau 17. Avec ce dépôt, des charges fixes sont également induites consolidant la passivation par effet de champ.

Tableau 17 : Paramètres de dépôt des couches SiN_x:H par PECVD (recette R1,7).

Configuration du réacteur	Nacelle à 60 tranches
Fréquence du plasma	40 kHz
Cycle d'application du plasma	Ratio t _{on} /t _{off} = 8 %
Puissance	2,5 KW
Température	450 °C
Pression	2,133 mbar
Ratio des gaz précurseurs	$R = \frac{[NH_3]}{[SiH_4]} = 1,7$
Vitesse de dépôt	10,7 nm/min sur tranche de Si polie 10,1 nm/min sur tranche de Si texturée par KOH

b. Dépôt de couches d'Al₂O₃ par ALD

La première utilisation de l'Al₂O₃ en tant que couche de passivation date des travaux de Hezel et Jaeger en 1989 [86]. Ces travaux montrent la forte densité de charges fixes négatives de l'alumine sur du silicium ($Q_f = -3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Les passivations avec de l'alumine sont utilisées dans le domaine du PV depuis 2006 [87]. En parallèle, différents procédés de dépôt ont été étudiés, différents paramètres de dépôt ont été également analysés et optimisés (voir par exemple l'article de Dingemans et al. [88]). Aujourd'hui, toutes les études s'accordent sur le fait que l'efficacité de la passivation Al₂O₃ par ALD (pour « Atomic Layer Deposition ») sur le silicium est due à sa bonne passivation chimique mais aussi

à l'efficacité de la passivation physique grâce à la forte densité de charges négatives induites (~ 2 à $12 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ sur du silicium de type p) [88], [89], [90].

Dans notre cas, les dépôts d' Al_2O_3 utilisent deux précurseurs pour la formation de la couche : le tri-méthyl-aluminium ou TMA, de formule $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ source d'aluminium et l'oxydant H_2O . Ces précurseurs sont introduits séquentiellement comme cela est décrit dans la Figure 62. Les étapes de purge par un gaz inerte (l'azote N_2) permettent d'évacuer les résidus de réaction et donc une croissance monocouche moléculaire par monocouche moléculaire. Chaque séquence d'injection des deux précurseurs constitue un cycle de dépôt qui se répète jusqu'à avoir l'épaisseur voulue de la couche.

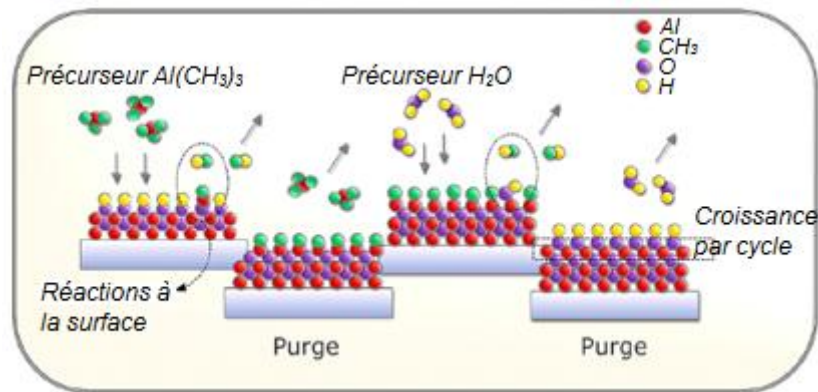


Figure 62- Schéma de principe du dépôt d'alumine par ALD, d'après [88].

Un réacteur de dépôt de type « TFS 500 » commercialisé par « Beneq » est exploité pour déposer des couches fines d' Al_2O_3 avec des épaisseurs variables en jouant sur le nombre de cycles appliqués. Des nacelles métalliques acceptant jusqu'à 50 tranches sont disponibles (Figure 63.a). Elles sont adaptées à des tailles de tranches de $156 \text{ mm} \times 156 \text{ mm}$ et de $125 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$. Les tranches positionnées dans la nacelle sont traitées dans une chambre de dépôt à basse température ($< 300 \text{ }^\circ\text{C}$) (Figure 63.b).

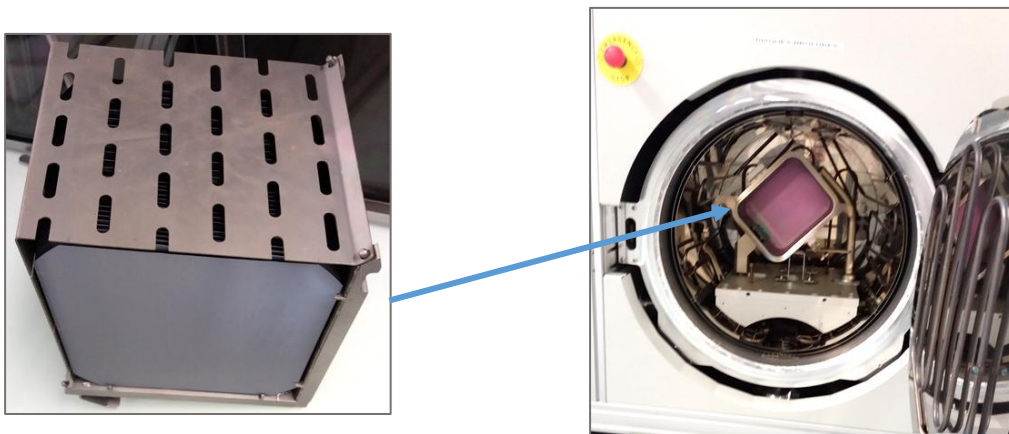


Figure 63 : Photographies du système de dépôt d'alumine par ALD avec (a) la nacelle contenant les tranches à passiver, (b) la position de cette nacelle dans la chambre de dépôt.

L'efficacité de la passivation Al_2O_3 par ALD est conditionnée non seulement par l'épaisseur de la couche mais aussi par son activation. Sans un recuit d'activation, la capacité de passivation de l' Al_2O_3 est réputée comme étant quasiment nulle. Outre le recuit post-dépôt, une encapsulation de la couche Al_2O_3 par une couche de $\text{SiN}_x\text{:H}$ est également utile. La littérature rapporte différentes conditions

d'activation. Ainsi, l'épaisseur de la couche d'Al₂O₃, l'épaisseur de la couche d'encapsulation par SiN_x, la température ainsi que le temps de recuit sont des paramètres prépondérants [88], [91].

L'utilisation de cette méthode de passivation nous a conduits à mettre en œuvre une recette dont les paramètres sont présentés sur le *Tableau 18*. Des travaux dans le laboratoire ont montré que deux configurations de passivation donnent de bons résultats ; elles consistent en:

- l'encapsulation d'une couche d'Al₂O₃ d'épaisseur de 10 nm et une couche de SiN_x de 75 nm pour l'activation
- une couche d'Al₂O₃ d'épaisseur de 20 nm suivi d'un recuit pendant 30 min à 450°C

Tableau 18 : Paramètres de dépôt des couches Al₂O₃ par ALD pour la passivation des tranches de silicium avant la mesure de durée de vie des porteurs de charge minoritaires.

Configuration du réacteur	Nacelle de 50 tranches
Température	200 °C
Pression	4,63 mbar
Débit des gaz précurseurs	[Al(CH ₃) ₃] = [H ₂ O] = [N ₂]
Vitesse de dépôt	1 Å/cycle

II.2.3.5. Mesure de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires

a. Principe de mesure par déclin de photoconductivité

Dans le domaine solaire photovoltaïque, la durée de vie des porteurs de charge minoritaires est mesurée majoritairement par des techniques sans contact basées sur la mesure du déclin de la photoconductivité (« Photo-Conductance-Decay » ou PCD). La mesure peut se faire selon deux régimes différents : le régime stationnaire ou le régime dynamique. Nous introduisons, dans cette section, le principe de mesure dans ces deux régimes ainsi que l'instrumentation associée.

Considérons l'équation de continuité des porteurs de charges minoritaires (par exemple les électrons dans un matériau de type *p*) [92] :

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = G(z, t) - R(\delta n) + \frac{1}{q} \nabla \vec{J} \quad (2.17)$$

où δn est la densité des porteurs de charge minoritaires photogénérés, G est le taux de génération, R est le taux de recombinaison, q est la charge élémentaire et $\nabla \vec{J}$ est la densité de courant d'électrons. La densité de courant d'électrons est reliée linéairement au gradient de la densité des porteurs de charges δn soit [92] :

$$\vec{J} = qD\nabla \delta n \quad (2.18)$$

où D est le coefficient de diffusion. Les équations (2.17) et (2.18) conduisent à l'équation de bilan :

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = G(z, t) - R(\delta n) + \nabla (D\nabla \delta n). \quad (2.19)$$

En pratique la zone éclairée est très supérieure à la zone d'analyse, ainsi la diffusion radiale peut être négligée. De plus, pour un matériau homogène, le coefficient de diffusion est constant. Dans ces conditions l'équation de diffusion (2.19) devient :

$$D \frac{\partial^2 \delta n(z,t)}{\partial z^2} = \frac{\partial \delta n(z,t)}{\partial t} - G(z,t) + R(\delta n(z,t)). \quad (2.20)$$

Pour résoudre cette équation, il est nécessaire de connaître la relation entre le taux de recombinaison de volume R et la densité de porteurs minoritaires. L'expression la plus simple est une relation linéaire [44] :

$$R(\delta n) = \frac{\delta n}{\tau_v}. \quad (2.21)$$

Dans ces conditions l'équation (2.20) se linéarise et nous avons :

$$D \frac{\partial^2 \delta n(z,t)}{\partial z^2} = \frac{\partial \delta n(z,t)}{\partial t} - G(z,t) + \frac{\delta n}{\tau_v} \quad (2.22)$$

La résolution nécessite également de satisfaire les conditions aux limites sur la surface inférieure et la surface supérieure de la tranche soit :

$$\begin{cases} \left. \frac{d\delta n(z)}{dz} \right|_{z=0} = \frac{S_0}{D} \delta n(0) \\ \left. \frac{d\delta n(z)}{dz} \right|_{z=W} = -\frac{S_w}{D} \delta n(W) \end{cases} \quad (2.23)$$

où S_0 et S_w sont respectivement les vitesses de recombinaison de la surface supérieure et inférieure de la tranche.

Selon que le taux de génération est constant/quasi constant ou que le régime d'excitation est impulsionnel, on va parler de régime stationnaire ou de régime dynamique.

- Régime stationnaire

Pour un taux de génération constant, spatialement et temporellement, $G_0 = G(z,t)$, et si les surfaces sont peu recombinantes ($S_0 = S_w \approx 0$), le terme de diffusion de l'équation (2.22) s'annule (tout se passe comme si le milieu était infini). L'équation (2.22) conduit à l'expression suivante de la durée de vie du volume :

$$\tau = \frac{\delta n(t)}{G_0 - \frac{\partial \delta n(t)}{\partial t}} \quad (2.24)$$

L'équation (2.24) met en évidence deux modes de mesure selon la valeur relative de G_0 et de $\partial \delta n(t)/\partial t$: un mode transitoire et un mode quasi-statique.

Le mode transitoire (« tr-PCD ») correspond à $G_0 \ll \frac{\partial \delta n(t)}{\partial t}$. Dans ce cas l'équation (2.24) devient

$$\tau_{eff} = - \frac{\delta n(t)}{\frac{\partial \delta n(t)}{\partial t}} \quad (2.25)$$

Dans ce mode, l'illumination est un flash qui décroît rapidement en fonction du temps. La relation (2.25) montre que la connaissance de G_0 n'est pas nécessaire pour obtenir les valeurs de durée de vie. Toutefois, celles-ci doivent cependant être supérieures à la durée de décroissance du flash lumineux pour respecter la condition (2.25).

Le mode quasi-statique (Qss-PCD) correspond à $G_0 \gg \frac{\partial \delta n(t)}{\partial t}$. Dans ces conditions nous avons :

$$\tau = \frac{\delta n}{G_0} \quad (2.26)$$

Pour des flashes lumineux lentement variables ce mode permet de mesurer la durée de vie en fonction du taux d'injection δn .

Les modes tr-PCD et Qss-PCD sont mis en œuvre dans un dispositif mis au point et commercialisé par « Sinton Instruments ». La Figure 64 donne le schéma de principe de cet équipement. L'excitation lumineuse est générée par une lampe flash. Pour avoir une génération uniforme dans l'épaisseur, un filtre ne laissant passer que le rayonnement infrarouge est utilisé.

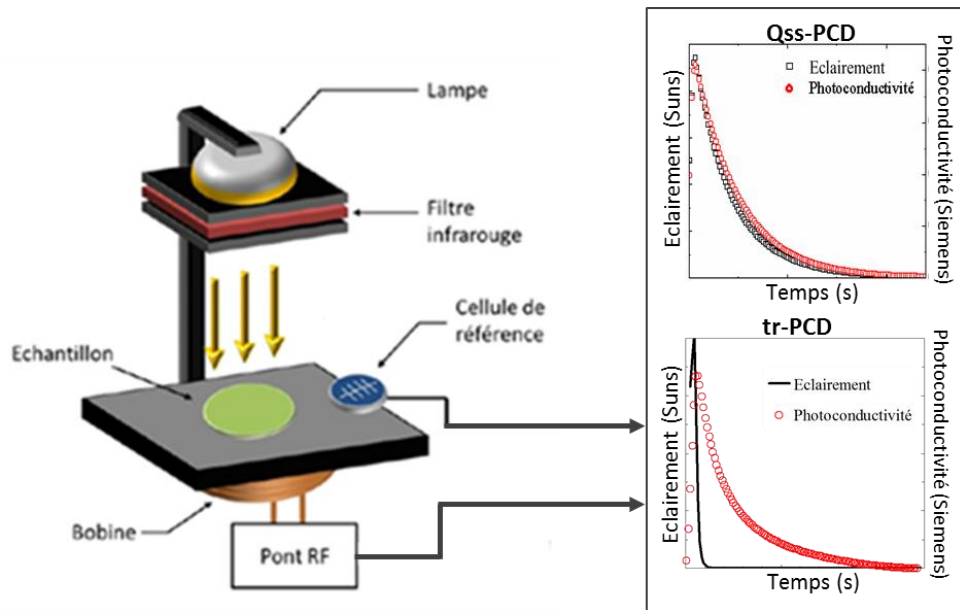


Figure 64 : Schéma de principe de la technique de mesure de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires par pont RF.

Expérimentalement δn est obtenu en mesurant l'écart $\delta \sigma$ à la résistivité sans excès de porteurs et en appliquant la relation :

$$\delta n(t) = \frac{\delta \sigma(t)}{q(\mu_n(p_0) + \mu_p(p_0))} \quad (2.27)$$

où $\mu_n(p_0)$ et $\mu_p(p_0)$ sont respectivement les mobilités des électrons et des trous pour un taux de dopage p_0 . La valeur de $\delta \sigma$ est obtenue en mesurant la variation d'impédance, induite par le changement de résistivité du semi-conducteur, d'une bobine placée en vis-à-vis de la tranche de

silicium. L'impédance est mesurée par un pont radiofréquence (RF). Le flux généré est obtenu par la mesure du courant photogénéré I_0 par une cellule de référence (une cellule PV étalon) calibrée en usine avec un simulateur solaire générant 1 sun [93]. La fonction de génération G_0 correspond au taux de porteurs photogénérés à l'intérieur de la tranche. Le passage de la mesure de I_0 à la fonction de génération s'effectue selon la relation :

$$G_0 = f_{opt} \frac{I_0}{W} \quad (2.28)$$

La constante f_{opt} est appelée constante optique. Cette constante est le rapport entre le taux de génération dans la cellule étalon et celui dans l'échantillon, lorsque la cellule et l'échantillon sont soumis au même flux de photons. Cette constante peut être mesurée ou calculée¹¹. À titre d'exemple, pour une tranche de silicium polie, $f_{opt} \cong 0,6$, pour une tranche avec une couche anti-réfléchissante, $f_{opt} \cong 0,9$ et pour une tranche texturée avec une couche anti-réfléchissante, $f_{opt} \cong 1$ [94].

- Régime dynamique

À la différence du régime statique ou quasi statique où la mesure de la densité de porteurs photogénérés est effectuée pendant l'excitation lumineuse, le régime dynamique consiste à exciter le système avec une impulsion de forme connue (rectangulaire ou gaussienne), puis de mesurer la variation temporelle $\delta n(t)$ de la densité de porteurs de charge minoritaires lors du retour du système à l'équilibre. La Figure 65 illustre schématiquement la fonction $\delta n(t)$ après que le système a été excité par une impulsion lumineuse de durée T .

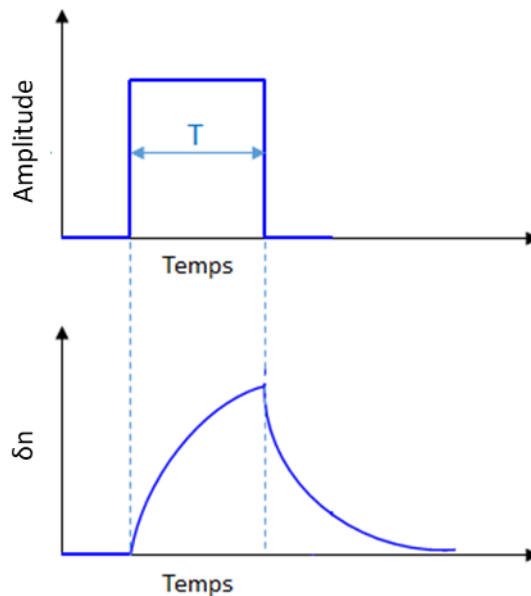


Figure 65 : Schéma de mesure de la durée de vie des porteurs en régime dynamique.

L'évolution de δn en fonction du temps est obtenue en résolvant l'équation (2.22) soumise aux conditions aux limites (2.23) ainsi qu'à une condition initiale temporelle définie par la forme du profil

¹¹ Nous avons écrit une procédure Matlab qui permet d'évaluer cette constante en exploitant les spectres de réflectivité infrarouge obtenus sur les échantillons.

$\delta n(z, t=0)$. L'équation peut se résoudre en utilisant la méthode de séparation des variables. En définitive, la solution s'exprime sous la forme d'une série [95], [44] :

$$\delta n(t, z) = e^{-\frac{t}{\tau_v}} \sum_{i=1}^{\infty} C_i(z, \tau_i) e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (2.29)$$

où C_i sont des coefficients de pondération qui ne dépendent pas du temps, τ_i sont les temps caractéristiques des différents modes de décroissance, τ_v est le temps de recombinaison de volume. Les temps de décroissance τ_i sont donnés par :

$$\tau_i = \frac{1}{Da_i^2} \quad (2.30)$$

où les valeurs a_i sont solutions de l'équation transcendante suivante :

$$W a_n = \arctan \frac{S_0}{a_n D} + \arctan \frac{S_w}{a_n D} + (n-1)\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.31)$$

Plus l'ordre d'un mode augmente, plus son temps de décroissance est faible. En pratique seul le premier terme est pris en compte et, dans ces conditions, l'équation (2.29) montre que le temps effectif est égal à [44] :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_v} + \frac{1}{\tau_1} \quad (2.32)$$

où τ_1 est le temps de décroissance du premier mode.

La relation (2.32) est susceptible de deux expressions limites systématiquement utilisées dans la littérature. Lorsque les surfaces sont peu recombinantes ($S_{0,w}$ sont faibles dans (2.31)), le processus de retour à l'équilibre est limité par la recombinaison de surface et nous avons :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_v} + \frac{2S}{W} \quad (2.33)$$

Lorsque les surfaces sont très recombinantes ($S_{0,w}$ sont importantes dans (2.31)), le processus de retour à l'équilibre est limité par la diffusion des porteurs et nous avons :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_v} + \left(\frac{\pi}{W}\right)^2 D \quad (2.34)$$

La Figure 66 illustre la validité des relations approchées (2.33) et (2.34) en fonction de l'épaisseur W des tranches de silicium de type p (dopées bore à 10^{16} cm^{-3}) pour différentes vitesses de recombinaison. La durée de vie du volume τ_v est posée égale à $1500 \mu\text{s}$.

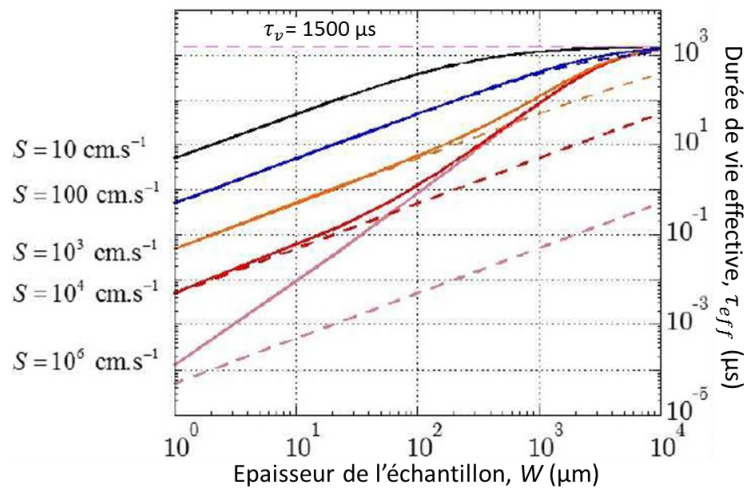


Figure 66 : Variation de la durée de vie effective en fonction de l'épaisseur des tranches de silicium de type p (dopées bore à 10^{16} cm^{-3}). Les vitesses de recombinaison de surface avant et arrière sont égales. Les courbes en traits continus sont calculées à l'aide de la relation (2.32) et celles en traits discontinus en utilisant la relation approchée (2.33), les calculs ont été réalisés à l'aide d'un code développé au sein du laboratoire.

On constate que pour les épaisseurs de substrat utilisées et des vitesses de recombinaison inférieures à 100 cm s^{-1} , la relation approchée (2.33) est utilisable.

Le mode dynamique est mis en œuvre en utilisant la mesure de la décroissance de la photoconductivité avec le temps (PCD). Cette méthode de type pompe-sonde mesure un excès de porteurs de charge minoritaires généré par une impulsion laser. La décroissance de la densité de porteurs minoritaires est obtenue via la mesure de la variation de la résistivité au cours du temps et en appliquant la relation (2.29). C'est le principe de la mesure PCD par micro-onde ou « $\mu\text{W-PCD}$ » [68]. Plus spécifiquement, la mesure de résistivité se fait en mesurant la variation de réflectivité de l'échantillon, dans le domaine micro-onde (Figure 67). La fréquence des ondes étant de 10 GHz un guide d'onde de diamètre millimétrique peut être utilisé. Cela autorise une résolution spatiale également millimétrique. Pour la mise en œuvre de cette méthode, nous utilisons un équipement commercialisé par « Semilab ».

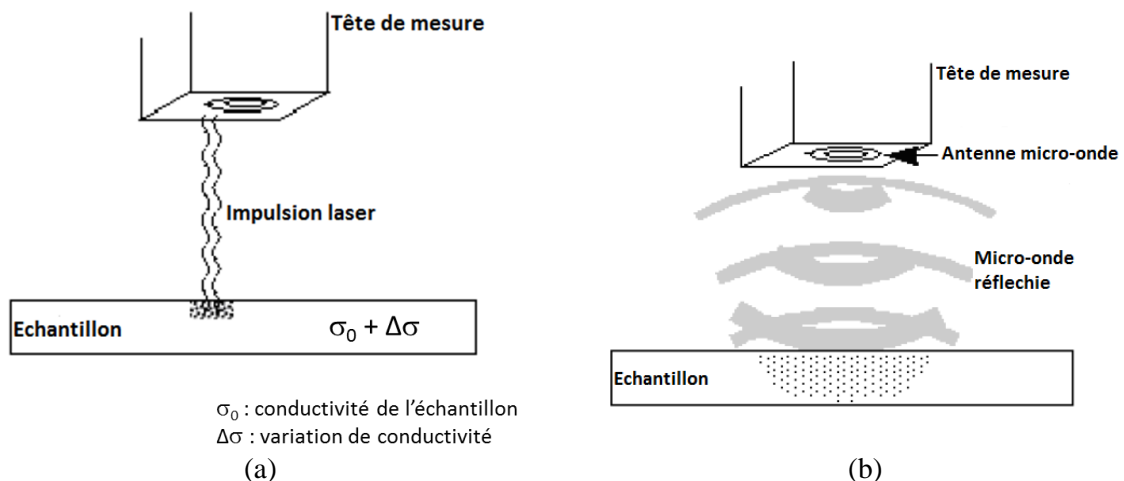


Figure 67 : Schéma de principe de la technique de mesure de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires par réflectivité micro-onde avec (a) principe d'excitation lumineuse et (b) principe de détection micro-onde, d'après la notice d'utilisation de l'équipement.

b. Caractéristiques des techniques utilisées

Dans ce travail, la mesure de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires est réalisée selon les deux modes présentés précédemment. Deux instruments de mesure de type « Sinton WCT-120 » et « Semilab WT2000 » sont utilisés. Leurs caractéristiques de mesure sont comparées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Caractéristiques des mesures de la durée de vie par pont RF et par réflectivité micro-onde.

Équipement	WCT-120 commercialisé par Sinton	WT-2000 commercialisé par Semilab
Mode de mesure	Mesure par pont RF	Mesure par réflectivité micro-onde à 10 GHz
Excitation	Lampe flash type Xenon	Laser
	Gamme spectrale : 700 à 1200 nm Filtre de type RG-1000	Longueur d'ondes : $\lambda = 904 \text{ nm}$ et $\lambda = 980 \text{ nm}$
	Flash long : 2 ms Flash court : 20 μs	Durée des impulsions = 200 ns Mode « High » : 120×10^{11} photons/pulse Mode « Low » : 120×10^{10} photons/pulse
Résolution spatiale	Bobine de mesure $\varnothing 4 \text{ cm}$ Mesure localisée par déplacement manuel	Fibre optique $\varnothing 1 \text{ mm}$ Cartographies par balayage du faisceau laser Pas : [250 μm , 500 μm , 1 mm, 2 mm]
Profondeur de photogénération	Intégralité de l'épaisseur de l'échantillon	30 μm à $\lambda = 904 \text{ nm}$ 100 μm à $\lambda = 980 \text{ nm}$

Comme nous l'avons déjà noté la mesure par pont RF a l'avantage de permettre la mesure de la durée de vie en fonction du niveau d'injection des porteurs dans une gamme allant jusqu'à 10^{17} cm^{-3} . Par contre cette mesure nécessite deux étalonnages ainsi que la connaissance de la fonction optique.

II.3. Résumé

Nous avons présenté les outils de caractérisation et la méthodologie utilisée pour caractériser la couche SSD tant localement qu'à l'échelle de la tranche.

Les chapitres suivants traitent de l'application de ces méthodes pour analyser la couche SSD en lien avec les paramètres de découpe. Pour ce faire, des tranches de silicium issues de recettes de découpes différentes seront analysées.

Chapitre III

Analyse des tranches de silicium brutes de découpe au fil diamanté

Avant de chercher à évaluer la couche SSD globale générée par la découpe DW par enlèvement progressif couplé à des méthodes indirectes, il est nécessaire de connaître, au préalable, l'état des tranches de silicium brutes de découpe. Ce chapitre analyse donc l'influence des conditions de découpe sur la nature de l'endommagement des tranches. Cette étude nécessite une sélection d'échantillons représentatifs qui seront décrits dans la première partie de ce chapitre. Dans la deuxième partie, nous commençons par présenter les résultats des tests de résistance mécanique des tranches. Cette caractéristique traduit directement l'état d'endommagement des tranches après la découpe. La troisième et la quatrième partie, seront consacrées à l'analyse des échantillons, issus de différents types de découpe, par des caractérisations multi-échelles de la surface. L'étude de la propagation des fissures en sub-surface sera également développée. Nous finirons ce chapitre en présentant des résultats de caractérisation de la déformation du réseau cristallin du silicium découpé dans la région de la sub-surface.

III.1. Sélection des échantillons

Pour cette analyse comparative, une sélection a été faite par lot de tranches de silicium découpées. Les conditions de découpe associées à chaque lot sont résumées dans le Tableau 20. Comme nous l'avons décrit précédemment, une découpe implique trois éléments principaux : (i) un fil diamanté avec ses caractéristiques propres ; (ii) un liquide de découpe de nature chimique définie ; (iii) des paramètres de coupe variables.

Pour notre sélection, le fil diamanté est caractérisé par : (i) le diamètre de son âme en acier ; (ii) les caractéristiques, en termes de taille et de densité, des grains de diamants incrustés (Figure 68) ; (iii) le fournisseur. Ce dernier est aussi un facteur discriminant sachant que les procédés et les conditions de fabrication de ces fils diffèrent d'un fournisseur à l'autre. De plus, un fil est généralement réutilisé pour plusieurs coupes successives, ce qui peut affecter ses propriétés d'une coupe à l'autre.

Les découpes sont également réalisées avec différents liquides de découpe. Ces liquides sont essentiellement constitués d'eau additionnée de quelques pourcents de surfactant. Les lots de tranches disponibles nous ont permis d'évaluer l'impact de la nature du liquide de découpe sur la couche SSD. Les résultats liés à la nature de l'eau, dé-ionisée ou eau de ville, avec ou sans surfactant, sont présentés. La référence des surfactants commercialisés par Diamond Material Tech Inc en partenariat avec Blaser Swissslube AG est précisée dans le Tableau 20. Nous nous intéressons également dans la présente étude, au paramètre « durée de coupe » qui résulte d'un réglage en fonction d'autres paramètres comme la vitesse d'avance de la brique à travers la nappe de fil, la vitesse de défilement du fil ainsi que la longueur d'aller-retour du fil.

Tableau 20 : Récapitulatif des caractéristiques de découpe DW des échantillons utilisés.

N° de lot	Nature	Type	Taille des tranches (mm×mm)	Fil		Diamants		Conditions de découpe			N° coupe
				Fournisseur	Diamètre (µm)	Taille (µm)	Densité (mm ⁻¹)	Liquide	Durée (min)	Consommation de fil (m/tranche)	
1	Mono cristallin	P	156×156	A	70	8-16	79	EDI + DWS 260 (2%)	210	2	1/1
2	Mono cristallin	P	156×156	B	70	8-16	42	EDI + DWS 260 (2%)	210	2	1/1
3	Mono cristallin	P	156×156	B	70	8-16	67	EDI + DWS 260 (2%)	210	1	1/1
4	Mono cristallin	P	156×156	B	70	8-16	67	EDI + DWS 260 (2%)	160	1	1/3
5	Mono cristallin	P	156×156	B	70	8-16	48	EDI + DWS 260 (2%)	160	1	3/3
6	Mono cristallin	P	156×156	B	70	8-16	67	EDI + DWS 260 (2%)	120	1	1/1
7	Mono cristallin	P	156×156	B	70	5-10	91	EDI + DWS 260 (2%)	160	1	1/1
8	Mono cristallin	P	125×125	A	120	10-20	100	EDI + DWS 500 (5%)	180	2	1/1
9	Mono cristallin	P	125×125	A	120	10-20	100	EDI	180	2	1/1

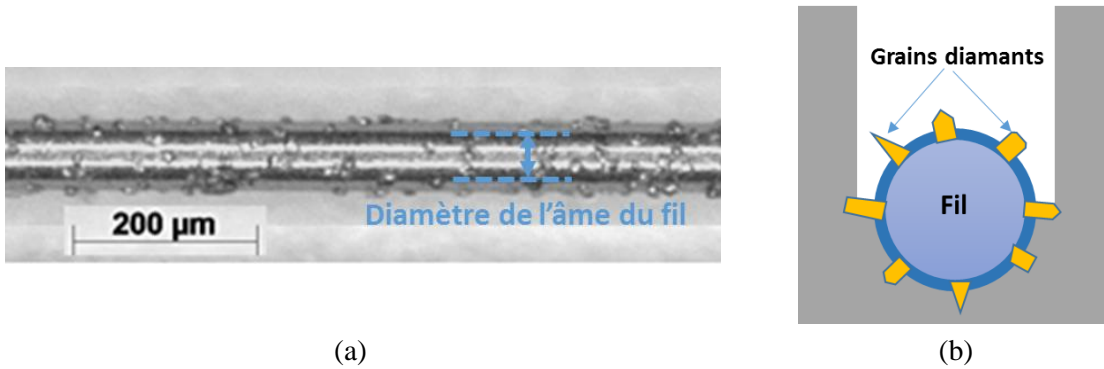


Figure 68 : Fil diamanté de découpe des tranches de silicium avec (a) une image optique du fil et (b) le schéma en vue transversale d'un fil au cours de la découpe d'une brique

Enfin, nous identifions trois types d'échantillons en fonction de la position de la tranche dans la brique découpée comme cela est décrit dans la Figure 69 :

- Tranches découpées du côté MS (« *Machine-Side* ») d'entrée dans la brique du fil neuf ;
- Tranches découpées au milieu MID (« *Middle* ») de la brique ;
- Tranches découpées du côté OS (« *Operator-Side* ») de sortie de la brique du fil utilisé.

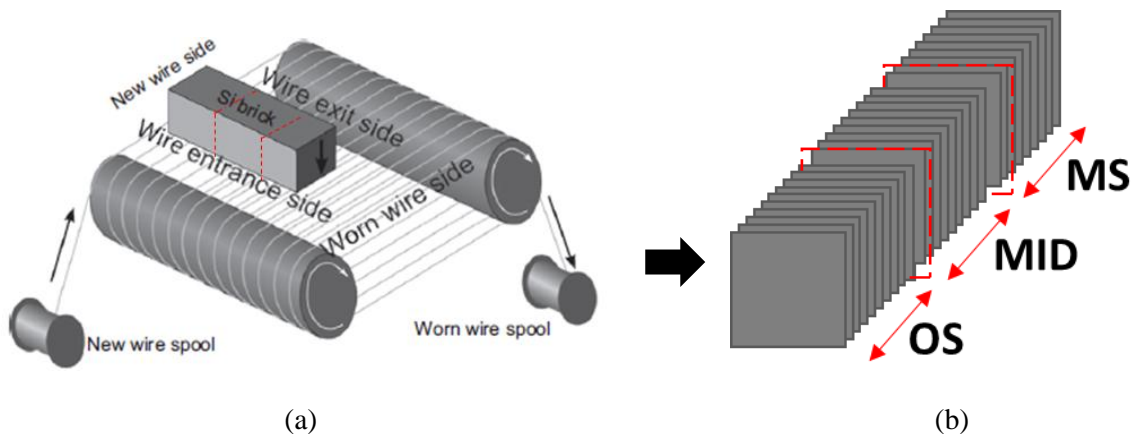


Figure 69 : Configuration de découpe DW, (a) position de la brique de silicium par rapport au fil de découpe (d'après [14]), (b) nomenclature utilisée pour décrire le positionnement des tranches de silicium dans la brique.

III.2. Résistance mécanique des tranches de silicium et conditions de découpe

La tenue mécanique est une première caractéristique de la tranche de silicium qui reflète son niveau d'endommagement après la découpe DW. Cette tenue mécanique et sa variabilité de tranche à tranche a été évaluée par flexion 4-lignes.

Comme nous l'avons décrit dans Chapitre II, la flexion 4 lignes est une analyse statistique de la tenue à la rupture. La probabilité de rupture en fonction de la contrainte est ajustée par la fonction de Weibull définie à l'aide de deux paramètres : la contrainte caractéristique σ_0 et le module de Weibull m .

III.2.1. Tests en fonction des caractéristiques des fils diamantés

La Figure 70 présente des résultats de résistance mécanique pour quatre lots de tranches découpées avec des fils diamantés de caractéristiques différentes : la granulométrie et le fournisseur.

Les tranches issues des deux côtés de la brique MS (entrée du fil neuf) et OS (sortie du fil usé) sont testées. Généralement, nous observons une rupture à des contraintes σ_0 qui dépendent du fil. La Figure 70.a et la Figure 70.b montrent que les tranches découpées résistent mieux à la rupture pour les plus petites tailles de grains de diamant. Cet effet de la granulométrie est plus marqué du côté OS où le fil est plus utilisé.

La Figure 70.c et la Figure 70.d présentent les résultats des tests pour des fils de fournisseurs différents mais ayant la même taille de grains de diamants. Dans ce cas, nous observons un effet contraire de l'origine du fil entre les fils neufs (côté MS) et les fils usés (côté OS). En effet, les tranches du fil B sont plus résistantes pour un fil usé alors que les tranches du fil A sont plus fragiles. Une explication possible serait un effet de « rodage » des diamants en début de coupe pour le fil B. L'efficacité de la découpe améliorée par ce rodage donne des tranches plus résistantes du côté fil usé. Ce résultat indique que les caractéristiques de fabrication, qui dépendent du fournisseur de fil, conditionnent l'évolution des propriétés du fil au cours de la découpe.

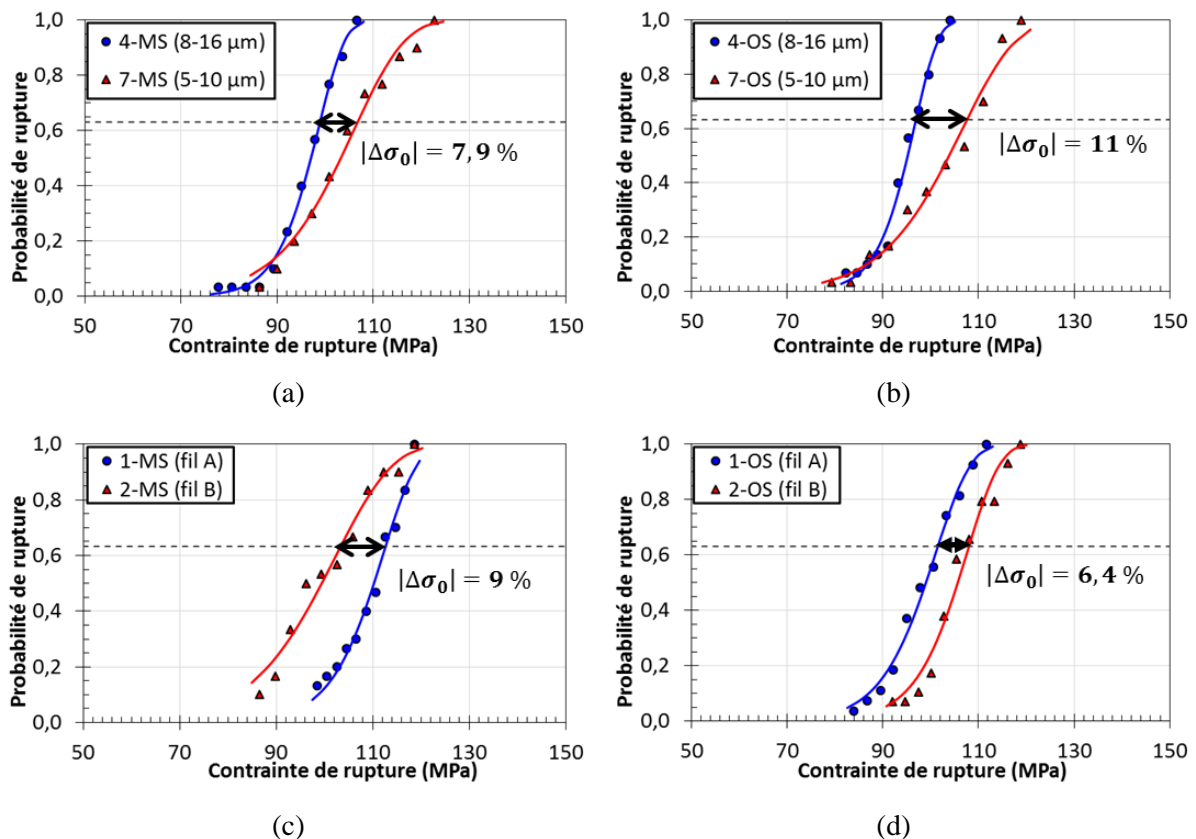


Figure 70 : Distributions de Weibull de la contrainte à la rupture par flexion 4 lignes, (a) et (b) en fonction de la granulométrie des fils, (c) et (d) en fonction des fournisseurs des fils.

Les valeurs des paramètres de Weibull sont résumées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Récapitulatif des contraintes caractéristiques et des modules de Weibull en fonction des caractéristiques des fils.

Lot	1-MS	2-MS	4-MS	7-MS	1-OS	2-OS	4-OS	7-OS
σ_0 (MPa)	112,6	103,6	98,9	106,8	101,5	108	96,9	107,6
m	27,4	9,5	18,9	10,8	14,6	16,7	20,4	10,4

III.2.2. Tests en fonction des paramètres de découpe

Les paramètres de coupe considérés pour cette analyse sont la durée de la découpe et le nombre de coupes par fil. Les résultats sont présentés sur la Figure 71. L'analyse générale des écarts des contraintes de rupture révèle que les paramètres de coupe conditionnent fortement la résistance mécanique des tranches découpées. En diminuant la durée de coupe, les tranches résistent moins à la rupture surtout lorsque le fil est usé (Figure 71.a et Figure 71.b). Par ailleurs, la réutilisation du fil pour des coupes successives engendre une diminution de la résistance mécanique des tranches découpées (Figure 71 (c) et Figure 71 (d)).

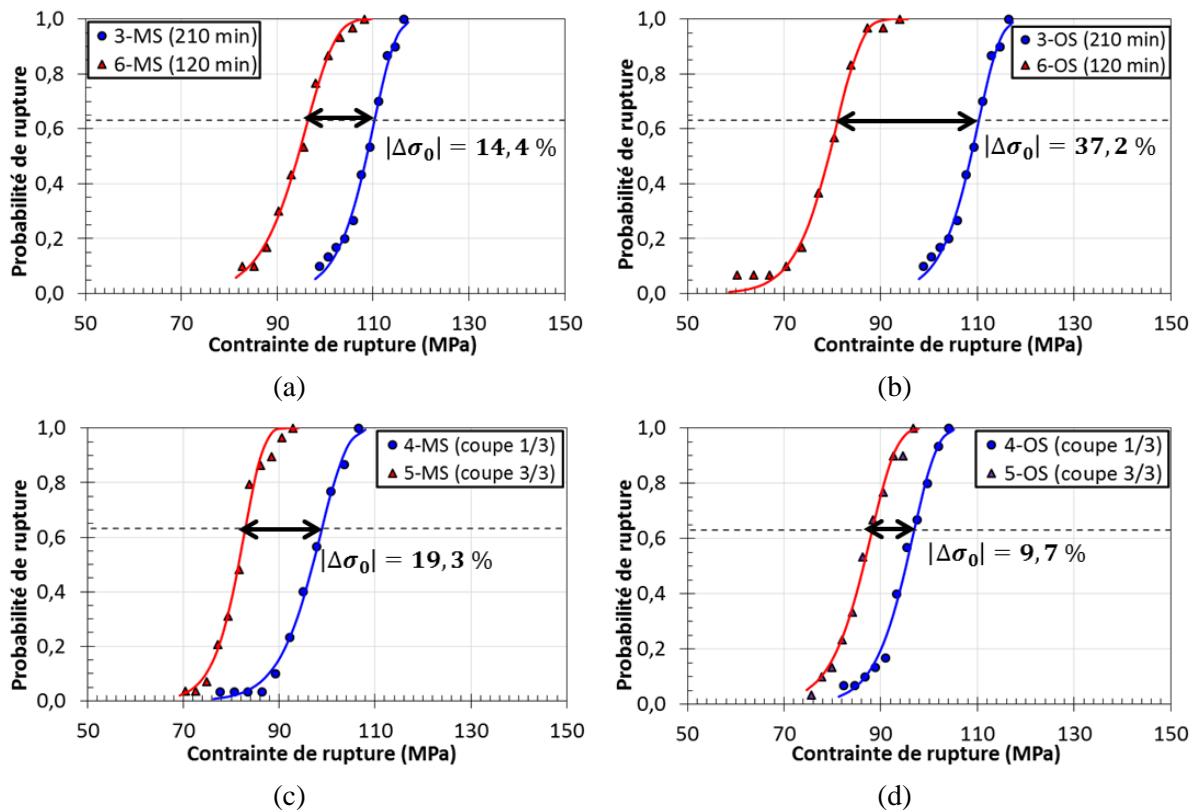


Figure 71 : Distributions de Weibull de la contrainte à la rupture par flexion 4-lignes, (a) et (b) en fonction de la durée de coupe, (c) et (d) en fonction du nombre de coupes par fil.

Les valeurs des paramètres de Weibull sont résumées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Récapitulatif des contraintes caractéristiques et des modules de Weibull en fonction des paramètres de découpe.

Lot	3-MS	4-MS	5-MS	6-MS	3-OS	4-OS	5-OS	6-OS
σ_0 (MPa)	110,3	98,9	82,9	96,4	111,3	96,9	88,3	81,1
m	24,4	18,9	21,7	16,6	21,5	20,4	17,6	16

III.2.3. Tests en fonction du liquide de découpe

Parmi les conditions de découpe que nous avons fait apparaître en présentant les échantillons (§ III.1), les liquides de découpe constituent une variable de coupe. Dans cette campagne des essais de résistance mécanique des tranches, nous avons également testé l'effet de trois liquides de découpe de natures différentes :

- EDIC, eau dé-ionisée avec surfactant
- EDI, eau dé-ionisée sans surfactant
- EDVC, eau de ville avec surfactant

Les résultats de cette analyse, limitée aux tranches issues du côté MS, sont résumés sur la Figure 72. La première constatation est l'effet positif sur la tenue mécanique observé en présence du surfactant dans le liquide de découpe. D'autre part, l'utilisation de l'eau de ville avec du surfactant (EDVC) améliore la résistance à la rupture par rapport à l'eau dé-ionisée (EDIC).

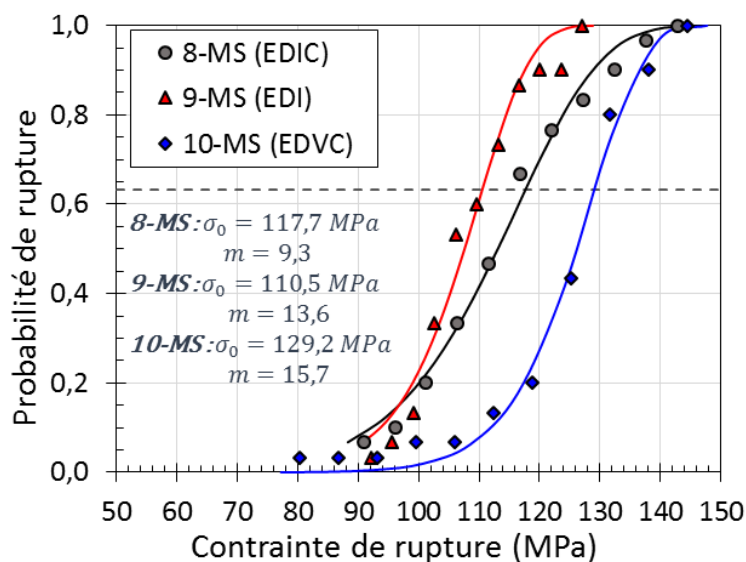


Figure 72 : Distributions de Weibull de la contrainte à la rupture par flexion 4-lignes en fonction de la composition du liquide de découpe.

III.2.4. Synthèse de l'effet des conditions de découpe

La rupture des matériaux fragiles (comme le silicium) est causée principalement par des défauts initiaux présents avant toute application de chargement mécanique [1]. La présence de ces défauts est liée à la structure même du matériau et/ou au mode de fabrication. Dans notre cas, les différences de

tenue mécanique des tranches de silicium obtenues avec différentes conditions de découpe DW sont le signe d'une variabilité des défauts créés. En d'autres termes, l'état de l'endommagement, défini par les défauts induits, varie en fonction des conditions de découpe. Par la suite, nous mettons l'accent sur cette variabilité, les défauts présents en surface ainsi qu'en sub-surface des tranches découpées sont caractérisés et discutés.

III.3. Propriétés des surfaces brutes de découpe

III.3.1. Topographie des surfaces

La topographie de la surface des tranches de silicium découpées DW est une donnée importante car elle peut affecter les procédés de fabrication des cellules solaires. En particulier, cette topographie constitue l'état initial de l'étape de texturation de surface au cours de laquelle les pyramides finales vont se développer. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'influence des conditions de découpe sur les caractéristiques de cette topographie de la surface des tranches brutes de découpe DW. Les différences entre l'état de surface des tranches découpées du côté « MS » de l'entrée de fil et du côté « OS » de la sortie du fil sont également étudiées pour éventuellement tenir compte de l'usure du fil en cours de découpe.

III.3.1.1. Effet des caractéristiques des fils diamantés

Nous avons étudié la topographie de la surface en fonction du diamètre du fil, de la granulométrie des diamants et de la provenance des fils.

a. Effet du diamètre du fil

Afin d'augmenter la productivité et de diminuer la perte de matière, les fils de diamètres de 120 μm sont aujourd'hui remplacés par des fils de diamètre de 70 μm . L'effet de cette diminution de diamètre sur la topographie de surface peut être caractérisé directement par l'analyse des traces de sciage à la surface des tranches brutes de découpe. La Figure 73.a présente deux profils de hauteurs obtenus par profilométrie mécanique dans la direction perpendiculaire aux sillons de découpe pour deux fils de diamètres 120 μm et 70 μm . Ces profils, pris au centre des tranches, montrent une structure périodique. La Figure 73.b présente les amplitudes, obtenues par transformée de Fourier (FFT) de ces profils, des différentes fréquences spatiales contenues dans les profils. L'utilisation d'un fil de diamètre 70 μm se traduit par des traces de sciage beaucoup moins marquées d'amplitude réduite d'un facteur 3. Notons que la taille du stylet utilisé en profilométrie mécanique ne permet pas d'avoir accès aux hautes fréquences spatiales. Ainsi, les fréquences pouvant être corrélées à d'autres caractéristiques des fils comme la taille des grains diamants, ne sont pas détectées.

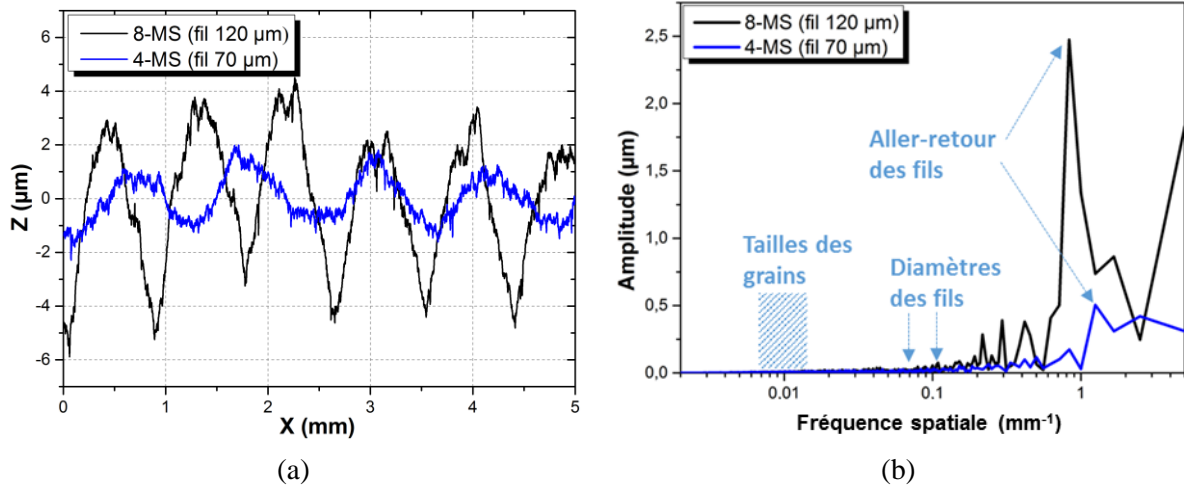


Figure 73 : Analyse des traces de sciage acquises au centre de deux tranches des lots 4-MS et 8-MS dans la direction perpendiculaire aux stries de découpe. (a) Profils de hauteur ; (b) Analyses spectrales (obtenues par FFT) des profils de hauteur correspondants.

b. Effet de la granulométrie des diamants

Pour pouvoir analyser l'effet de taille des grains de diamants, nous avons mis en œuvre des analyses microscopiques. Des images 3D acquises par microscopie optique confocale permettent d'extraire les paramètres de rugosité de surface introduites au Chapitre II (§ II.2.1.1). Dans la Figure 74, nous comparons l'effet de la taille de grains des diamants des fils provenant d'un même fournisseur sur les paramètres de rugosité S_a et S_z de la surface brute de découpe. Les mesures sont effectuées sur les lots 4 et 7 découpés dans des conditions identiques (Tableau 20). Afin d'assurer la représentativité des caractérisations, les mesures sont faites au centre dix tranches successives extraites des deux côtés, MS et OS, d'une coupe. Les données statistiques sont représentées graphiquement en utilisant les « *Box-Plots* » ou boîtes à moustaches qui sont définies par :

- Le premier quartile q_1 (25 % des valeurs) et le troisième quartile q_3 (75 % des valeurs) : bordures inférieure et supérieure de la boîte rectangulaire ;
- La médiane : trait horizontal au sein de la boîte rectangulaire ;
- La moyenne : marquée par le point en trait plein au sein de la boîte rectangulaire ;
- La plus petite valeur supérieure à $q_1 - 1,5(q_3 - q_1)$, et à la plus grande valeur inférieure à $q_3 + 1,5(q_3 - q_1)$: extrémités inférieure et supérieure des moustaches en forme de tiret « - » situées sur le trait vertical ;
- Les minimums et maximums des valeurs : marques extrêmes en formes de croix « x ».

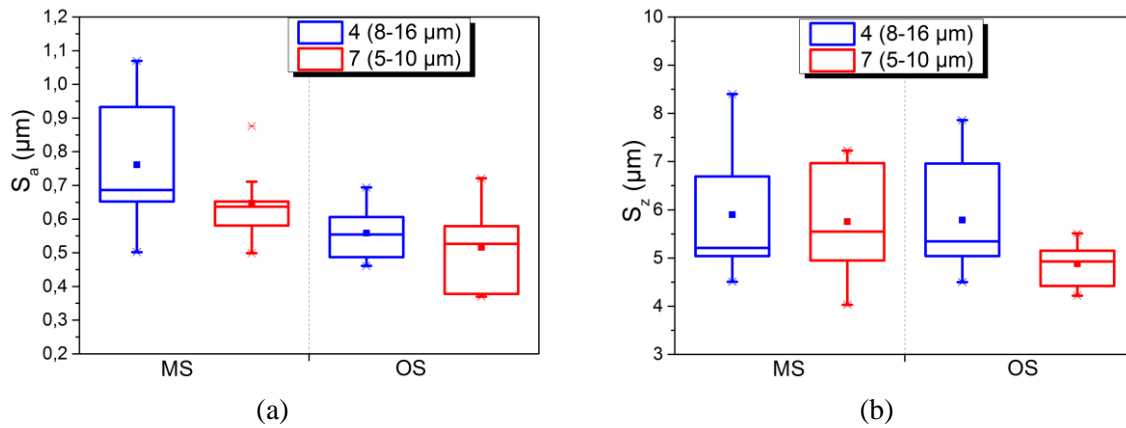


Figure 74 : Paramètres de rugosité mesurés par microscopie optique confocale sur les surfaces brutes de découpe en fonction de la granulométrie des diamants (lots de tranches 4 et 7) avec (a) la moyenne des hauteurs S_a et (b) la hauteur du profil S_z .

La dissymétrie de distribution, par rapport aux moustaches des boîtes, observée pour certains groupes de tranches montre que parfois la distribution des mesures sur les 10 tranches ne suit pas une loi normale. Cela pourrait indiquer que d'autres effets conditionnent la topographie de la surface que la granulométrie des diamants dans ces essais pour lesquels nous avons considéré que les autres conditions de découpe sont conservées. En particulier, l'usure du fil pourrait être différente selon la taille des diamants. Néanmoins, nous pouvons faire les observations suivantes :

- La valeur moyenne de la moyenne des hauteurs de la surface a tendance à diminuer avec la granulométrie des diamants seulement en position MS (fil neuf) ;
- La valeur médiane de la moyenne des hauteurs de la surface a tendance à diminuer de la position MS (fil neuf) à la position OS (fil utilisé) mais reste stable avec la granulométrie ;
- La hauteur du profil qui représente essentiellement la profondeur des écaillages, a tendance à montrer une plus forte dispersion mais sa valeur moyenne varie peu à l'exception des tranches en position OS du fil à petits grains de diamants.

La stabilité de la hauteur du profil pourrait traduire que la dimension des écailles est peu sensible à la taille de grains des diamants. Son évolution pour les petits diamants peut être liée à une usure particulière du fil. La caractérisation de cette usure a été réalisée en dehors du cadre de notre étude, par comparaison de la densité des diamants à la surface du fil avant et après utilisation. La densité des diamants est obtenue par l'analyse statistique des variations des diamètres apparents du fil mesurés à l'aide d'un micromètre optique (Annexe 4). Le Tableau 23 donne les valeurs de densité ainsi mesurées pour les deux granulométries considérées ici. Ainsi, après l'utilisation du fil, la densité des diamants diminue de façon significative pour le fil de plus faible granulométrie traduisant une usure plus importante.

Tableau 23 : Densité linéique de diamants pour les fils de granulométrie différente.

Granulométrie	Densité linéique (mm^{-1})		Écart
	Avant découpe (fil neuf)	Après découpe	
8-16 μm	67	67	0 %
5-10 μm	91	74	23 %
Écart	35 %	10 %	

En dehors des écaillages, la moyenne des hauteurs semble montrer que les grains de forts diamètres induisent une surface plus rugueuse. Il s'ajoute à cela qu'une densité de diamants plus élevée engendre une diminution de la force des diamants sur le silicium [2]. Ceci est donc favorable à une surface plus lisse comme cela est observé avec le fil de faible granulométrie qui a une densité deux fois plus grande.

c. Effet de la provenance du fil

Comme nous l'avons déjà mentionné, les caractéristiques des fils diamantés peuvent être différentes selon le fabricant. Dans cette partie, nous analysons la topographie de la surface des tranches découpées avec deux fils de fournisseurs différents, A et B. Ce sont les fils qui ont servi à découper, dans des conditions identiques, les lots de tranches 1 et 2 (Tableau 20). Ces fils ont le même diamètre et la même classe de granulométrie, mais diffèrent par leur méthode de fabrication, principalement la forme des diamants et le type de liant. Les grains sur le fil B possèdent une forme spécifique, dite « en étoile », qui permet d'augmenter le pouvoir de coupe. La Figure 75 montre ces formes en regard des formes classiques. De plus, la densité des diamants sur le fil A est environ deux fois plus importante que sur le fil B.

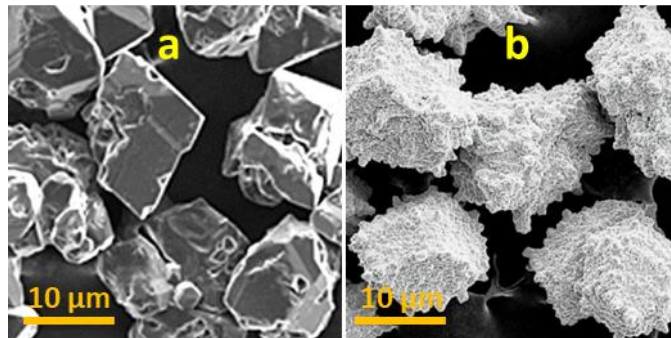


Figure 75 : Images MEB des formes des diamants (a) classiques (fil A) et (b) « en étoile » (fil B).

Les résultats obtenus par microscopie optique confocale sont présentés dans la Figure 76.

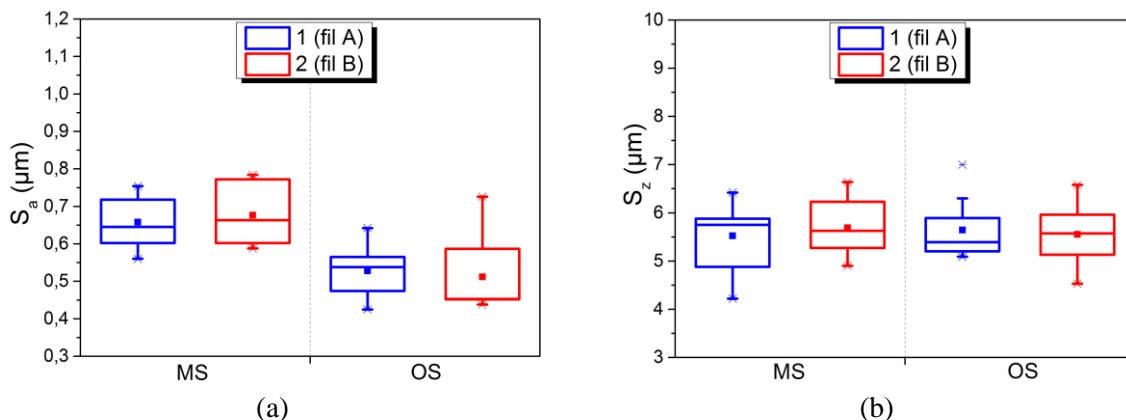


Figure 76 : Paramètres de rugosité mesurés par microscopie optique confocale sur les surfaces brutes de découpe pour deux fournisseurs différents (lots de tranches 1 et 2), avec (a) la moyenne des hauteurs S_a et (b) la hauteur du profil S_z .

Ces graphes amènent la même remarque sur la dissymétrie de distribution des mesures qu'au paragraphe précédent. Néanmoins, nous pouvons noter que les paramètres de rugosité considérés sont

équivalents pour les deux fils et leur évolution entre la position MS et OS est similaire. Cette évolution se caractérise par les deux points suivants :

- La moyenne des hauteurs de la surface diminue de façon significative de la position MS (fil neuf) à la position OS (fil usé) ;
- La valeur moyenne de la hauteur du profil (profondeur des écaillages) reste stable.

Comme avec l'effet de la granulométrie, la stabilité de la hauteur du profil de la surface pourrait traduire que la dimension des écailles est peu sensible au type de fil. De plus, l'effet de l'usure du fil (évolution entre la position MS et OS) semble également insensible au type de fil. D'autres paramètres de la découpe peuvent dominer l'effet observé, par exemple la durée de coupe.

III.3.1.2. Effet des paramètres de découpe

Les paramètres de découpe que nous avons décrits au Chapitre II, sont optimisés pour augmenter la productivité et minimiser les coûts de découpe. Deux paramètres sont particulièrement contrôlés : le temps de coupe et l'usure des fils. Dans cette étude nous avons considéré l'impact de ces paramètres sur l'endommagement induit par la découpe. Les deux paragraphes suivants présentent les résultats concernant la topographie de surface des tranches brutes de découpe mesurée par microscopie optique confocale.

a. Durée de coupe

La durée de coupe dépend de plusieurs paramètres dont la vitesse du fil (V_f) et la vitesse d'avance de la brique (V_a), qui vont conditionner l'efficacité de la coupe, et donc sa durée totale. Pour notre analyse de la topographie en fonction de ce paramètre, nous avons utilisé dix tranches extraites respectivement des lots 3 et 6. Les durées de coupe respectives sont 210 min et 120 min. Les vitesses correspondantes sont récapitulées sur le Tableau 24.

Tableau 24 : Récapitulatif des paramètres des vitesses de coupe pour le lot 3 et 6.

Lot	Durée de coupe (min)	Vitesse de fil, V_f ($m.s^{-1}$)	Vitesse d'avance de la brique, V_a ($mm.min^{-1}$)
3	210	25	0,804
6	120	30	1,37

Les résultats obtenus par microscopie optique confocale sont présentés dans la Figure 77. Lorsque la durée de coupe diminue, nous pouvons faire les observations suivantes :

- Une diminution significative des deux paramètres de rugosité pour les fils neufs (position MS) ;
- Une augmentation significative des deux paramètres de rugosité pour les fils usés (position OS) ;
- Une augmentation importante de la dispersion des mesures après l'usure des fils.

Par ailleurs, nous pouvons constater que :

- Pour la durée de coupe longue, les deux paramètres de rugosité diminuent significativement de la position MS (fil neuf) à la position OS (fil utilisé) ;
- Pour la durée de coupe courte, les deux paramètres de rugosité augmentent significativement de la position MS (fil neuf) à la position OS (fil utilisé) ;

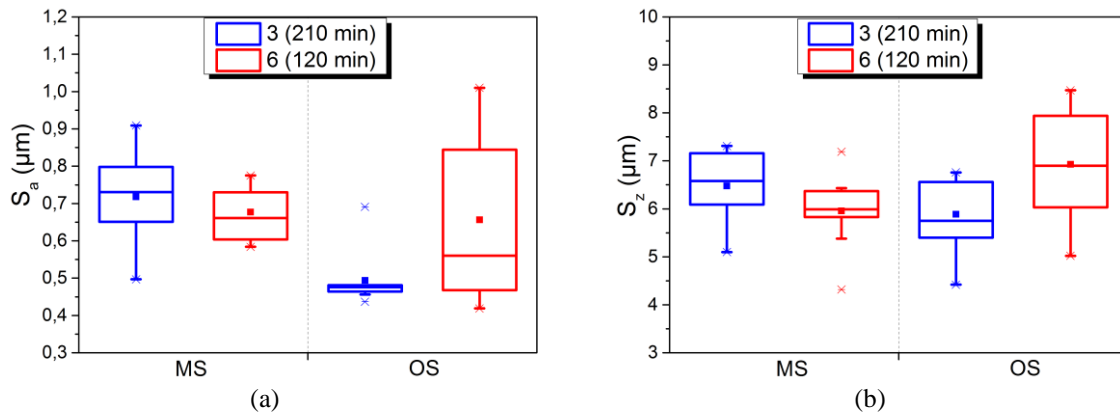


Figure 77 : Paramètres de rugosité mesurés par microscopie optique confocale sur les surfaces brutes de découpe pour des durées de coupes de 210 min et 120 min (lots de tranches 3 et 6), avec (a) la moyenne des hauteurs S_a et (b) la hauteur du profil S_z .

Pour une durée de coupe plus courte et donc des vitesses de fils et de briques plus grandes, les grains de diamant des fils subissent des forces plus importantes qui favorisent leur arrachement et une usure plus rapide du fil (voir Tableau 25). Cet arrachement des diamants est probablement plus important que celui de l'usure des fils des essais rapportés aux paragraphes précédents. Les grains arrachés tendent à rouler sur le chemin du fil en créant des écailles plus profondes. Ce phénomène, appelé « pull-out » [96] se traduit par des paramètres de rugosité de valeur plus élevée et une dispersion de ces valeurs plus importante comme ce que nous observons.

Tableau 25 : Densité linéique de diamants pour les fils coupants en des durées différentes.

Durée de coupe	Densité linéique (mm^{-1})		Écart
	Avant découpe (fil neuf)	Après découpe	
210 min	67	59	13 %
120 min	67	56	20 %
Écart	0 %	5 %	

b. Nombre de coupes par fil

Dans ce paragraphe, nous analysons l'évolution de la topographie de la surface des tranches brutes de découpe caractérisée par microscopie optique confocale en fonction du nombre de coupes par fil. Pour cela nous nous appuyons sur les lots 4 et 5 qui sont issus respectivement de la première (coupe 1/3) et de la dernière (coupe 3/3) des trois coupes successives réalisées avec le même fil. Les paramètres de rugosité mesurés sont présentés dans la Figure 78. Nous pouvons faire les observations suivantes :

- La moyenne des hauteurs augmente de façon significative avec le nombre de coupe par fil en position MS par contre elle est stable en position OS ;

- La moyenne des hauteurs semble décroître avec l’usure en cours de coupe, de MS à OS, pour les deux coupes mais de façon plus prononcée lors de la troisième coupe (coupe 3/3) pour les fils neufs (position MS) ;
- La hauteur du profil (profondeur des écaillages) a tendance à montrer une forte dispersion mais sa valeur moyenne varie très peu avec le nombre de coupe par fil.

Des observations du fil au micromètre optique à chaque fin de coupe montrent une forte influence du nombre de coupes sur les caractéristiques du fil comme cela est résumé dans le Tableau 26.

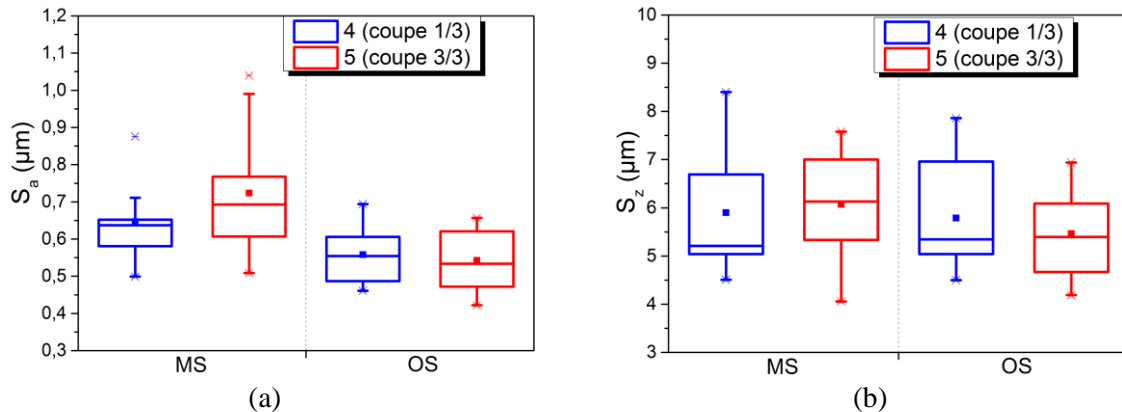


Figure 78 : Paramètres de rugosité mesurés par microscopie optique confocale sur les surfaces brutes de découpe en fonction du nombre de coupes par fil (lots de tranches 4 et 5), avec (a) la moyenne des hauteurs S_a et (b) la hauteur du profil S_z .

Le Tableau 24 donne les valeurs de densité linéique de diamants en fonction du nombre d'utilisations du fil. L'utilisation multiple du fil se traduit par une diminution de cette densité d'environ 20 %. Cette diminution peut expliquer l'augmentation de la moyenne des hauteurs que nous observons en position MS. En effet, comme nous l'avons indiqué plus haut, une forte densité de diamants favorise une surface plus lisse du fait que la force exercée sur chaque diamant est plus faible. Par contre, nous n'avons accès à cette mesure de densité des diamants qu'avant et après chaque découpe. Une mesure *in situ* donnerait accès à l'évolution de cette densité entre les positions MS et OS pour discuter l'évolution des paramètres de rugosité entre ces deux positions.

Tableau 26 : Densité linéique de diamants du fil neuf et après la découpe des lots 4 et 5.

Étape de la mesure	Fil neuf	Après la coupe 1/3 (lot 4)	Après la coupe 3/3 (lot 5)
Densité linéique (mm^{-1})	67	67	54

III.3.1.3. Effet de la nature du liquide de découpe

Lors de la découpe DW, le liquide de découpe assure un rôle de lubrification qui repose sur deux effets principaux :

- L'évacuation de la chaleur dégagée par le frottement des fils sur la brique en cours de découpe et par l'énergie dissipée par la déformation du silicium ;
- L'évacuation des résidus de découpe de la zone de d'interaction des fils diamantés avec la brique de silicium.

De ce fait, la nature du liquide utilisé pendant la découpe pourrait affecter l'endommagement de la surface des tranches découpées. La Figure 79 présente des images MEB de la surface des tranches extraites respectivement des lots 8, 9 et 10. Nous rappelons que les liquides associés sont respectivement EDIC, EDI et EDVC définis précédemment. Qualitativement, la surface correspondant à la découpe sans surfactant (Figure 79.b) semble avoir un aspect différent. En effet, le contraste des zones « D » indiquées sur ces images (sillons laissés par les grains de diamant) est plus faible sans surfactant. Néanmoins, comme les différences de contraste des images MEB peuvent venir simplement des conditions d'observations, il est délicat de conclure sans l'analyse quantitative de la microscopie optique confocale.

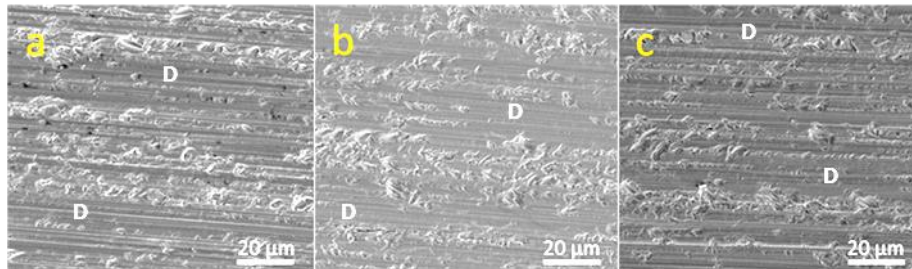


Figure 79 : Images MEB des surfaces brutes de découpe DW avec différents liquides, avec (a) EDIC, (b) EDI et (c) EDVC. Les zones repérées d'un « D » sont les zones où les sillons laissés par les grains de diamants sont visibles.

Les paramètres de rugosité mesurés sur la surface des tranches des lots 8 à 10 en positions MS sont présentés dans la Figure 80. Nous constatons que la moyenne des hauteurs ainsi que la hauteur du profil (profondeur des écaillages) sont significativement plus faibles sans surfactant.

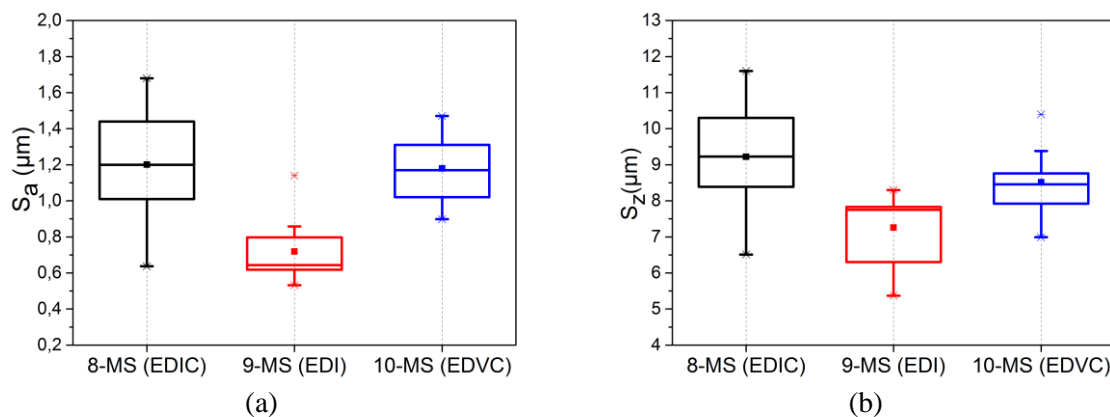


Figure 80 : Représentations des paramètres de rugosité de la surface S_a (a) et S_z (b) pour les trois lots 8,9 et 10 du côté MS en fonction des trois liquides de découpe EDIC, EDI et EDVC.

Bien que la rugosité de surface soit plus élevée en utilisant des surfactants (EDIC et EDVC), ces derniers sont incontournables dans la pratique parce qu'ils limitent le risque de production d'hydrogène par interaction de l'eau avec l'oxyde de silicium à la surface des débris de découpe. De plus, les zones de découpe ductiles, dominantes en l'absence de surfactant, sont aussi des sources d'endommagement de la sub-surface des tranches comme nous allons le montrer par la suite. Une autre caractéristique qui pourrait être importante pour les étapes technologiques de fabrication des cellules PV est l'effet de la nature du liquide de découpe sur la chimie des surfaces des tranches que nous aborderons au § III.3.3.

III.3.1.4. Résumé des propriétés de topographie de surface

L'analyse de la topographie de surface des tranches brutes de découpe DW a montré un effet significatif du fil diamanté. Les fils de diamètres les plus fins atténuent l'amplitude des traces de sciage. Les fils recouverts avec des grains de diamants plus fins et plus denses permettent d'obtenir des surfaces moins rugueuses. La profondeur des écailles, qui correspond à la hauteur maximale du profil, est peu sensible à la taille de grains des diamants. Les caractéristiques des fils en termes de densité et de hauteur des grains évoluent au cours de la découpe. Cette usure affecte la topographie de la surface en augmentant les paramètres de rugosité et en introduisant une dispersion plus importante de ces paramètres de tranche à tranche.

Les grains de plus petites tailles sont les plus sensibles à l'usure ; cette usure s'accroît lorsque la vitesse du fil augmente. Les caractéristiques du fil n'étant pas accessibles en cours de découpe, elles ne peuvent pas être corrélées à la topographie des tranches situées entre MS et OS. De plus, la nature du liquide de découpe affecte la topographie de surface. En effet, les paramètres de rugosité mesurés diminuent significativement avec l'utilisation d'un surfactant dû à leur pouvoir lubrifiant.

Cette première analyse a mis en évidence que l'usure des fils, au cours de la découpe, est le facteur qui affecte le plus la topographie de la surface. Cette usure varie entre l'entrée et la sortie du fil et entre le début et la fin de la coupe, et ceci peut donner une topographie de surface variable entre les tranches. Une analyse par microscopie confocale à l'échelle de la tranche serait pertinente pour mettre en évidence cet effet d'usure.

Enfin, outre la topographie de surface, la découpe peut modifier la cristallinité des surfaces. Ceci fait l'objet des paragraphes suivants.

III.3.2. Propriétés cristallines des surfaces

Pendant la découpe DW, la surface du silicium est soumise à des contraintes localisées induites par le contact avec les grains de diamants. Les transitions de phase sous contraintes mécaniques (pression supérieure à une dizaine de GPa) dans les matériaux durs et fragiles comme le Si ont été largement étudiées durant la seconde moitié du siècle dernier [97] avec un intérêt renouvelé sur les deux dernières décennies pour mieux comprendre la variété des phases observées et leur stabilité [98], [99], [100]. En particulier, ces transitions de phases ont été étudiées par spectrométrie Raman sur des empreintes d'indentation. Tenant compte de la similitude possible entre les mécanismes d'interaction en indentation et pendant la découpe au fil diamanté entre les diamants et le silicium, nous nous sommes appuyés sur ces dernières études pour analyser les propriétés cristallines des surfaces des tranches découpées DW.

III.3.2.1. Phases métastables du silicium observables par spectrométrie Raman

Les phases mises en jeu dans ses transformations sont résumées par le schéma de la Figure 81. Ainsi, le silicium soumis à une forte contrainte subit une transformation de phase Si-I (diamant cubique) → Si-II (β -Sn) stable uniquement à haute pression. Lorsqu'on relâche la contrainte, selon la cinétique de relaxation et la température, différentes transformations de phase peuvent intervenir. Les phases métastables Si-III (bc8), Si-IV (diamant hexagonal) et a-Si (amorphe) sont celles observées au

repos dans des proportions variables selon les conditions de relâchement de la pression appliquée. La phase intermédiaire Si-XII (r8) n'est pas en principe stable au repos.

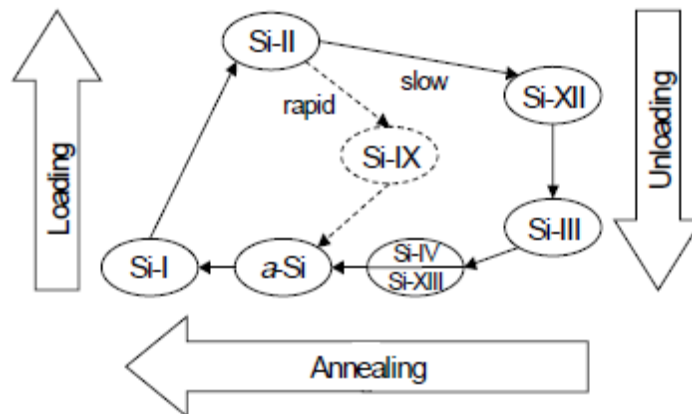


Figure 81 : Schéma du cycle de transition de phase du silicium sous charge de contact, d'après [99].

La spectrométrie Raman est bien adaptée pour analyser les modifications de cristallinité sur la surface brute de découpe comme nous l'avons indiqué au Chapitre 2. Les spectres Raman présentés dans la Figure 82 donnent un exemple de la signature des différentes phases rapportée dans la littérature [101]. Ces spectres sont obtenus avant et après indentation Vickers d'une couche de silicium amorphe déposée sur saphir mais ils sont analogues aux spectres observés sur les surfaces de silicium brutes de découpe au fil diamanté que nous allons présenter ci-après. Outre les larges bandes du silicium amorphe (Figure 82.a), après indentation, en plus du pic de la phase Si-I, le spectre (Figure 82.b) présente une série de pics assez fins attribués aux phases Si-III/Si-XII qu'il semble difficile de distinguer par leur signature Raman [100].

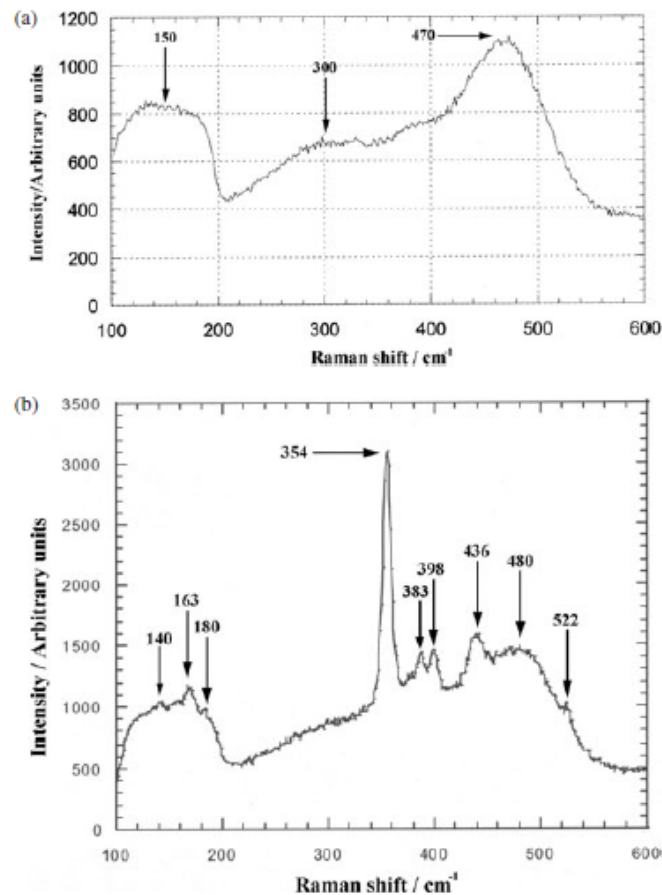


Figure 82 : Exemple de spectre Raman des phases métastables du silicium observées sur une couche de silicium amorphe (a) avant et (b) après indentation Vickers, d'après [101]

En complément, une raie Raman est parfois observée vers 510 cm^{-1} au voisinage d'indentations ou sur des couches obtenues par recristallisation thermique de silicium amorphe. Elle est soit attribuée à la phase cristalline Si-IV soit à une phase constituée de nanocristaux de la phase Si-I notée nc-Si [102].

III.3.2.2. Typologie des spectres Raman des surfaces brutes de découpe

La Figure 83 présente les types caractéristiques des spectres Raman qui peuvent être rencontrés lors des mesures sur différentes zones de la surface d'une tranche brute de découpe. Notons que les intensités relatives des différentes composantes peuvent varier de façon significative. Pour les spectres du type III, nous avons labelliser les différentes raies attribuées indistinctement à la phase Si-III ou Si-XII, par un indice numérique dans l'ordre croissant de l'intensité relative généralement observée dans ce groupe de raies. De même, pour les spectres de type II, quatre bandes Raman peuvent être attribuées au silicium amorphe. Cependant, nous n'avons considéré dans notre analyse que celles labellisées a-Si₁ et a-Si₂. En effet, les résultats que nous rapportons sont issus d'une exploitation de ces spectres par détection de maxima sans décomposition selon les différentes composantes. Cette détection s'est révélée délicate pour les bandes peu résolues comme celles labellisées a-Si₃ et a-Si₄.

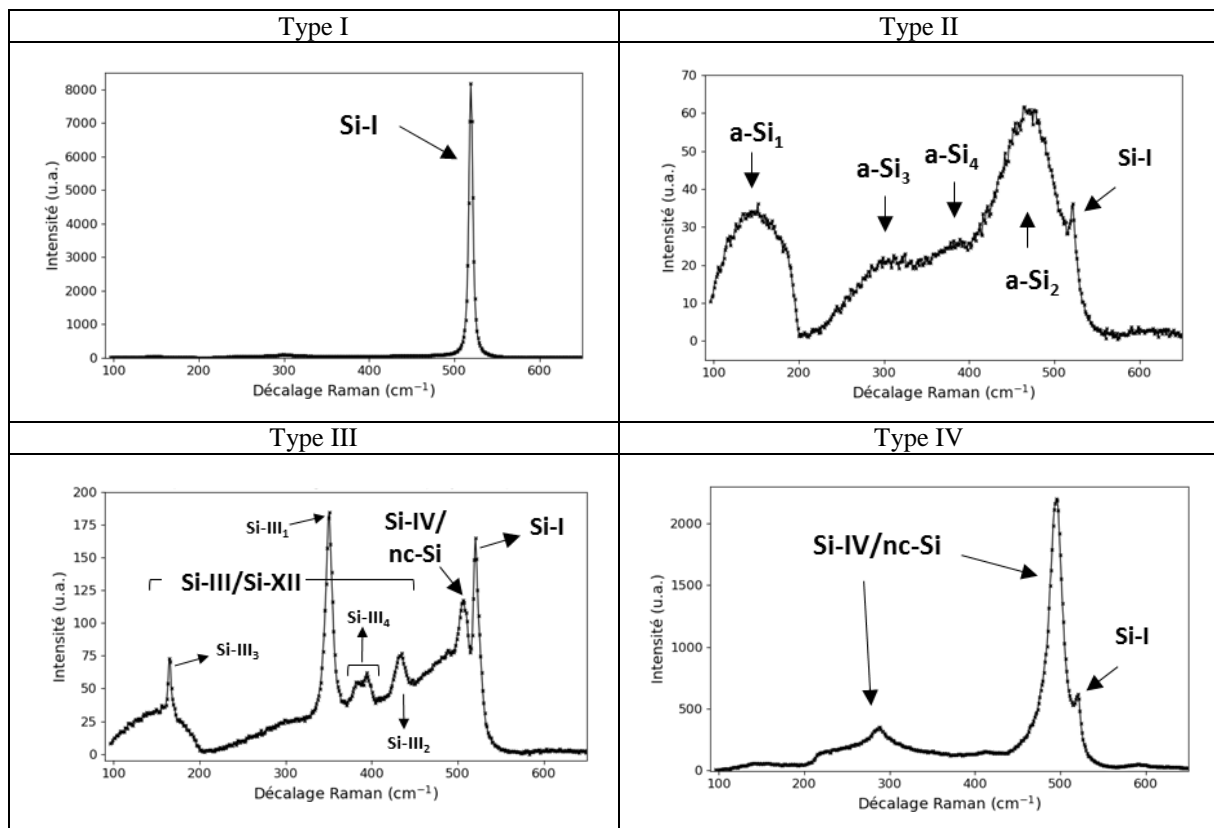


Figure 83 : Types des spectres Raman observés sur les surfaces des tranches de silicium brutes de découpe DW (excitation laser : 532 nm, puissance laser = 1 mW, objectif X50 O.N. 0,8, réseau 1800 tr/mm durée d'acquisition = 0,2 s avec 20 accumulations). Les attributions des raies Raman aux différentes phases sont indiquées. Deux phases sont indiquées pour les cas difficiles à distinguer. Dans le cas de raies multiples, chaque raie est labellisée avec un indice numérique.

La Figure 84 présente un exemple de distribution de différentes phases à la surface d'une tranche brute de découpe. Outre l'image optique de la surface analysée, les autres cartographies représentent la hauteur relative des raies Raman correspondant aux différentes phases par la taille du marqueur en chaque position de l'image. Les tailles maximum et minimum du marqueur sont les mêmes pour toutes les représentations et correspondent aux intensités maximum et minimum de la raie, observées sur la zone de cartographie, par rapport à la ligne de base locale. Ainsi, ces cartographies sont essentiellement des indications de présence et d'hétérogénéité de distribution mais ne peuvent être comparées en niveau entre elles.

À l'image de la topographie, la distribution de ces phases à la surface des tranches est assez hétérogène. Néanmoins, nous retiendrons les tendances générales suivantes :

- La phase Si-I est essentiellement présente au niveau des zones écaillées alors que la phase amorphe est présente de façon complémentaire en dehors des zones écaillées. Cette complémentarité de distribution est systématiquement observée quelles que soient les conditions de découpe.
- La distribution des autres phases est bien corrélée avec la direction de déplacement du fil (alignement horizontal de la distribution) traduisant un lien direct avec l'interaction des diamants du fil et le silicium comme dans un essai d'indentation.
- Les phases Si-III et Si-IV ne sont pas exclusives et coexistent parfois au même point de mesure.
- Les signatures Raman attribuées aux phases Si-III/Si-XII peuvent être distinguées : la raie Si-III₁, montre une présence très hétérogène avec des zones d'accumulation corrélées avec la direction de déplacement du fil ; la raie Si-III₂, présente une distribution discrète mais mieux répartie sur la surface, à l'exception de quelques points d'accumulation ; la raie Si-III₃ qui présente souvent un faible contraste par rapport à la bande a-Si₁ n'est détectée qu'aux points d'accumulation observés pour la raie Si-III₂.

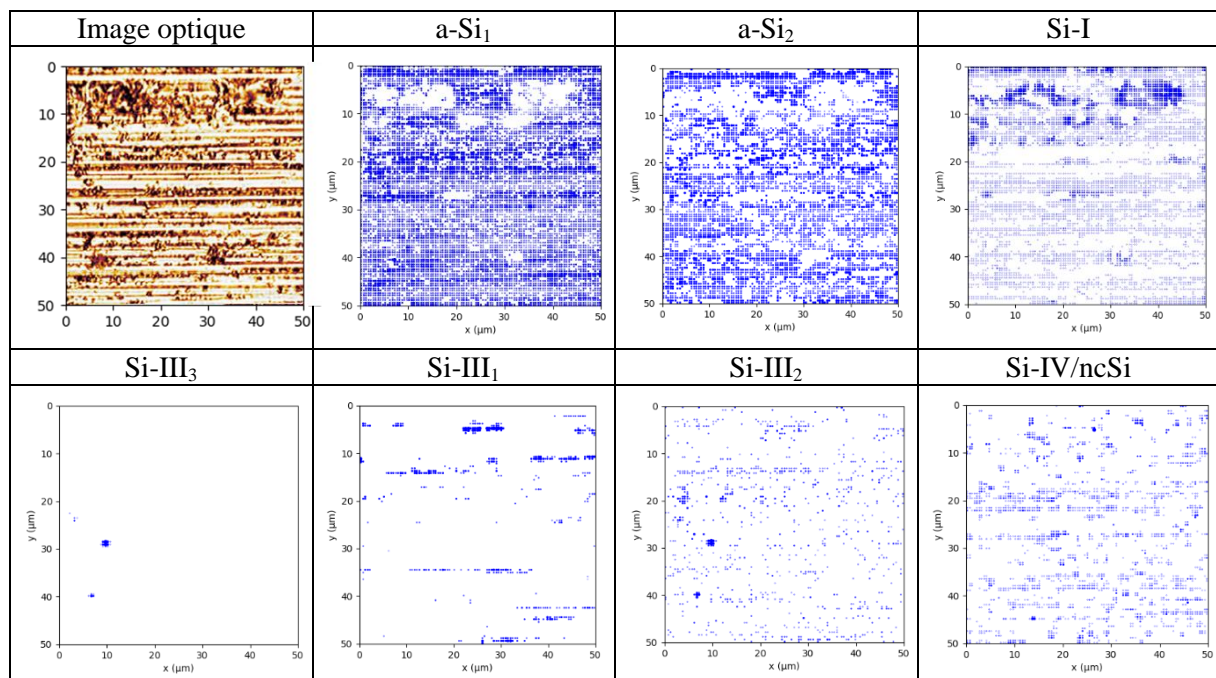


Figure 84 : Exemple de distribution des phases du silicium à la surface d'une tranche brute de découpe DW ;

pour chaque phase, la hauteur relative du pic Raman est représentée par la taille du marqueur en chaque position de l'image (excitation laser : 532 nm, puissance laser = 1 mW, objectif X50 O.N. 0,8, réseau 600 tr/mm durée d'acquisition = 0,2 s avec 20 accumulations, pas d'échantillonnage : 0,5 μm).

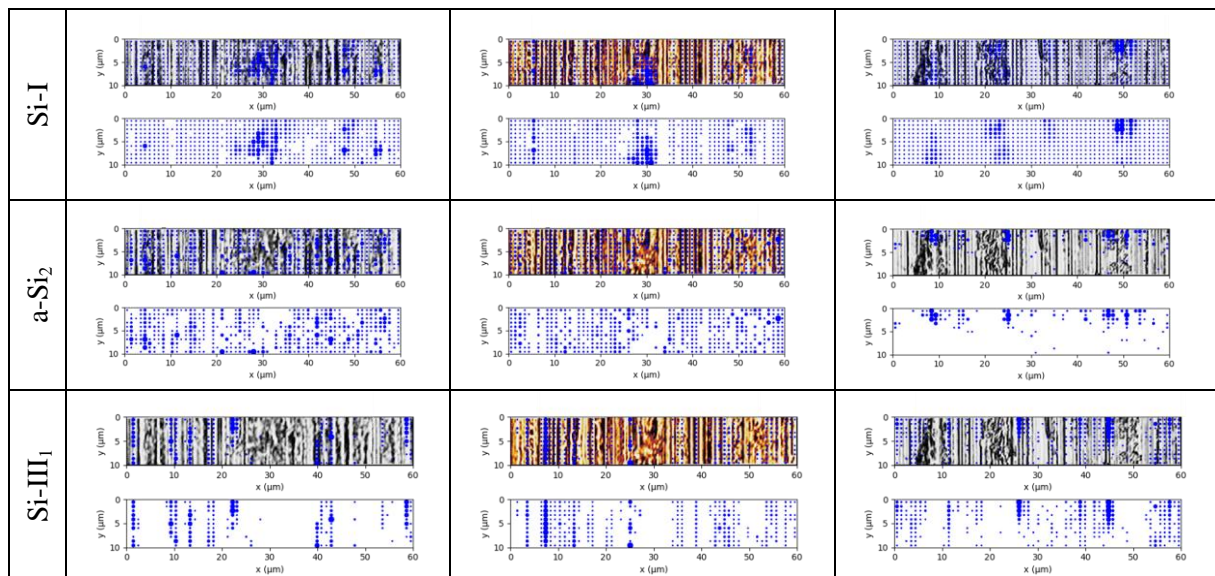
La cinétique de relaxation des contraintes mises en jeu lors de l'interaction des diamants avec le silicium dépend des conditions de découpe comme, par exemple, la vitesse de défilement du fil et la vitesse de déplacement de la brique. Or, nous avons vu que d'après les études par indentation la présence des différentes phases est conditionnée par la cinétique de relaxation des contraintes. Aussi, dans ce qui suit nous évaluons l'effet des conditions de découpe sur la distribution des différentes phases métastables du silicium à la surface des tranches brutes de découpe et leur persistance en fonction du nettoyage des tranches.

III.3.2.3. Effet des conditions de découpe sur la distribution des phases du silicium

Nous avons examiné la distribution des différentes phases à la surface des tranches brutes de découpe selon trois paramètres de conditions de découpe couverts par les lots de tranches décrits dans le Tableau 20, c'est à dire :

- La granulométrie des diamants : lots 4 et 7 ;
- La durée de coupe : lots 3, 4 et 6 ;
- Le nombre de coupes par fil : lots 4 et 5

Les cartographies de spectres Raman ont été réalisées sur des zones réduites (60 μm x 10 μm) pour limiter la durée des acquisitions. Ces zones rectangulaires sont perpendiculaires au sens de défilement du fil pour une meilleure représentativité. Sur l'ensemble de ces lots, les mêmes tendances générales décrites au paragraphe précédent sont observées. Aucun impact des conditions de découpe sur cette distribution n'a été mis en évidence sur les cartographies réalisées. Aussi, nous ne présentons ici qu'une illustration avec le cas de l'effet de la durée de coupe dans la Figure 85.



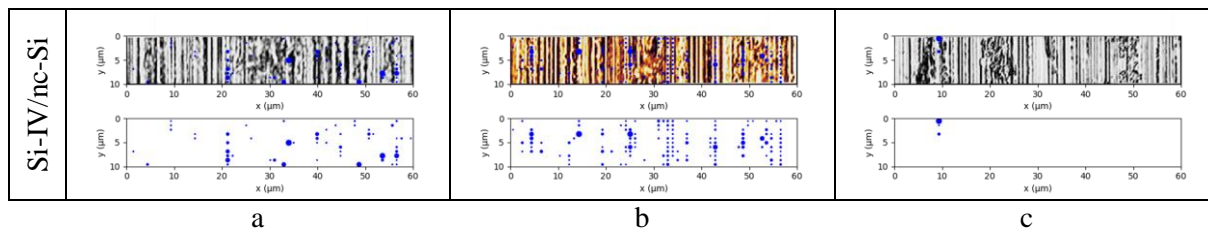
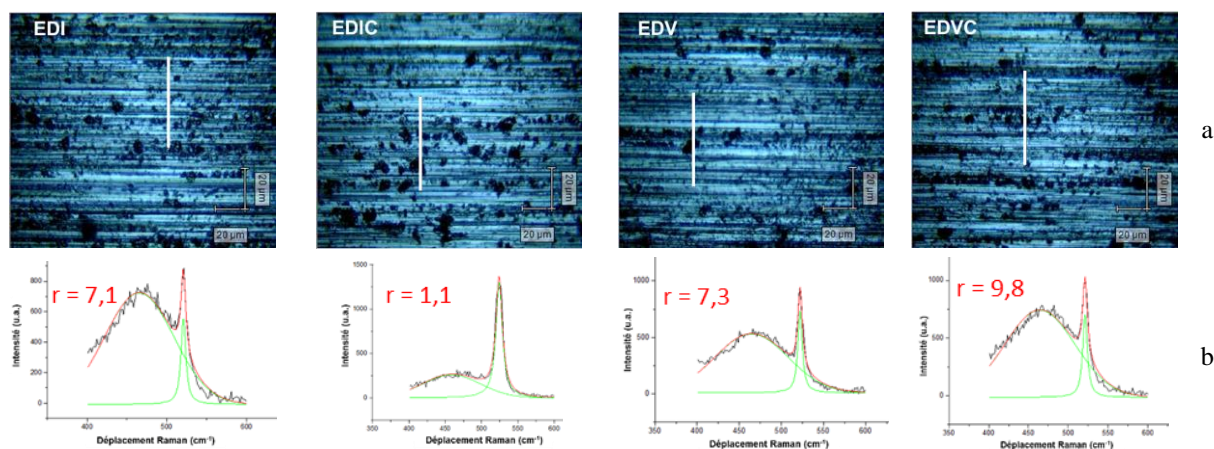


Figure 85 : Exemple de distribution des raies Si-I, a-Si₂, Si-III₁ et Si-IV/nc-Si à la surface de tranches brutes de découpe DW pour trois durées de coupe différentes avec (a) lot 3 (210 min), (b) lot 4 (160 min) et (c) lot 6 (120 min) (excitation laser : 532 nm, puissance laser = 1 mW, objectif X50 O.N. 0,8, réseau 1800 tr/mm durée d'acquisition = 0,2 s avec 20 accumulations, pas d'échantillonnage en x = 1 μm et en y = 0,9 μm).

Les différences qui pourraient être observées comme la rareté de la phase Si-IV/nc-Si ou l'absence de phase amorphe en partie basse de la zone (Figure 85.c) sont difficiles à attribuer uniquement à l'effet de la durée de découpe courte (vitesse de découpe rapide). Ces effets sont plus probablement liés à une qualité des spectres Raman acquis qui s'est détériorée en cours de cartographie.

Il convient de noter que, tenant compte de leur dimension, ces cartographies sont difficilement représentatives de toute la surface des tranches. La réalisation de cartographies de spectres Raman en différentes zones des tranches et sur plusieurs tranches d'un même lot serait nécessaire pour établir d'éventuels liens entre conditions de découpe et distribution des phases du silicium.

Tout en tenant compte de la limite de représentativité de ces cartographies uniques, nous avons également examiné l'effet de la nature du liquide de découpe. Dans un premier temps, nous avons exploité des spectres acquis selon des lignes perpendiculaires au sens de défilement du fil en s'appuyant sur la méthode citée au § II.2.1.2. Nous rappelons que l'épaisseur de la couche amorphe est évaluée par le coefficient r , rapport de l'aire de la bande a-Si₂ à l'aire de la raie Si-I. Le graphe de la Figure 86.c présente la moyenne et la distribution de ce rapport calculées à partir des spectres acquis suivants les lignes représentées sur les images optiques (Figure 86.a) des zones centrales des tranches découpées avec différentes compositions de liquide de découpe. Notons que ces acquisitions ont été réalisées sur un spectromètre Raman différent (InVia Reflex commercialisé par Renishaw) de celui utilisé pour les cartographies. Ses caractéristiques sont très voisines mais une meilleure résolution spectrale peut être avantageusement utilisée ($0,9 \text{ cm}^{-1}$) pour la décomposition des spectres.



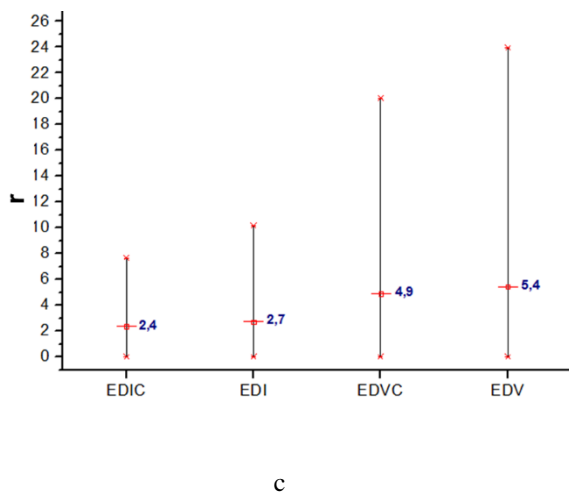
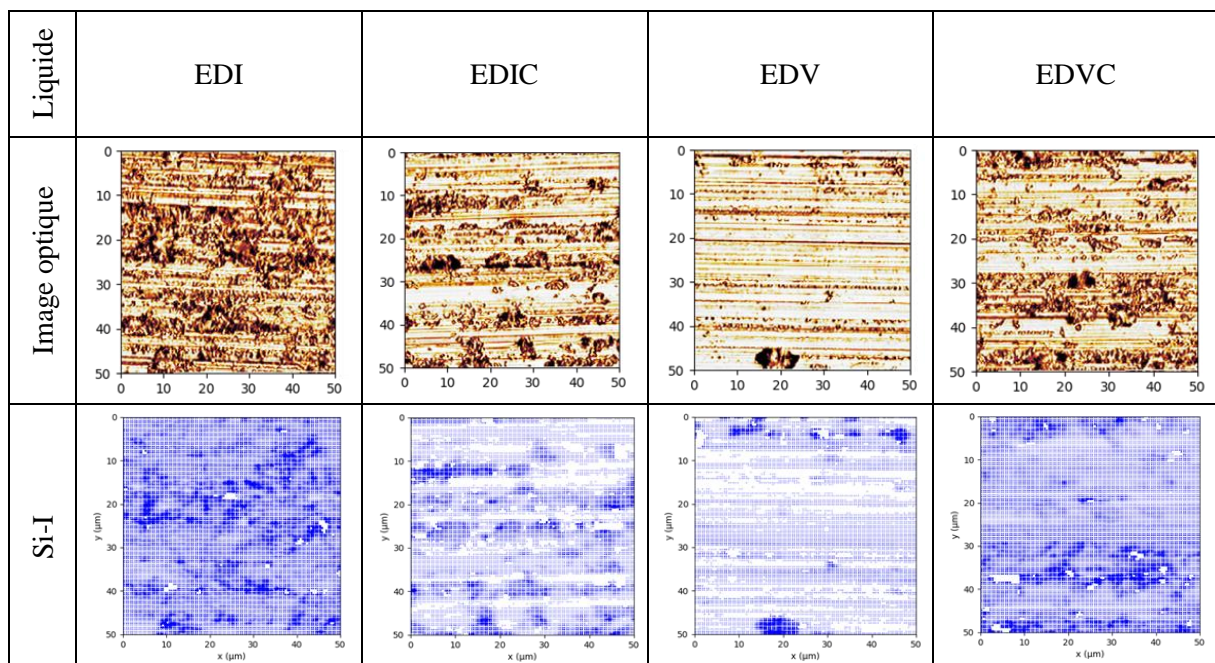


Figure 86 : Rapport r de l'aire de la bande a-Si₂ à l'aire de raies Si-I obtenu par décomposition des 10 spectres Raman mesurés sur une ligne de 50 μm de la zone centrale des tranches découpées avec différents liquides de lubrification (eau dé-ionisée (EDI, lot 9) ; EDI avec addition de surfactant (EDIC, lot 8) ; eau de ville (EDV, lot 11) ; EDV avec addition de surfactant (EDVC, lot 10)) avec (a), image optique de la zone observée (ligne blanche : position de la ligne d'acquisition), (b) exemple de spectre et sa décomposition et (c) représentation statistique des valeurs de r en fonction du liquide de découpe. (excitation laser : 532 nm, puissance laser ~ 1 mW, objectif X50 O.N. 0,8, résolution spectrale = 0,9 cm^{-1} , durée d'acquisition = 1 s avec 20 accumulations, pas d'échantillonnage 5 μm).

Ce graphe semble indiquer que la couche de silicium amorphe serait plus importante avec l'eau de ville qu'avec l'eau dé-ionisée et que l'addition de surfactant aurait tendance à diminuer cette couche amorphe. Néanmoins, les spectres dont sont issues les moyennes et les distributions couvrent des lignes qui intègrent les zones d'écaillage où la phase amorphe est absente par la nature du mode de rupture (fragile) sous-jacent. Les spectres présentés en (Figure 86.b) sont représentatifs des zones extérieures aux zones d'écaillages (zones sombres des images optiques). En les considérant seuls, le rapport indiquerait effectivement une couche de silicium amorphe plus importante avec l'eau de ville qu'avec l'eau dé-ionisée mais une augmentation de cette couche avec l'addition de surfactant.

Cette difficulté à extraire des informations représentatives et significatives concernant cette couche de silicium amorphe à partir de ces surfaces de propriétés très hétérogènes, nous avons envisagé une analyse par l'acquisition de cartographies des spectres Raman plutôt que sur de simples lignes. En raison de la durée des acquisitions et du nombre d'échantillons, nous avons limité l'analyse à des échantillons pris au centre des tranches découpées du côté MS (fils neufs). La Figure 88 présente la distribution de la raie Si-I et de la bande a-Si₁ (plus facile à détecter sur les cartographies sans décomposition des spectres) sur la zone analysée de chaque tranche.



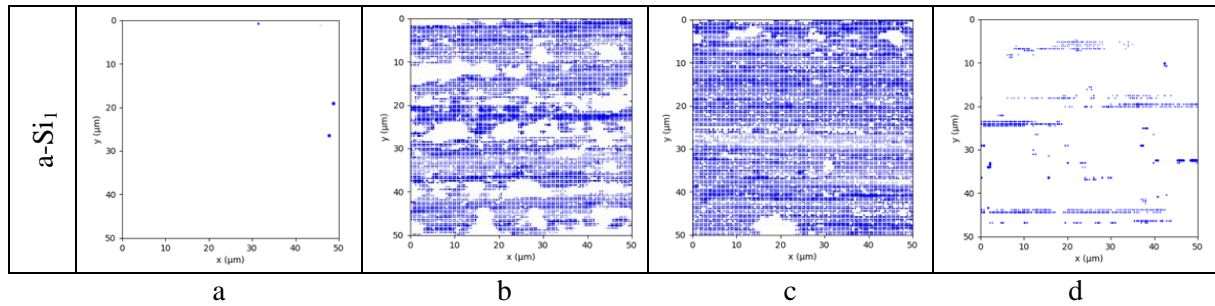


Figure 87 : Exemple de distribution des raies Si-I, $a-Si_1$ à la surface de tranches brutes de découpe DW en fonction de la nature du liquide de découpe avec (a) eau déionisée (EDI, lot 9), (b) EDI avec addition de surfactant (EDIC, lot 8), (c) eau de ville (EDV, lot 11) et (d) EDV avec addition de surfactant (EDVC, lot 10) (excitation laser : 532 nm, puissance laser = 1 mW, objectif X50 O.N. 0,8, réseau 600 tr/mm soit résolution spectrale = $4,79 \text{ cm}^{-1}$, durée d'acquisition = 0,2 s avec 20 accumulations, pas d'échantillonnage = $0,5 \mu\text{m}$).

Ces cartographies confirment la tendance générale de complémentarité de distribution de ces deux phases que nous avons indiquée au paragraphe précédent. Par contre, la présence ou non de la phase amorphe semble être affectée de façon inverse par la présence de surfactant entre l'eau déionisée et l'eau de ville.

Ces résultats montrent que des informations utiles pourraient être extraites de ces cartographies de spectres Raman. Néanmoins, nous concluons de ces observations que les lignes et les cartographies réalisées ne sont pas forcément représentatives des caractéristiques de la surface des tranches brutes de découpe DW. Une analyse à partir de zones distribuées sur la surface des tranches serait indispensable pour une analyse statistique représentative. De plus, des acquisitions à plus haute résolution spectrale seraient pertinentes pour analyser ces cartographies en s'appuyant sur la décomposition des spectres selon les différentes composantes potentiellement présentes. Ceci n'a pas pu être effectué sur les cartographies disponibles du fait de la faible résolution spectrale utilisée pour limiter le temps d'acquisition.

III.3.2.4. Effet du nettoyage après découpe sur la distribution des phases du silicium

Comme nous l'avons décrit, les tranches de silicium sont nettoyées après la découpe DW avant d'être introduites dans la chaîne de fabrication des cellules solaires. Ce nettoyage est réputé être efficace pour éliminer la phase amorphe présente en surface des couches après découpe à la scie à fil comme nous l'avons indiqué au Chapitre I. Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de l'analyse par spectrométrie Raman de la surface à différentes étapes de traitement pour étudier l'effet de ce nettoyage. Ces étapes sont les suivantes : en sortie de la découpe (« As cut »), après un premier nettoyage (« 1 clean »), après un second nettoyage (2 cleans) et après une attaque chimique par une solution acide de 30 secondes (« Etch 30 s »). Cette dernière étape est représentative d'une étape de nettoyage réalisée juste avant l'étape technologique de texturation. La Figure 88 présente la distribution des phases Si-I, $a-Si_2$, $SiIII_1$ et Si-IV/nc-Si observée sur la zone centrale des tranches découpée DW en fonction de ces différents traitements. Outre les tendances générales que nous avons rapportées au § III.3.2.1 et que nous retrouvons pour les 3 premiers traitements, nous notons que l'étape d'attaque chimique acide à 30 s semble être la seule à éliminer effectivement les phases du silicium induites par la découpe DW.

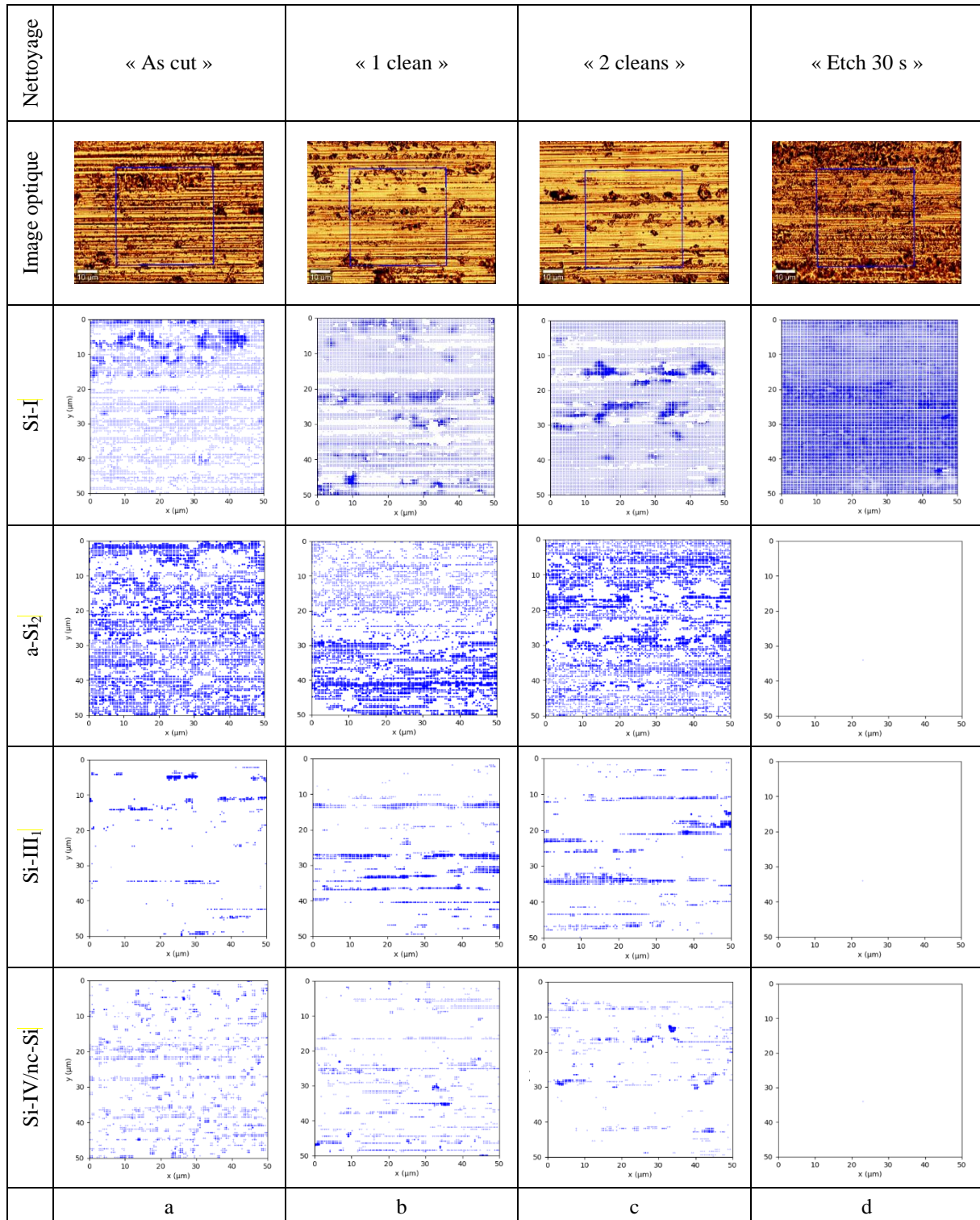


Figure 88 : Exemple de distribution des raies Si-I, a-Si₂, SiIII₁ et Si-IV/nc-Si à la surface de tranches brutes de découpe DW en fonction du nettoyage avec (a) brut de découpe (« As cut »), (b) premier nettoyage (« 1 clean »), (c) deuxième nettoyage (« 2 cleans ») et (d) attaque chimique acide HF:HNO₃:CHO₃COOH (1:25:25) de 30 secondes (« Etch 30 s »). Les conditions d'acquisition sont les suivantes : excitation laser à 532 nm, puissance laser = 1 mW, objectif X50 O.N. 0,8, réseau 600 tr/mm soit résolution spectrale = 4,79 cm⁻¹, durée d'acquisition = 0,2 s avec 20 accumulations, pas d'échantillonnage = 0,5 μm.

III.3.2.5. Résumé des caractérisations par spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman a permis d'identifier des phases du silicium généré par la découpe DW. La nature et la distribution de ces phases est conditionnée par la cinétique de relaxation des contraintes appliquées par les grains de diamants. Les cartographies Raman ont permis de mettre en évidence une corrélation entre la topographie de la surface et la distribution spatiale des phases. Ces cartographies confirment la tendance générale d'une complémentarité de la distribution de ces deux phases : la phase cristalline Si-I est présente sur les écailles, la phase amorphe a-Si (1 et 2) est localisée en dehors des écailles. La distribution des autres phases est hétérogène. Celle correspondant à Si-III1 est distribuée selon la direction de déplacement du fil.

Les premières caractérisations par spectrométrie Raman donnent des informations utiles sur l'effet de la découpe sur la cristallinité de la surface. Néanmoins, des précautions sont à prendre pour l'acquisition et l'analyse des résultats. D'une part, la bonne qualité des spectres est primordiale pour pouvoir distinguer les phases les moins résolues. D'autre part, afin de comprendre l'effet global des conditions de découpe, une analyse statistique sera nécessaire pour caractériser plusieurs zones de la tranche.

Enfin, les cartographies Raman ont permis de montrer que le nettoyage des tranches par une solution alcaline n'enlève pas la couche de silicium amorphe et que seule l'attaque chimique acide pendant 30 s élimine cette couche.

III.3.3. Chimie de la surface brute de découpe par XPS

Parmi les sources d'endommagement de la surface des tranches de silicium, les espèces chimiques présentes en surface suite à la découpe peuvent affecter les étapes technologiques de fabrication des cellules solaires comme la texturation et la passivation de surface [103], [104]. Les conditions de découpe et les étapes de nettoyage des tranches peuvent modifier cette chimie de la surface. Ainsi, la connaissance de cet état chimique est indispensable. Une étude menée dans notre laboratoire sur la caractérisation chimique des résidus de découpe a montré l'impact de la composition du liquide de découpe sur les états de liaisons à la surface des poudres collectées [69]. Les techniques XPS et FTIR-ATR ont été exploitées pour l'étude citée. Nous avons donc essayé de mettre en œuvre une caractérisation analogue de la surface des tranches brutes de découpe en fonction des différentes compositions de liquide de découpe en nous appuyant sur l'analyse XPS. Cette analyse permet une identification des espèces chimiques élémentaires présentes à la surface par l'intermédiaire de spectres de survol comme cela a déjà été rapporté [105]. De plus les spectres à haute résolution en énergie donnent accès aux liaisons chimiques impliquées dans la contamination de la surface.

III.3.3.1. Échantillons et paramètres d'analyse par XPS

Les échantillons utilisés pour cette caractérisation sont les quatre échantillons de silicium monocristallin extraits des lots 8, 9, 10 et 11. Ces échantillons se distinguent par la nature du liquide de découpe (EDI, EDIC, EDV et EDVC). Notons que le surfactant de référence DWS 500, ajouté dans les liquides de découpe, est un mélange d'acides carboxyliques cycliques et d'alcools aminés. Ces groupes fonctionnels sont très réactifs avec les groupes silanols (des composés chimiques contenant au moins un atome de silicium directement lié à un groupe hydroxyle) probablement présents à la surface

des tranches de silicium. Ce surfactant peut modifier l'oxydation ainsi que la contamination organique de la surface des tranches.

Comme nous l'avons rappelé au § II.2.1.3, en analyse XPS, la répartition en profondeur des éléments peut se faire de manière non-destructive en variant l'angle θ_c , de collection des électrons intervenant dans l'expression (2.5) de l'intensité I_z des photoélectrons détectés (Figure 89). En effet plus l'angle de collection est important plus grande est la distance pouvant être parcourue par les électrons collectés avant d'atteindre la surface. Ainsi, il est possible d'extraire un profil d'une série de mesures faites à différents angles. Dans tous les cas, la profondeur sondée reste inférieure à $3\lambda_e \sin\theta$ où λ_e est le libre parcours moyen des photoélectrons générés qui est une caractéristique du matériau. Dans le cas du silicium, le libre parcours moyen λ_e des électrons est égal à 2,9 nm pour une excitation par la raie $K\alpha$ de l'aluminium [106].

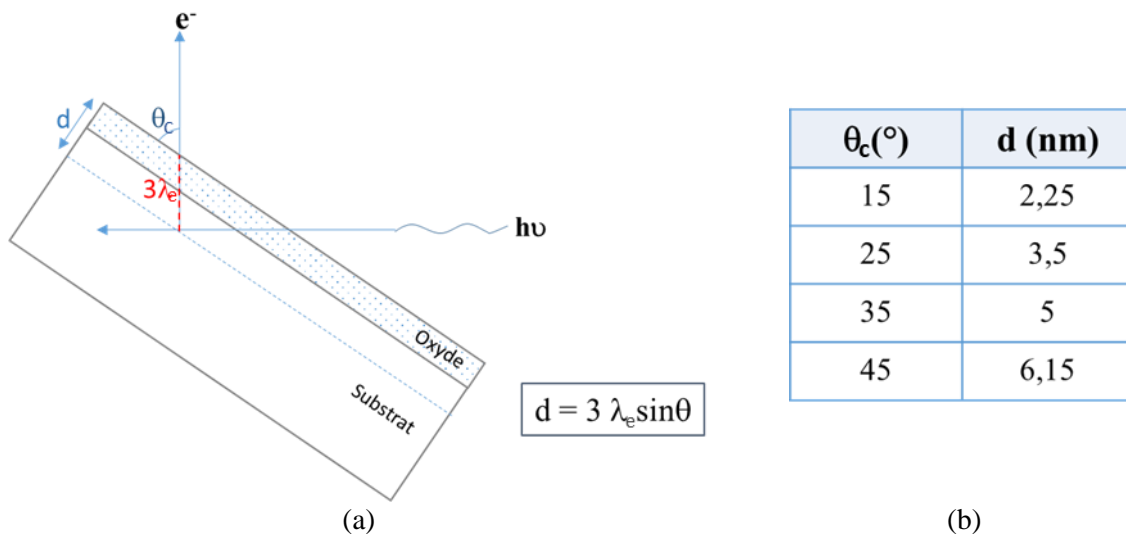


Figure 89 : Profondeur d'analyse en XPS avec (a) la configuration géométrique d'extraction des photoélectrons à l'angle de collection θ_c et (b) les profondeurs d maximales sondées par XPS en fonction de l'angle de collection θ_c dans le silicium (λ_e égal à 2,9 nm la raie $Al K\alpha$ [106]).

III.3.3.2. Éléments chimiques présents à la surface des tranches

La Figure 90 présente les spectres de survol, couvrant la gamme d'énergie de 0 à 1400 eV, obtenus sur les quatre échantillons considérés. L'angle d'analyse est de 45° avec une profondeur d'analyse de l'ordre de 6 nm. Les quatre spectres montrent uniquement la présence des pics du silicium (Si 2p, Si 2s), de l'oxygène (O 1s, Auger O KLL) et du carbone (C 1s, Auger C KLL).

Nous nous sommes donc intéressés aux spectres à haute résolution en énergie correspondant aux électrons de cœurs de ces atomes pour étudier les liaisons chimiques mises en jeu. En effet, les énergies de liaison des niveaux de cœur sont sensibles à leur environnement chimique. Ce phénomène, appelé déplacement chimique, permet d'identifier les états de liaisons des atomes par l'analyse de la distribution en énergie des électrons de cœurs. Par exemple, ce type d'analyse peut permettre d'étudier le degré d'oxydation des atomes de silicium. L'analyse de ce déplacement chimique, nécessite une acquisition à plus haute résolution en énergie que les spectres de survol. Les liaisons chimiques mises en jeu sont alors identifiées par référence à la littérature très abondante pour ce qui concerne le silicium.

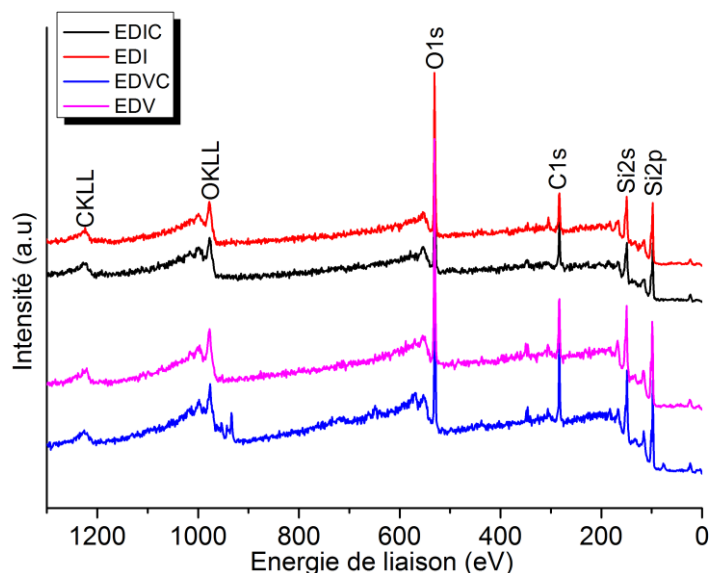


Figure 90 : Spectres XPS de survol acquis entre 0 et 1400 eV sur la surface des tranches de silicium découpées DW avec de l'eau de ville (EDV), de l'eau dé-ionisée (EDI), de l'eau de ville avec surfactant (EDVC) et de l'eau dé-ionisée avec surfactant (EDIC). Pour des raisons de lisibilité les spectres ont été décalés verticalement.

III.3.3.3. Spectres des électrons de cœur du silicium

La Figure 91 présente les spectres des électrons de cœur Si 2p, enregistrés à différents angles θ . Le fond continu a été enlevé en appliquant la méthode standard de Shirley.

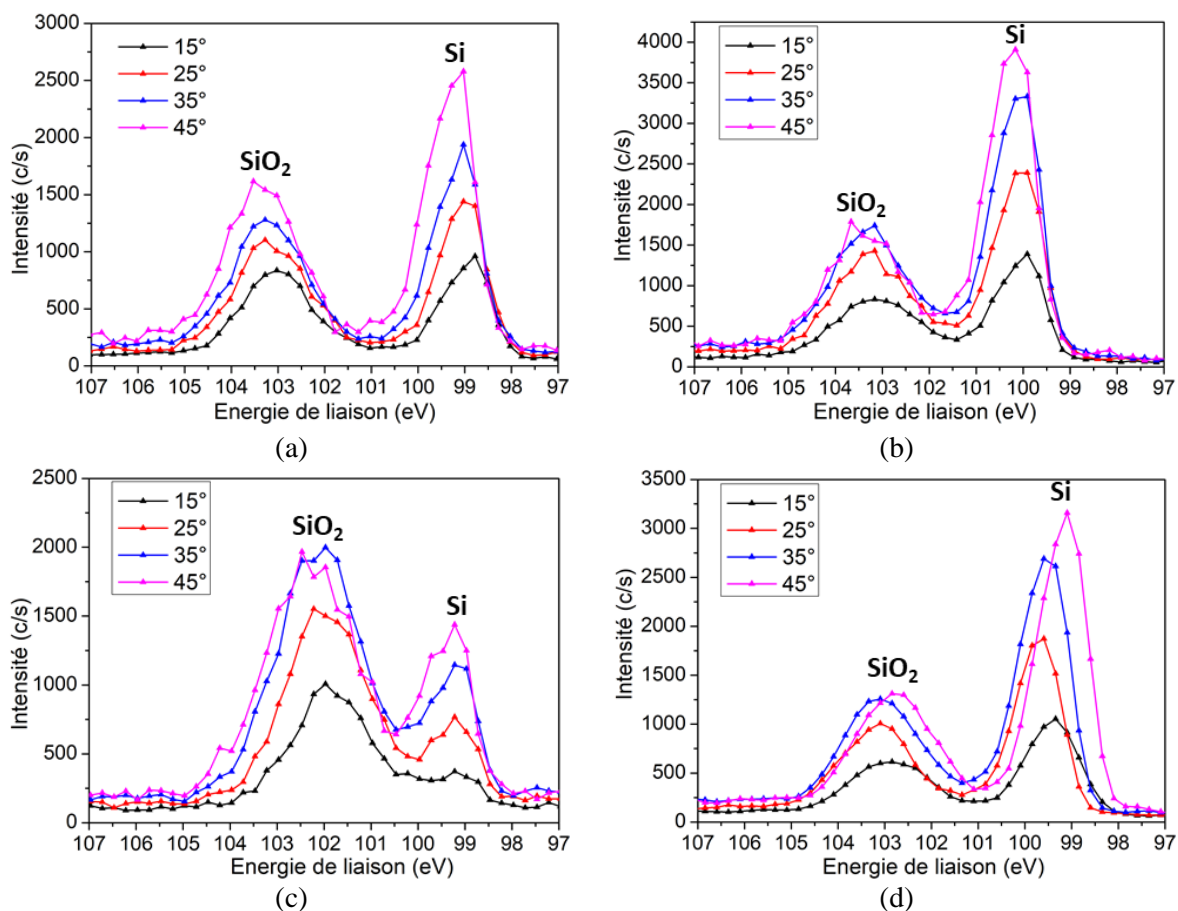


Figure 91 : Spectres XPS des électrons de cœur Si 2p acquis à différents angles de collection sur la surface des tranches brutes de découpe pour les quatre liquides de découpe avec (a) EDI, (b) EDIC, (c) EDV et (d)

Pour les quatre échantillons, nous observons deux pics prépondérants : (i) un pic au voisinage de 99,1 eV attribué au silicium élémentaire Si^0 et correspondant aux atomes de silicium dans un environnement de silicium (liaisons Si-Si uniquement) ; (ii) un pic au voisinage de 103,4 eV attribué au silicium ayant un degré d'oxydation Si^{4+} comme dans la silice (SiO_2). Nous observons qualitativement sur ces spectres que le rapport des intensités de ces deux pics varie en fonction du liquide de découpe pour toutes les profondeurs analysées. Nous en déduisons que l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface des tranches dépend de la composition du liquide de découpe.

En complément, notons que l'asymétrie du pic relatif au silicium élémentaire est due à la présence de deux composantes Si $2p_{3/2-1/2}$ associées à la levée de dégénérescence induite par l'interaction spin-orbite. Pour une résolution spectrale donnée, la séparation spectrale de ces deux composantes dépend de la qualité cristalline du silicium [69]. En effet, l'introduction de désordre dans l'arrangement atomique induit un élargissement spectral des deux composantes qui sont alors moins séparées. Ainsi la présence de silicium amorphe en surface des tranches de silicium peut être évaluée à partir de la forme du pic Si^0 . L'examen qualitatif des spectres de la Figure 91 suggère une possible différence d'évolution de la forme de ce pic avec l'angle de collection des photoélectrons, entre la découpe à l'eau de ville et la découpe à l'eau dé-ionisée. Néanmoins, une analyse quantitative est nécessaire pour mettre en évidence les tendances effectives.

De plus, la formation d'oxyde de silicium peut se traduire par la présence de pics intermédiaires attribués à des degrés d'oxydation intermédiaires (Si^+ , Si^{2+} et Si^{3+}) du silicium. Ces pics ont en général des intensités assez faibles et se positionnent à des énergies intermédiaires entre les deux pics prépondérants Si^0 et Si^{4+} . Ces pics correspondent à la présence de sous-oxydes à l'interface SiO_2/Si [107].

Afin de procéder à une analyse quantitative de ces spectres, nous les avons ajustés par une somme de quatre pseudo-fonctions de Voigt¹² correspondant aux quatre degrés d'oxydation du silicium. La fonction d'ajustement utilisée est donnée par l'expression suivante :

$$PV(e; w_i, e_{0,i}, A_i, \eta) = \sum_{i=1}^4 A_i \left[\frac{\eta}{4 \left(\frac{e - e_{0,i}}{w_i} \right)^2 + 1} + (1 - \eta) e^{-\frac{4 \log(2)(e - e_{0,i})^2}{w_i^2}} \right] \quad (3.1)$$

où le coefficient de mélange η des gaussiennes et des lorentziennes associées, est fixé à 0,2. Les largeurs à mi-hauteur w_i des lorentziennes et des gaussiennes, les positions en énergie $e_{0,i}$ ainsi que les intensités maximales A_i sont ajustées. Pour ce traitement nous avons utilisé l'outil logiciel MultiPak commercialisé par PHI pour l'analyse des spectres XPS.

¹² La fonction pseudo-Voigt permet de prendre en compte à la fois la forme lorentzienne de la raie XPS et la forme gaussienne de la réponse de l'analyseur.

À titre d'exemple, la Figure 92 présente la décomposition des spectres en fonction du liquide de découpe pour l'angle de collection 15°. Notons que les degrés d'oxydation Si^{2+} et Si^{3+} ne sont pas distingués dans cette analyse.

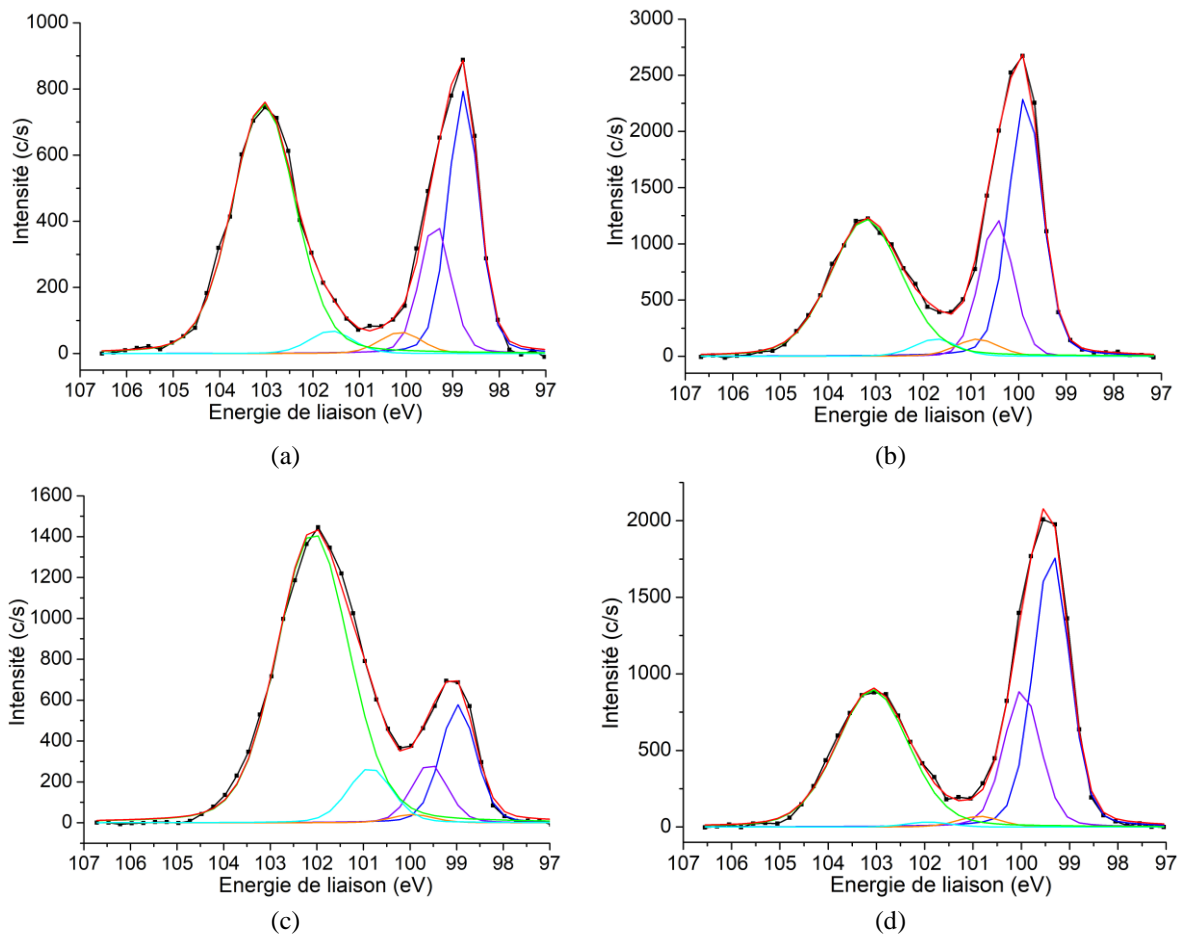


Figure 92 : Spectres XPS des électrons de cœur Si 2p acquis à 15° d'angle de collection sur la surface des tranches brutes de découpe pour les quatre liquides de découpe avec (a) EDI, (b) EDIC, (c) EDV et (d) EDVC. Les deux composantes Si^0 ($\text{Si } 2p_{3/2}$ et $\text{Si } 2p_{3/2}$) et les composantes Si^+ , Si^{2+3+} et Si^{4+} de la décomposition, ainsi que la résultante de l'ajustement, sont représentées par les lignes continues. Les mesures sont représentées par les points.

Le Tableau 27 récapitule les pourcentages atomiques relatifs p_i des différents degrés d'oxydation déduits de cette décomposition par l'expression suivante :

$$p_i = \frac{A_i}{\sum_{j=1}^4 A_j} \quad (3.2)$$

En pratique, ce sont les intensités au maximum des pics qui sont prises en compte à la place de leurs aires qui seraient plus appropriées pour évaluer ces pourcentages. Les pourcentages obtenus sont représentatifs des tendances dans la mesure où les largeurs des raies varient peu.

Tableau 27 : Paramètres extraits de l'ajustement des spectres XPS des électrons de cœurs Si 2p pour l'angle de collection de 15 ° en fonction de la nature du liquide de découpe.

Liquide de découpe	Pourcentage atomique relatif (%)				Décalage en énergie Si ⁴⁺ vs Si ⁰ (eV)	Rapport d'intensité Si ⁴⁺ / Si ⁰	Rapport d'intensité Si 2p _{3/2} / Si 2p _{1/2}
	Si ⁰	Si ⁺	Si ^{2+/3+}	Si ⁴⁺			
EDI	41	2,8	3,2	53	4,3	0,95	2
EDIC	46,2	2,8	4,8	46,2	3,3	0,52	2,07
EDV	11,2	3,4	1,4	84	3,1	2,45	2
EDVC	52	3	2	43	3,7	0,5	2

En complément, le Tableau 28 indique la largeur à mi-hauteur et la position spectrale des différentes composantes. Les variations observées pour les largeurs à mi-hauteur sont de l'ordre de ±5% et elles ne changent pas les tendances de variation des pourcentages atomiques indiqués dans le Tableau 27.

Tableau 28 : Paramètres extraits de l'ajustement des spectres XPS des électrons de cœurs Si 2p pour l'angle de collection de 15 ° en fonction de la nature du liquide de découpe.

Liquide de découpe	Largeur à mi-hauteur (eV)					Position spectrale (eV)					
	Si ⁰		Si ⁺	Si ^{2+/3+}	Si ⁴⁺	Si ⁰		Si ⁺	Si ^{2+/3+}	Si ⁴⁺	Si 2p _{3/2} vs Si 2p _{1/2}
	Si 2p _{3/2}	Si 2p _{1/2}				Si 2p _{3/2}	Si 2p _{1/2}				
EDI	0,78	0,78	1,06	1,10	1,60	98,77	99,38	100,12	101,61	103,05	0,61
EDIC	0,83	0,83	1,06	1,06	1,76	99,86	100,47	100,87	101,73	103,20	0,61
EDV	0,90	0,90	1,06	1,11	1,82	98,97	99,58	99,94	100,86	102,08	0,61
EDVC	0,89	0,89	1,06	1,06	1,76	99,37	99,98	100,87	101,92	103,08	0,61

a. Couche de silicium amorphe

Pour évaluer le degré d'amorphisation de la surface des tranches brutes de découpe, nous avons considéré la largeur à mi-hauteur des deux composantes responsables de la dissymétrie du pic Si⁰. Notons tout d'abord que le rapport d'intensité de ces deux composantes reste quasiment constant (~2) pour l'angle de collection à 15 ° quel que soit la composition du liquide de découpe ainsi que leur position relative (Tableau 27).

Pour l'angle de collection de 15 ° qui correspond à une profondeur d'analyse de l'ordre de 2,5 nm, la largeur à mi-hauteur des deux composantes du pic Si⁰ augmente sensiblement avec l'addition de surfactant pour un liquide à base d'eau dé-ionisée traduisant une amorphisation de la surface plus importante. Par contre dans le cas de l'eau de ville, cette largeur est déjà beaucoup plus importante sans surfactant par rapport à l'eau dé-ionisée et sa diminution avec l'addition du surfactant ne paraît pas significative. Ces observations concernent l'extrême surface des tranches. L'exploitation quantitative des spectres aux autres angles de collection permettrait peut-être d'évaluer l'épaisseur

effective de la couche de silicium amorphe en analysant l'évolution de la largeur à mi-hauteur de ces deux composantes en fonction de la profondeur d'analyse. Cette exploitation reste à faire.

b. Oxydation de surface

Les valeurs des pourcentages atomiques du Tableau 27 montrent que l'addition de surfactant fait diminuer le pourcentage de Si^{4+} par rapport au Si^0 , c'est-à-dire que le surfactant limite l'oxydation de surface. De plus, la composante Si^{4+} prédomine sur la surface découpée EDV (84%).

Nous remarquons également la présence de décalages faibles mais significatifs de la position du pic Si^{4+} par rapport à celui du Si^0 . L'évolution de ce décalage est inversée selon que le liquide est à base d'eau dé-ionisée ou d'eau de ville. Il augmente en ajoutant le surfactant à l'eau de ville, alors qu'il diminue en l'ajoutant à l'eau dé-ionisée. Cette évolution contraire n'a pas été observée sur les poudres de silicium issues des mêmes découpes. En effet, une augmentation de ce décalage a systématiquement été observée par addition de surfactant, quel que soit le liquide de base, eau dé-ionisée ou eau de ville [69]. Dans le cas des poudres, l'explication de ce décalage repose exclusivement sur l'effet d'adsorption des molécules oxycarbonées du surfactant à la surface des grains de silicium. Dans le cas de la surface des tranches de silicium brutes de découpe, les différences observées sur l'évolution de ce décalage traduisent des environnements chimiques différents en extrême surface, non seulement, selon l'adsorption des molécules du surfactant à la surface du silicium mais également, selon d'autres propriétés de la surface des tranches par exemple la présence de silicium amorphe qui n'a pas été détectée sur les poudres.

L'épaisseur d_{oxyde} de la couche d'oxyde peut être estimée en utilisant la relation suivante établie pour des analyses XPS d'une couche fine sur un substrat [107] :

$$d_{\text{oxyde}} = \lambda_{\text{oxyde}} \sin \theta_c \ln \left(\frac{R}{R(\infty)} + 1 \right) \quad (3.3)$$

où θ_c est l'angle de collection des photoélectrons, R est le rapport des intensités des pics Si^{4+} à Si^0 , λ_{oxyde} est le libre parcours moyen des électrons dans la couche d'oxyde et $R(\infty)$ est un facteur de sensibilité. La valeur de $R(\infty)$ a été estimée à 0,91 par des mesures internes au laboratoire sur un échantillon de référence constitué d'une couche de SiO_2 de 25 nm déposée sur du silicium cristallin. Nous avons utilisé l'équation 2.37 pour évaluer l'épaisseur de l'oxyde en surface des tranches brutes de découpe. La Figure 93 présente les valeurs de cette épaisseur référencée au libre parcours moyen dans la silice en fonction de la composition du liquide de découpe.

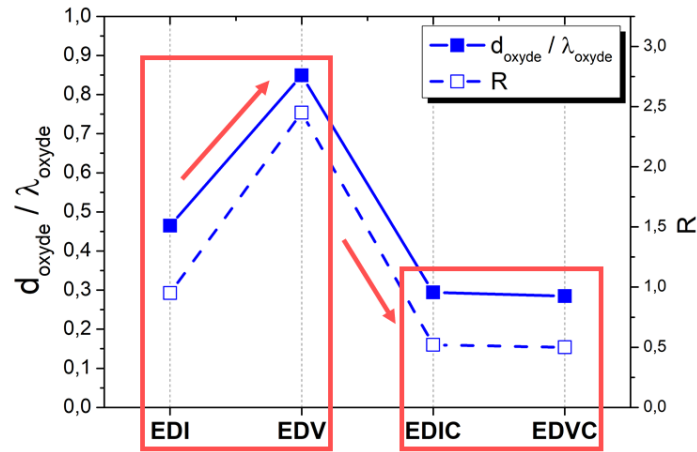
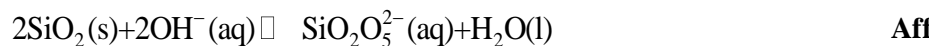
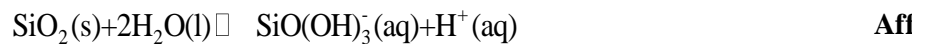


Figure 93 : Rapport R de l'intensité du pic Si^{4+} à celle du pic Si^0 et rapport de l'épaisseur de la couche d'oxyde au libre parcours moyen des électrons dans l'oxyde en fonction de la composition du liquide de découpe.

Nous constatons que l'addition de surfactant conduit à une réduction significative de l'épaisseur de la couche d'oxyde et ce quel que soit la nature de l'eau utilisée (eau de ville ou eau dé-ionisée). En revanche, les épaisseurs d'oxyde sont voisines en présence d'un surfactant quelle que soit la nature de l'eau. De plus, l'absence de surfactant donne lieu à une couche d'oxydation deux fois plus importante pour l'eau de ville comparée à l'eau dé-ionisée. Ces résultats montrent que la surface du silicium réagit de manière différente avec l'eau dé-ionisée comparée à l'eau de ville. Cette différence peut s'expliquer par la dissolution partielle de la couche d'oxyde par l'eau dé-ionisée qui est un solvant plus agressif du fait de sa faible concentration ionique [69]. Cette dissolution de la couche d'oxyde peut suivre le mécanisme décrit par les réactions suivantes [69] en formant de l'acide silicique :



Ainsi, les résultats d'analyse XPS montrent un effet inverse de la présence de surfactant sur l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface des tranches par rapport à celui observé sur la poudre de silicium récupérée lors de la découpe de ces mêmes tranches [69]. Cet effet peut être expliqué par le nettoyage qui est appliqué aux tranches, après la découpe, et qui n'est pas utilisé pour les résidus de découpe. Le nettoyage est obtenu à l'aide d'une solution alcaline dont l'eau de ville est toujours le solvant. Cette solution réagit probablement différemment avec l'oxyde présent sur les surfaces selon qu'elles ont été découpées avec ou sans surfactant.

III.3.3.4. Spectres des électrons de cœur du carbone et de l'oxygène

Nous nous intéresserons dans cette partie essentiellement aux spectres associés aux électrons de cœur C 1s et O 1s du carbone et de l'oxygène présents à la surface des tranches. Ces spectres sont présentés dans la Figure 94. Plus spécifiquement, les spectres C 1s montrent un pic principal vers 285 eV qui correspond à une contamination hydrocarbonée (C-C et C-H). D'autres pics plus larges et de faibles intensités apparaissent avec des degrés variés selon l'échantillon. Ils sont associés à des liaisons carbone-oxygène, étant donné que l'oxygène est plus électronégatif que le carbone, les

spectres sont décalés vers les énergies élevées. Ainsi, classés par électronégativité croissante, on observera les spectres d'un carbone lié à un oxygène puis d'un carbone doublement lié à un oxygène puis les liaisons de type carboxyle [108]. Les spectres O 1s présentent principalement un pic de forme symétrique typique de celle d'un atome d'oxygène lié à un atome de silicium ou à un atome de carbone [108]. La dissymétrie de ce pic observable vers les énergies basses est généralement due à la présence de liaisons carboxyles (C=O).

Une analyse qualitative des différents spectres de C 1s et O 1s révèle la présence de résidus d'oxyde de carbone et de carboxyles pour tous les échantillons. Les pics présents dans les spectres de C 1s sont beaucoup moins intenses (dans la limite de détection de l'équipement XPS) par rapport à ceux que nous avons obtenus sur la poudre de silicium issue de leur découpe. Ces dernières présentent des pics très prononcés pour des énergies élevées [69]. Ces observations peuvent être expliquées par l'effet du nettoyage appliqué aux tranches. En effet, ce nettoyage élimine probablement la quasi-totalité de la couche organique adsorbée sur la surface.

Enfin, la position du pic principal des spectres O 1s varie selon la nature du liquide de découpe. Excepté l'échantillon EDV, qui présente une position typique du pic vers 531 eV [108], tous les autres échantillons présentent des décalages significatifs vers les hautes énergies de liaisons. D'après les travaux de Casamassima et al. [109], ce décalage est lié au changement de la structure locale de la surface de silicium. La surface découpée EDVC présente le décalage le plus prononcé ce qui correspondrait à un changement de la structure locale le plus important.

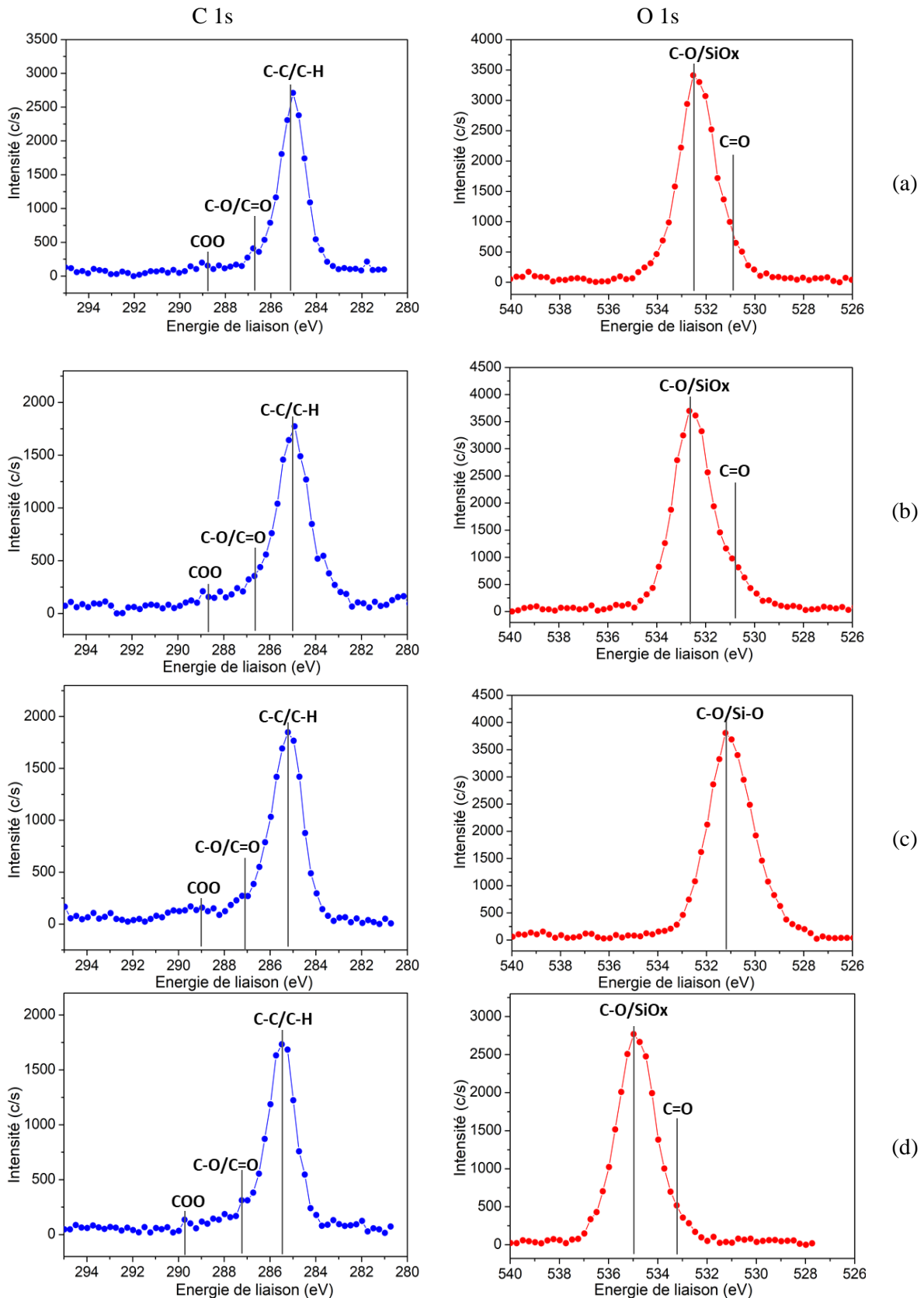


Figure 94 : Spectres XPS ajustés des orbitales respectivement C1s et O1s acquis en haute résolution pour un angle de collection de 15° et pour les différentes liquides de découpe avec (a) EDI, (b) EDIC, (c) EDV et (d) EDVC.

III.3.3.5. Résumé des caractérisations par XPS

En résumé, la caractérisation par XPS, a permis de mettre en évidence une altération chimique de l'extrême surface des tranches. L'altération observée est une combinaison de l'interaction avec le liquide de découpe et avec la solution du nettoyage consécutif à la découpe. Néanmoins, un effet direct de la nature du liquide de découpe est mis en évidence :

- L'addition de surfactant pour un liquide à base d'eau dé-ionisée conduit à une amorphisation de la surface plus importante et corrobore le résultat obtenu par spectrométrie Raman. Cette différence est observée à partir de l'analyse sur les premiers nanomètres de la surface. Cette profondeur n'est pas suffisante pour établir la tendance vers un effet inverse pour un liquide à base d'eau de ville.
- La présence du surfactant dans le liquide de découpe conduit à une réduction significative de l'épaisseur de la couche d'oxyde observée par XPS et cela, quel que soit la nature de l'eau utilisée (eau de ville ou eau dé-ionisée).

En revanche, l'effet de l'addition de surfactant au liquide de découpe sur la présence d'éventuelles espèces oxycarbonées adsorbées à la surface des tranches n'est pas observable. En effet, le signal associé est dans la limite de détection probablement expliqué par une élimination de ces espèces par le nettoyage consécutif à la découpe.

Plus particulièrement, nous retenons de cette analyse que la découpe à l'eau de ville sans surfactant perturbe plus sévèrement à la fois la structure cristalline et la chimie de la surface, que les découpes avec les autres compositions de liquide de découpe.

Pour compléter notre compréhension de la perturbation chimique de l'extrême surface des tranches, nous avons essayé de caractériser les mêmes échantillons par la technique FTIR-ATR. Nous avons été limités dans cette caractérisation par la fragilité des échantillons due à leur faible épaisseur (180 μm). Le collage sur un support épais pour augmenter la résistance des échantillons pourrait permettre de réaliser ces mesures. Néanmoins, un risque de perturbation de la chimie de la surface lors de cette étape de collage est à prendre en compte.

III.4. Propagation des fissures en sub-surface

Dans notre introduction de l'endommagement généré par la découpe D, nous avons mis en avant que la réponse du silicium à la forte pression des grains de diamants se manifeste majoritairement par la création des fissures. Ces fissures se propagent en profondeur sous la surface des tranches. L'étendue de propagation pourrait dépendre évidemment des conditions de découpe. Dans cette partie, nous analysons cette dépendance en fonction des caractéristiques des fils de découpe ainsi que des paramètres de découpe. Nous présentons également les premières observations issues d'une caractérisation par tomographie par rayons X dans le but d'obtenir des informations sur la configuration tridimensionnelle de ces défauts.

III.4.1. Indicateurs de profondeur de propagation

Cette partie concerne l'effet des conditions de découpe sur la profondeur de pénétration des fissures. Cette étude s'appuie sur les observations par microscopie optique couplée à une analyse

statistique présentée au Chapitre II. Cette méthodologie est utilisée pour extraire des indicateurs de la profondeur de propagation des fissures.

III.4.1.1. Sélection des échantillons et préparation des coupes en biseau

Cette étude porte sur les lots 1 à 7 du Tableau 20. Dans chacun de ces lots, trois échantillons sont extraits au centre de trois tranches prises respectivement des zones MS, MID et OS des briques découpées (Figure 95). L'objectif est d'évaluer l'impact des différentes conditions de découpe sur la propagation des fissures et sa distribution dans une même brique.

Les échantillons sont polis en biseau avec un angle cible de 2°. L'angle effectif est mesuré par profilométrie mécanique (Chapitre II). Ces mesures sont récapitulées dans le Tableau 29.

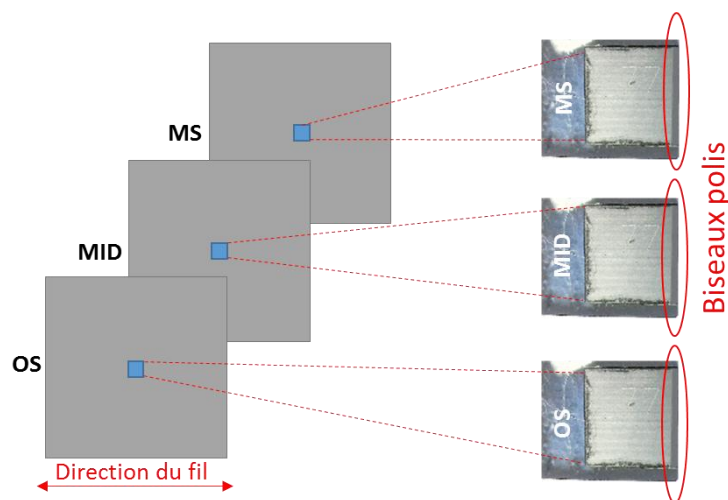


Figure 95 : Localisation et images optiques des coupes en biseau obtenues par polissage des échantillons destinés à l'analyse de la profondeur de propagation des fissures.

Tableau 29 : Angles des biseaux mesurés au profilomètre mécanique.

Numéro de lot	1	2	3	4	5	6	7
MS	2,13°	2,14°	2,13°	2,14°	1,97°	2,09°	2,31°
MID	2,07°	2,03°	2,06°	2,26°	2,24°	2,46°	2,17°
OS	1,95°	2,14°	2,13°	2,14°	2,27°	2,19°	2,15°

Nous nous intéressons aux indicateurs de propagation des fissures suivants, définis au Chapitre II :

- la profondeur maximale des fissures détectées, SSD_{max}
- la profondeur moyenne pondérée des fissures détectées, SSD_{moy_pond}

Par la suite de présentation des résultats, les indicateurs des profondeurs sont déterminés avec une erreur maximale estimée à 10 % de la profondeur maximale des fissures. Cette erreur tient compte les défauts géométriques des échantillons qui induisent des erreurs de mesure sur l'angle de biseau effectif [60].

III.4.1.2. Effet de la granulométrie des diamants

Les deux classes de granulométrie étudiées sont 8-16 μm et 5-10 μm . La Figure 96 présente les histogrammes de distribution des fissures par classes de profondeurs. Qualitativement, la distribution est plus étendue en profondeur pour la plus forte granulométrie. De plus le nombre de fissures à faible profondeur est plus important pour la plus faible granulométrie. Notons également que la distribution est très semblable pour les 3 positions dans la brique pour la forte granulométrie. Cette distribution semble plus sensible à la position dans la brique pour la faible granulométrie, en particulier pour ce qui est de la densité des fissures à faible profondeur de pénétration.

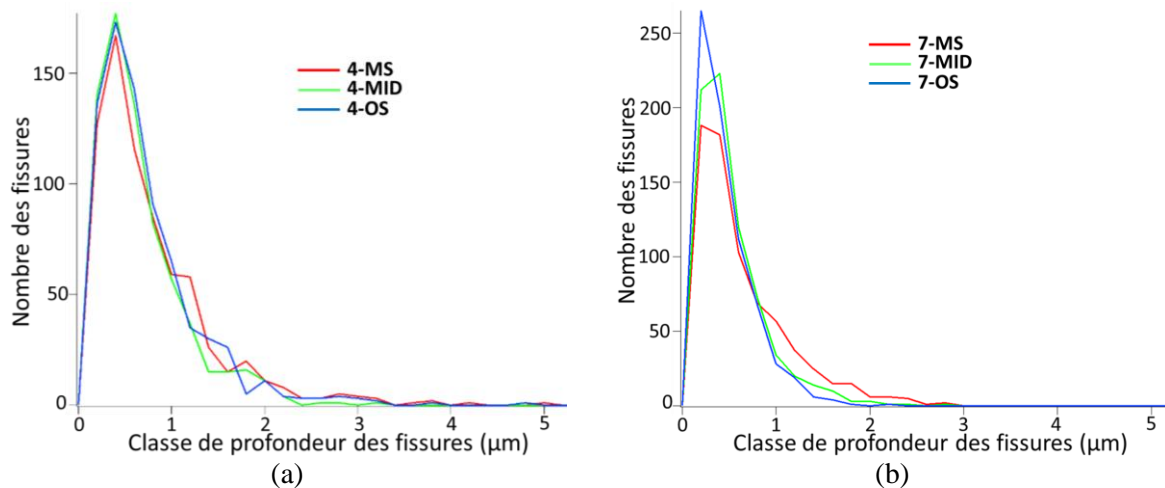


Figure 96 : Histogrammes de distribution des fissures par classes de profondeur en fonction de la granulométrie des fils et de la position dans la brique (MS, MID et OS) avec (a) granulométrie 8-16 μm (lot 4) et (b) granulométrie 5-10 μm (lot 7).

La Figure 97 présente les indicateurs SSD_{max} et $\text{SSD}_{\text{moy_pond}}$ obtenus. Les valeurs relatives de ces indicateurs confirment quantitativement les tendances observées sur les histogrammes : les valeurs sont plus fortes pour la granulométrie la plus forte.

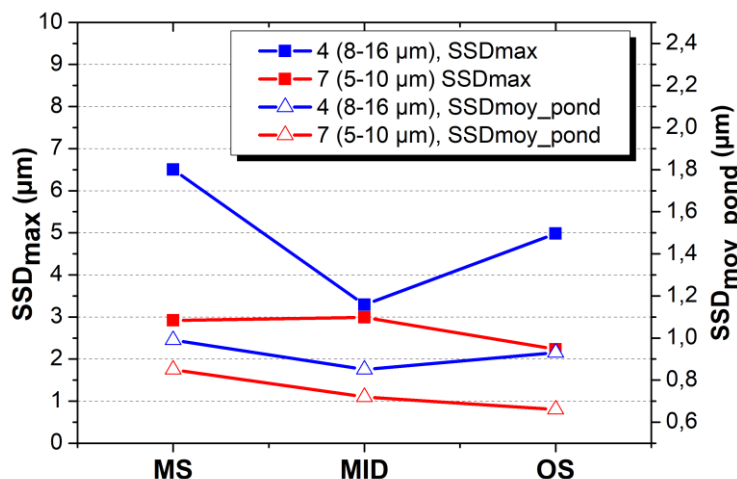


Figure 97 : Indicateurs de profondeur de propagation des fissures dans les tranches découpées DW en fonction de la position dans la brique (MS, MID et OS) et en fonction de la granulométrie des fils ; 8-16 μm (lot 4) et 5-10 μm (lot 7).

D'une manière générale, la profondeur des fissures diminue de MS vers OS. Quelle que soit la position des tranches dans la brique, SSD_{max} et $\text{SSD}_{\text{moy_pond}}$ sont moins importants avec des grains de

taille plus fine. Néanmoins, cet effet est hétérogène au fil de la brique, d'une part, avec une différence d'endommagement moins marquée en MID que sur les côtés MS et OS. D'autre part, il est moins marqué sur l'indicateur SSD_{moy_pond} .

Une taille importante de diamant engendre une profondeur de passe plus élevée, ce qui favorise l'usinage en mode fragile [110]. Or l'usinage fragile induit clairement une augmentation du nombre, de la taille et de la profondeur des fissures. Ceci explique l'endommagement supérieur, en particulier la profondeur maximale des fissures, dû à la granulométrie 8-16 μm . Les différences moins marquées sur la couche SSD_{moy_pond} peuvent s'expliquer par le nombre plus important de fissures de profondeur inférieure à 2 μm par rapport aux fissures supérieures à 3 μm . Cela vient atténuer les variations dues aux profondeurs maximales des fissures.

III.4.1.3. Effet de l'origine du fil

Nous comparons ici les tranches issues du lot 1 et du lot 2 qui correspondent aux découpes avec des fils provenant de deux fournisseurs différents, respectivement A et B. Ces deux fils diffèrent probablement du point de vue du procédé de fabrication que nous ne connaissons pas. De plus, ces deux fils se distinguent par une densité linéique de diamants différente pour une même granulométrie et également par une morphologie différente des diamants comme nous l'avons montré au § III.3.1.1.

La Figure 98 présente les histogrammes de distribution des fissures par classes de profondeurs. Qualitativement, la distribution est plus étendue en profondeur pour le fournisseur A dont le fil a une densité de diamants plus importante. Également, le nombre de fissures à faible profondeur est significativement plus important pour le fournisseur B dont les diamants du fil ont une forme dite « en étoile » réputée augmenter le pouvoir de coupe. Par contre, le nombre de fissures de profondeur entre 1 μm et 2 μm est plus important pour le fournisseur A en position MID.

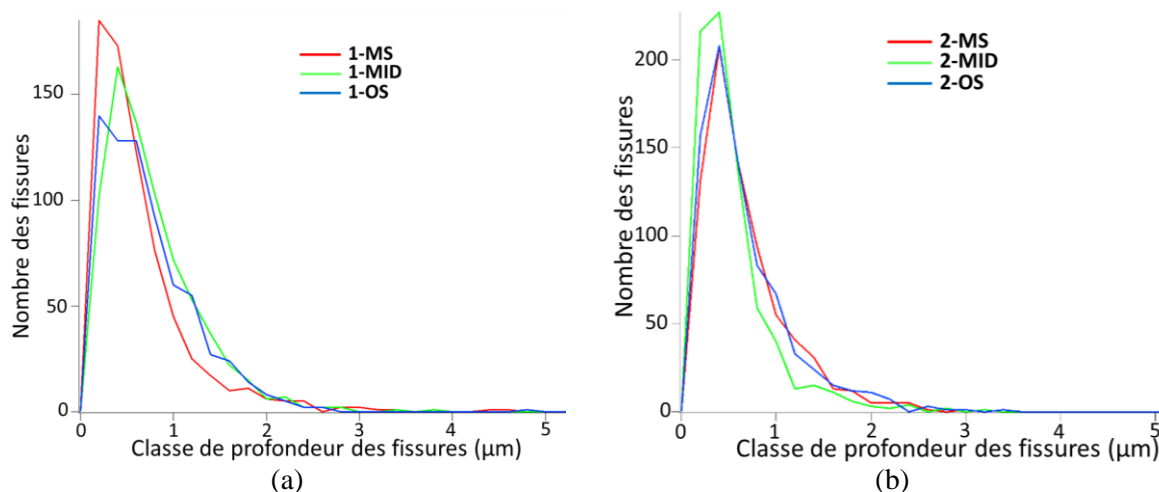


Figure 98 : Histogrammes de distribution des fissures par classes de profondeur en fonction du fournisseur et de la position dans la brique (MS, MID et OS) avec (a) fournisseur A (lot 1) et (b) fournisseur B (lot 2).

La Figure 99 présente les indicateurs SSD_{max} et SSD_{moy_pond} obtenus. Les valeurs relatives de ces indicateurs confirment quantitativement les tendances observées sur les histogrammes : les valeurs des indicateurs sont plus fortes pour le fournisseur A. Les différences de SSD_{moy_pond} sont relativement faibles entre les tranches MS et OS mais la différence est plus prononcée en MID. Inversement, SSD_{max} montre plus de différence en positions MS et OS qu'en position MID. Cette inversion est

cohérente avec le nombre plus grand de fissures de profondeur de propagation comprises entre 1 μm et 2 μm en position MID pour le fournisseur A comme cela est observé sur les histogrammes de la Figure 98.

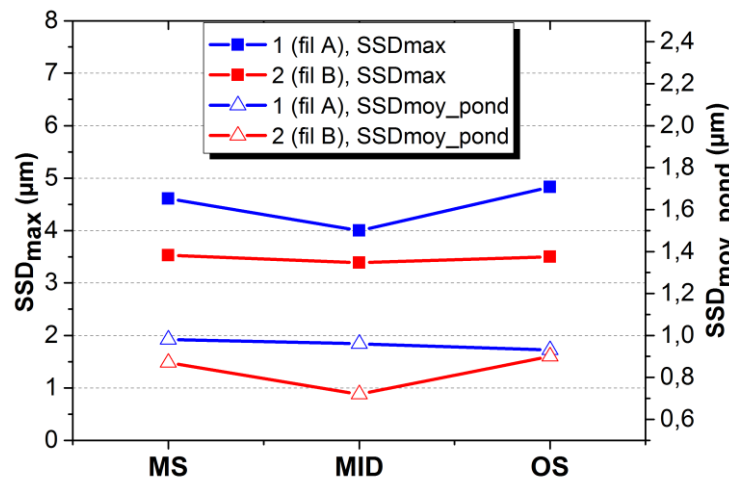


Figure 99 : Indicateurs de profondeur de propagation des fissures dans les tranches découpées DW en fonction de la position dans la brique (MS, MID et OS) et du fournisseur du fil ; fil A (lot 1) et fil B (lot 2).

Maintenant, comparé aux diamants standards, la forme « en étoile » des diamants du fournisseur B peut induire un mode d'indentation spécifique favorable à la génération de fissures plus nombreuses à faible profondeur de propagation. L'interaction avec des diamants « en étoile » reste à établir. Néanmoins, elle peut être qualitativement approchée en considérant que chaque protubérance du diamant est un indenteur particulier de petite taille et ceci en plus de l'indenteur principal qu'est le diamant lui-même. Le diamant va induire les fissures les plus profondes alors que chaque pointe du diamant pourrait induire un réseau de fissures spécifiques de profondeur de pénétration plus faible.

Ces considérations peuvent également permettre de comprendre la valeur significativement plus importante de SSDmax observée pour le fil A. Ce fil a une densité de diamants presque deux fois plus importante que le fil B. Cette forte densité serait favorable à une meilleure répartition des forces d'interaction et donc nous nous attendons à une plus faible valeur de profondeur maximum de pénétration des fissures. Mais, tenant compte du mode d'interaction proposé pour les diamants « en étoile » du fil B, les forces sont réparties sur les protubérances multiples qui se comportent comme autant de sites d'indentation. Ce mode de répartition des forces d'interaction peut agir dans le même sens que celui attendu d'une forte densité de diamants et conduire à une profondeur maximum de pénétration plus faible pour le fil B. Enfin, l'évolution de l'indicateur SSDmax en positions MID et OS pour le fil du fournisseur A peut s'expliquer par un mode d'usure différent de celui du fil venant du fournisseur B.

III.4.1.4. Effet de la durée de coupe

L'impact de deux durées de coupe différentes, 210 min et 120 min, est le paramètre étudié ici. Les échantillons utilisés proviennent respectivement des lots 3 et 6. La Figure 100 présente les histogrammes de distribution des fissures par classes de profondeurs. Qualitativement, la distribution en profondeur et le nombre des fissures sont équivalentes pour les deux durées de coupe sauf en position OS pour la durée la plus courte. L'accélération de la coupe qui pourrait induire une usure du

fil plus rapide au cours de découpe, semble donc engendrer une distribution des fissures sur une plus grande profondeur.

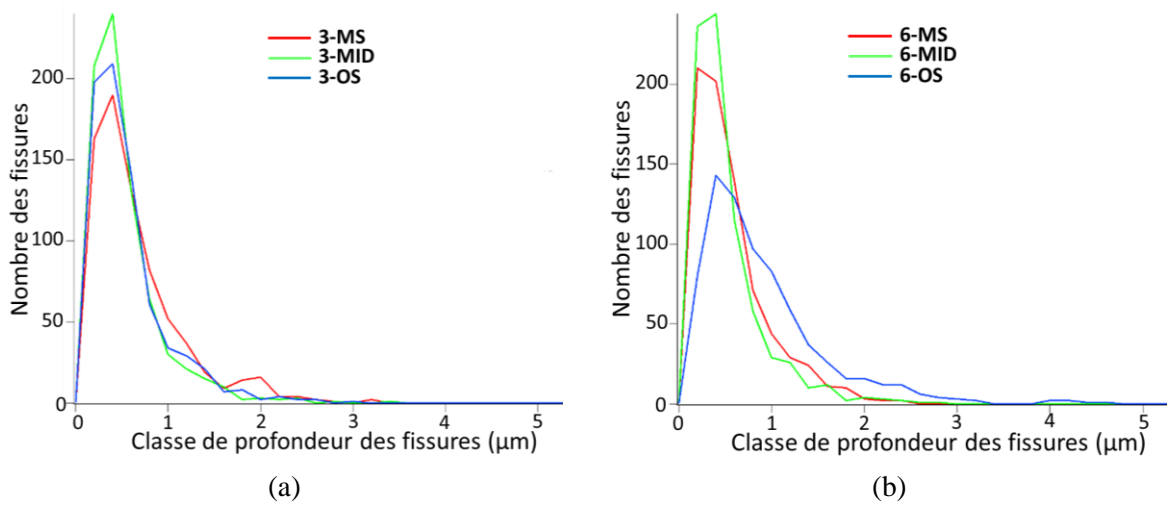


Figure 100 : Histogrammes de distribution des fissures par classes de profondeur en fonction de la durée de coupe et de la position dans la brique (MS, MID et OS) avec une durée de coupe (a) de 210 min (lot 3) et (b) de 120 min (lot 6).

La Figure 101 présente les indicateurs SSD_{max} et SSD_{moy_pond} obtenus. Les valeurs relatives de ces indicateurs confirment quantitativement les tendances observées sur les histogrammes : les valeurs des indicateurs sont assez proches sauf en position OS. Néanmoins, les valeurs en MS et MID ont tendance à être un peu plus élevées pour la durée de coupe la plus grande. Cette différence est plus nette pour l'indicateur SSD_{max} . En position OS, cette différence s'inverse et devient très importante : les deux indicateurs sont deux fois plus grands pour la coupe de plus faible durée.

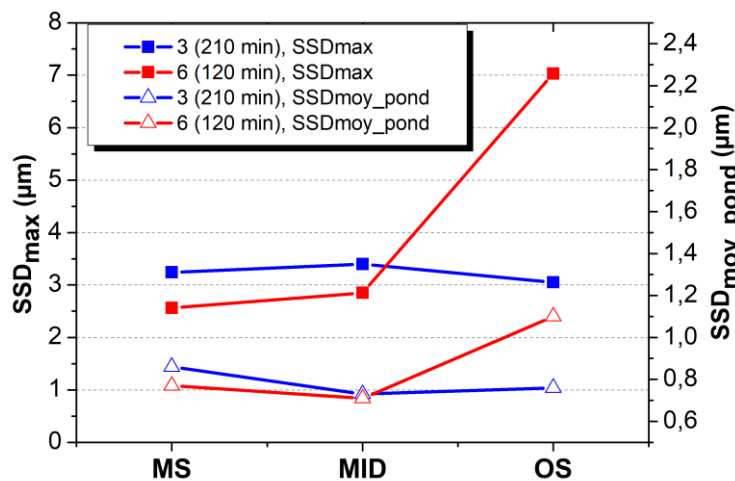


Figure 101 : Indicateurs de profondeur de propagation des fissures dans les tranches découpées DW en fonction de la position dans la brique (MS, MID et OS) et de la durée de coupe ; 210 min (lot 3) et 120 min (lot 6).

Pour les positions MS et MID, la variation faible des profondeurs de propagation des fissures en avec la durée de coupe peut s'expliquer par le changement simultané de la vitesse de fil et la vitesse d'avance de la brique pour changer la durée de coupe. En effet, Il a été montré par d'autres travaux qu'en augmentant la vitesse de fil V_f tout en gardant la même vitesse d'avance V_a de la brique, la profondeur de propagation des fissures diminue [10]. Ce comportement est expliqué par la réduction des forces dans la direction de coupe avec une vitesse de fil élevée. Par ailleurs, d'autres travaux ont

mis en évidence, par une analyse théorique, que les deux vitesses agiraient inversement sur la profondeur des fissures générées et maintenir constante cette profondeur consisterait à maintenir constant le rapport V_d/V_f [32]. Dans notre cas la durée de coupe a été réduite en augmentant à la fois les deux vitesses.

Pour la position OS, le fil a été examiné optiquement après la coupe pour évaluer son usure. Une forte augmentation du diamètre maximum est observée sur une portion du fil (Annexe 4) pouvant peut-être correspondre à la découpe dans la partie OS de la brique. Cette augmentation de diamètre est une caractéristique du fil liée à sa fabrication et ne peut-être une conséquence de la découpe. Par contre, elle traduit par exemple la présence de diamants de plus grande taille. Ce type de changement de caractéristique du fil peut effectivement modifier l'endommagement induit indépendamment de la durée de la coupe. Ainsi, il est difficile d'associer l'augmentation brutale des valeurs de SSD_{max} et SSD_{moy_pond} à une vitesse de coupe élevée seulement.

III.4.1.5. Effet du nombre de coupes par fil

Pour cette analyse, les échantillons sont extraits des deux lots 4 et 5. Ces deux lots sont issus de deux coupes (1/3 et 3/3) parmi trois coupes successives réalisées avec le même fil. La Figure 102 présente les histogrammes de distribution des fissures par classes de profondeurs. Qualitativement, la distribution est plus étendue en profondeur et sa variation selon la position dans la brique est plus importante pour la troisième coupe (coupe 3/3).

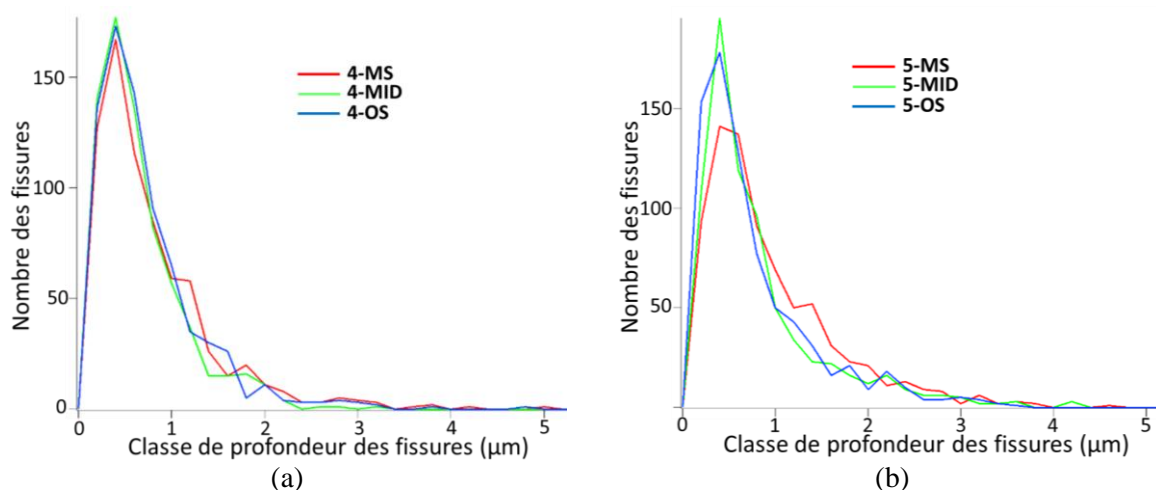


Figure 102 : Histogrammes de distribution des fissures par classes de profondeur en fonction de la position dans la brique (MS, MID et OS) et du nombre de coupes par fil avec (a) coupe 1/1 (lot 4) et (b) coupe 3/3 (lot 5).

La Figure 103 présente les indicateurs SSD_{max} et SSD_{moy_pond} obtenus. Les valeurs relatives de ces indicateurs confirment la tendance observée sur les histogrammes : une profondeur de propagation des fissures qui augmente avec le nombre de coupes par fil. La variation de distribution en fonction de la position dans la brique se révèle plus élevée lors de la première coupe (coupe 1/1). Ceci n'est pas en contradiction avec la dispersion observée sur les histogrammes lors de la troisième coupe, car cette dispersion concerne les fissures des classes de profondeurs faibles, inférieures à 1 µm.

Donc la profondeur moyenne de propagation des fissures augmente avec le nombre de coupes par fil mais la profondeur de propagation maximum semble devenir en moyenne plus faible et plus homogène en fonction de la position dans la brique.

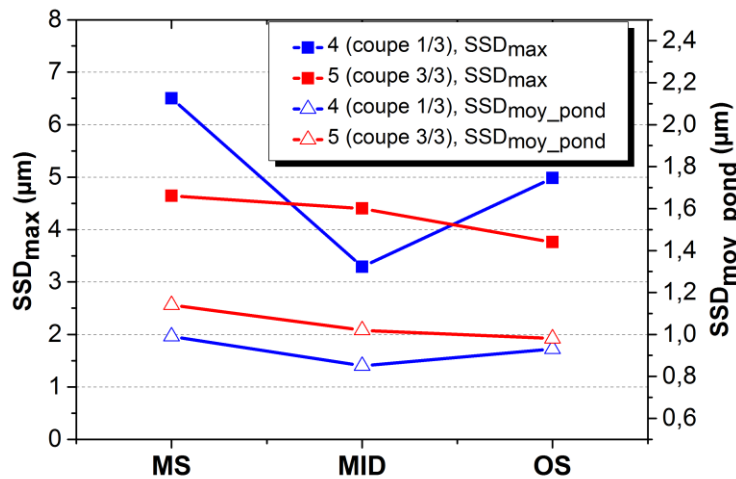


Figure 103 : Indicateurs de profondeur de propagation des fissures dans les tranches découpées DW en fonction de la position dans la brique (MS, MID et OS) et du nombre de coupes par fil ; coupe 1/3 (lot 4) et coupe 3/3 (lot 5).

III.4.2. Évaluation des contraintes autour des fissures

Les contraintes résiduelles sont une forme d'endommagement qui peut être induite par la découpe. Les fissures qui sont observées sont une manifestation de la relaxation de ces contraintes. Néanmoins, cette relaxation n'est peut-être pas totale et des contraintes résiduelles peuvent subsister en sub-surface des tranches brutes de découpe. Comme nous l'avons introduit au Chapitre II, la spectrométrie Raman peut être utilisée pour évaluer les contraintes dans le silicium. La configuration de microscopie permet en plus de faire cette évaluation à l'échelle locale et d'envisager des cartographies de ces contraintes. Nous avons essayé d'évaluer d'éventuelles contraintes résiduelles au voisinage des fissures induites par la découpe DW en effectuant des cartographies Raman sur les mêmes biseaux que ceux utilisés pour le comptage statistique des fissures.

Pour réaliser les cartographies sur les biseaux, nous avons tout d'abord compensé mécaniquement la pente intrinsèque pour mettre la surface du biseau à l'horizontal. Nous avons contrôlé cette horizontalité en vérifiant la stabilité de la mise au point de l'image du microscope optique de l'équipement sur plusieurs millimètres carrés de la surface du biseau avec l'objectif utilisé pour la mesure Raman.

Les cartographies de spectres Raman sont réalisées avec un pas de $\sim 1 \mu\text{m}$ sur des zones présentant des propagations de fissures. Cela correspond à des cartographies comportant plusieurs milliers de spectres (surfaces de l'ordre de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$). La puissance laser est limitée à 1 mW avec l'objectif de microscope X50 pour éviter des effets de décalage spectral liés à l'échauffement du matériau. L'objectif choisi est un compromis entre la résolution spatiale et la sensibilité à la défocalisation qui pourrait être induite par la topographie de la surface des biseaux. Nous avons utilisé la résolution spectrale maximum du spectromètre Raman avec le réseau à 1800 traits/mm, soit $1,22 \text{ cm}^{-1}$.

L'ensemble des spectres observés sur ces cartographies ne sont composés que du pic Raman correspondant à la phase Si-I du silicium. Nous nous sommes donc orientés vers l'extraction de la

position spectrale de ce pic pour en examiner la distribution sur la zone analysée. Pour extraire cette position spectrale, nous avons traité les spectres des cartographies selon les étapes suivantes :

- La restriction du domaine spectral de 450 et 600 cm^{-1} autour du pic Si-I (voisin de 521 cm^{-1}) ;
- La correction des parasites dus aux rayons cosmiques dont la présence est rédhibitoire pour établir la position spectrale du pic Si-I quand leur position en est voisine ;
- La soustraction de la ligne de base pour optimiser la sensibilité de l'ajustement des paramètres de la fonction pseudo-Voigt utilisée pour décrire le pic Si-I ;
- L'ajustement des paramètres de cette fonction pseudo-Voigt pour déterminer la position du maximum ;
- La représentation graphique sous forme de cartographie de la distance de la position spectrale déterminée pour le pic Si-I à la valeur moyenne des positions du maximum du pic de la cartographie. Nous nommerons cette cartographie « distribution de la position spectrale du pic Si-I » ;

La Figure 104 présente un exemple typique de spectre expérimental avec sa fonction de pseudo-Voigt ajustée. Cet exemple montre la qualité de l'ajustement et met en évidence le nombre (un peu plus d'une dizaine) de points expérimentaux relativement restreint sur lequel va porter le poids de l'ajustement. Ce nombre de points est directement conditionné par la résolution spectrale d'acquisition.

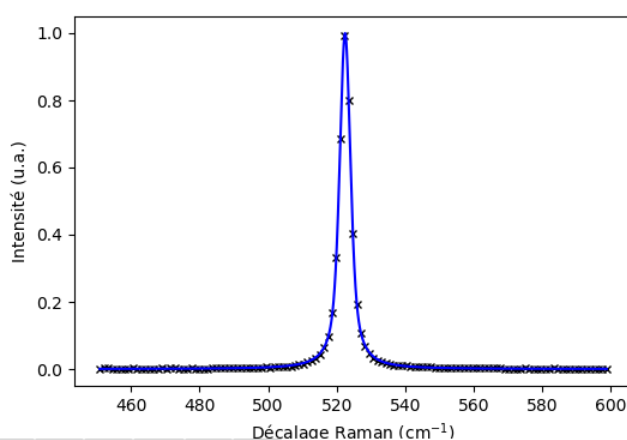


Figure 104 : Spectre Raman typique des cartographies sur biseaux ; (croix) spectre expérimental, (ligne continue) fonction pseudo-Voigt ajustée. Conditions d'acquisition : excitation laser 532 nm, puissance = 1 mW, objectif X50, temps d'intégration = 20 s, nombre d'accumulation = 20. Position du maximum = 522,48 cm^{-1} .

La Figure 105 présente un exemple typique de la distribution de la position spectrale du pic Si-I obtenue au voisinage d'une zone de fissure. Les spectres typiques présentés en Figure 105.c et Figure 105.d montrent que les décalages sont effectifs mais ténus par rapport au peu de points qui définissent le pic. En première analyse, cette distribution pourrait traduire une distribution des contraintes en profondeur depuis la surface de l'échantillon. Mais cette répartition horizontale pourrait également être attribuée à un effet lié au sens horizontal du balayage.

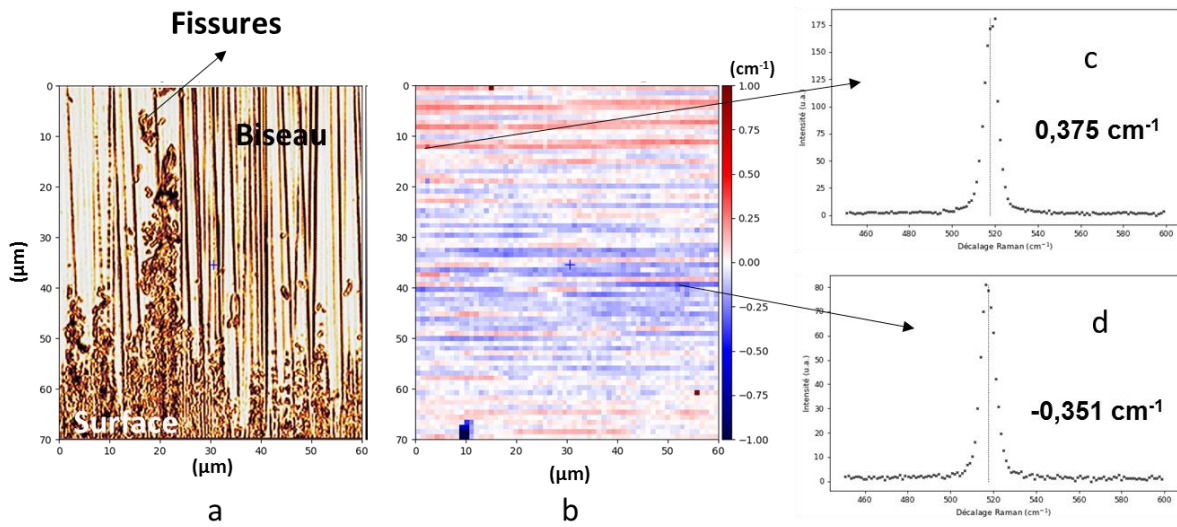


Figure 105 : Distribution de la position spectrale du pic Si-I au voisinage d'une zone de fissure avec (a) image optique de la zone de cartographie de spectre Raman, (b) distribution de la position spectrale, (c) spectre Raman typique d'une distance positive et (d) spectre typique d'une distance négative par rapport à la position spectrale moyenne indiquée par le trait vertical. Conditions d'acquisition : excitation laser 532 nm, puissance = 1 mW, objectif X50, temps d'intégration = 20 s, nombre d'accumulation = 20. Position moyenne = 517,77 cm⁻¹.

Nous avons donc effectué des cartographies sur l'échantillon tourné à 90 ° par rapport au sens du balayage pendant l'acquisition. La Figure 106 présente la distribution de la position spectrale du pic Si- I correspondant à cette géométrie. Cette distribution montre également une stratification horizontale de la position spectrale sans corrélation directe avec la distribution des fissures mais probablement liée au sens de balayage. Cela remet en cause la stabilité mécanique du spectromètre au cours du balayage.

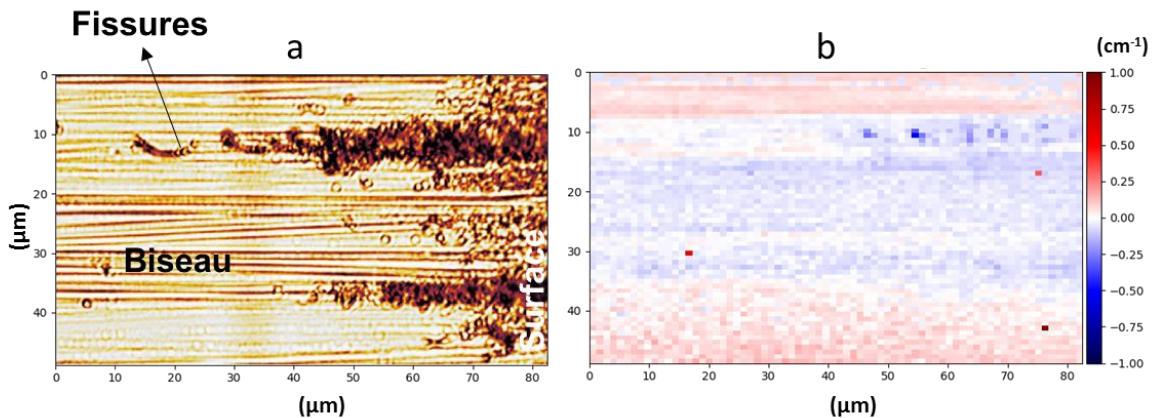


Figure 106 : Distribution de la position spectrale du pic Si-I au voisinage d'une zone de fissure avec (a) image optique de la zone de cartographie de spectre Raman, (b) distribution de la position spectrale. Conditions d'acquisition : excitation laser 532 nm, puissance = 1 mW, objectif X50, temps d'intégration = 20 s, nombre d'accumulation = 20. Position moyenne = 522,37 cm⁻¹.

Comme le montrent les images optiques, la surface des biseaux présente une topographie résiduelle liée au polissage mécanique. Cette topographie n'est pas favorable à l'extraction d'une position spectrale du pic Si-I significative du point de vue des contraintes dans le silicium. De plus une résolution spectrale d'au moins 0,5 cm⁻¹ serait certainement plus pertinente tenant compte des décalages qui peuvent être attendus [109]. Pour ce type d'étude un spectromètre Raman de caractéristiques plus performantes serait indispensable. D'autre part, pour tenir compte des décalages spectraux induits par les dérives mécaniques et les variations de température ambiante, il serait utile de

disposer d'un laser à gaz pour l'excitation. Ce type de laser donne accès à des raies plasma caractéristiques du gaz qui peuvent servir de référence spectrale interne aux spectres.

En résumé, les cartographies Raman réalisées sur les biseaux ne permettent pas de mettre en évidence des contraintes résiduelles au voisinage des fissures de niveau suffisant pour introduire des décalages spectraux mesurables dans nos conditions d'acquisition. Tenant compte des fluctuations de mesures observées de l'ordre de $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$, ces conditions ne permettent pas de détecter des décalages significatifs du pic Si-I inférieur à 1 cm^{-1} . Cela voudrait dire que seules des contraintes supérieures à plusieurs centaines de mégapascals seraient observables en se référant à la relation (2.5).

III.5. Déformation de réseau du silicium en sub-surface

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à la caractérisation d'éventuelles déformations du réseau cristallin du silicium qui seraient induites par la découpe au-delà des fissures qui sont engendrées par l'interaction avec les diamants du fil de découpe. Ces déformations peuvent se traduire par la présence de dislocations qui correspondent à une relaxation de ces contraintes par déformation plastique. Un échantillon type de silicium monocristallin est choisi pour cette étude, il est extrait du centre d'une tranche issue du lot 8 (côté MS).

III.5.1. Caractérisation par DRX

Comme nous avons décrit au § II.2.1.2 sur le principe de la technique de caractérisation par DRX, la mesure de la déformation du réseau d'un matériau cristallin par diffraction des rayons X est basée sur la variation de l'angle de diffraction θ du rayonnement induite par une variation des distances inter-réticulaires. Le résultat de ce type de caractérisation est un diagramme de diffraction qui représente l'intensité de la partie du faisceau diffracté par le matériau en effectuant un balayage en 2θ . Différents pics de diffraction sont obtenus. Les pics de diffraction sont affectés par les petites modifications du réseau. En effet, une déformation uniforme, qui entraîne une macro-contrainte, se traduit par un décalage des pics soit vers les grands angles soit vers les petits angles (Figure 107.a). D'autre part, un élargissement des pics est un signe d'une déformation non uniforme ou microdéformation (Figure 107.b). Rappelons que les microdéformations sont liées à des variations à petite échelle autour de la valeur de la distance inter-réticulaire, elles varient d'un point à un autre du cristal [111], [112].

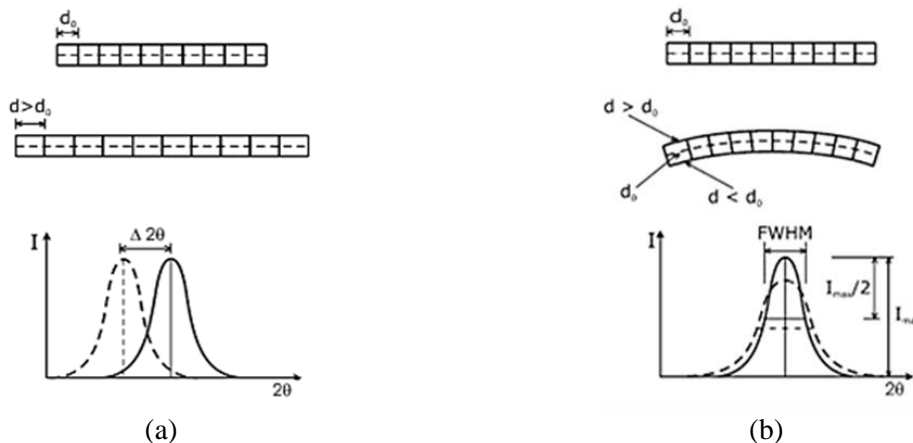


Figure 107 : Influence sur les pics de diffraction des rayons X (a) des macro-contraintes et (b) des microdéformations (d_0 et d représentent respectivement la distance inter-réticulaire initiale et celle après déformation des plans cristallins), d'après [112].

III.5.1.1. Diffraction sur les plans cristallographiques (400) du silicium

L'échantillon de silicium brut de découpe DW est analysé sans préparation particulière. Dans les conditions d'analyse choisies, 95% du signal diffracté provient des 46 premiers micromètres, alors que 48% du signal provient des 10 premiers micromètres. Ces pourcentages sont déduits à partir de l'expression (3.6) qui définit l'intensité diffractée par la couche d'épaisseur $I(z)$, par rapport à l'intensité diffractée totale, I_∞ , comme suit :

$$\frac{I(z)}{I_\infty} = 1 - e^{-2\mu \frac{z}{\cos(\psi)\sin(\theta)}} \quad (3.6)$$

où μ est le coefficient d'absorption des RX dans le matériau, les angles θ et ψ sont définis sur la Figure 110.

Pour des échantillons de silicium monocristallin, le pic de diffraction analysé est celui correspondant aux diffractions par les plans cristallins (400). Ces plans, étant parallèles à la direction cristallographique de la surface de l'échantillon, ce sont les plus simples à identifier dans une première étape. La configuration de l'essai est illustrée sur la Figure 108.

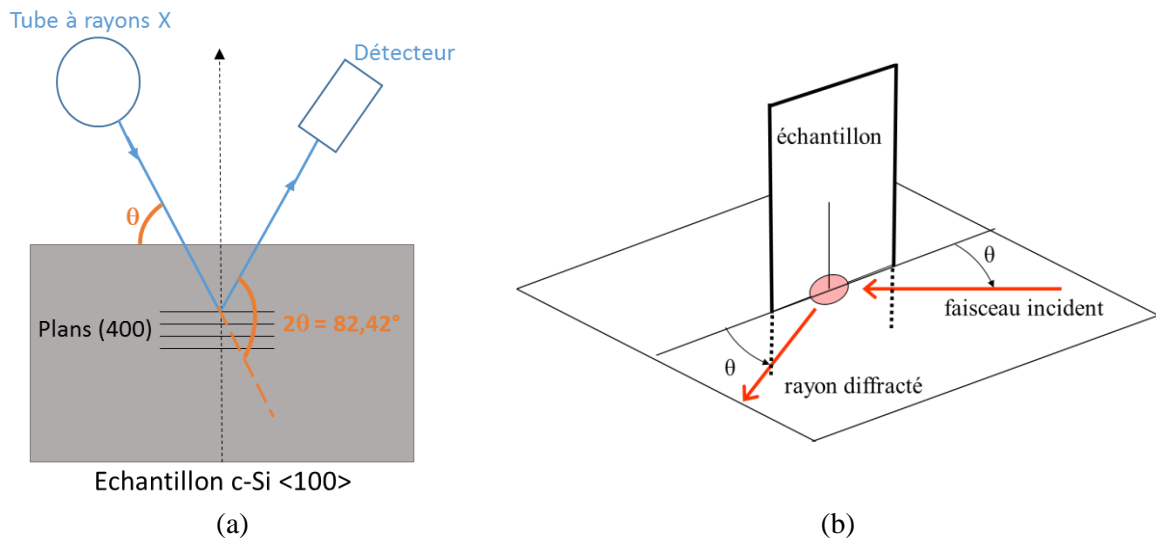


Figure 108 : Représentation schématique en 2D (a) et 3D (b) de la configuration de diffraction sur les plans (400).

L'analyse des pics de diffraction peut donner lieu à une analyse quantitative. À partir des décalages des pics, il est possible d'estimer les macro-contraintes par la méthode dite $\sin^2 \psi$ [112], [113]. À partir des élargissements des pics, les microdéformations (distorsions) peuvent être évaluées quantitativement moyennant des théories mathématiques et des modèles permettant le calcul de $\langle \varepsilon^2 \rangle$ [15], [114] où $\varepsilon = (d-d_0)/d_0$ est la déformation. Dans notre étude, et dans une première étape, nous effectuons une analyse qualitative des diagrammes de diffraction pour caractériser l'effet de la découpe sur l'état de déformation des tranches. Dans cette analyse, les pics de diffraction (400) sont décrits par trois

paramètres : leur position, leur intensité et leur largeur à mi-hauteur (FWHM). Ces paramètres sont obtenus par ajustement des pics expérimentaux par une fonction de type pseudo-Voigt.

La Figure 109 montre les diagrammes de diffraction obtenus sur : (i) un échantillon brut de découpe ; (ii) sur le même échantillon dont 10 μm ont été enlevé par attaque chimique ; (iii) sur une plaque de silicium monocristallin polie « miroir » issue des applications en microélectronique prise comme référence. Les variations, bien que faibles, observées sur le pic de diffraction du silicium brut de découpe sont dues à l'endommagement généré par la découpe.

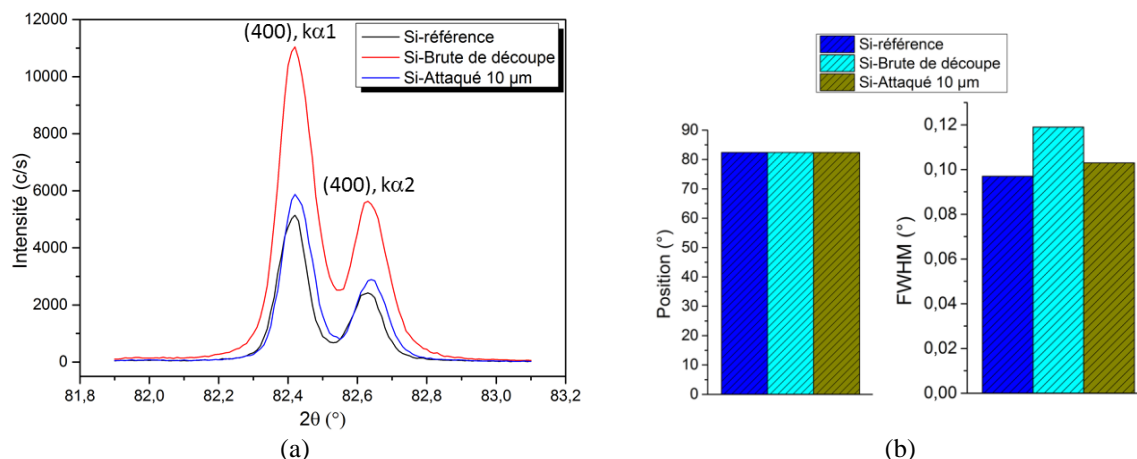


Figure 109 : Diffraction sur les plans (400) pour les échantillons de silicium brut de découpe DW et attaqué à 10 μm en comparaison avec l'échantillon de silicium de référence avec (a) les diagrammes de diffraction expérimentaux et (b) les paramètres d'ajustement pour la raie $K\alpha_1$

Plus précisément, les résultats montrent que les positions des pics de diffraction du silicium brut de découpe et attaqué sont très proches de ceux du silicium pris pour référence. En effet, les petites variations observées entre les échantillons sont dans l'incertitude de mesure ($\pm 0,01^\circ$). Donc ils ne présentent pas des macro-contraintes. En revanche, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie est un peu plus faible pour l'échantillon après attaque que pour la tranche brute de découpe. L'écart est faible mais significatif. Cela valide l'existence de microdéformations dans la zone affectée par la découpe. Par ailleurs, la différence d'intensité très marquée est un effet du changement de la topographie de surface de l'échantillon suite à l'attaque chimique.

III.5.1.2. Diffraction sur les plans cristallographiques (531) du silicium

La caractérisation précédente a été effectuée par diffraction sur les plans (400) parallèles à la surface découpée. Cette configuration a permis de sonder une profondeur importante. Pour compléter cette analyse qualitative, nous avons exploré d'autres profondeurs en adoptant une configuration en incidence rasante. Dans ce cas, les rayons X sont moins pénétrants. Les 95 % du signal diffracté provient des 34 premiers micromètres, alors que 59 % du signal provient des 10 premiers micromètres.

En plus, dans cette configuration nous avons cherché d'autres plans de diffraction. Les plans (531) que nous avons identifiés (Figure 110) se situent à un angle de 60° par rapport aux plans (400). Dans le silicium, pour une radiation $K\alpha_1$ de 0,178897 nm, les plans (531) diffractent à un angle $2\theta = 154,007^\circ$. Avec ces angles de diffraction importants, ces plans présentent plus de sensibilité à la déformation en tenant compte de la loi de Bragg introduite précédemment par l'équation (2.1). En différenciant la loi de Bragg nous obtenons :

$$2\Delta\theta = -2\varepsilon \tan\theta \quad (3.7)$$

où ε est la déformation dans la direction perpendiculaire aux plans (400). Dans le cas de la diffraction par les plans (531), la profondeur d'analyse est moins importante (de $35 \mu\text{m}$) que celle de la diffraction sur les plans (400). Cette diminution résulte, d'une part, de l'augmentation de l'angle de diffraction, et d'autre part de l'inclinaison de l'échantillon par rapport au plan normal au faisceau incident adoptée dans cette configuration (variation de ψ).

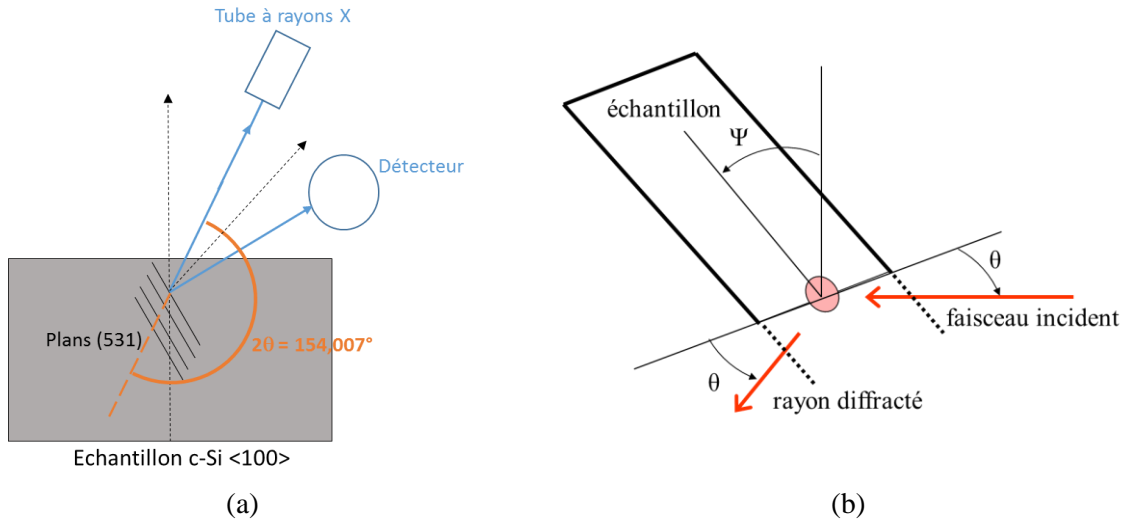


Figure 110 : Représentation schématique en (a) 2D et (b) 3D de la configuration de diffraction sur les plans (531).

Les diagrammes correspondants sont présentés dans la Figure 111 pour les mêmes échantillons. Nous observons que l'échantillon brut de découpe présente un élargissement très marqué du pic correspondant à la raie (531) par rapport à l'échantillon attaqué. Ce dernier présente un diagramme proche de celui de silicium de référence. Cette observation confirme la présence des microdéformations du réseau proche de la surface sachant que, dans cette configuration, 59 % du signal de diffraction provient des 10 premiers micromètres de la surface.

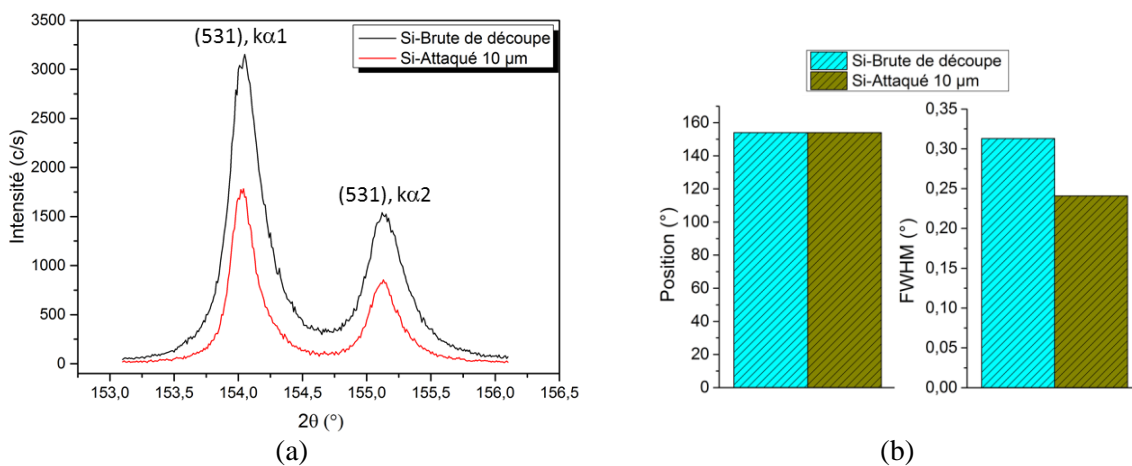


Figure 111 : Diffraction sur les plans (531) pour les échantillons de silicium brut de découpe DW et attaqué à $10 \mu\text{m}$ avec (a) les diagrammes de diffraction expérimentaux et (b) les paramètres d'ajustement pour la raie $K\alpha_1$.

Nous avons montré par la caractérisation par DRX que la découpe DW crée une microdéformation du réseau de silicium qui se traduit par une augmentation observable de la largeur à

mi-hauteur du pic de diffraction. Cette analyse a également mis en évidence l'absence de macro-contraintes en sub-surface. Notons que la microdéformation du réseau de silicium reflète l'existence de défauts locaux générés par découpe. L'élargissement des pics de diffraction, observé par la caractérisation DRX serait une signature de l'effet des conditions de découpe DW. Ces résultats ouvrent la voie vers une utilisation plus étendue de la caractérisation par DRX pour optimiser les conditions de découpe. Notons qu'une analyse quantitative des déformations pourrait aider à évaluer l'endommagement lié aux conditions de découpe.

À cause de sa résolution en profondeur limitée, la caractérisation par DRX ne peut pas déterminer l'épaisseur de la couche perturbée. En complément, nous avons donc évalué l'utilisation de techniques de caractérisation de la déformation qui peuvent donner accès à une plus grande résolution en profondeur.

III.5.2. Caractérisation par EBSD

L'échantillon est analysé sur une coupe transversale polie. La bonne résolution spatiale de la technique EBSD permet d'examiner le changement local d'orientation du réseau de silicium. La Figure 112.a montre la zone d'analyse qui est un rectangle d'une vingtaine de micromètres de long. Les désorientations par rapport à l'orientation cristallographique centrale sont calculées et représentées sous forme d'une cartographie comme reporté sur la Figure 112.b. On observe de faibles désorientations confinées dans une zone proche de la surface inférieure à 500 nm. La dynamique des angles de désorientation, de 0 à 2 °, est centrée vers 0,5 °. Ces désorientations sont signes d'une faible densité de dislocations probablement attribuées à la découpe. Il est rapporté dans la littérature que ces faibles désorientations (<5 °) sont associées à des arrangements de dislocations spécifiques dits « *Statistically-Stored-Dislocations* » [115].

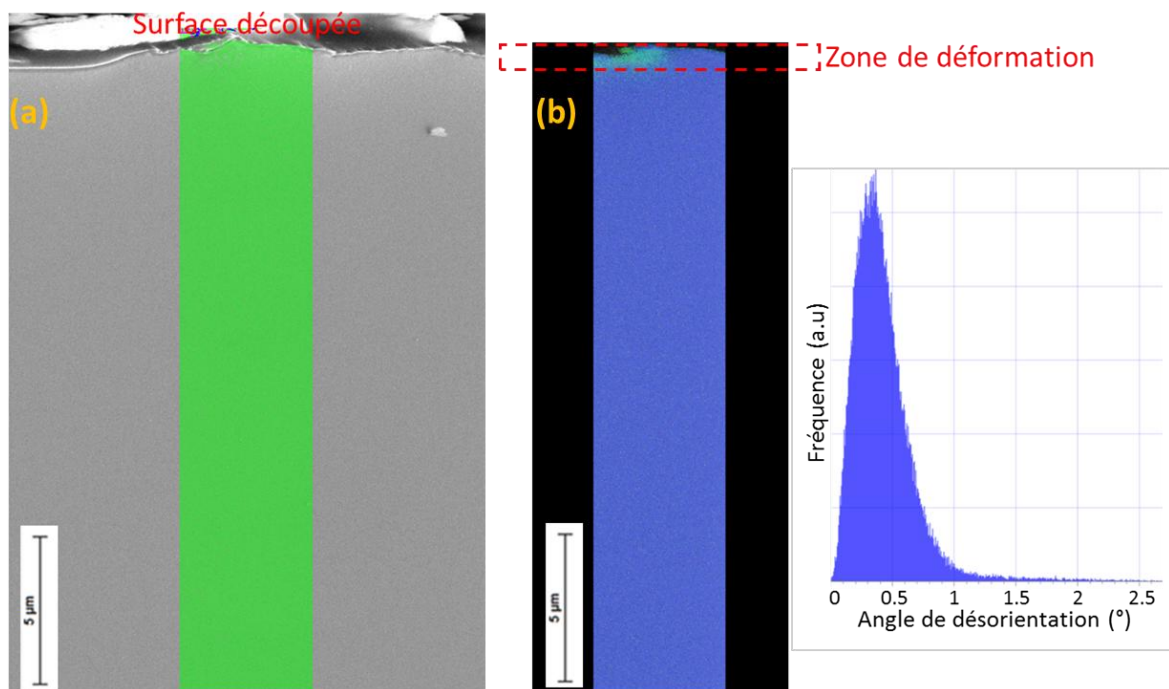


Figure 112 : Cartographies EBSD de la coupe transversale d'un échantillon de silicium brut de découpe DW, (a) cartographie des phases (Vert = Si) et (b) cartographies des désorientations moyennes.

Pour quantifier la profondeur de la zone de déformation détectée par EBSD, un profil d'angles de désorientation est extrait en partant de la surface (voir Figure 113). Les désorientations maximales sont enregistrées à une profondeur d'environ 0,5 μm . Ceci démontre la présence d'une forte densité de dislocations concentrées très proche de la surface.

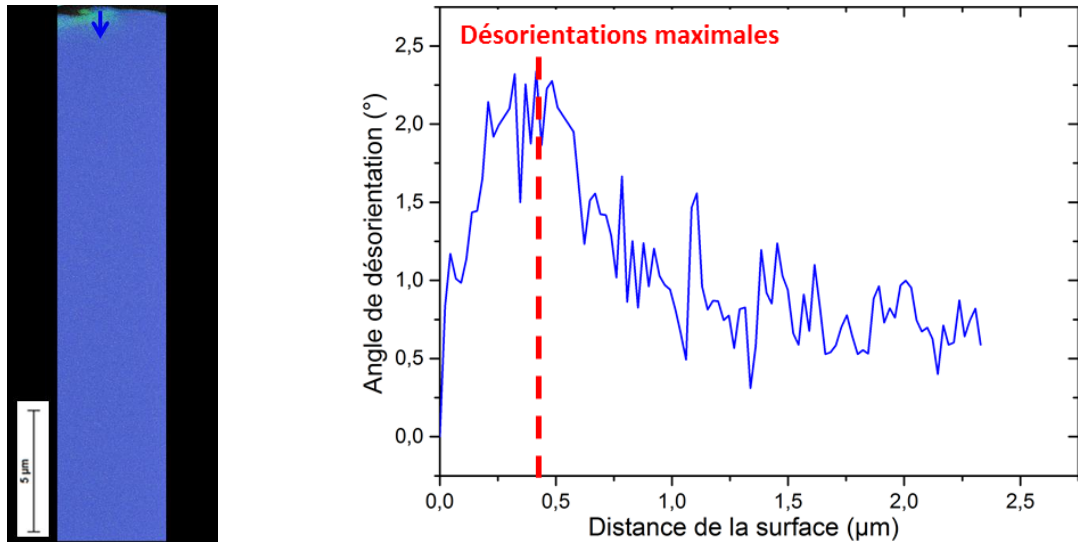


Figure 113 : Profil de désorientations mesurées par EBSD en fonction de la distance à la surface d'un échantillon de silicium brut de découpe DW.

On notera que la structure des dislocations en extrême surface peut être influencée par une préparation des échantillons par polissage. Un effet de polissage peut s'ajouter à l'effet de la découpe DW rendant difficile l'interprétation des résultats d'analyse EBSD. Une étude par TEM a été conduite pour aider à évaluer ces résultats.

III.5.3. Caractérisation par TEM

Pour cette caractérisation, l'échantillon est une lamelle réalisée par faisceau d'ions focalisés (FIB), extraite puis observée en coupe transversale par microscopie électronique en transmission (TEM). La haute résolution du TEM permet de visualiser, en mode image, les structures de dislocations à l'échelle sub-nanométrique. La Figure 114 montre les observations TEM à deux grossissements.

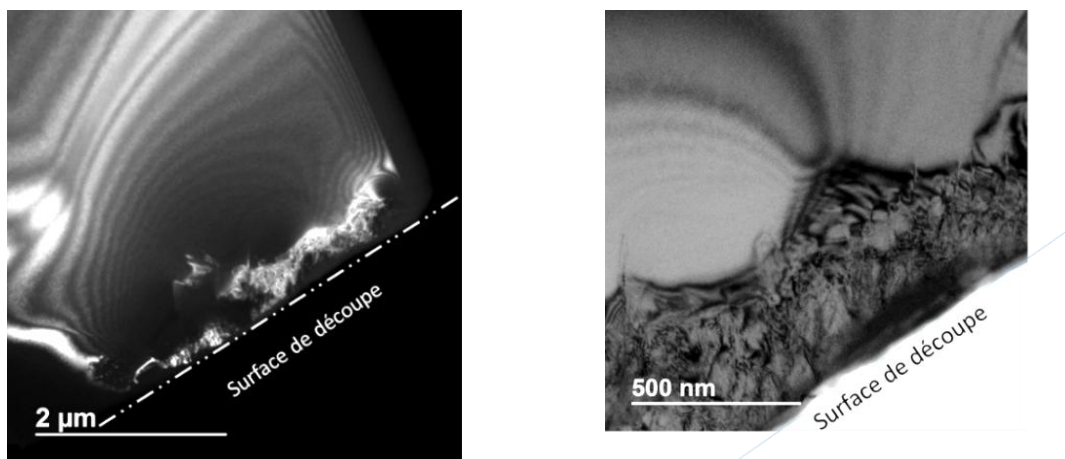


Figure 114 : Images TEM réalisées à deux grossissements différents d'une lame extraite à partir d'un échantillon de silicium découpé DW montrant la zone de déformation.

L'analyse du contraste permet de mettre en évidence une zone perturbée proche de la surface. L'étendue de cette zone est d'environ $0,5\ \mu\text{m}$ et correspond à une forte déformation du silicium (zone écrouie). Elle concorde avec celle détectée par EBSD. Il est convenient de noter que les longues bandes qui apparaissent hors de cette région sont des franges d'interférence provoquées par les variations d'épaisseur de l'échantillon préparé par FIB.

La Figure 115 met en évidence des réseaux de dislocations qui partent de la surface de découpe. Ces structures de dislocations sont typiques de celles observées sur du silicium indenté [116], [117]. Ces images TEM montrent également quelques dislocations localisées à des profondeurs allant jusqu'à $1\ \mu\text{m}$ en dessous de la surface découpée. Ces dislocations qui s'étendent plus profondément semblent avoir une géométrie différente de celles qui partent de la surface. Des observations similaires, sur du silicium usiné par outil diamant, ont été rapportées par T. Shibata et al. [118].

Ces images TEM permettent également de distinguer une région proche de la surface ayant une structure homogène (zone entre la surface de découpe et la limite en pointillé jaune sur la Figure 115). Elle correspondrait à une transformation de phase du silicium. L'épaisseur de cette couche est d'une centaine de nanomètres et correspond à la couche du silicium amorphe mise en évidence par spectrométrie Raman.

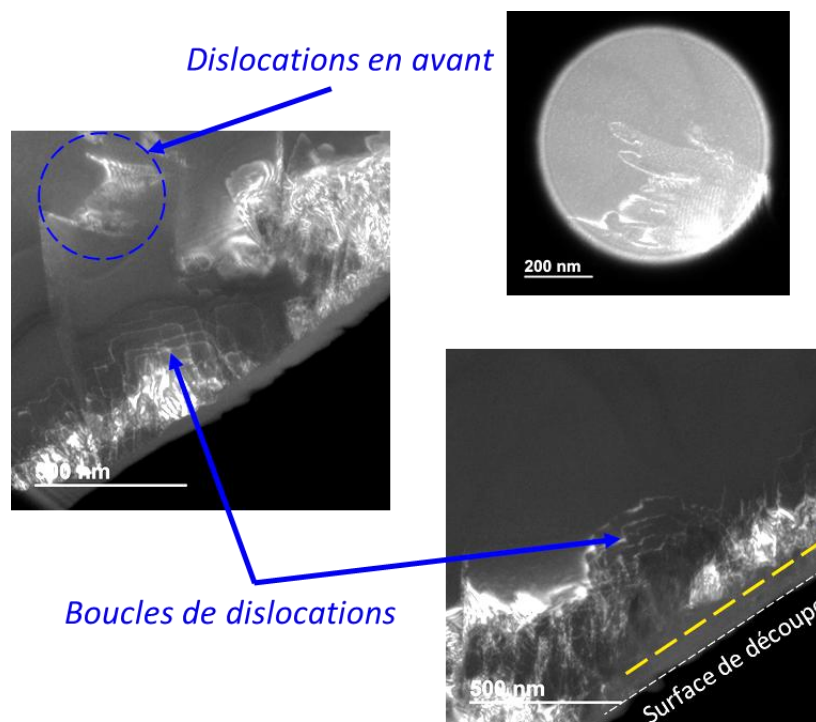


Figure 115 : Images TEM en différentes positions d'une lame extraite d'un échantillon de silicium découpé DW montrant les structures de dislocations et la zone de silicium amorphe.

Aucune fissure n'est observée par TEM bien que nous ayons montré précédemment (§ 0) leur présence. Ceci peut être imputé à la zone d'observation limitée. En effet, la lamelle TEM est extrêmement petite (\approx dizaine de micromètres de long) par rapport à celle qui serait nécessaire pour observer les fissures. A ce stade, il est intéressant de s'interroger sur le lien entre la présence des

fissures et celle des dislocations dans le processus d'endommagement de la sub-surface. M.J. Hill et al. [116] montrent des boucles de dislocations aux alentours des fissures, comme cela est schématisé sur la *Figure 116* sur du silicium indenté. Des observations TEM localisées au niveau des extrémités des fissures permettraient de caractériser l'état de déformation du matériau aux abords des fissures où les contraintes sont probablement les plus importantes. L'analyse des dislocations à ces endroits pourrait aider à comprendre le processus de propagation des fissures.

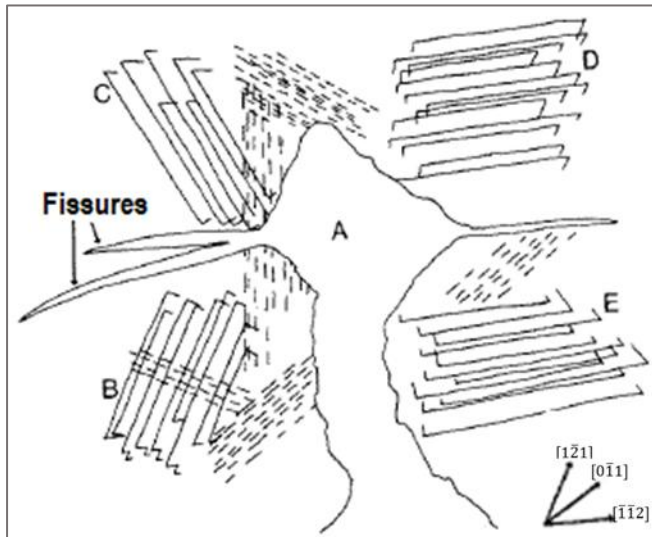


Figure 116 : Représentation schématique des structures de dislocations observées en TEM (B, C, D, E) autour d'une empreinte par indentation Vickers du silicium (A) à température ambiante, d'après [116].

III.5.4. Résumé des caractérisations par diffraction

En résumé de cette étude consacrée aux déformations générées par la découpe, trois techniques utilisées (DRX, EBSD et TEM) donnent des résultats complémentaires. La DRX a permis de mettre en évidence la présence de microdéformations du réseau cristallin du silicium qui se traduit par une augmentation observable de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. Cet élargissement des pics de diffraction peut ainsi être proposé comme indicateur de l'endommagement induit par la découpe. Cette analyse a également montré l'absence de macro-contraintes en sub-surface du réseau.

L'observation TEM met en évidence un réseau de dislocations qui partent de la surface de découpe et qui sont typiques de celles observées au voisinage d'indentations sur du silicium. Ce réseau s'étend sur une profondeur de 500 nm depuis la surface. Cette profondeur concorde avec la zone écrouie détectée par EBSD. Des dislocations isolées sans relation directe avec la surface sont également observées jusqu'à 1 μm de profondeur. Enfin la présence d'une zone amorphe en extrême surface (<100 nm) est identifiée.

III.6. Résumé

Dans ce chapitre nous avons étudié la nature de l'endommagement généré par la découpe DW sur les tranches de silicium. Dans un premier temps, l'impact des conditions de découpe sur l'endommagement des tranches a été mis en évidence par les tests de résistance mécanique. Les caractéristiques des fils diamantés, les paramètres de coupe et les liquides utilisées sont les trois facteurs qui déterminent cette résistance. Dans un deuxième temps, la nature de cet endommagement a été étudiée en mettant en œuvre différentes techniques de caractérisation morphologique et physico-chimique.

Effet des caractéristiques du fil - Le premier résultat obtenu est que l'utilisation de fil d'un diamètre de 70 μm à la place de 120 μm atténue significativement les traces de sciage. Ces macro-défauts de surface sont réputés néfastes pour les étapes ultérieures de fabrication des cellules [119]. Le deuxième résultat obtenu concerne l'influence de la densité et de la morphologie des grains de diamants. L'analyse de la surface a montré qu'avec des grains de diamants plus fins et plus denses, la surface est moins rugueuse et que les fissures générées en sub-surface se propagent moins profondément. Le troisième résultat est que deux fils de nature différente A et B induisent des profondeurs de propagation des fissures différentes bien qu'ils conduisent à des topographies de surface similaires. Cela est lié à la forme particulière des grains de diamants du fil B qui induisent des fissures plus nombreuses mais à plus faible profondeur de propagation. Enfin, pour une même brique, l'effet des caractéristiques des fils sur l'endommagement de surface et de sub-surface est hétérogène et il est relié à l'évolution des caractéristiques du fil au cours de la découpe.

Effet des paramètres de coupe - Nous avons montré qu'une durée de coupe plus courte favorise une usure plus rapide du fil, ce qui augmente la rugosité sur une tranche ainsi que sa dispersion entre les tranches d'une même brique. Lorsqu'on augmente la vitesse de coupe la distribution en profondeur et le nombre des fissures des tranches MS ne sont pas affectés mais les tranches OS possèdent des profondeurs maximales de fissures les plus importantes. De plus, l'impact des grains de diamants sur l'endommagement dépend à la fois de la vitesse du fil et de celle d'avance de la brique. Ces deux vitesses doivent être optimisées pour limiter la couche SSD. Enfin, l'impact du nombre de coupes par fil sur l'endommagement est un paramètre important mais difficile à caractériser. En effet, les caractéristiques des grains de diamants évoluent aléatoirement lors de la réutilisation des fils.

Effet du liquide de découpe - Nous avons montré, à l'aide de la microscopie confocale, que l'ajout d'un surfactant dans de l'eau (dé-ionisée ou de ville) donne des surfaces plus rugueuses avec des profondeurs d'écaillage plus importantes. Par ailleurs, les analyses XPS montrent, qu'après le nettoyage des tranches, l'épaisseur de la couche d'oxyde à l'extrême surface est plus faible pour des tranches découpées en présence d'un surfactant dans le liquide de découpe. De plus, ces analyses XPS et la spectrométrie Raman indiquent la présence de silicium amorphe dont la quantité augmente en présence de surfactant lorsque le liquide est à base d'eau dé-ionisée. Enfin, le nettoyage de surface après la découpe n'élimine pas cette couche d'amorphe comme la spectrométrie Raman l'a démontré. Par contre, l'analyse XPS montre que ce nettoyage ne laisse pas de trace de l'adsorption éventuelle de molécules du surfactant à la surface des tranches découpées.

Analyse structurale de la couche SSD - La structure a été caractérisée à l'échelle microscopique et nanométrique par DRX, EBSD et par TEM. La comparaison de l'analyse DRX d'un échantillon extrait d'une tranche brute de découpe DW à celle d'échantillons dont la surface n'est pas perturbée, a mis en évidence la présence de microdéformations du réseau de silicium induites par la découpe. Les observations EBSD et TEM ont confirmé l'existence de dislocations en forte densité près de la surface dans une zone écrouie de l'ordre de 500 nm. Des dislocations isolées peuvent être présentes jusqu'à une profondeur qui ne dépasse pas 1 μm .

Ces résultats permettent de proposer une organisation en quatre strates de la zone endommagée comme l'illustre la Figure 117. La première strate d'une épaisseur comprise entre 0,05 μm et 0,1 μm est constituée de silicium amorphe. La deuxième strate, d'une épaisseur inférieure au micron, correspond à la zone écrouie. La troisième strate correspond à la zone de fissuration qui s'étend sur

une distance de un à deux microns. Quelques fissures résiduelles peuvent pénétrer plus profondément dans la tranche jusqu'à la distance SSD_{max} qui dépend des conditions de découpe.

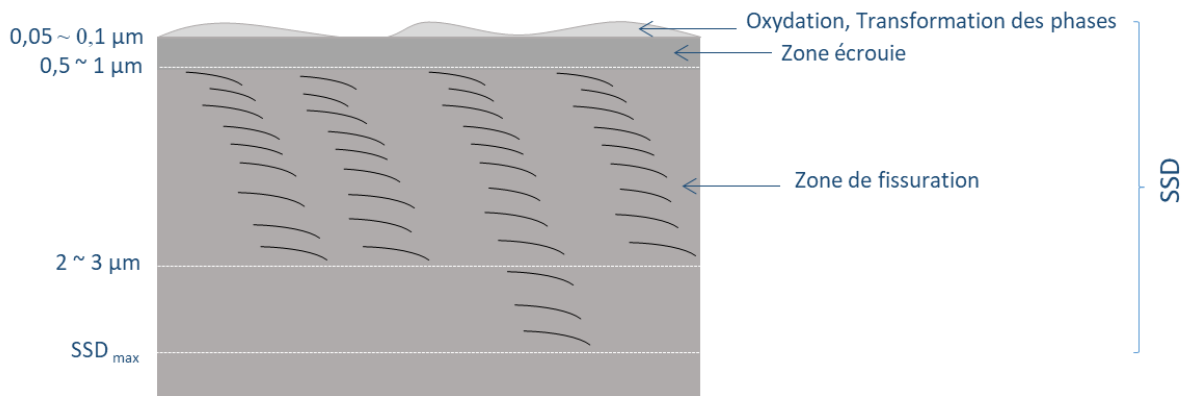


Figure 117 : Représentation schématique des différentes zones d'endommagement générées par la découpe DW, la nature et les profondeurs des zones sont retenues à partir différentes caractérisations sur les échantillons bruts de découpe

Les résultats d'analyse de l'endommagement de la surface et de la sub-surface des tranches de silicium présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur des coupons prélevés au centre des tranches. Les travaux récents de S. Würzner et al. [120] mettent en évidence une variation de l'endommagement avec la position de la zone analysée sur la tranche. Cette observation motive l'utilisation de caractérisations permettant d'analyser l'endommagement sur l'ensemble de la tranche. Cela fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV

Caractérisation de l'endommagement sur tranches entières en fonction de l'enlèvement progressif par attaque chimique

L'analyse de l'endommagement sur des coupons extraits des tranches brutes de découpe nous a permis d'obtenir des informations physico-chimiques et morphologiques sur la couche SSD générée par la découpe DW. Toutefois, les techniques mises en œuvre (Raman, EBSD, DRX, TEM, comptage des fissures) pour caractériser la couche SSD sont locales et peuvent nécessiter une préparation spécifique des échantillons. Nous allons dans ce chapitre présenter les résultats de méthodes indirectes de caractérisation de cette couche, à l'échelle de la tranche. La première partie de ce chapitre concerne l'étude de l'évolution de la vitesse d'attaque chimique en surface en fonction de l'enlèvement progressif par attaque chimique. La deuxième partie concerne l'étude de l'évolution de la durée de vie effective en fonction de cet enlèvement.

IV.1. Évolution de la vitesse d'attaque chimique

Nous rappelons tout d'abord le principe sous-jacent à la méthode basée sur l'évolution de la vitesse d'attaque chimique. Puis, nous appliquons cette méthode sur des tranches de silicium ne présentant pas de couche SSD. L'objectif est d'évaluer l'homogénéité de l'attaque chimique sur les tranches. Par la suite, nous présentons les résultats de la variation de la vitesse d'attaque chimique appliquée à des tranches issues de la découpe DW. Les tranches utilisées sont découpées avec les deux types de fils diamantés A et B décrits dans le chapitre précédent. Enfin, les résultats expérimentaux obtenus seront consolidés par des caractérisations complémentaires. Puis la sensibilité de la vitesse d'attaque chimique à l'endommagement des tranches sera discutée.

IV.1.1. Vitesse d'attaque chimique et endommagement de surface

La Figure 118 rappelle par un schéma le principe de la sensibilité de la vitesse d'attaque chimique à l'endommagement de surface introduit dans le Chapitre I. En sortie de découpe, le matériau est constitué de trois zones considérées homogènes : deux couches de surface, perturbées (SSD), présentes en face avant et en face arrière des tranches et une zone centrale exempte de défauts.

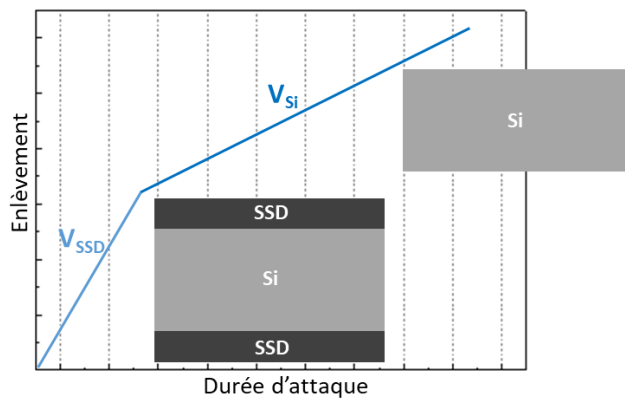


Figure 118 : Schéma de principe décrivant l'évolution de l'enlèvement de matière en fonction de la durée d'attaque chimique tenant compte de la sensibilité de la vitesse d'attaque à l'endommagement induit par la découpe des tranches de silicium. V_{SSD} est la vitesse d'attaque en présence d'endommagement (couches SSD résiduelles) et V_{Si} est la vitesse d'attaque du silicium sans défauts (couches SSD totalement consommées).

Lors de l'attaque chimique des tranches, la vitesse d'enlèvement de matière est supposée être accélérée par la présence des défauts. Ainsi, la pente de la courbe de l'enlèvement en fonction du temps devrait diminuer lorsque les deux couches perturbées ont été consommées par l'attaque chimique. En détectant ce changement de régime d'attaque chimique, l'épaisseur des couches perturbées, supposées identiques, pourrait être déterminée.

IV.1.2. Évaluation de l'homogénéité de l'attaque chimique

La procédure expérimentale des attaques chimiques progressives sur des tranches entières a été décrite dans le Chapitre II ainsi que le protocole d'attaque retenu (protocole II). Dans cette partie, nous appliquons ce protocole à des tranches de silicium identiques sans endommagement de surface. Ces essais sont destinés à étudier les limites intrinsèques de la méthode d'attaque chimique sur tranches entières pour être en mesure de discriminer les effets de la présence de la couche SSD. Les échantillons choisis pour ces essais sont des tranches de silicium monocristallin découpées DW mais qui ont subi l'étape standard de texturation réalisée lors de la fabrication des cellules. Ces tranches proviennent de la même brique de silicium et de la même découpe. Leur épaisseur moyenne est de 195 μm . Ces tranches sont texturées avec une solution KOH concentrée à 20 % pour produire des motifs pyramidaux d'une hauteur de 12,2 μm . Après ce traitement, la zone perturbée par la découpe est supposée avoir été éliminée.

Pour la suite, nous désignons par « enlèvement » l'épaisseur de la couche de silicium que nous retirons par attaque chimique sur chacune des deux faces d'une tranche. Elle est déduite des épaisseurs, mesurées par la méthode capacitive, avant et après l'attaque chimique. Plus précisément, pour mettre en œuvre cette méthode, nous avons disposé une vingtaine de tranches de silicium texturées dans le panier en téflon (Figure 119) et utilisé la solution HF:HNO₃:CH₃COOH dans les proportions 1:25:25 comme nous l'avons décrit au Chapitre II. Au cours du temps les tranches sont retirées une à une après des durées d'attaque allant de 0,5 mn à 100 mn par pas de 5 mn à partir de 5 mn d'attaque.

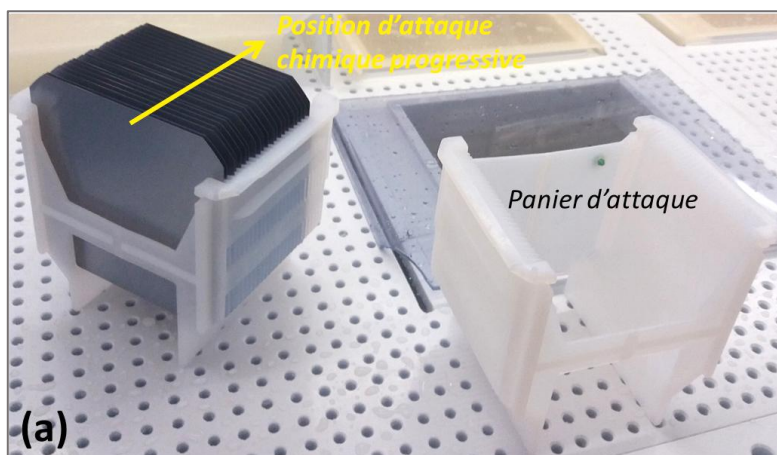


Figure 119 : Photographie de la position des tranches dans le panier lors de l'attaque chimique progressive des tranches texturées de silicium monocristallin.

La Figure 120 représente la distribution spatiale des enlèvements pour chacune des tranches en fonction de leur position dans le panier. Ces enlèvements ont été obtenus en 45 points uniformément répartis sur la surface de la tranche à l'aide des mesures capacitives. Cette représentation utilise une interpolation linéaire entre les points de mesure disponible sur le logiciel OriginPro¹³. L'échelle des couleurs représente la dynamique (en unités arbitraires) des enlèvements pour chaque tranche. C'est-à-dire que la même couleur ne correspond pas au même niveau d'enlèvement d'une tranche à l'autre.

Ces cartographies montrent que l'enlèvement est hétérogène sur la surface des tranches. De plus cette hétérogénéité change avec la position de la tranche dans le panier d'attaque. Ainsi l'enlèvement est plus homogène pour les durées d'attaque supérieures à 40 mn si l'on fait abstraction des bords des tranches. En effet, les points de contact des tranches avec le panier semblent avoir un rôle particulier en accélérant localement la vitesse d'attaque (enlèvement maximum). Néanmoins, cet effet peut être induit par un effet d'extrapolation des valeurs de la cartographie à l'extérieur des 45 points de mesure vers le bord des tranches. Donc la distribution en bord de tranches n'est peut-être pas significative.

Maintenant la distribution plus hétérogène en début de panier (positions de 0 à 8) peut être avoir trois origines :

- Un hydrodynamique particulier de la solution chimique induite par la géométrie dissymétrique du panier entre l'avant et l'arrière (panier plus ouvert à l'avant) ;
- Une instabilité de l'attaque chimique sur les temps courts liée à son caractère exothermique ;
- Une hétérogénéité des propriétés de la surface des tranches même après texturation.

¹³ OriginPro 2015 64bits commercialisé par OriginLab

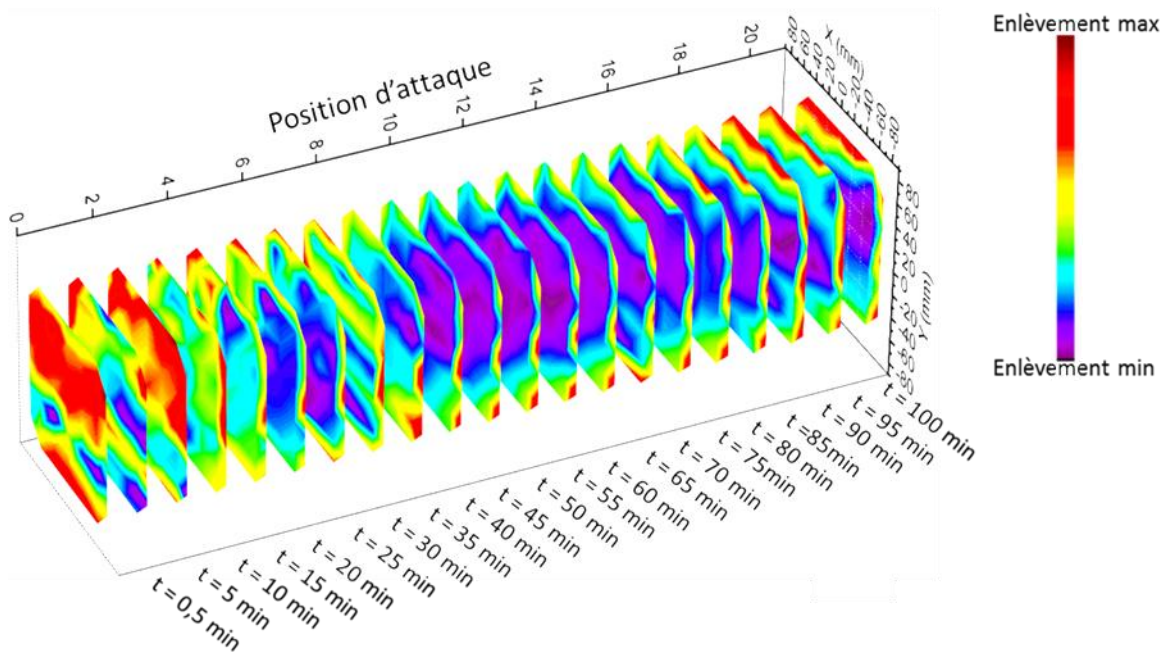


Figure 120 : Cartographies des enlèvements par attaque chimique progressive des tranches texturées de silicium monocristallin en fonction de la position dans le panier. Les enlèvements sont déduits des mesures capacitives d'épaisseur des tranches avant et après l'attaque chimique en 45 points de chaque tranche et les cartographies obtenues par interpolation linéaire entre ces points.

De manière à obtenir une cartographie quantitative sans effet d'extrapolation de la distribution des enlèvements sur la tranche, nous avons développé un programme Matlab qui permet : (i) d'extraire, depuis les fichiers avec l'extension « .csv » générés par l'équipement de mesure capacitive, les 45 épaisseurs ainsi que leurs coordonnées sur la tranche ; (ii) de représenter les épaisseurs et leurs écarts, en pourcentage, à la valeur moyenne ; (iii) de calculer les vitesses d'attaque, en divisant la différence entre deux enlèvements successifs par la durée d'attaque correspondante.

La Figure 121 montre les résultats obtenus sur trois tranches ayant été attaquées pendant respectivement 10 min, 60 min et 100 min. L'hétérogénéité des écarts d'enlèvement sur la tranche s'atténuent avec la durée d'attaque en passant de $\pm 70\%$ pour une durée de 10 min à $\pm 10\%$ pour des durées supérieures à 60 min. En outre, la dispersion de l'enlèvement est plus importante sur la périphérie de la tranche qu'en son centre.

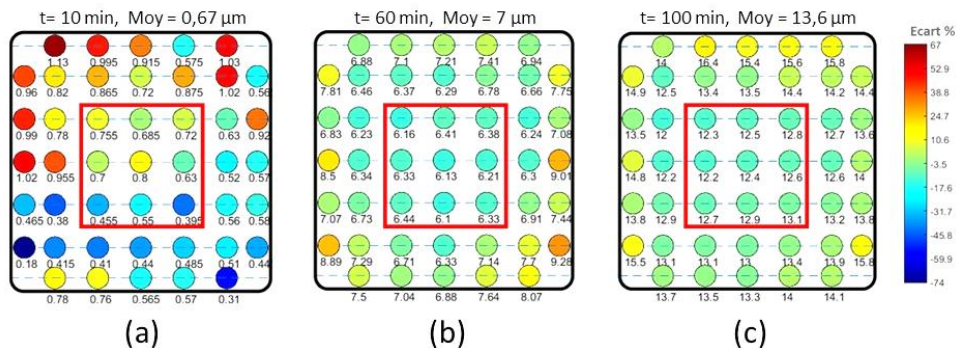


Figure 121 : Distribution des enlèvements mesurés par la méthode capacitive pour trois tranches texturées de silicium monocristallin pour des durées d'attaque de (a) 10 min, (b) 60 min et (c) 100 min. Le diamètre des cercles correspond à celui des capteurs capacitifs ; les nombres figurant sous ces cercles correspondent à la valeur de l'épaisseur enlevée par face ; les couleurs des cercles correspondent aux écarts d'enlèvement par rapport à la moyenne sur la tranche, exprimés en pourcent de la valeur moyenne de l'enlèvement de la

tranche.

Tenant compte du comportement particulier en bord de tranches de l'attaque chimique, nous nous sommes limités, par la suite, à l'étude de l'enlèvement au centre des tranches sur la zone matérialisée par le carré entourant les 9 points de mesure de la zone centrale des tranches (Figure 121). La Figure 122 présente l'évolution de l'enlèvement en fonction de la durée d'attaque. Les valeurs d'enlèvement correspondent à la moyenne sur les 9 points centraux de mesure. Les barres d'erreur correspondent à l'écart maximum sur ces 9 points. Même en se limitant à cette zone centrale plusieurs régimes peuvent être identifiés dans cette évolution de l'enlèvement. Ainsi nous pouvons distinguer au moins trois régimes d'attaque chimique indiqués sur le graphe de la Figure 122 pour lesquels nous proposons les explications possibles suivantes :

- Régime I : régime hydrodynamique transitoire à l'introduction du panier pour les durées d'attaque courtes;
- Régime II : vitesse d'attaque rapide associée à la droite de plus forte pente et qui serait liée soit au caractère exothermique de la réaction en présence d'un nombre important de tranches dans la solution (augmentation de la température), soit à une caractéristique des tranches (ex : surface active importante liée à la texturation) ;
- Régime III : stabilisation de la vitesse d'attaque associée à la droite de plus faible pente et qui pourrait s'expliquer par exemple, par une stabilisation de la température et le nombre de tranches réduit, une modification de la concentration de la solution ou une diminution de la surface active des tranches, ces effets pouvant se cumuler.

Pour s'affranchir de ces effets, il conviendrait d'effectuer ces attaques par tranche isolée avec un contrôle de la température du bain. En contrepartie, ces attaques seraient très gourmandes en temps et en solutions chimiques. C'est la raison pour laquelle nous ne les avons pas mises en place. En tout état de cause, la mise en œuvre d'une d'attaque chimique sur tranche entière qui ne serait sensible qu'à l'endommagement induit par la découpe s'est révélée délicate.

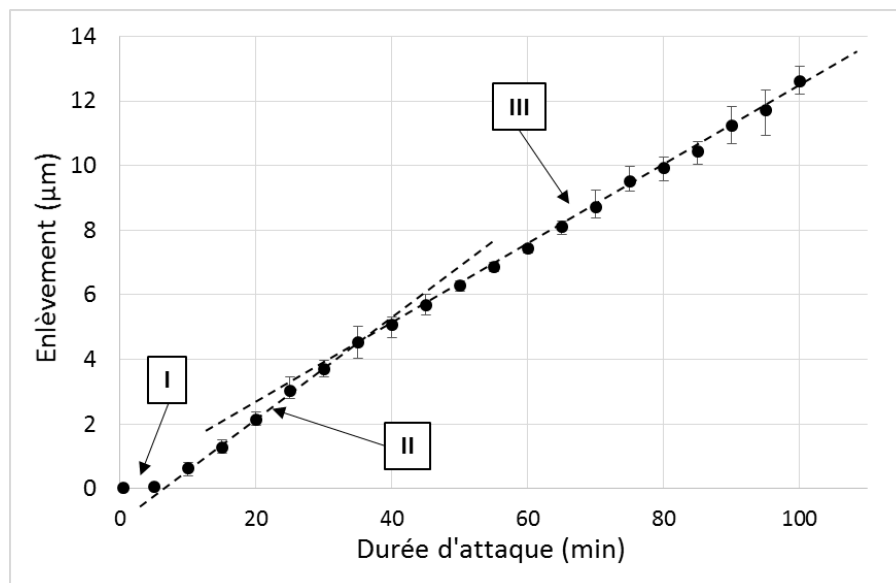


Figure 122 : Enlèvement par face en fonction de la durée d'attaque chimique, mesuré par méthode capacitive sur la zone centrale (moyenne sur 9 points) des tranches texturées de silicium monocristallin.

IV.1.3. Enlèvement chimique progressif sur tranches brutes de découpe DW

Après avoir évalué l'homogénéité de l'attaque chimique progressive sur des tranches entières, nous cherchons dans cette partie à évaluer la sensibilité de la vitesse d'attaque chimique à un endommagement possible sur les tranches. Pour cela, deux lots de tranches, découpées par deux fils diamantés (notés A et B), sont attaqués progressivement en utilisant le même protocole expérimental que précédemment. Nous allons d'abord étudier l'évolution de la topographie de surface au tout début de l'attaque chimique. Puis nous examinons la distribution de la vitesse d'attaque sur la surface des tranches. Après cela, nous étudierons plus spécifiquement la vitesse d'attaque au centre des tranches. Enfin nous proposerons une interprétation de cette évolution.

IV.1.3.1. Évolution de la topographie de surface aux faibles enlèvements

Nous allons tout d'abord analyser les premiers moments de l'attaque chimique. La Figure 123 montre l'évolution de la topographie de surface, obtenue par microscopie confocale, pour des durées d'attaque inférieures à 120 s. Ces images ont été réalisées au centre des tranches et sont représentées avec la même gamme de couleur pour la même dynamique de hauteurs (de $-2,5 \mu\text{m}$ à $2,2 \mu\text{m}$). Pour accompagner la lecture de ces cartographies, nous avons intégré des représentations en 3D de structures caractéristiques de cette topographie : les micro-rayures, les écailles et les fissures. L'image de la surface brute de découpe montre la présence de micro-rayures ainsi que la présence d'écaillage, mais aucune fissure n'est visible. Les fissures commencent à être visibles seulement après 30 s d'attaque, lorsque le silicium amorphe présent à la surface a été consommé.

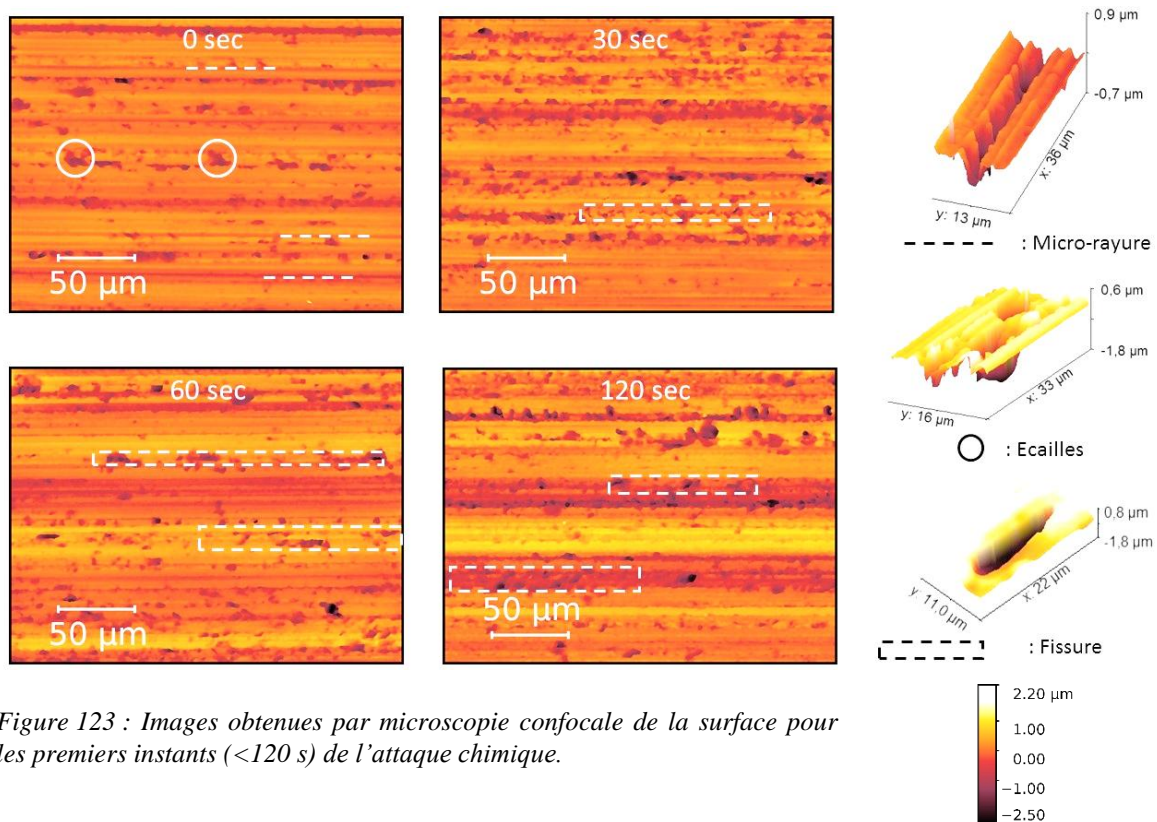


Figure 123 : Images obtenues par microscopie confocale de la surface pour les premiers instants (<120 s) de l'attaque chimique.

Après cette consommation de la couche amorphe, l'attaque chimique progressive de ces tranches a été analysée d'une part, en évaluant la variation de la vitesse d'attaque, en fonction du temps et,

d'autre part, par une observation de l'évolution de la micrographie de surface pour différentes durées d'attaque chimique.

IV.1.3.2. Distribution de la vitesse d'attaque sur la tranche

Les Figure 124 et Figure 125 montrent l'évolution de l'enlèvement en fonction de la durée d'attaque et de la position sur les tranches découpées respectivement avec les fils A et B. Pour des raisons de lisibilité nous avons regroupé les courbes d'enlèvements en neuf groupes correspondant aux mesures effectuées par les capteurs adjacents de la mesure capacitive d'épaisseur. Cette représentation permet de mettre en évidence une dispersion plus faible des courbes d'enlèvement au centre (encadré en rouge) par rapport à la périphérie des tranches. Cela confirme ce que nous avons observé pour les tranches texturées étudiées précédemment (§ IV.1.2). De plus les tranches découpées avec le fils B présentent une dispersion plus faible de l'enlèvement au centre que celles découpées avec le fil A.

Par contre, à partir de ces courbes, il est assez difficile d'observer une rupture de pente effective qui pourrait être reliée à un changement de régime de l'attaque chimique après la consommation totale de la couche SSD. Par la suite, afin de pouvoir étudier les courbes de variation de la vitesse d'attaque chimique, nous nous sommes limités à la position centrale de la tranche.

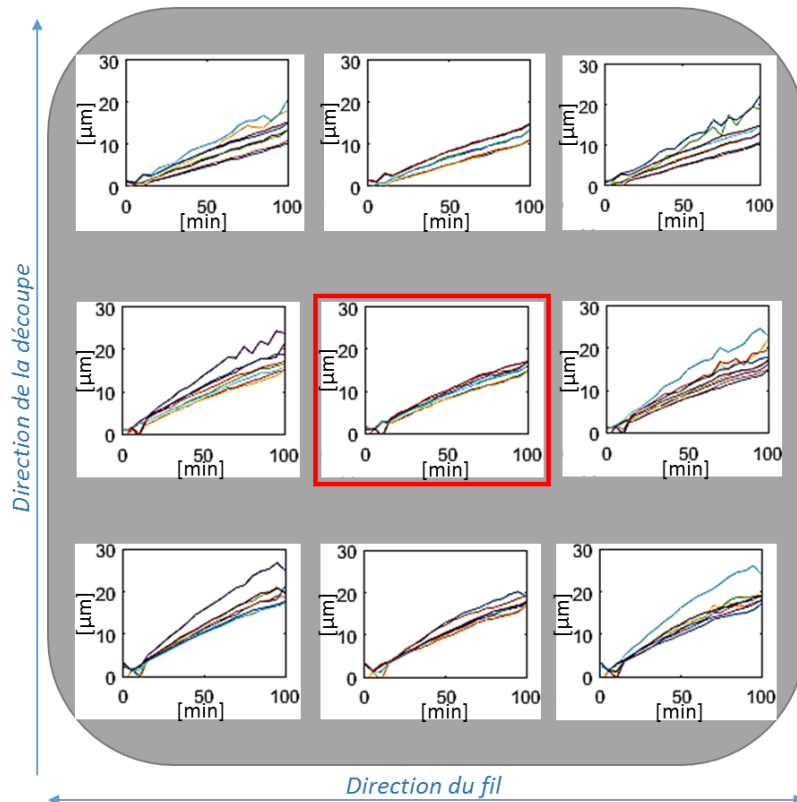


Figure 124 : Courbes des enlèvements en fonction de la durée d'attaque, obtenues sur les tranches découpées DW avec le fil A. Les courbes sont distribuées en neuf groupes de points adjacents de la mesure capacitive d'épaisseur et chaque graphe est représenté sur la tranche, à la position moyenne du groupe de points de mesure correspondant. Le groupe de la zone centrale de la tranche est encadré.

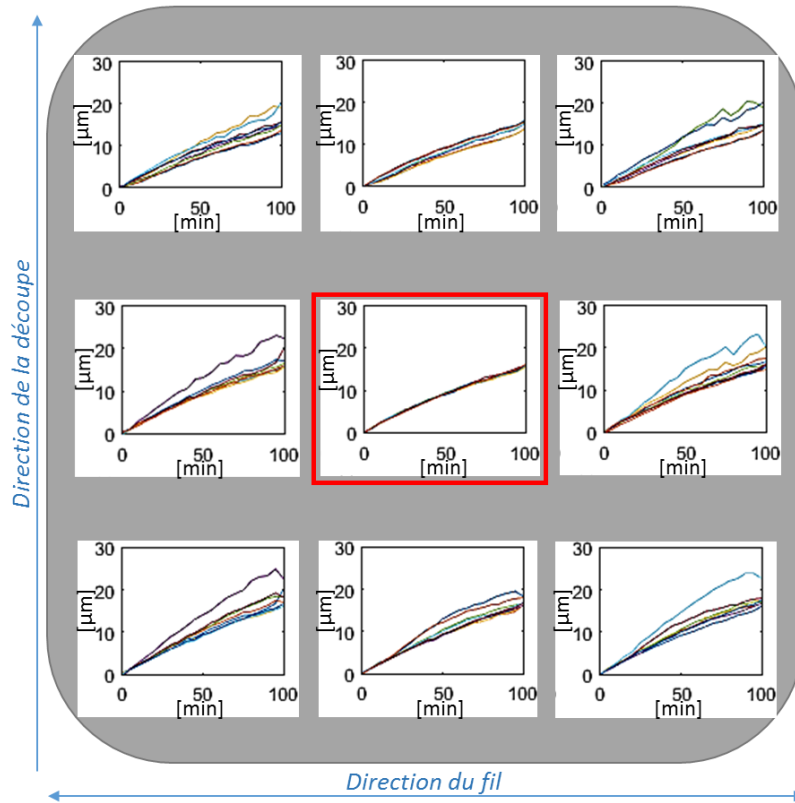


Figure 125 : Courbes des enlèvements en fonction de la durée d'attaque, obtenues sur les tranches découpées DW avec le fil B. Les courbes sont distribuées en neuf groupes de points adjacents de la mesure capacitive d'épaisseur et chaque graphe est représenté sur la tranche, à la position moyenne du groupe de points de mesure correspondant. Le groupe de la zone centrale de la tranche est encadré.

IV.1.3.3. Évolution de la vitesse d'attaque sur la zone centrale des tranches

Comme nous l'avons montré précédemment les valeurs d'enlèvement en fonction de la durée d'attaque ne sont exploitables qu'au centre de la tranche. La Figure 127 présente les deux courbes d'enlèvements en fonction de la durée d'attaque dans la zone centrale de tranches découpées avec le fil A et le fil B. Les barres d'erreurs sont déterminées par les enlèvements minimum et maximum obtenus sur les 9 points adjacents. Les droites superposées aux points de mesures correspondent aux deux principaux régimes qui peuvent être observés en première analyse conformément à l'exploitation qui est faite de ce type de mesures dans la littérature (cf. Chapitre I).

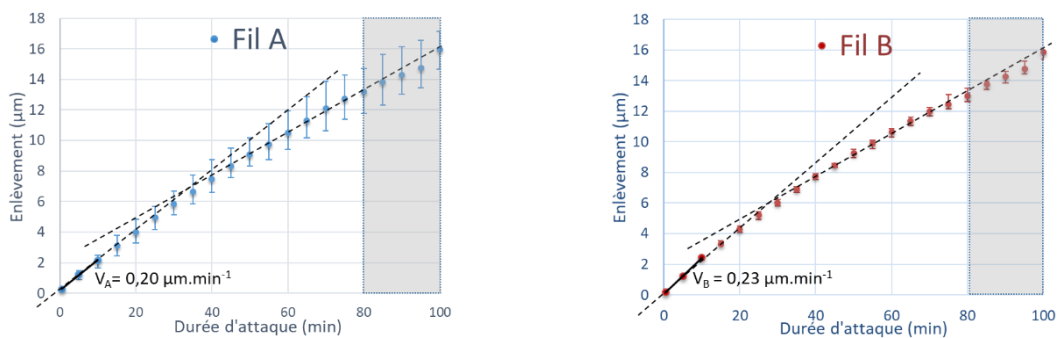


Figure 126 : Graphes des enlèvements en fonction de la durée d'attaque, mesurés sur la position centrale des tranches découpées DW avec les fils A et B. Les barres d'erreur sont déterminées par les enlèvements minimum et maximum obtenus sur les neuf points adjacents. V_A et V_B sont les vitesses d'enlèvement déduites des trois premières durées d'attaque pour les tranches découpées avec les fils A et B respectivement.

En effet, à l'examen de ces courbes, nous pouvons faire les observations suivantes :

- La vitesse d'attaque aux courtes durées d'attaque chimique (enlèvement $<3 \mu\text{m}$) est légèrement plus élevée ($0,23 \mu\text{m}/\text{min}$) pour le fil B que pour le fil A ($0,2 \mu\text{m}/\text{min}$) ;
- La vitesse d'attaque décroît pour se stabiliser autour d'une valeur de $0,13 \mu\text{m}/\text{min}$ au-delà de 40 min de durée d'attaque chimique (enlèvement $\sim 8 \mu\text{m}$) indifféremment pour les deux fils ;
- Au-delà de 80 min de durée d'attaque (enlèvement $>12 \mu\text{m}$), les points sont plus dispersés (zones grisées sur les graphes) et l'évolution de l'enlèvement indiquerait une nouvelle diminution de la vitesse d'attaque ;
- La dispersion des enlèvements sur les 9 points de mesure pris en compte (représentée par les barres d'erreurs) est plus importante pour le fil A que pour le fil B.

Ces résultats peuvent être commentés de la manière suivante :

- La vitesse d'attaque rapide des durées d'attaque courtes pourrait confirmer la présence de nombreux défauts présents (§ III.5) dans les deux premiers microns de la surface des tranches.
- La plus forte vitesse observée pour le fil B pour les durées d'attaque courtes est cohérente avec les résultats de comptage des fissures sur des échantillons bruts de découpe présentés au § 0 qui ont montré une densité de fissures plus importante pour le fil B en sub-surface.
- Enfin, la forte dispersion des mesures d'enlèvement pour le fil A est peut-être une indication d'une hétérogénéité de la distribution de l'endommagement, en particulier les fissures, à la surface des tranches (§ III.3.1.1).

L'intersection des deux droites de pentes différentes sur chacun des graphes est habituellement attribuée à la fin de la consommation de la couche SSD. Dans le cas des essais présentés, la couche SSD serait évaluée à $7 \mu\text{m}$ pour le fil A et à $6 \mu\text{m}$ pour le fil B. Ces valeurs sont effectivement très voisines de celles classiquement retenues pour la couche d'endommagement induite par la découpe DW dans les différents travaux rapportés dans la littérature. Maintenant, en faisant abstraction de la façon convenue d'exploiter ces mesures, nous avons tracé sur le même graphe les mesures obtenues pour les deux fils dans la Figure 127. Tout d'abord, nous constatons que la réduction de la vitesse d'attaque est très progressive indépendamment du fil de découpe. Il est délicat d'observer une réelle rupture de pente qui traduirait la fin de la consommation de la couche SSD. Les différences observées sont essentiellement restreintes à la pente aux durées d'attaque courtes et à la dispersion des enlèvements sur la surface de la tranche (zone centrale).

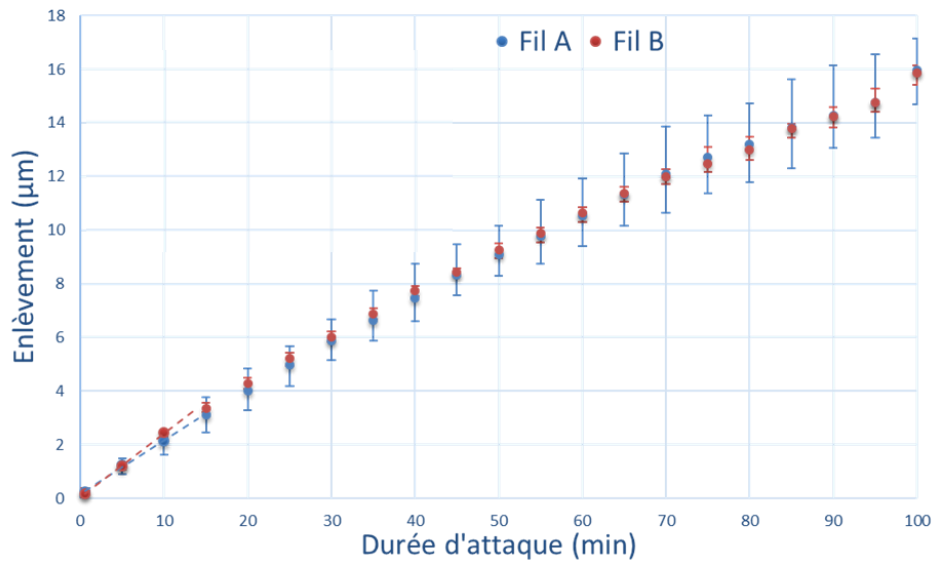


Figure 127 : Superposition des graphes des enlèvements en fonction de la durée d'attaque, mesurés dans la zone centrale des tranches découpées DW avec les fils A et B.

a. Micrographies d'attaque chimique

Afin de comprendre l'évolution de la vitesse d'enlèvement, nous allons étudier les changements de la morphologie de surface induits par l'attaque chimique. Dans ce but, nous avons observé la surface par microscopie confocale après différentes durées d'attaque. Une sélection d'images caractéristiques de cette surface est présentée dans la Figure 128 pour le fil A et dans la Figure 129 pour le fil B. Ces images ont été réalisées au centre des tranches et sont représentées avec la même gamme de couleur pour la même dynamique de hauteurs (de $-2,5 \mu\text{m}$ à $2,2 \mu\text{m}$). La géométrie des structures typiques de la topographie de surface sont visualisées en 3D dans la Figure 130 en précisant les symboles qui permettent d'en repérer des exemples sur les images 2D.

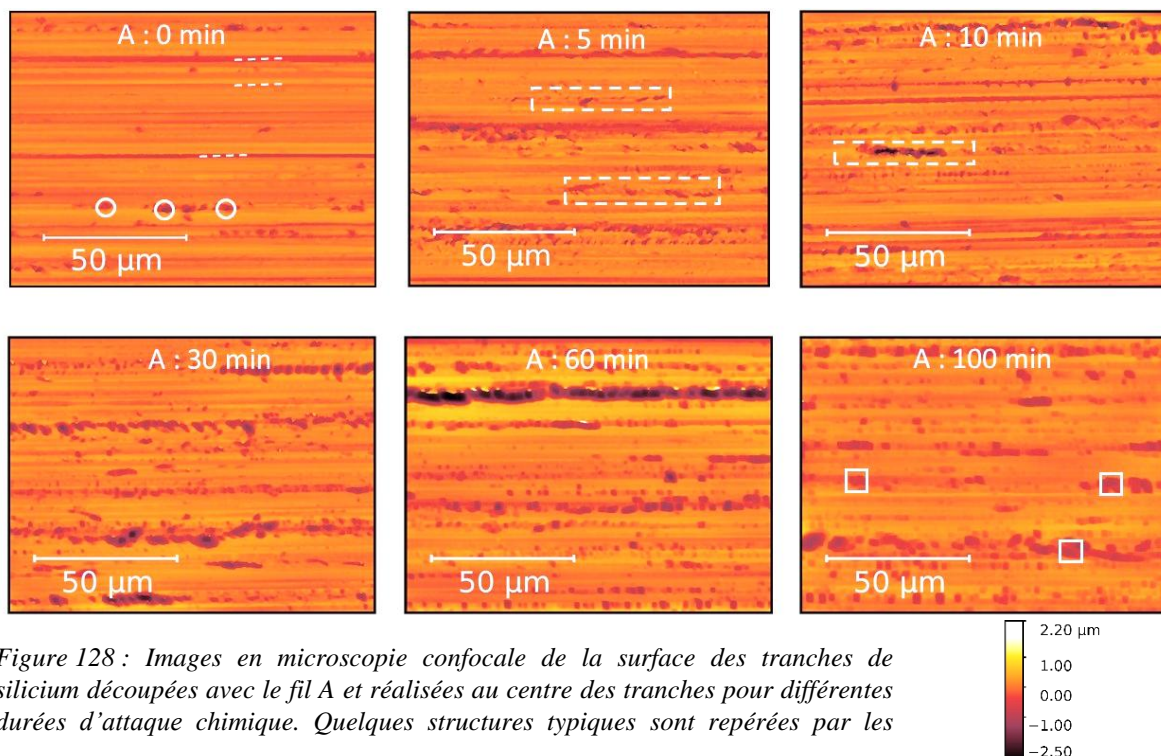


Figure 128 : Images en microscopie confocale de la surface des tranches de silicium découpées avec le fil A et réalisées au centre des tranches pour différentes durées d'attaque chimique. Quelques structures typiques sont repérées par les

symboles définis dans la Figure 130.

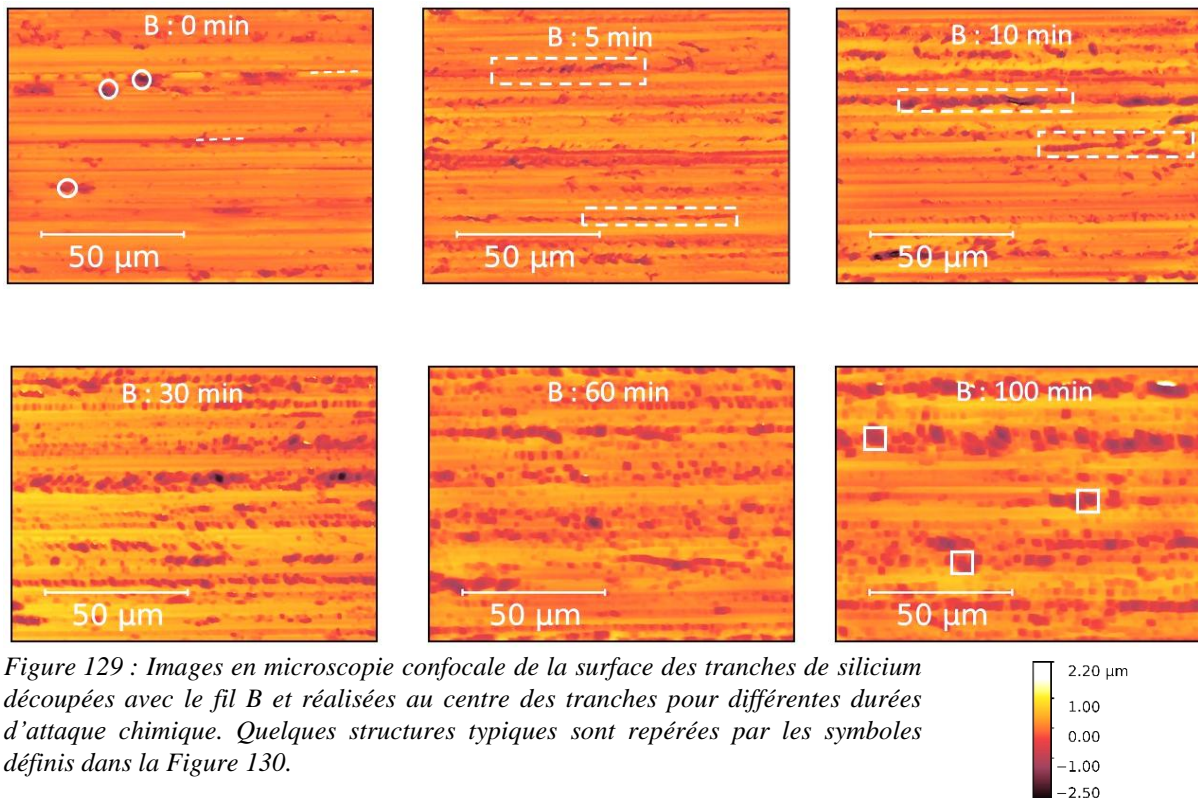


Figure 129 : Images en microscopie confocale de la surface des tranches de silicium découpées avec le fil B et réalisées au centre des tranches pour différentes durées d'attaque chimique. Quelques structures typiques sont repérées par les symboles définis dans la Figure 130.

Nous avons pu ainsi distinguer :

- des écailles et des micro-rayures orientées dans la direction de déplacement du fil, qui sont présentes à la surface des tranches brutes de découpe ;
- des alignements de piqures en épi qui apparaissent après quelques minutes d'attaque et qui correspondent à la révélation chimique des fissures qui ne sont pas visibles sur la surface brute des tranches ;
- des cuvettes de formes carrées qui apparaissent après plusieurs dizaines de minutes et se développent en taille et en nombre avec l'attaque chimique. Au fur et à mesure de leur développement elles présentent un alignement dans la direction de déplacement du fil. Leur structure carrée est corrélée avec l'orientation cristallographique des tranches (côtés selon [110]).

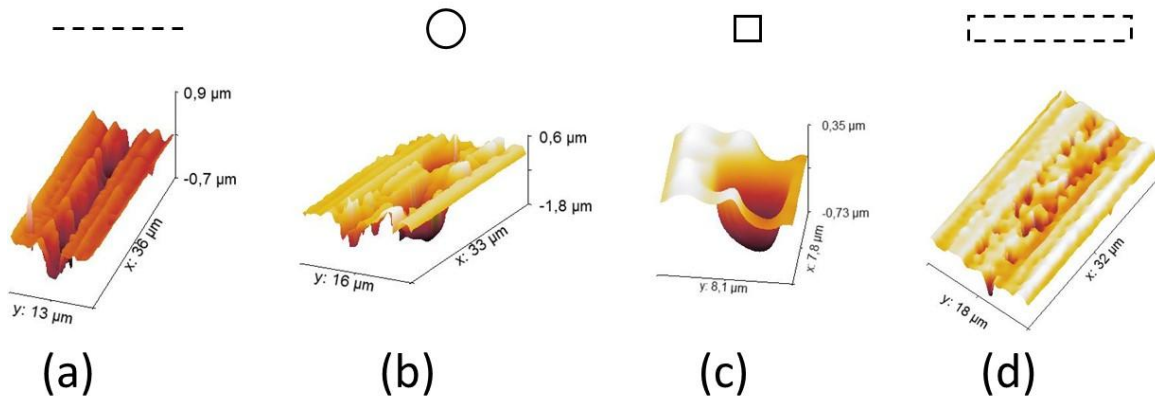


Figure 130 : images 3D montrant un exemple : (a) de micro rayure ;(b) d'écaille ;(c) de cuvette ;(d) de piqûres.

La morphologie de la surface des deux types de tranches est difficile à différencier par une simple observation de ces images. Néanmoins, la distribution des différentes structures de la topographie apparaît plus homogène pour le fil B à partir de l'image à 30 minutes d'attaque alors qu'elle reste très hétérogène pour le fil A. Notons que cette hétérogénéité de la topographie des tranches du fil A est corrélée à la forte dispersion des mesures d'enlèvements observée sur ces mêmes tranches, même si ces deux observations concernent des échelles spatiales différentes.

Enfin, nous retiendrons que la morphologie initiale de la surface des tranches brutes de découpe se propage pendant l'attaque. L'attaque chimique progressive avec cette solution acide diluée (faiblement concentrée) est donc contrôlée principalement par cette morphologie et en particulier par les fissures engendrées par la découpe.

IV.1.3.4. Interprétation de la sensibilité de la vitesse d'attaque à la couche SSD

Cette analyse porte d'abord sur l'évolution quantitative avec la durée d'attaque chimique d'abord de la surface effective des tranches mesurée par microscopie confocale puis de la densité des fissures établie par comptage sur biseau.

a. Évolution quantitative de la surface effective des tranches

Afin de quantifier l'évolution de la surface effective nous avons calculé son aire à partir des images de microscopie confocale, à l'aide du logiciel Gwyddion, par une méthode dite de « triangulation »¹⁴. Notons qu'avant tout traitement, les images ont été remises à plat à l'aide d'un polynôme du 6^e degré selon l'expression suivante :

$$\sum_{i,j=0}^6 a_{ij}x^i y^j \quad (4.1)$$

La Figure 131 montre, pour les deux fils, l'évolution en fonction de la durée d'attaque de deux caractéristiques de la surface effective : la surface effective normalisée, notée S_{norm} , obtenue par le rapport de la surface effective à la surface projetée ; la hauteur pic à vallée, notée P-V, de la

¹⁴ Cette méthode est décrite à la p. 69 du guide de référence Gwyddion disponible sous le lien : <http://gwyddion.net/download/user-guide/gwyddion-user-guide-en.pdf> .

topographie de surface. Les barres d'erreur ont été estimées en calculant la variance de S_{norm} et P-V sur une trentaine d'images, de tailles et de positions aléatoires, sélectionnées dans les images originales.

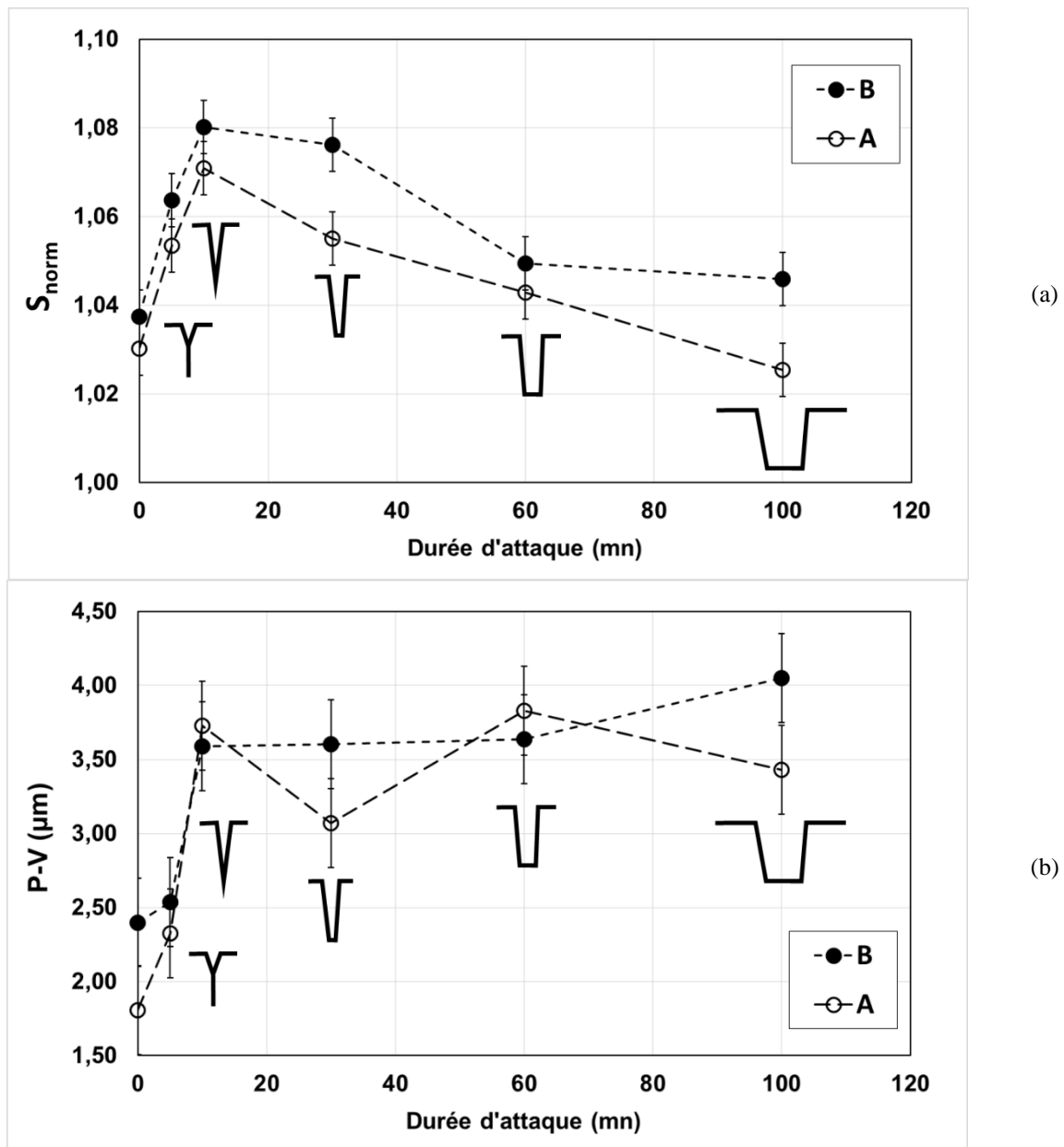


Figure 131 : Évolution morphologique de la surface attaquée avec (a) l'évolution de la surface effective normalisée par l'aire projetée (S_{norm}) et (b) l'évolution de la hauteur pic à vallée (P-V). L'évolution proposée du profil des fissures au cours de l'attaque est aussi schématisée.

Notons d'abord que la hauteur P-V présente des fluctuations en fonction de la durée d'attaque plus importantes pour le fil A. Ainsi, la dispersion plus élevée des mesures d'enlèvement sur les neuf points de mesure au centre des tranches, l'hétérogénéité de la topographie de la surface des tranches pour les durées d'attaque longues et ces fluctuations de la hauteur P-V sont tous les trois spécifiques du fil A.

Cependant, ces caractéristiques ont une évolution comparable pour les deux fils A et B. La surface effective normalisée passe par un maximum au voisinage de la durée d'attaque de 10 min alors que la hauteur P-V atteint un plateau. Nous pouvons décomposer cette évolution en trois étapes :

- TOPO I : Cette étape correspond à la révélation par l'attaque chimique des fissures par retrait du silicium amorphe de surface ;
- TOPO II : Cette étape correspond à l'attaque préférentielle en profondeur des fissures jusqu'à atteindre une profondeur maximum pour une durée d'attaque de 10 minutes, la réaction est plus rapide en fond de fissure que sur les parois latérales ;
- TOPO III : À cette étape, les flancs des fissures sont attaqués aussi vite que leur fond provoquant leur élargissement, l'enlèvement est isotrope.

Ces étapes sont représentées par les schémas représentant l'évolution de la forme des fissures superposée aux graphes dans la Figure 131. Ce mécanisme est lié à la nature très hétérogène des défauts présents à la surface des tranches découpées DW et conduit à un effet mémoire de la topographie initiale sur la surface des tranches même pour des durées d'attaque longues. Ainsi, l'attaque chimique propage la topographie initiale et n'a pas l'effet de polissage que nous aurions attendu.

b. Évolution de la profondeur de propagation des fissures

Nous avons également analysé la profondeur de propagation des fissures en fonction de l'enlèvement par attaque chimique. Cette analyse a été effectuée en utilisant la méthodologie d'extraction de la profondeur de propagation des fissures décrite au § II.2.2. Les biseaux sont réalisés sur des échantillons ayant subis des durées d'attaque chimique différentes.

La Figure 132 présente les histogrammes de profondeur de pénétration des fissures. Ces histogrammes montrent principalement que des fissures seraient présentes dans les classes de profondeurs supérieures à 10 μm quel que soit la durée d'attaque. Or, selon les observations optiques des biseaux sur tranches brutes de découpe, les fissures ne se propagent pas au-delà de 10 μm depuis la surface des tranches. Nous en concluons que les traces de fissures dont le comptage a abouti à ces histogrammes sont induites par l'attaque chimique. Ainsi, l'attaque chimique propage la topographie initiale définie par la présence des fissures au-delà de leur profondeur de pénétration initiale. Cela se traduit par ce que nous appelons « un effet mémoire » de la présence des fissures sur les biseaux réalisés sur les tranches ayant subi les attaques chimiques d'enlèvement progressif.

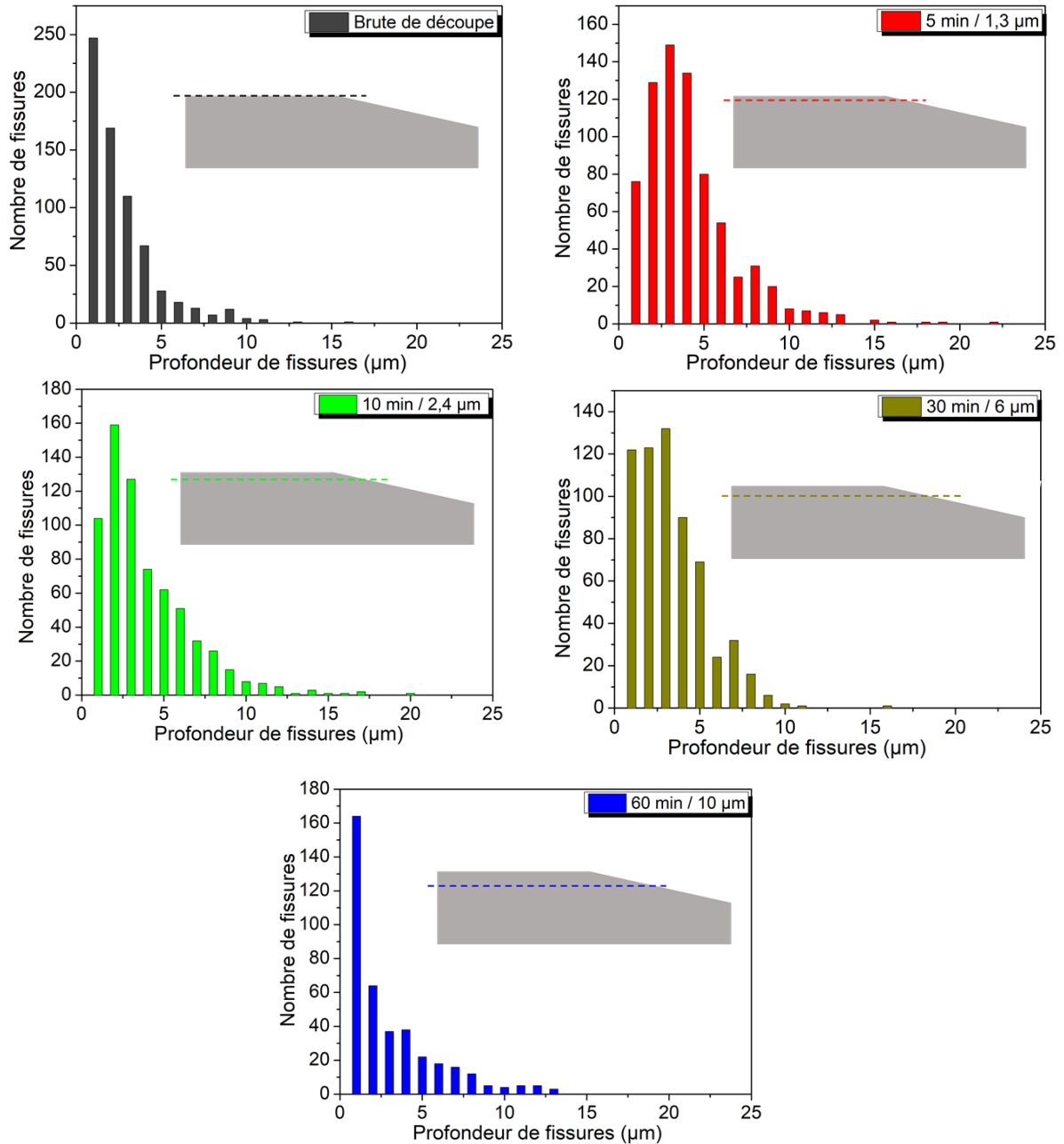


Figure 132 : Histogrammes de profondeur de propagation des fissures sur coupes en biseau d'échantillons ayant subi différentes durées d'attaque chimique. Les échantillons sont issus des tranches issues du lot 2 (fil B).

Afin de quantifier la profondeur de propagation des fissures observée pour différentes durées d'attaque nous avons utilisé le paramètre SSD_{moy_pond} défini au § II.2.2.4. La Figure 133 montre l'évolution de ce paramètre. Nous observons que la profondeur moyenne pondérée des fissures suit la même évolution que celle des paramètres S_{norm} et P-V introduits au paragraphe précédent avec le même changement de régime après dix minutes d'attaque.

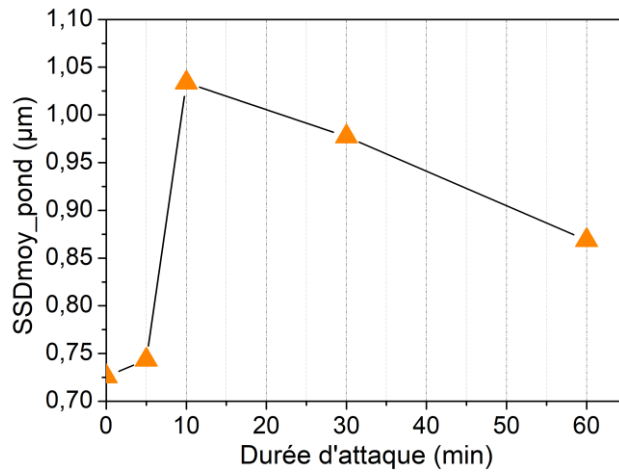


Figure 133 : Indicateurs de profondeur moyenne de propagation des fissures SSDmoy_pond en fonction de la durée de l'attaque chimique.

La présence d'une topographie induite par les fissures a été observée en fonction de la profondeur par MEB sur des échantillons biseautés¹⁵. La Figure 134 présente les résultats obtenus sur des échantillons découpés avec le fil B. Les traces des fissures initiales observées à la surface des biseaux sont encore présentes même après 60 min d'attaque chimique et à plusieurs microns de profondeur de la surface. Néanmoins l'aspect des traces évolue avec la durée d'attaque : elles passent d'un aspect fin et assez bien résolu à un aspect large et de forme plus isotrope compatible avec les schémas proposés dans la Figure 131. Pour une durée d'attaque de 60 min, l'enlèvement est de 10 à 12 μm et la couche SSD devrait être complètement consommée. Donc les observations MEB sur biseau confirment les résultats précédents, c'est-à-dire que la topographie initiale se propage par effet mémoire après consommation de la couche SSD.

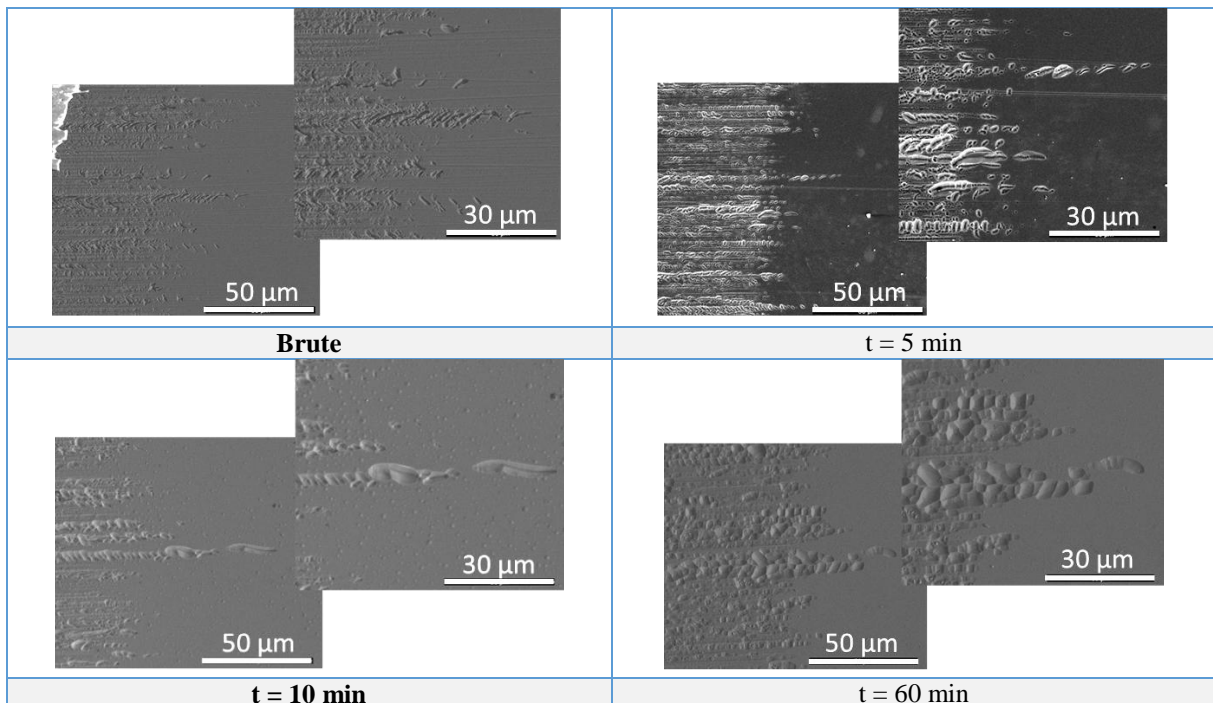


Figure 134 : Images MEB de la surface des coupes en biseaux polies prises à différentes durées d'attaque des tranches de silicium découpées avec le fil B.

¹⁵ La méthode de préparation des biseaux a été présentée § II.2.2.1.

En résumé, les fissures ne se propagent pas au-delà des 10 μm sous la surface des tranches. C'est l'attaque chimique utilisée qui propage la topographie initiale définie par la présence des fissures au-delà de leur profondeur de pénétration initiale.

IV.1.4. Résumé et discussion

Nous avons montré que lors de l'analyse de l'enlèvement par attaque chimique progressive en fonction de la durée de l'attaque, il est délicat d'observer une réelle rupture de pente qui traduirait la fin de la consommation de la couche SSD. La réduction de la vitesse d'attaque est très progressive indépendamment de la présence ou non d'une couche SSD. En effet, plusieurs paramètres peuvent affecter la vitesse d'attaque en plus de la zone endommagée engendrée par la découpe et cela plus particulièrement lorsque les attaques chimiques sont réalisées sur tranches entières. Nous en avons identifié quelques-uns de façon non exhaustive. Les plus généraux sont les suivants : l'évolution de la température, de la concentration et de l'hydrodynamique de la solution chimique en cours d'attaque ; les points d'appui dans les paniers d'attaque chimique. La mise en œuvre de conditions plus adéquates serait très consommatrice de temps et de solution chimique.

Néanmoins, pour s'affranchir des effets possibles des points d'appui dans le panier, nous avons privilégié l'exploitation des mesures d'enlèvement sur la zone centrale. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que les différences observées entre les découpes avec deux fils diamantés assez différents sont essentiellement restreintes à la pente aux durées d'attaque courtes et à la dispersion des enlèvements sur la surface de la tranche (zone centrale).

Pour comprendre le comportement de l'enlèvement en fonction de la durée d'attaque, nous nous sommes appuyés sur l'étude de l'évolution de la topographie de la surface des tranches et de la profondeur de pénétration des fissures en fonction de cette durée. Cette étude, nous a permis de montrer que la solution chimique utilisée induit un processus d'attaque du silicium découpé DW qui se décline en trois phases :

- Phase I : Aux durées d'attaque faibles (<120 s, enlèvement <500 nm), la couche amorphe, et la zone écrouie mises en évidence par spectrométrie Raman, TEM et EBSD au Chapitre III, sont consommées et la présence des fissures est révélée à la surface des tranches ;
- Phase II : Une fois les fissures révélées, leur zone supérieure est exposée à la solution chimique et leur fond est attaqué plus rapidement. Cette attaque sélective peut s'expliquer par l'exposition progressive à la solution chimique de parties plus profondes des fissures que nous nommerons par la suite les parties fraîches des fissures.
- Phase III : Après une dizaine de minutes d'attaque chimique (enlèvement de 2 à 3 μm), les traces des fissures ont des formes élargies par rapport à la trace initiale. La vitesse d'attaque du fond des fissures n'est plus assistée par les parties fraîchement exposées des fissures et les défauts éventuels. Les parties fraîches des fissures et la zone éventuelle de défauts, responsables de l'attaque sélective de la première phase, ont été consommées. La vitesse d'attaque du matériau est alors essentiellement conditionnée par l'orientation

cristallographique locale et explique la forme carrée des traces observée pour les durées d'attaque longues¹⁶.

Notons que la présence éventuelle dans le matériau de défauts de structure tels qu'une zone de forte densité de dislocations, en aval des fissures, peut également assister cette attaque sélective du fond des fissures dans la phase II. La présence de ce type de défauts en bout de fissure est classique dans le mode de rupture fragile et a été mise en évidence par TEM dans la littérature [116].

Nous avons résumé les différentes phases observées et leurs caractéristiques dans le Tableau 30. Ce mécanisme est lié à la nature très hétérogène des défauts présents à la surface des tranches découpées DW et conduit à un effet mémoire de la topographie initiale sur la surface des tranches même pour des durées d'attaque longues. Ainsi, l'attaque chimique propage la topographie initiale et n'a pas l'effet de polissage que nous aurions attendu.

Tableau 30 : Synthèse des phases de l'évolution de la surface effective mesurée par microscopie confocale en fonction de la durée d'attaque chimique.

Mesure	Topographie par microscopie confocale		
Paramètres	<ul style="list-style-type: none"> - Surface effective normalisée S_{norm} - Hauteur P-V 		
Caractéristiques	Durées d'attaque	Enlèvement	Mécanisme de structuration
Phase I	<2 min	<500 nm	Révélation des fissures par retrait de la couche amorphe et de la zone d'écrouissage.
Phase II	<10 min	2 à 3 μm	Attaque sélective du fond des fissures par exposition progressive de zones fraîches des fissures.
Phase III	>10 min	>3 μm	Propagation de la topographie de la surface contrôlée par l'orientation cristallographique.

Par contre, le mécanisme proposé montre que l'évolution de la surface effective des tranches rapportée à la surface projetée en fonction de l'attaque chimique pourrait-être un indicateur de l'endommagement engendré par la découpe diamant. En effet, la transition observée pour ce paramètre entre les Étapes II et III du mécanisme traduit une consommation non seulement de la zone des fissures mais également d'une potentielle zone de présence d'autres défauts tels qu'une forte densité de dislocations en aval des fissures dans le silicium. D'une part, la confirmation de la présence de ces défauts reste à faire et d'autre part, cet indicateur n'est sensible qu'aux fissures de plus forte densité et non aux fissures les plus profondes.

Dans la partie suivante de ce chapitre, tout en tenant compte des limites du protocole d'attaques chimiques progressives sur tranches entières que nous avons mis en place, nous allons évaluer la sensibilité de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires à la durée de l'attaque chimique. Puis nous discuterons de la possibilité d'en extraire des informations sur la couche SSD.

¹⁶ Rappelons que c'est ce régime d'attaque chimique qui est à l'origine de la texturation de la surface des tranches dans le procédé de fabrication des cellules solaires PV sur silicium.

IV.2. Évolution de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires

Dans cette seconde partie, nous nous intéressons à la caractérisation de l'endommagement de tranches entières par des mesures de durée de vie des porteurs de charges minoritaires en fonction de l'enlèvement progressif de la couche SSD. Le principe de la méthode a été détaillé dans le § I.4.2.2. Cette partie est scindée en trois paragraphes.

Le premier paragraphe est consacré au choix des paramètres expérimentaux permettant une mesure de durée de vie représentative de la présence de défauts dans la couche SSD. Dans ce but, nous qualifions plusieurs méthodes de passivation de surface en termes de vitesse de recombinaison, d'homogénéité sur la surface d'une tranche et de reproductibilité entre les tranches d'un même lot. Le taux d'injection est un paramètre critique qui est discuté. Cette étude est effectuée sur des lots de tranches texturées de silicium monocristallin d'orientation $\langle 100 \rangle$. L'effet de la cristallinité est également évalué sur des tranches de silicium multi cristallin.

Le deuxième paragraphe est consacré à la mesure de l'évolution de la durée de vie en fonction de l'enlèvement progressif de la couche SSD.

Dans le dernier paragraphe nous proposons un modèle simplifié permettant d'interpréter l'évolution de la durée de vie en fonction de l'enlèvement progressif de la couche SSD.

IV.2.1. Choix des paramètres de mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires

Afin que la durée de vie effective τ_{eff} soit sensible aux défauts présents dans la couche SSD, les conditions suivantes doivent être réunies : (i) limiter la recombinaison de surface afin de n'être sensible qu'à celle de volume ; (ii) choisir les conditions d'injection de manière à favoriser la recombinaison de type SRH qui est liée à la présence de défauts ; (iii) éviter les artéfacts introduits par la présence de pièges. Pour ce faire nous allons, dans un premier temps, étudier plusieurs méthodes de passivation afin de sélectionner celle conduisant à de faibles vitesses de recombinaison des porteurs de charges, à une reproductibilité suffisante de tranche à tranche et à une homogénéité suffisante sur la surface d'une tranche. L'effet de l'orientation cristalline sur la passivation sera également étudié.

IV.2.1.1. Qualification des méthodes de passivation de surface

Les cellules photovoltaïques sont le plus souvent passivées par une couche de nitrure hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$) ou d'alumine (Al_2O_3). Les techniques et les paramètres de dépôts de ces couches de passivation ont été présentés au Chapitre II. Nous allons maintenant analyser la qualité des passivations en termes d'homogénéité sur une tranche et d'homogénéité de tranche à tranche pour des tranches issues d'un même lot. En premier lieu nous précisons le principe de cette analyse basée sur la mesure de la vitesse de recombinaison de surface. Puis, nous présentons les résultats de l'évaluation de la qualité de la passivation. Les résultats concernent la passivation par le dépôt PECVD d'une couche de nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$) et celle par le dépôt ALD d'une couche d'alumine (Al_2O_3) soit encapsulée par une couche $\text{SiN}_x\text{:H}$, soit suivi d'un recuit d'activation de la passivation.

a. Estimation de la qualité de passivation par la mesure de la vitesse de recombinaison de surface

Expérimentalement, nous mesurons une durée de vie effective qui intègre à la fois la contribution de la recombinaison de surface et de volume selon l'expression (2.33) du Chapitre II. Pour mesurer la durée de vie de volume il est nécessaire de limiter la recombinaison de surface. Les surfaces sont donc passivées comme nous l'avons décrit dans le Chapitre II Afin d'étudier les performances de cette passivation en termes de vitesse de recombinaison et d'homogénéité surfacique nous avons utilisé sur des tranches de silicium sans couche SSD et possédant une durée de vie de volume supérieure à 1 ms. La vitesse de recombinaison est mesurée respectivement par tr-PCD, mesure non résolue spatialement, et par μ W-PCD, mesure permettant d'effectuer des images de durée de vie. Dans ces conditions la durée de vie effective est limitée par la vitesse de recombinaison de surface et, selon l'équation (2.33), nous avons :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{2S}{W} + \frac{1}{\tau_v} \quad \Rightarrow \quad S < S_{eff,max} = \frac{W}{2\tau_{eff}} \quad (4.2)$$

Cette équation montre que la vitesse de recombinaison de surface est bornée par la valeur $S_{eff,max}$, où W est l'épaisseur de la tranche. Nous utiliserons cette valeur par la suite pour qualifier l'efficacité de la passivation. La durée de vie effective étant supérieure à 150 μ s nous avons utilisé le mode tr-PCD qui présente l'avantage de ne pas avoir à connaître la constante optique f_{opt} définie dans le Chapitre II. La résolution de la tr-PCD ou de la QSS-PCD est fixée par la taille du détecteur. La Figure 135.a montre que cette zone occupe 5 % de la surface totale de la tranche et intègre cinq points de la mesure capacitive des enlèvements. Elle correspond à des dizaines de passages des fils diamantés. Elle est donc suffisamment étendue pour être significative de l'endommagement dû à la découpe DW. La variation de l'épaisseur de la tranche intervient d'une part dans le calcul de la durée de vie effective via la relation (2.28) du Chapitre II et, d'autre part, dans le calcul de la vitesse de recombinaison via la relation (4.2) Les barres d'erreur des graphes de durée de vie effective sont calculées à partir des valeurs maximale et minimale des cinq épaisseurs mesurées sous le capteur (Figure 135.b). Les barres d'erreur des graphes de la vitesse maximum de recombinaison en sont déduites en associant la valeur maximum des cinq épaisseurs avec la valeur minimum de la durée de vie effective et vice et versa.

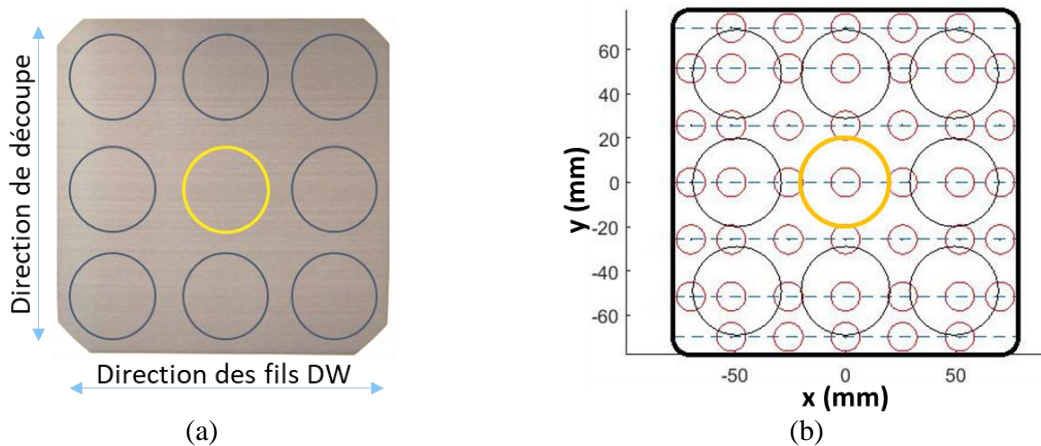


Figure 135 : Représentation de la zone d'intérêt (circonscrite par un cercle jaune de 4 cm de diamètre) pour la mesure de la durée de vie avec (a) la position sur la surface d'une tranche découpée au fil diamanté et (b)

la position par rapport aux points de mesure capacitive des enlèvements.

b. Passivation par couche SiN_x: H déposée par PECVD

Nous avons utilisé un lot d'une vingtaine de tranches de silicium dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau 31. Les tranches de silicium ont une épaisseur après texturation de 168,8 μm.

Tableau 31 : Caractéristiques des 22 tranches de silicium utilisées pour évaluer la qualité de la passivation par un dépôt PECVD d'une couche SiN_x: H.

Matériau			Découpe		Texturation		Post-texturation
Nature	Dopage	Résistivité moyenne	Type	Épaisseur moyenne	Type	Enlèvement	
c-Si (Cz)	Type p dopage B	4,3±0,05 Ω.cm	DW	195±1,5 μm	KOH 20 %	12 μm/face	Nettoyage chimique {SC1, SC2, SC3} ¹⁷

Une couche de nitrure de silicium hydrogéné d'une épaisseur de 75 nm est déposée sur chacune des deux faces. La mesure de durée de vie effective des tranches est effectuée par tr-PCD sur la zone centrale des tranches immédiatement après leur passivation. La Figure 136 présente un exemple type de courbe de la variation de la durée de vie effective en fonction de la concentration de porteurs minoritaires générés.

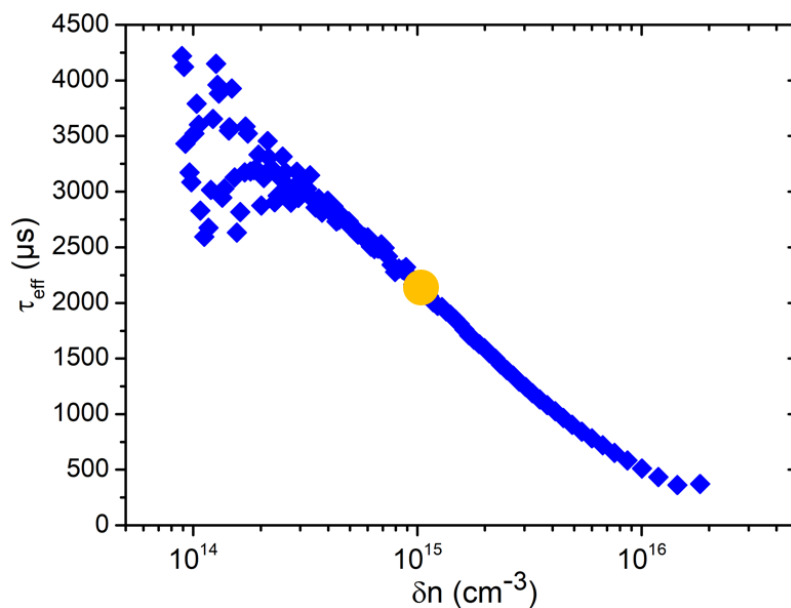


Figure 136 : Mesure par tr-PCD de la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection sur une tranche de silicium monocristallin texturée et passivée avec une couche de 75 nm de SiN_x:H déposée par PECVD. La valeur de durée de vie effective relevée est la valeur à $\delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (indiquée par le symbole rond de grande taille).

Nous avons évalué la valeur de la durée de vie pour une valeur du taux d'injection¹⁸ de $\delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La vitesse maximum de vitesse de recombinaison de surface est calculée à l'aide de la

¹⁷ Étapes décrites au § II.2.3.3.

relation (4.2). La Figure 137 présente les valeurs de τ_{eff} et de $S_{eff,max}$ obtenues par tr-PCD sur la zone centrale des tranches. Les vitesses de recombinaisons maximales ont une valeur proche de 4 cm.s^{-1} qui est caractéristique d'une bonne passivation de la surface. Cependant, La passivation par ce type de dépôt est peu reproductible de tranche à tranche. En effet, on constate une variabilité des valeurs de τ_{eff} et $S_{eff,max}$ pouvant atteindre 74 %.

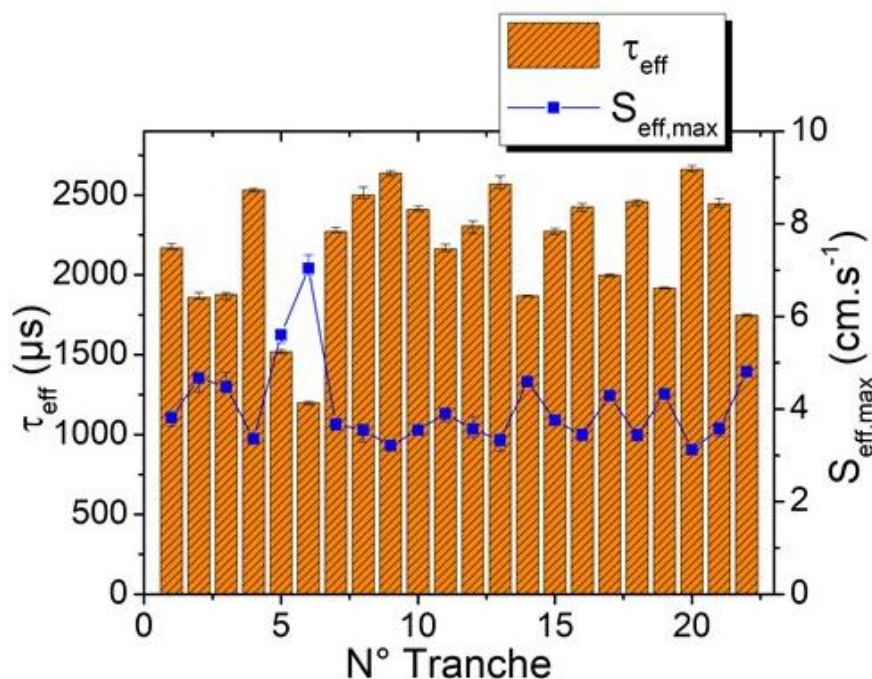


Figure 137 : Durée de vie effective et de la vitesse de recombinaison effective maximale mesurées au centre des 22 tranches de silicium monocristallin texturées et passivées simultanément par dépôt PECVD de couches $\text{SiN}_x\text{:H}$. Le calcul des barres d'erreurs est précisé au § IV.2.1.1.a.

Afin de qualifier l'homogénéité de la passivation sur la surface de la tranche, nous avons effectué des cartographies de la durée de vie effective sur des tranches entières par μW -PCD. La Figure 138 présente trois cartographies obtenues sur trois tranches extraites du lot passivé. Pour exclure les effets de bord, les cartographies sont rognées à une distance d'environ 10 mm des arêtes des tranches. Ces cartographies confirment, la variabilité, de tranche à tranche, de la durée de vie effective, moyennée sur la zone d'intérêt, ce qui confirme les résultats obtenus par tr-PCD. D'autre part, ces cartographies montrent que la durée de vie effective n'est pas homogène sur les tranches. Pour caractériser cette dispersion nous utilisons les écarts types relatifs RSD (ou coefficients de variation) définis par la relation :

$$\text{RSD} = 100 \times \frac{\text{Ecart type}}{\text{Moyenne}} \quad (4.3)$$

Ces coefficients sont proches de 30 %.

¹⁸ Le choix du niveau d'injection de 10^{15} cm^{-3} est purement conventionnel et convient pour les très bonnes passivations de surface et un bon matériau.

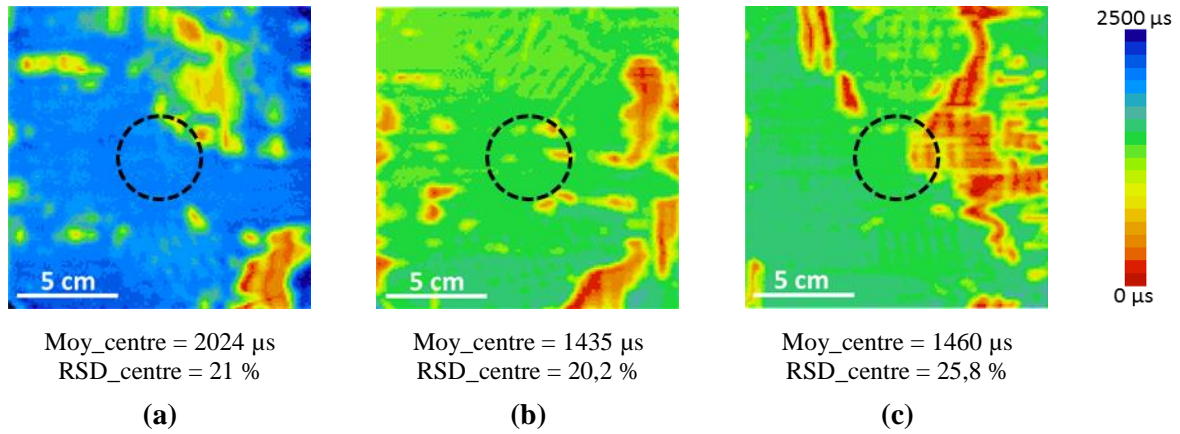


Figure 138 : Cartographies des durées de vie effectives mesurées par μW -PCD pour trois tranches extraites du lot texturé et passivé par dépôt PECVD de couches de $\text{SiN}_x:\text{H}$ avec (a) tranche N°1, (b) tranche N°11 et (c) tranche N°22. La zone du centre circonscrite par un cercle noir tireté de 4 cm de diamètre correspond à la zone effectivement sondée par tr-PCD.

La variabilité de tranche à tranche et le manque d'homogénéité sur une tranche de la passivation obtenue par dépôt de $\text{SiN}_x:\text{H}$ par PECVD nous a conduit à tester d'autres méthodes de passivation de surface telles que les dépôts de couches d'alumine.

c. Passivation par couche Al_2O_3 déposée par ALD

Nous avons utilisé un lot d'une vingtaine de tranches de silicium dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau 32. Une dizaine de tranches ont reçu un dépôt de 10 nm d'alumine puis une encapsulation de ce dépôt par une couche de $\text{SiN}_x:\text{H}$ de 75 nm d'épaisseur. Le reste des tranches a reçu un dépôt de 20 nm d'alumine suivi d'un recuit d'activation à 450 °C d'une durée de 30 minutes.

Tableau 32 : Caractéristiques des 20 tranches de silicium utilisées pour évaluer la qualité de la passivation par un dépôt ALD d'une couche Al_2O_3 .

Matériau			Découpe		Texturation		Post-texturation
Nature	Dopage	Résistivité moyenne	Type	Epaisseur moyenne	Type	Enlèvement	Nettoyage chimique {SC1, SC2, SC3} ¹⁹
c-Si (Cz)	Type p dopage B	2,8±0,02 Ω.cm	DW	180±1 μm	KOH 20 %	19 μm/face	

IV.2.1.2. Passivation Al_2O_3 (10 nm) avec encapsulation $\text{SiN}_x:\text{H}$ (75 nm)

La Figure 139 présente les valeurs mesurées pour τ_{eff} et $S_{\text{eff,max}}$ pour les 10 tranches ayant reçu le double dépôt. Nous observons que :

- Les vitesses de recombinaison maximales correspondent à des valeurs qui indiquent un niveau de passivation élevé ($S_{\text{eff,max}} < 10 \text{ cm.s}^{-1}$ pour 80 % des tranches passivées) ;
- Les valeurs τ_{eff} et $S_{\text{eff,max}}$ sont très variables d'une tranche à l'autre. Le maximum des écarts de $S_{\text{eff,max}}$ par rapport à la moyenne est de 138 %.

¹⁹ Étapes décrites au Chapitre II (§ II.2.3.3)

La couche d'alumine et celle de nitrure sont déposées respectivement par ALD et par PECVD. Comme nous l'avons déjà noté, la position des tranches dans le tube de dépôt PECVD, est à l'origine de l'hétérogénéité de passivation d'une tranche à l'autre. À ce stade, nous ne pouvons pas discriminer cet effet de celui de la position dans la nacelle d'ALD. En effet, la mesure des durées de vie n'est pas possible avant de déposer les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ qui permettent de protéger, d'une dégradation rapide, la couche très fine d'alumine. De plus du fait que le dépôt PECVD se fait à $400\text{ }^\circ\text{C}$, celui-ci joue un rôle d'activation de la passivation par la couche d'alumine. Donc sans ce dépôt cette activation est absente.

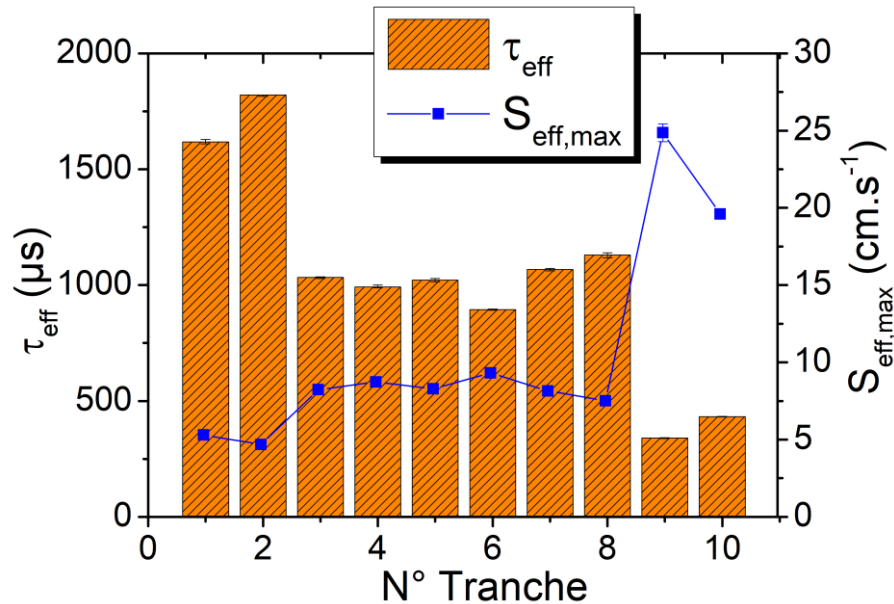


Figure 139 : Durée de vie effective et de la vitesse de recombinaison effective maximale mesurées au centre des 10 tranches de silicium monocristallin texturées et passivées simultanément par dépôt ALD d'une couche Al_2O_3 encapsulée par une couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ déposée par PECVD. Le calcul des barres d'erreurs est précisé au § IV.2.1.1.a.

Pour évaluer l'homogénéité de la passivation sur une tranche, nous avons également extrait trois tranches du lot passivé et cartographié leur durée de vie effective par $\mu\text{W-PCD}$. Les cartographies obtenues, présentées sur la Figure 140, montrent que les écarts types relatifs de la durée de vie dépassent 50 % sur la zone du centre de la surface d'une tranche. L'hétérogénéité de la passivation par le bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$ est supérieure à celle avec une couche de $\text{SiN}_x\text{:H}$. Bien que cette encapsulation ait de potentiel pour protéger la couche d'alumine très fine et fasse encore l'objet de nombreux développements [121], nous ne l'avons pas retenue à cause de la forte hétérogénéité de la passivation sur la surface de la tranche que nous avons observée dans nos essais. Nous avons donc étudié une autre méthode d'activation de la passivation basée sur un recuit post-dépôt.

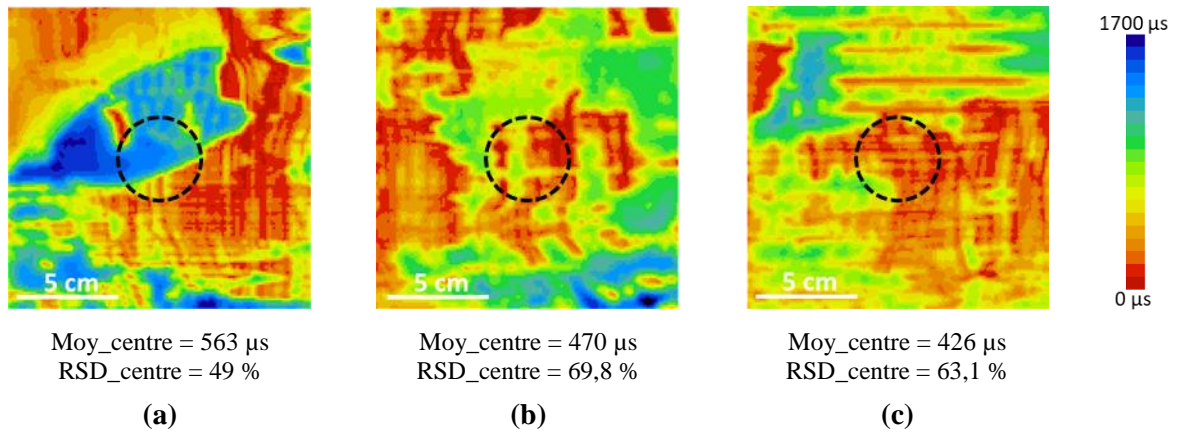


Figure 140 : Cartographies des durées de vie effectives mesurées par μ W-PCD pour trois tranches extraites du lot texturé et passivé par le dépôt ALD d'une couche Al_2O_3 encapsulée par une couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ avec (a) tranche N°1, (b) tranche N°5 et (c) tranche N°10. La zone du centre circonscrite par un cercle noir tireté de 4 cm de diamètre correspond à la zone effectivement sondée par tr-PCD.

IV.2.1.3. Passivation Al_2O_3 (20 nm) avec recuit d'activation (450 °C, 30 min)

De manière à activer la passivation des couches d'alumine déposées par ALD nous les avons recuites pendant 30 minutes à une température de 450 °C. Les couches d'alumine sont plus épaisses (20 nm) que précédemment pour limiter le risque de dégradation en l'absence d'encapsulation. Les durées de vie effectives sont mesurées après passivation au centre des tranches par tr-PCD. La Figure 141 présente les résultats obtenus qui montrent : (i) une bonne qualité de passivation avec une vitesse de recombinaison effective de l'ordre de $2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (l'origine de l'efficacité de ce type de passivation est discuté dans la thèse de M. Pawlik [84]) ; (ii) une bonne reproductibilité de la qualité de la passivation d'une tranche à l'autre pour les tranches issues d'un même lot.

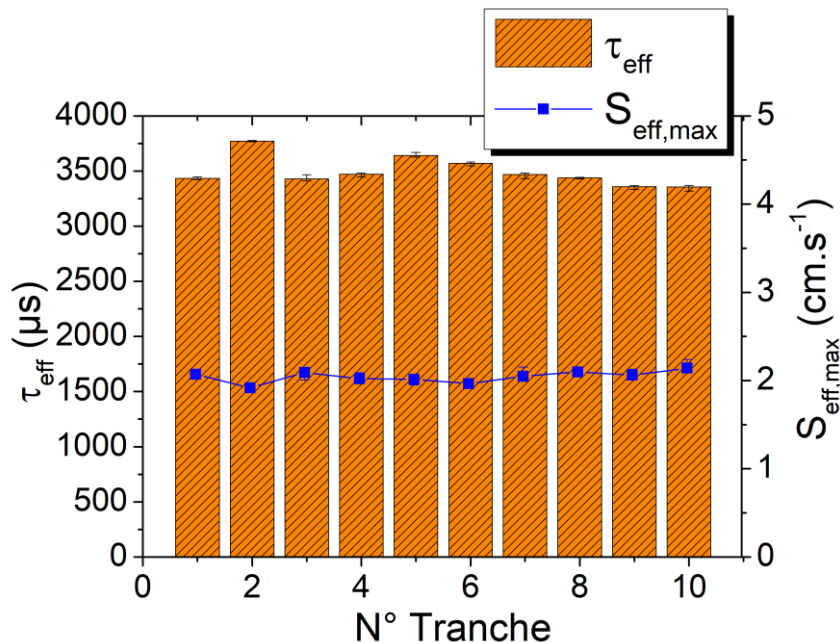


Figure 141 : Durée de vie effective et de la vitesse de recombinaison effective maximale mesurées au centre des 10 tranches de silicium monocristallin texturées et passivées simultanément par dépôt ALD d'une couche Al_2O_3 puis recuite. Le calcul des barres d'erreurs est précisé au § IV.2.1.1.

La Figure 142 présente les cartographies de durée de vie effective, mesurées par μ W-PCD, sur la surface de trois tranches issues d'un même lot. Les écarts type relatifs de la valeur de la durée de vie

aux centres des tranches sont proches de 50 % et sont comparables à ceux obtenus avec le bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x:\text{H}$. Cette dispersion des valeurs de la durée de vie effective est comparable à celles publiées [122]. Les variations les plus locales qui sont assez différentes d'une tranche à l'autre, sont dues soit à la qualité initiale des tranches, soit au nettoyage. Les variations plus globales présentent une similitude de tranche à tranche. Elles sont plus probablement dues à la l'hétérogénéité de distribution de la température à l'intérieur de la chambre de recuit.

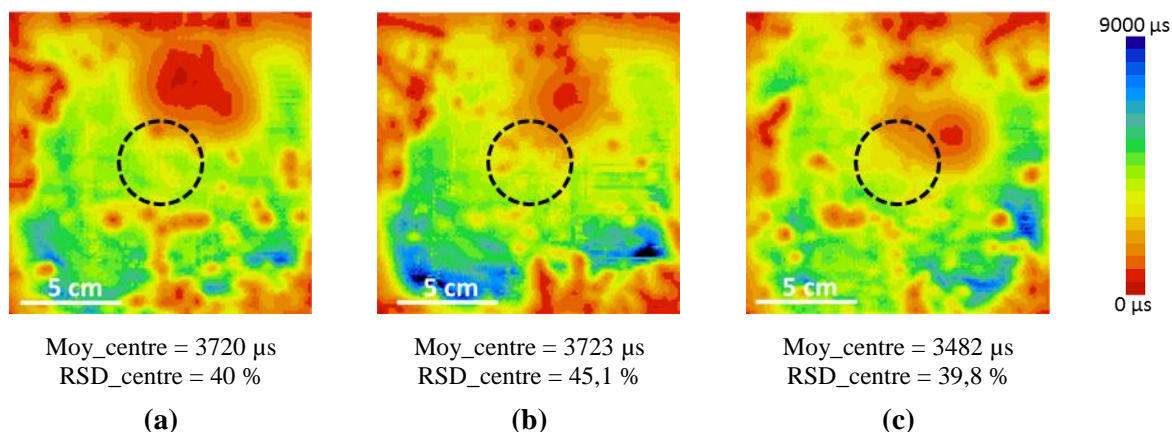


Figure 142 : Cartographies des durées de vie effectives mesurées par μW -PCD pour trois tranches extraites du lot texturé et passivé par le dépôt ALD d'une couche Al_2O_3 et recuites, avec (a) tranche N°1, (b) tranche N°5 et (c) tranche N°10. La zone du centre circonscrite par un cercle noir tireté de 4 cm de diamètre correspond à la zone effectivement sondée par tr-PCD.

a. Synthèse et résumé

Le Tableau 33 synthétise les caractéristiques des trois types de passivation en termes de vitesse de recombinaison de surface, de reproductibilité de tranche à tranche et d'homogénéité sur la tranche. En résumé, les vitesses de recombinaison obtenues avec les trois dépôts étudiés sont faibles ($<10 \text{ cm/s}$). La passivation n'est pas homogène sur la tranche. En se limitant à la zone centrale de la tranche, le dépôt $\text{SiN}_x:\text{H}$ semble être le plus homogène parmi les trois dépôts testés, néanmoins, le dépôt de couches d' Al_2O_3 (20 nm) suivi d'un recuit ($450 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min) garantit la meilleure reproductibilité de la passivation de tranche à tranche du même lot. Ce dernier facteur a orienté notre choix de la méthode de passivation à appliquer vers celle avec l' Al_2O_3 suivi d'un recuit.

Tableau 33 : Caractéristiques des trois types de passivation évaluées, en termes de vitesse de recombinaison, d'homogénéité sur la surface de la tranche et de reproductibilité de tranche à tranche.

Mode de mesure	tr-PCD (au centre)			μW -PCD (au centre)	
	Vitesse de recombinaison de surface maximum $S_{\text{eff,max}}$			Reproductibilité de tranche à tranche	Homogénéité au centre de la tranche
Type de passivation	Moyenne	Minimum	Maximum	Écart maximum	RSD
$\text{SiN}_x:\text{H}$	4 cm.s^{-1}	3 cm.s^{-1}	7 cm.s^{-1}	74 %	$< 30 \%$
$\text{SiN}_x:\text{H}/\text{Al}_2\text{O}_3$	10 cm.s^{-1}	$4,7 \text{ cm.s}^{-1}$	25 cm.s^{-1}	138 %	$> 50 \%$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{recuit}$	2 cm.s^{-1}	$1,9 \text{ cm.s}^{-1}$	$2,15 \text{ cm.s}^{-1}$	4,8 %	$\sim 50 \%$

b. Effet de la cristallinité du matériau passivé

Jusqu'à maintenant, nous avons étudié les passivations sur des surfaces de silicium d'orientation $\langle 100 \rangle$. Néanmoins, il est rapporté dans la littérature que la qualité d'une passivation dépend de l'orientation cristalline de la surface [123], [124]. La densité d'atomes de silicium par unité de surface est différente pour chaque orientation, ce qui peut entraîner des différences dans le nombre de défauts (D_i) présents à l'interface entre le silicium et la couche de passivation, mais également des différences de densité des charges fixes (Q_f) créées dans la couche. Le cas de la passivation de ce matériau par des couches de SiO_2 thermique a été étudié notamment en microélectronique [125].

La plupart des cellules solaires PV à base de silicium monocristallin sont fabriquées à partir des tranches dont l'orientation de la surface est $\langle 100 \rangle$. Toutefois, le silicium multicristallin est aussi utilisé. Dans ce cas la tranche comporte des zones d'orientation cristalline variée. Nous avons également essayé d'analyser la couche SSD de tranches de silicium multicristallin à l'aide de mesures de durée de vie. Il est donc important de qualifier la passivation sur ce type de matériau. La Figure 143.a montre une cartographie de durée de vie mesurée par μW -PCD sur une tranche de silicium multicristallin découpée DW. Cette tranche a été préparée avec le protocole suivant : (i) attaque chimique $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ (1 :25 :25) pour enlever $10\ \mu\text{m}$ de silicium ; (ii) nettoyage {SC1, SC2, SC3} avant passivation ; (iii) dépôt des couches (75 nm) de $\text{SiN}_x:\text{H}$ par PECVD. La Figure 143.b montre l'image optique, obtenue à l'aide d'un scanner, de ce même échantillon. Le contraste de l'image optique est dû aux variations du coefficient de réflectivité induit par les changements d'orientation cristalline.

Bien que la corrélation ne soit pas parfaite, l'image la durée de vie présente des similitudes avec l'image scannée ce qui pourrait confirmer une dépendance entre la durée de vie et l'orientation cristalline.

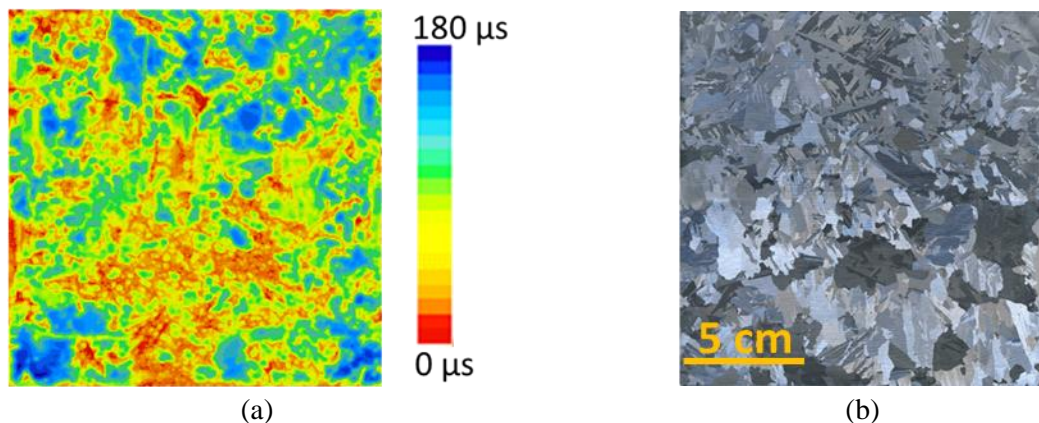


Figure 143 : Illustration de la passivation de surface d'une tranche de silicium multicristallin par une couche de nitrure de silicium hydrogéné avec (a) la cartographie de durée de vie effective mesurée par μW -PCD et (b) l'image de la tranche obtenue à l'aide d'un scanner optique.

Nous avons tenté de mesurer la vitesse de recombinaison de surface en fonction de l'orientation cristalline mais, la faible durée de vie τ_v du matériau ne permet pas d'utiliser la relation (4.2) pour évaluer la vitesse de recombinaison de surface. Toutefois cette dépendance est confirmée par Sio et al. [123] sur des tranches de silicium multicristallin, passivées par un dépôt PECVD de $\text{SiN}_x:\text{H}$ ou par un dépôt ALD d' Al_2O_3 . Afin d'améliorer la durée de vie de volume du silicium, l'effet des impuretés a été neutralisé grâce à une diffusion de phosphore et la couche endommagée a été enlevée par attaque

chimique. Ces auteurs montrent que les vitesses de recombinaison pour les orientations proches de $\langle 100 \rangle$ sont deux fois plus faibles que celles mesurées sur les surfaces d'orientations proches de $\langle 111 \rangle$.

IV.2.1.4. Évaluation de la mesure de la durée de vie effective

La durée de vie effective des porteurs de charges minoritaires dans un semi-conducteur dépend de la technique utilisée pour la mesurer [8]. Nous avons dans la première partie de ce chapitre privilégié la mesure de la durée de vie effective par tr-PCD qui est généralement utilisée lorsque les durées de vie de volume sont supérieures à 150 μs . La suite de cette étude concerne la mesure de la dégradation de la durée de vie induite par la présence de la couche SSD. Les durées de vie à mesurer étant très inférieures à 150 μs , nous avons utilisé la méthode QSS-PCD. Notons que cette méthode nécessite la connaissance de la « constante optique » qui a été introduite au Chapitre II (§ II.2.3.5). Cette constante est calculée à l'aide d'un programme Matlab développé au laboratoire.

a. Effet du niveau d'injection des porteurs

Nous avons vu au Chapitre I que la durée de vie dépend du niveau d'injection $\delta n = \delta p$ des porteurs induit par l'excitation lumineuse. Ce niveau d'injection, est égal à la densité volumique en excès des électrons et des trous par rapport celles à l'équilibre n_0 et p_0 . La Figure 144 montre la variation, mesurée par QSS-PCD, de τ_{eff} en fonction du niveau d'injection δn . Les mesures ont été effectuées sur un substrat de silicium monocristallin de type p ($N_D = 5,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) passivé par un dépôt de nitrure de silicium hydrogéné. Cette courbe met en évidence deux régimes : (i) un régime de faible injection dominé par les mécanismes de recombinaison de type SRH ;(ii) un régime de forte injection dominé par la recombinaison Auger [6]. Plus précisément les régimes d'injection seront dits fort ou faible selon que, pour un substrat de type p, nous avons $\delta n = \delta p \gg p_0$ ou $\delta n = \delta p \ll p_0$ [126].

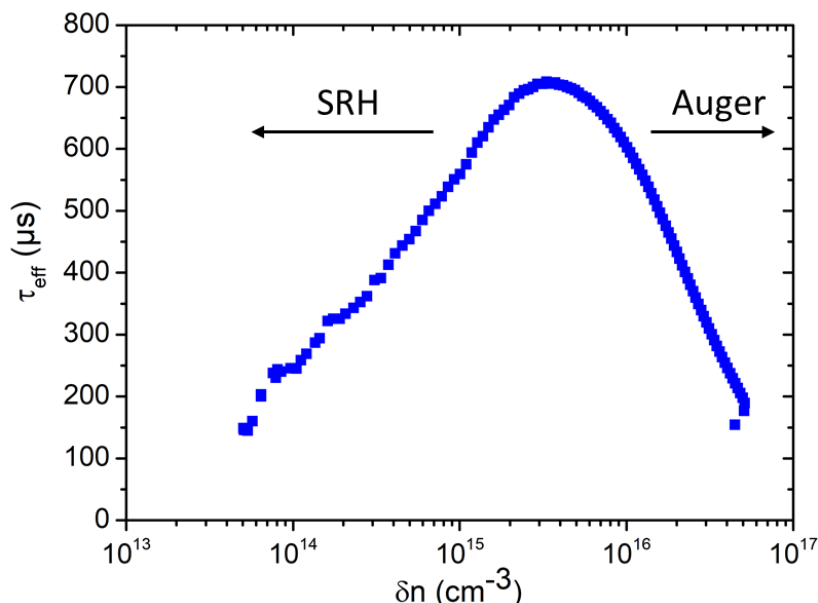


Figure 144 : Mesure de durée de vie effective en fonction du niveau d'injection obtenue avec QSS-PCD et réalisée sur un substrat de silicium monocristallin de 170 μm d'épaisseur avec une résistivité 2,5 $\Omega \cdot \text{cm}$ passivé avec du nitrure de silicium.

La présence de pièges peut biaiser la mesure de la durée de vie. Un piège possède un niveau d'énergie situé dans la bande interdite et localisé près de la bande de conduction (respectivement,

bande de valence) dans le silicium de type p (respectivement, type n). Dans un échantillon dopé p, ces niveaux peuvent facilement être peuplés par des électrons. Les électrons (porteurs minoritaires) piégés ne peuvent se recombiner qu'une fois libérés. Pour les faibles taux d'injection ce processus de piégeage augmente artificiellement la durée de vie mesurée [127]. Pour éviter ce biais le niveau d'injection doit être choisi de manière à saturer les pièges ; en d'autres termes nous devons satisfaire la condition suivante : $\delta n > n_{\text{pièges}}$, où $n_{\text{pièges}}$ représente le nombre de pièges par unité de volume. La Figure 145 illustre le phénomène de piégeage sur un substrat de silicium multicristallin. La mesure de la durée de vie effective a été effectuée par QSS-PCD. On observe pour les faibles taux d'injection une augmentation de la durée de vie effective mesurée à cause de la présence de pièges.

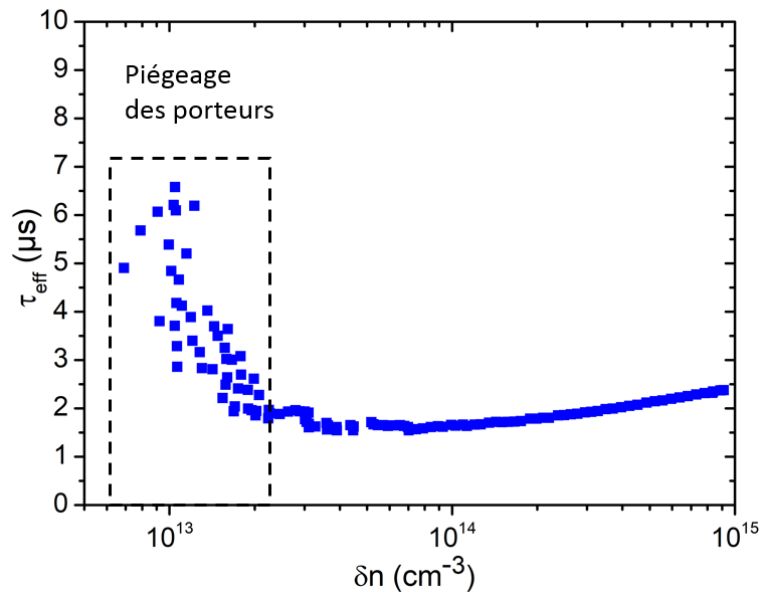


Figure 145 : Mesure de durée de vie effective en fonction du niveau d'injection obtenue par QSS-PCD ; la mesure est réalisée sur un substrat de silicium multicristallin ($N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) de $180 \mu\text{m}$ d'épaisseur passivé par un dépôt de nitrure de silicium.

Par la suite, afin de caractériser la couche SSD, on choisira un taux d'injection faible de manière à être sensible au processus de recombinaison SRH lié à la présence de défauts. L'injection doit toutefois être suffisamment importante pour éviter le biais de mesure introduit par la présence éventuelle de pièges. Pour notre étude, nous avons rapporté les mesures de la durée de vie à un niveau d'injection choisi de manière à satisfaire les deux conditions énoncées ci-dessus.

b. Reproductibilité de la mesure de durée de vie effective

Afin d'évaluer la reproductibilité de la mesure de τ_{eff} , nous avons calculé le coefficient de variation (RSD) d'un jeu de 20 mesures effectuées sur la même tranche. La Figure 146 montre que le coefficient de RSD dépend du taux d'injection et augmente rapidement pour des taux d'injection inférieur à 10^{14} cm^{-3} . En revanche, pour des taux d'injection supérieur à 10^{14} cm^{-3} , la mesure est répétable avec un RSD inférieur à 5 %.

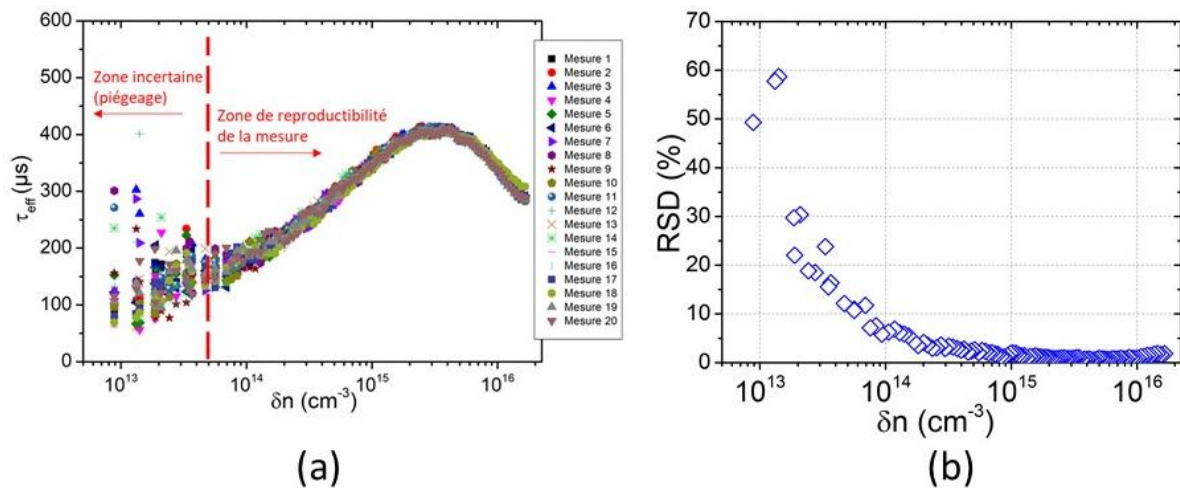


Figure 146 : Répétabilité des mesures de durée de vie effective par QSS-PCD avec (a) courbes de la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection pour 20 mesures réalisées sur un même substrat de silicium monocristallin ($N_D = 5,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) passivé avec du nitrure de silicium et (b) variation du coefficient de variation des mesures en fonction du niveau d'injection.

IV.2.1.5. Synthèse des conditions de mesures retenues pour la durée de vie effective

Cette étude préliminaire nous a permis d'identifier trois conditions à respecter pour la mise en œuvre de la méthode de caractérisation de la couche SSD par des enlèvements progressifs de matière associée à des mesures de durée de vie :

- La surface doit être passivée par le dépôt ALD d'une couche d'alumine de 20 nm d'épaisseur suivi d'un recuit à 450°C pendant 30 minutes. Cette méthode de passivation permet d'obtenir les vitesses de recombinaison de surface les plus faibles et une variabilité de tranche à tranche limitée. Toutefois, ce type de passivation étant hétérogène sur la tranche, la mesure de la durée de vie effective sera restreinte à une seule zone (la zone centrale des tranches).
- Cette méthode est inapplicable à du silicium multicristallin à cause de la dépendance de la passivation de surface avec l'orientation cristalline des grains. L'analyse de la couche SSD ne sera conduite que sur du silicium monocristallin dont la surface est orientée $\langle 100 \rangle$.
- La mesure de la durée de vie effective sera réalisée par la technique QSS-PCD en choisissant un niveau d'injection faible.

IV.2.2. Résultats de mesure de durée de vie sur tranches avec couche SSD

Nous avons montré au § IV.1.2 que seule la zone centrale d'une tranche (circonscrite par un cercle jaune sur la Figure 135.a) subit un enlèvement de matière relativement homogène par attaque chimique progressive. La passivation de la surface des tranches est également homogène sur cette zone. Par conséquent, l'étude de l'évolution de la durée de vie en fonction d'enlèvement (donc en fonction de la durée d'attaque) ne sera menée que sur la zone centrale des tranches.

IV.2.2.1. Évolution de la durée de vie effective en fonction de l'enlèvement

Pour étudier l'évolution de la durée de vie en fonction de l'enlèvement, nous avons utilisé des tranches de silicium monocristallin issues du lot 2 (Tableau 20). La découpe a été effectuée avec le fil

diamanté B. Les plaques ont été passivées par un dépôt ALD de 20 nm d'alumine suivi d'un recuit à 450°C pendant 30 minutes.

La Figure 147 montre les mesures, obtenues par QSS-PCD, de la durée de vie effective en fonction du taux d'injection δn et pour des durées d'attaque chimique progressives. Pour les premières durées d'attaque (jusqu'à 5 minutes), la durée de vie effective est très faible et quasiment constante en fonction de δn . Nous constatons que pour des durées d'attaque inférieures à 30 secondes il n'est pas possible, à cause de la forte recombinaison, d'atteindre des taux d'injection supérieurs à $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

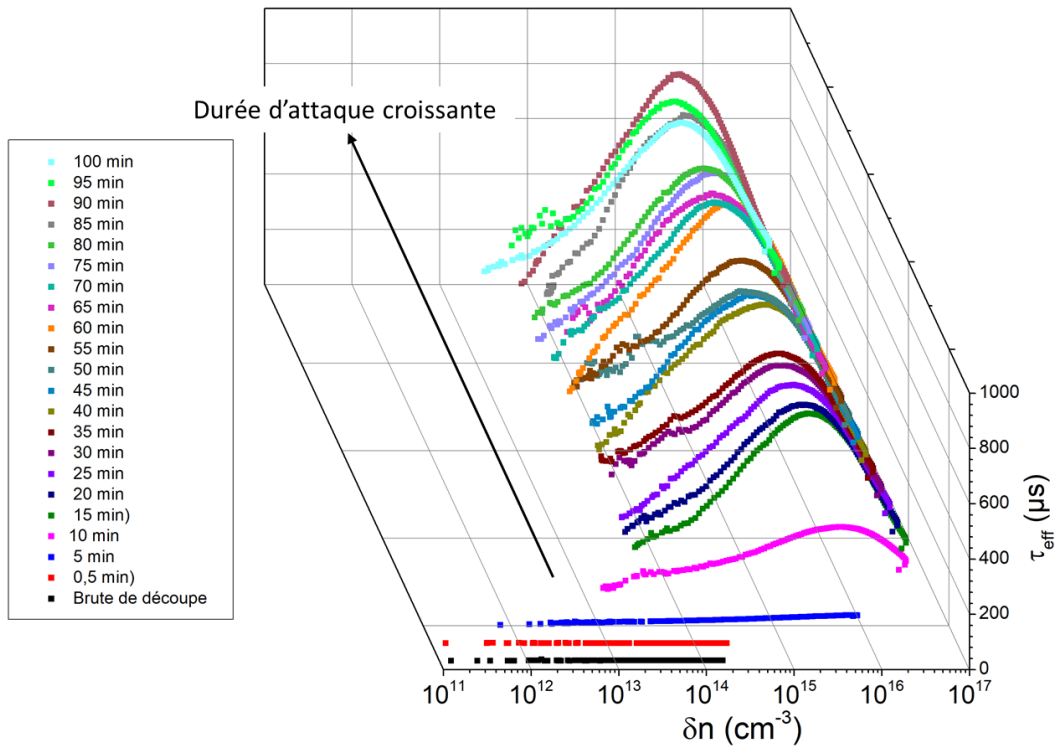


Figure 147 : Mesure par QSS-PCD de la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection et réalisée sur des tranches de silicium monocristallin (résistivité 2,5 Ω.cm, $N_D = 5,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ayant subi des durées d'attaque chimique croissantes puis passivées. Les tranches sont issues du lot 2 (fil B).

Pour analyser l'effet du retrait progressif du silicium sur les mesures de durée de vie effective, nous avons représenté sur la Figure 148 l'évolution de la durée de vie effective en fonction de l'enlèvement pour trois taux d'injection. Les courbes obtenues sont homothétiques et présente un plateau dont la hauteur augmente avec le niveau d'injection.

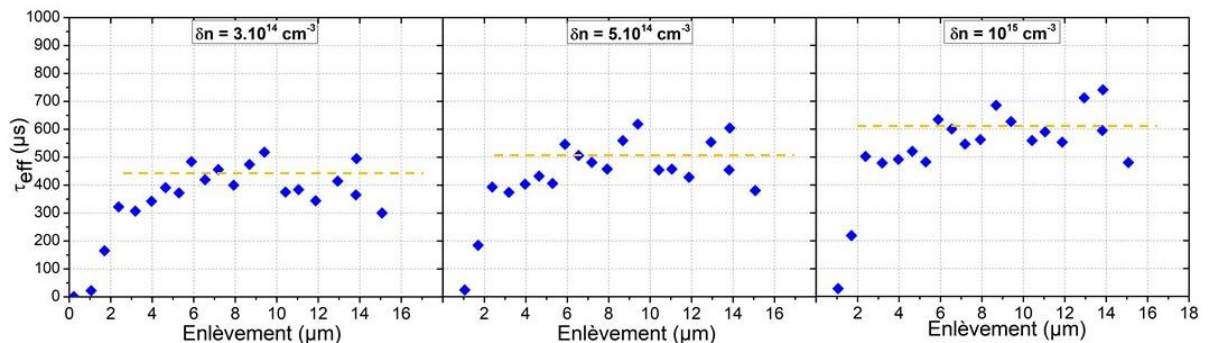


Figure 148 : Évolution de la durée de vie effective mesurée par QSS-PCD en fonction de l'enlèvement sur des tranches de silicium monocristallin découpées DW avec le fil B. Les mesures correspondent aux niveaux

d'injection (a) $\delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, (b) $\delta n = 3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et (c) $\delta n = 3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Nous avons retrouvé cette allure de l'évolution de la durée de vie effective en fonction de l'enlèvement pour l'ensemble des essais que nous avons effectués quel que soit les conditions de l'enlèvement de matière et le mode de passivation. À titre d'exemple, nous rapportons sur la Figure 149, les mesures de la durée de vie effective pour les deux types de passivation : par dépôt de Al_2O_3 suivi d'un recuit et par dépôt de $\text{SiN}_x\text{:H}$. Les valeurs sont relevées au taux d'injection de $3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type de la mesure QSS-PCD. Nous constatons que la forme des courbes est similaire avec la possibilité de distinguer trois zones, labellisées I, II et III. Toutefois, les mesures obtenues sont plus dispersées pour la passivation par dépôt $\text{SiN}_x\text{:H}$ que pour la passivation par dépôt d' Al_2O_3 .

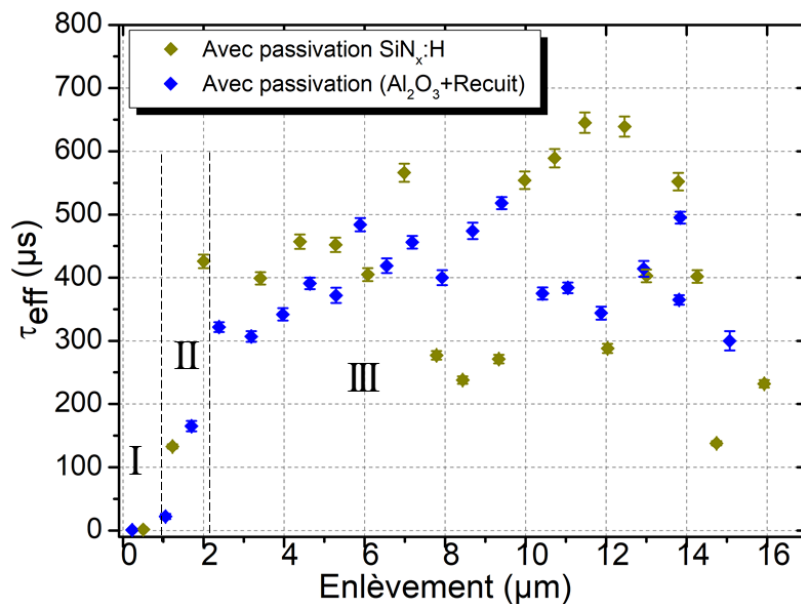


Figure 149 : Influence du mode de passivation sur l'évolution de la durée de vie effective mesurée par la technique QSS-PCD en fonction de l'enlèvement sur des tranches de silicium monocristallin. Les mesures correspondent à un niveau d'injection $\delta n = 3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Nous allons maintenant discuter et interpréter semi quantitativement la structure de ces courbes qui est similaire quel que soit le taux d'injection et pour le mode de passivation.

IV.2.2.2. Discussion de l'évolution de la durée de vie effective

L'évolution de la durée de vie effective avec l'enlèvement par attaque chimique présente donc trois régimes correspondants aux trois zones identifiées sur les courbes de la Figure 149. Nous pouvons caractériser ces trois régimes de la façon suivante :

- DDV I - Le premier régime correspond à la zone I de la courbe avec des enlèvements inférieurs à 1 μm soit à des durées d'attaque inférieures à 5 minutes.
- DDV II - Le second régime correspond à la zone II de la courbe avec des enlèvements compris entre 1 μm à 2 μm soit à des durées d'attaque de 5 à 10 minutes.
- DDV III - Le troisième correspond à la zone III de la courbe avec des enlèvements supérieurs à 2 μm soit à des durées d'attaque supérieures à 10 minutes.

Cette évolution peut être décrite par l'interaction des porteurs de charges avec trois zones distinctes du matériau schématisées dans la Figure 150. Nous avons superposé à ce schéma une courbe de durée de vie effective mesurée en fonction de l'enlèvement par attaque chimique pour une discussion plus aisée.

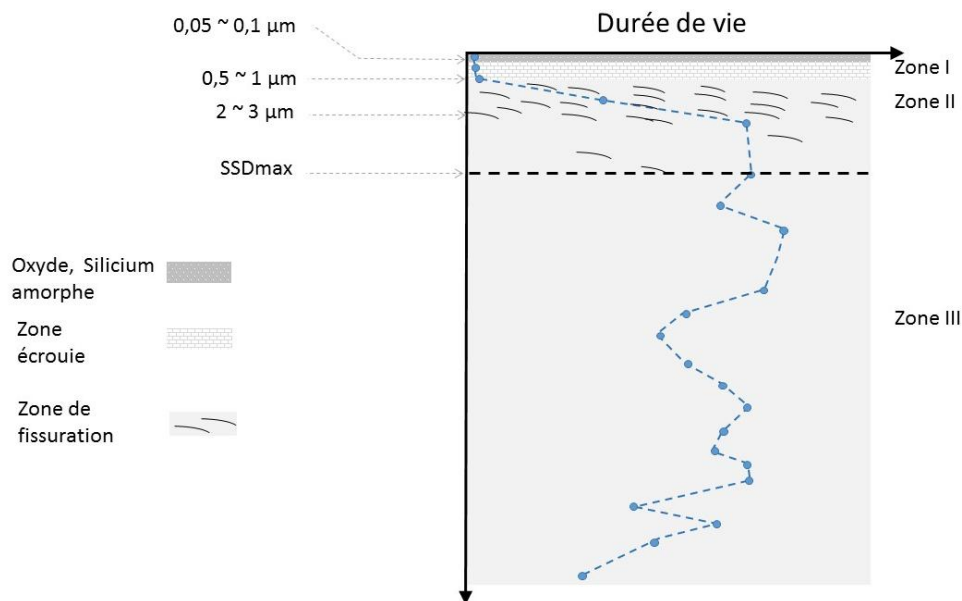


Figure 150 : Représentation schématique de la structure de la couche SSD vis-à-vis de l'évolution de la durée de vie effective en fonction de l'enlèvement.

Les trois régimes peuvent être expliqués par ceux observés précédemment lors de l'étude de l'attaque chimique en fonction de l'enlèvement (§ IV.1.3.4) et aussi par les résultats de caractérisation de la sub-surface des tranches brutes de découpe (Chapitre III).

Le premier régime (zone I) correspond à des enlèvements inférieurs à 1 µm soit à des durées d'attaque inférieures à 5 minutes. Les faibles valeurs de la durée de vie sont dues à la consommation de la couche du silicium amorphe et de la couche écrouie mises en évidence par Raman, TEM et EBSD dans le Chapitre III. La couche écrouie est caractérisée par une densité de dislocations importante or les dislocations peuvent être des centres recombinants [128]. La couche de silicium amorphe induite par la découpe est une couche défectueuse dont les liaisons pendantes ne sont probablement pas passivées et constitue des sites de recombinaison des porteurs. Cette zone en surface diminue donc de façon significative la durée de vie effective mesurée.

Le deuxième régime (zone II) correspond à des enlèvements de 1 µm à 2 µm soit à des durées d'attaque de 5 à 10 minutes. Au cours de ce deuxième régime, la valeur de la durée de vie effective augmente rapidement (d'un facteur 30). Cela pourrait être expliqué par le rôle joué par les fissures comme centres recombinants. En effet, pour le lot de tranches découpées avec le fil B, la majorité des fissures occupent une zone située entre 1 µm et 2 µm sous la surface comme le montre l'image optique, présentée dans la Figure 151, de la surface d'un biseau poli. La zone de fissuration s'étend plus profondément mais la densité de fissures au-delà d'une profondeur de 2 µm devient faible (cf. Chapitre III, § III.4.1.3). Les fissures ne sont pas entièrement exposées au dépôt de la couche de passivation. Aussi, la vitesse de recombinaison sur leurs parois reste importante en profondeur. Les fissures contribuent ainsi à la réduction de la durée de vie effective mesurée. Cette réduction est proportionnelle à la surface totale des parois non passivées qui diminue lorsque l'attaque chimique

progressive. L'augmentation rapide de la durée de vie effective observée pendant ce deuxième régime est liée à la consommation de la zone contenant une forte densité de fissures.

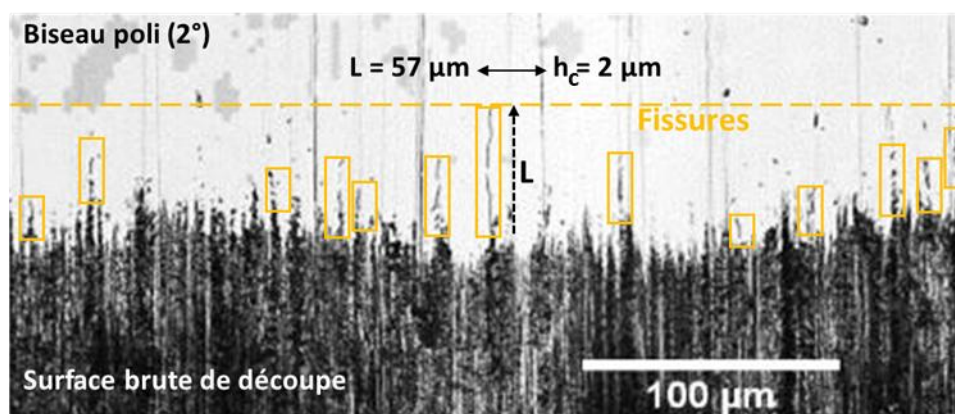


Figure 151 : Image optique de la vue de dessus d'un échantillon de silicium monocristallin biseauté avec un angle de 2°. Les zones contenant des fissures révélées sont encadrées, la ligne en tirets correspond à la limite d'une zone 1 µm d'épaisseur contenant une forte densité de fissures.

Le troisième régime (zone III) correspond à la consommation de silicium pratiquement exempt de fissures et de dislocations. Seules quelques fissures résiduelles peuvent exister sur cette zone, leurs profondeurs maximales dépendent des conditions de découpe mis en œuvre. Les résultats de l'évolution quantitative de la surface effective des tranches (§ IV.1.3.4.a) montrent que ce régime est gouverné par la modification de la topographie de la surface. Ainsi, la durée de vie effective mesurée est modulée par la surface effective des tranches qui modifie le terme de recombinaison de surface. Dans le Chapitre III, nous avons mis en évidence une variabilité importante de la topographie de surface de tranche à tranche. Aussi, cette variabilité de la topographie de surface se traduit par une variation importante de la durée de vie en fonction de l'enlèvement dans cette phase. De plus la plus grande variabilité (Ecart maximum = 74 %) de tranche à tranche de l'efficacité de la passivation SiN_x : H par rapport à celle (Ecart maximum = 4,8 %) de la passivation Al₂O₃ peut expliquer également la plus grande variabilité des durées de durée effective mesurées en fonction de l'enlèvement pour la passivation SiN_x : H par rapport à la passivation Al₂O₃.

Ces régimes correspondent, quasiment, un pour un, aux trois phases de l'évolution de la surface effective des tranches ou de la hauteur P-V mesurées par microscopie confocale en fonction de la durée d'attaque résumées dans le Tableau 30 (§ IV.1.4). De la même façon, nous avons résumé les différentes phases observées pour la durée de vie effective et les caractéristiques associées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Synthèse des phases de l'évolution de durée de vie effective des porteurs minoritaires mesurée par déclin de photoconductivité en fonction de la durée d'attaque chimique.

Mesure	Durée de vie par déclin de photoconductivité		
Paramètres	Durée de vie effective τ_{eff}		
Caractéristiques	Durées d'attaque	Enlèvement	Mécanisme de recombinaison
Phase I	<5 min	<1 µm	SRH sur défauts cristallographiques en forte densité.
Phase II	5 à 10 min	1 à 2 µm	Recombinaison de surface sur parois de fissures non passivées

Phase III	>10 min	>2 μm	Recombinaison de surface sur surfaces passivées avec une topographie résultant de la propagation de la topographie initiale par l'attaque chimique
-----------	---------	------------------	--

Nous allons compléter cette analyse qualitative par une analyse quantitative basée sur un modèle très simplifié mais qui permet de rendre compte des régimes observés.

IV.2.3. Modélisation des mesures de durée de vie effective en fonction de l'enlèvement

La durée de vie effective d'une tranche d'épaisseur W est reliée à la durée de vie de volume τ_v et aux vitesses S de recombinaison sur chacune des surfaces par la relation (4.2). Rappelons que cette équation est valable pour des vitesses de recombinaison de surface inférieures à 100 cm.s^{-1} et pour des épaisseurs de tranches inférieures 1 cm (II.2.3.5). Toutefois l'utilisation de la relation (4.2) doit obéir [44] aux conditions supplémentaires suivantes : (i) la durée de vie en volume (τ_v) est uniforme ; (ii) la vitesse de recombinaison sur la face avant et sur la face arrière sont égales ; (ii) le volume ne contient pas de pièges. Comme nous l'avons vu § I.4.2.2 Sopori et al. [48] proposent de modéliser l'effet d'une couche SSD par une vitesse effective de recombinaison de surface. Dans ces conditions à la nième étape d'enlèvement par attaque chimique la relation (4.2) s'écrit :

$$\frac{1}{\tau_{eff,n}} = \frac{2S_{eff,n}}{W - 2e_n} + \frac{1}{\tau_v} \quad (4.4)$$

où $\tau_{eff,n}$ et e_n sont respectivement la durée de vie effective mesurée et l'épaisseur enlevée à la nième étape. À la énième étape, la vitesse effective de recombinaison $S_{eff,n}$ se calcule en inversant la relation (4.4). La Figure 152 montre un exemple de l'application de la méthode, dite de « Sopori », au traitement des mesures. Ces mesures sont obtenues par QSS-PCD sur des tranches de silicium monocristallin découpées DW, ayant subi une attaque chimique de durée variable, puis passivées par 20 nm d' Al_2O_3 déposé par ALD et recuite. Le taux d'injection choisi est de $3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

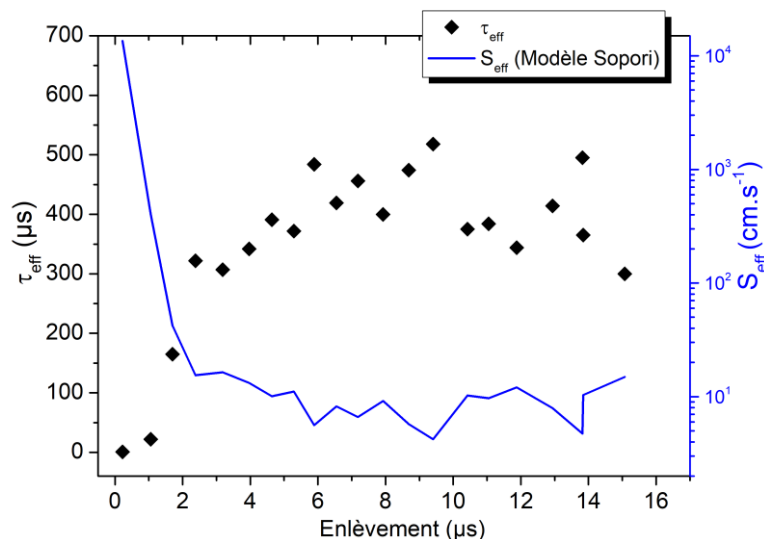


Figure 152 : Évolution en fonction de l'enlèvement des durées de vie effectives mesurées avec un niveau d'injection $\delta n = 3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ par QSS-PCD et de la vitesse de recombinaison de surface effective qui en est déduite avec le modèle de Sopori.

Nous constatons que les vitesses de recombinaison de surface effectives peuvent dépasser celles pour lesquelles la relation (4.4) est valide. Néanmoins, malgré sa limite de validité, ce modèle semble mettre en évidence la sensibilité de la durée de vie effective à la zone limitée à $2 \mu\text{m}$. Au-delà de cette zone, la vitesse de recombinaison de surface effective varie très peu et de façon non significative. Ces observations sont cohérentes avec le modèle proposé mais n'apportent pas le même degré de compréhension des mécanismes mis en jeu.

En contraste avec le modèle de Sopori, nous avons développé un modèle inspiré par le fait que la durée de vie effective d'un milieu hétérogène peut être approximée par la moyenne géométrique de tous les temps de recombinaison (τ_i) des éléments du matériau pondérés par leurs volumes relatifs (v_i) (voir § I.4.2.2). Appliquons cette moyenne géométrique au système, schématisé Figure 153, composé de trois couches : deux couches SSD identiques situées sur la surface supérieure et inférieure du substrat de la tranche de silicium à la nième étape. En intégrant la relation (4.2), nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{W - 2e_n}{\tau_{eff}} = \int_{e_n}^{d_{SSD}} \frac{1}{\tau_{SSD}(x)} dx + \int_{W-d_{SSD}}^{W-e_n} \frac{1}{\tau_{SSD}(x)} dx + \int_{d_{SSD}}^{W-d_{SSD}} \frac{1}{\tau_v(x)} dx + 2S \quad : e_n < d_{SSD} \\ \frac{W - 2e_n}{\tau_{eff}} = \int_{e_n}^{W-e_n} \frac{1}{\tau_v(x)} dx + 2S \quad : e_n \geq d_{SSD} \end{array} \right. \quad (4.5)$$

où les différents variables sont définies dans la Figure 153.

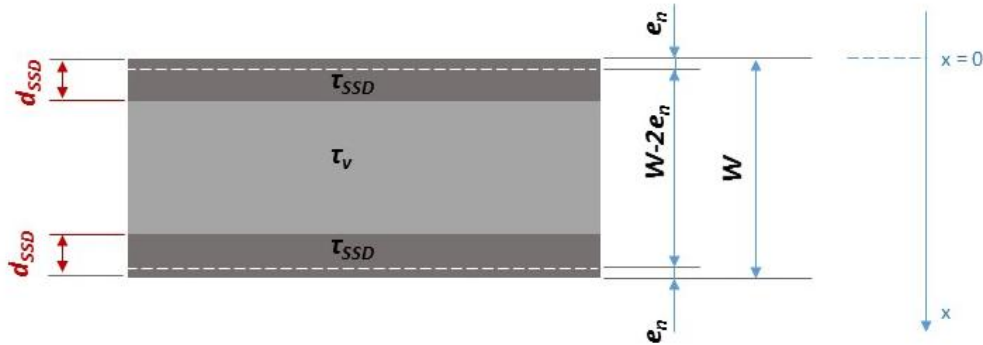


Figure 153 : Représentation schématique de la géométrie du modèle de mesure de τ_{eff} sur une tranche à trois couches (deux couches SSD d'épaisseur d_{SSD} et de durée de vie τ_{SSD} chacune et une couche sans endommagement de durée de vie τ_v). W est l'épaisseur initiale de la tranche, e_n est la valeur de l'enlèvement.

En supposant que τ_{SSD} et que τ_v soient constant, l'équation (4.5) permet d'obtenir :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{eff,n} = \frac{W - 2e_n}{\frac{2(d_{SSD} - e_n)}{\tau_{SSD}} + \frac{W - 2d_{SSD}}{\tau_v} + 2S} \quad : e_n < d_{SSD} \\ \tau_{eff,n} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_v} + \frac{2S}{W - 2e_n}} \quad : e_n \geq d_{SSD} \end{array} \right. \quad (4.6)$$

L'expression (4.6) peut s'écrire sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{eff} = \frac{W - 2e_n}{\frac{W - 2d_{SSD}}{\tau_v} + 2(S + V_{SSD})} \quad : e_n < d_{SSD} \\ V_{SSD} = \frac{d_{SSD} - e_n}{\tau_{SSD}} \end{array} \right. \quad (4.7)$$

qui montre que l'influence de la couche SSD sur la durée de vie peut être prise en compte en modifiant la vitesse de recombinaison dans la couche SSD, V_{SSD} .

Nous avons appliqué ce modèle aux durées de vie obtenues en fonction de l'enlèvement sur des tranches passivées par un dépôt de 20 nm d'alumine recuit à 450°C. Le taux d'injection choisi est de $3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$. La Figure 154.a montre les résultats obtenus en fixant l'épaisseur de la couche SSD à 2 μm , la durée de vie de volume à $\tau_v = 700 \mu\text{s}$, la vitesse de recombinaison de surface à 10 cm.s^{-1} et en faisant varier la durée de vie de la couche SSD. Le meilleur accord est obtenu pour une valeur de la durée de vie $\tau_{SSD} = 0,2 \mu\text{s}$ et ces paramètres permettent de décrire parfaitement le comportement en dessous de 2 μm d'enlèvement.

La Figure 154.b montre les résultats obtenus en fixant $\tau_{SSD} = 0,2 \mu\text{s}$ et en faisant varier la vitesse de recombinaison de surface. Les résultats montrent que les valeurs mesurées après la consommation de la couche SSD sont comprises entre 4 cm.s^{-1} et 15 cm.s^{-1} . Cette dispersion ne peut pas être prise en compte par notre modèle car elle est due à une variation entre les tranches de la topographie de surface. Nous avons vu § I.4.2.2 qu'un modèle analytique a été développé pour calculer la vitesse effective de recombinaison de surface dans le cas d'une porosité organisée du silicium. Ce modèle pourrait être utilisé pour fixer les variations possibles de la vitesse de recombinaison de surface.

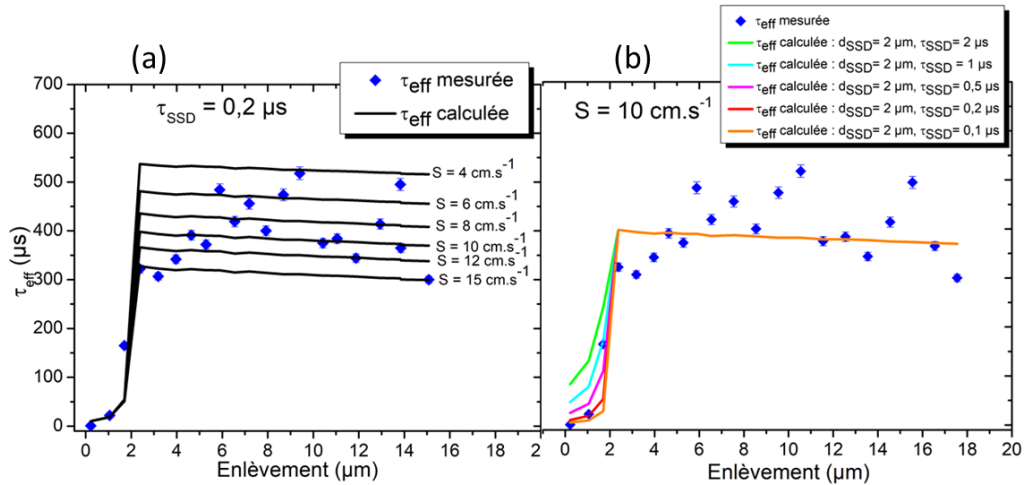


Figure 154 : Évolutions en fonction de l'enlèvement des durées de vie effectives mesurées avec un niveau d'injection $\delta n = 3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ par QSS-PCD et des durées de vie effectives calculées à l'aide de la relation (4.6) (traits continus) pour une épaisseur de la couche SSD de $2 \mu m$ et un temps de recombinaison de volume de $700 \mu s$ avec (a) la vitesse de recombinaison de surface fixée à 10 cm.s^{-1} et la durée de vie de la couche SSD variant et (b) la durée de vie de la couche SSD fixée à $0,2 \mu s$ et la vitesse de recombinaison de surface variant.

Pour conclure, notre modèle est suffisant pour expliquer la variation de la durée de vie effective en fonction de l'enlèvement par attaque chimique. Ce modèle pourrait être amélioré pour prendre en compte une variation de la durée de vie de volume dans la couche SSD et en intégrant l'expression (4.5) en conséquence. En effet, la durée de vie dans la couche SSD, τ_{SSD} , est fonction de la nature, de la distribution et de la densité des défauts dans la couche SSD. De plus, la vitesse de recombinaison de surface varie en fonction de la topographie de la surface. Cette vitesse pourrait donc être pondérée dans le modèle par le paramètre de surface effective normalisée que nous avons introduit dans la première partie de ce chapitre.

IV.3. Résumé et perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à deux méthodes indirectes de caractérisation de l'endommagement induit par la découpe pouvant permettre d'apporter des informations à l'échelle de la tranche. Ces deux méthodes reposent sur l'enlèvement progressif par attaque chimique de l'endommagement sur tranche entière. Cet enlèvement progressif permet d'étudier la vitesse d'attaque et la durée de vie des porteurs minoritaires dont l'évolution est considérée comme sensible à consommation de la couche SSD.

Lors de l'analyse de l'enlèvement par attaque chimique progressive en fonction de la durée de l'attaque, nous avons montré qu'il est délicat d'observer une réelle rupture de pente qui traduirait la fin de la consommation de la couche SSD. La réduction de la vitesse d'attaque est très progressive indépendamment de la présence ou non d'une couche SSD. En effet, plusieurs paramètres peuvent affecter la vitesse d'attaque en plus de la zone endommagée engendrée par la découpe et cela plus particulièrement lorsque les attaques chimiques sont réalisées sur tranches entières. Ces résultats nous ont amenés à restreindre l'étude de l'évolution de la vitesse d'attaque et de la durée de vie des porteurs à la zone centrale des tranches. La comparaison de l'efficacité de plusieurs procédés de passivation, nous ont permis de choisir celui qui présente le moins de dispersion de tranche à tranche. Nous avons montré que cette passivation de la surface des tranches est également homogène sur la zone centrale des tranches.

Dans ces conditions, nous avons pu mettre en évidence que les différences observées entre les découpes avec deux fils diamantés assez différents sont essentiellement restreintes à la pente aux durées d'attaque courtes et à la dispersion des enlèvements sur la zone centrale de la tranche. L'étude complémentaire de l'évolution de la topographie de la surface des tranches et de la profondeur de pénétration des fissures en fonction de la durée d'attaque a permis de montrer que la solution chimique utilisée induit un processus d'attaque du silicium découpé DW qui se décline en trois phases qui sont décrites et une interprétation en est proposée.

Nous avons également montré que l'évolution de la durée de vie effective mesurée est sensible à la consommation de la couche de SSD. Les courbes décrivant cette évolution se décomposent en trois zones quel que soit le taux d'injection et le mode de passivation. Pour décrire cette évolution, nous avons proposé un modèle inspiré par le fait que la durée de vie effective d'un milieu hétérogène peut être approximée par la moyenne géométrique de tous les temps de recombinaison des éléments du matériau pondéré par leurs volumes relatifs. Ce modèle, est plus adapté que celui dit de Sopori qui assimile l'effet de la couche SSD à une vitesse de recombinaison de surface effective. Les trois zones de cette évolution de la durée de vie effective correspondent aux trois phases de l'évolution de la topographie de la surface des tranches.

Nous avons résumé les différentes phases observées et leurs caractéristiques dans le Tableau 35. Ce mécanisme est lié à la nature très hétérogène des défauts présents à la surface des tranches découpées DW et conduit à un effet mémoire de la topographie initiale sur la surface des tranches même pour des durées d'attaque longues. De plus il est cohérent avec les résultats de caractérisations de la surface des tranches brutes de découpe présentés au Chapitre III, en particulier, pour ce qui concerne la phase I qui correspond au retrait de la couche de silicium amorphe et de la zone écrouie évaluée à 500 nm.

Le mécanisme proposé montre que l'évolution de la surface effective des tranches rapportée à la surface projetée en fonction de l'attaque chimique pourrait-être un indicateur de l'endommagement engendré par la découpe diamant. En effet, la transition observée pour ce paramètre entre les Étapes II et III du mécanisme traduit une consommation non seulement de la zone des fissures mais également d'une potentielle zone de présence d'autres défauts tels qu'une forte densité de dislocations en aval des fissures dans le silicium. D'une part, la confirmation de la présence de ces défauts reste à faire et d'autre part, cet indicateur n'est sensible qu'aux fissures de plus forte densité et non aux fissures les plus profondes.

Tableau 35 : Synthèse des phases de l'évolution de la surface effective mesurée par microscopie confocale et de la durée de vie effective en fonction de la durée d'attaque chimique.

Phase	Caractéristiques		Topographie par microscopie confocale	Durée de vie par déclin de photoconductivité
	Durées d'attaque	Enlèvement	Mécanisme de structuration	Mécanisme de recombinaison
I	<2 min	<500 nm	Révélation des fissures par retrait de la couche amorphe et de la zone d'écrouissage.	SRH sur défauts cristallographiques en forte densité.
II	<10 min	2 à 3 μm	Attaque sélective du fond des fissures par exposition progressive de zones fraîches des fissures.	Recombinaison de surface sur parois de fissures non passivées

III	>10 min	>3 μm	Propagation de la topographie de la surface contrôlée par l'orientation cristallographique.	Recombinaison de surface sur surfaces passivées avec une topographie résultant de la propagation de la topographie initiale par l'attaque chimique
------------	---------	------------------	---	--

Conclusion

Le présent travail de thèse s'inscrit dans le cadre du développement de la découpe au fil diamanté du silicium cristallin en tranches fines. Ce développement vise la réduction de la perte de matière induite par la découpe dans l'objectif général de la réduction des coûts de production de l'énergie solaire PV. Il repose sur une compréhension de l'impact de la découpe sur la qualité du silicium au voisinage de la surface pour maîtriser la recombinaison des porteurs de charges minoritaires par les défauts qui peuvent y être présents. Cette recombinaison est une des principales limites du rendement des cellules solaires. Notre objectif a donc été de mettre en place une méthodologie d'évaluation de l'épaisseur de la couche de silicium perturbée ainsi que de son impact sur les processus de recombinaisons des porteurs de charges.

De nombreuses méthodes de caractérisation ont été rapportées dans la littérature pour évaluer l'endommagement induit par la découpe. Nous avons proposé une synthèse de ces travaux dans le Chapitre I de ce document après avoir rappelé le principe de la découpe à la scie à fil et la nature des défauts qui y sont liés. Les résultats de ces travaux portent rarement sur la caractérisation à l'échelle de tranches entières alors que cet endommagement a potentiellement une distribution hétérogène à la surface des tranches. De ce fait, notre ambition a été de mettre en place une méthodologie de caractérisation de cet endommagement sur tranches entières.

Dans le Chapitre II, nous avons décrit la démarche construite pour évaluer cet endommagement sur tranches entières. Nous avons distingué trois types de caractérisations : (i) la caractérisation de la surface des tranches brutes de découpe ; (ii) la caractérisation des fissures sur coupes en biseau ; (iii) la caractérisation par enlèvement progressif sur tranches entières. Les moyens expérimentaux et les techniques de caractérisation que nous avons mis en œuvre pour cette évaluation sont rapidement décrits en précisant l'objectif de leur utilisation. Des protocoles de préparation d'échantillons ainsi que de nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisés. En particulier des techniques de microscopie (optique, confocale, électronique MEB et TEM), de spectroscopie de photoélectrons (XPS), de diffraction de rayons X (DRX), de spectroscopie Raman ainsi que des essais de résistances mécaniques aboutissent à une caractérisation multi-échelle des tranches. Un polissage en coupes biaisées avec un angle faible permet d'étendre la zone d'observation des défauts en profondeur et de faire une analyse statistique de l'endommagement. À partir des enlèvements progressifs par attaque chimique, la vitesse d'enlèvement et la mesure de durée de vie des porteurs minoritaires de charges sont les deux paramètres sensibles à l'endommagement qui sont analysés. La durée de vie est obtenue via la mesure de la décroissance de photoconductivité sur des surfaces passivées par différents traitements.

La caractérisation des tranches de silicium brutes de découpe nous a permis de préciser leur géométrie, la morphologie de leur surface et leurs propriétés cristallines et chimiques. Dans un premier temps, l'impact des conditions de découpe sur l'endommagement des tranches a été mis en évidence par les tests de résistance mécanique. Les différences de tenue mécanique des tranches de silicium obtenues avec différentes conditions de découpe DW sont le signe d'une variabilité des défauts créés. Les caractéristiques des fils diamantés, les paramètres de coupe et les liquides utilisés sont les trois facteurs qui déterminent cette résistance. En particulier, la durée de coupe et la réutilisation du fil pour plusieurs coupes, donnent des écarts de résistance mécanique qui peuvent dépasser les 30 %. Dans un

deuxième temps, la nature de cet endommagement a été étudiée en mettant en œuvre différentes techniques de caractérisation morphologique et physico-chimique. Les principaux résultats sont résumés ci-après.

La profilométrie mécanique permet de contrôler l'impact de la géométrie du fil, comme son diamètre, sur la topographie de surface à l'échelle de la dizaine de microns en profondeur et du millimètre latéralement. Mais elle ne permet pas d'évaluer l'impact de la taille et de la densité des diamants sertis sur le fil.

La microscopie optique confocale pourrait permettre de mettre en évidence de façon quantitative et statistique, l'effet sur la topographie de la surface de différentes caractéristiques des diamants (densité, taille, forme). Ainsi, nous avons pu montrer que les fils recouverts avec des grains de diamants plus fins et plus denses permettent d'obtenir des surfaces moins rugueuses. La profondeur des écailles, qui correspond à la hauteur maximale du profil, est peu sensible à la taille des grains de diamants. Néanmoins, l'analyse reste limitée par la variabilité de l'usure du fil en cours de découpe qui se trouve être le facteur qui affecte le plus la topographie de la surface, son hétérogénéité de tranche à tranche mais aussi à la surface d'une même tranche.

La spectrométrie Raman permet d'identifier les phases cristallines du silicium générées par la découpe DW. La résolution spatiale de la technique donne accès à des cartographies Raman qui mettent en évidence une corrélation entre la topographie de la surface et la distribution spatiale des phases. Ces cartographies confirment la tendance générale d'une complémentarité de la distribution de deux phases : la phase de structure diamant Si-I est présente sur les écailles, la phase amorphe a-Si est localisée en dehors des écailles. La distribution des autres phases est hétérogène mais souvent corrélée avec la direction de déplacement du fil pendant la découpe. Néanmoins, des précautions sont à prendre pour l'acquisition et l'analyse des résultats. D'une part, la bonne qualité des spectres est primordiale pour pouvoir distinguer les phases les moins résolues. D'autre part, afin de comprendre l'effet global des conditions de découpe, une analyse statistique est nécessaire en caractérisant plusieurs zones de la tranche.

La spectrométrie de photoélectrons permet de comparer quasi quantitativement les couches résiduelles d'oxyde et de silicium amorphe à la surface des tranches. Nous avons pu ainsi montrer une altération chimique de l'extrême surface des tranches avec un effet direct de la nature du liquide de découpe. En effet, l'addition de surfactant pour un liquide à base d'eau dé-ionisée conduit à une amorphisation de la surface plus importante et corrobore le résultat obtenu par spectrométrie Raman. La présence du surfactant dans le liquide de découpe conduit à une réduction significative de l'épaisseur de la couche d'oxyde observée par XPS et cela, quelle que soit la nature de l'eau utilisée (eau de ville ou eau dé-ionisée).

La diffraction de rayons X a permis de mettre en évidence la présence de microdéformations du réseau cristallin du silicium qui se traduit par une augmentation observable de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. Cet élargissement des pics de diffraction peut ainsi être proposé comme indicateur, obtenu de façon non destructive, de l'endommagement induit par la découpe. Néanmoins, la résolution en profondeur limitée ne permet pas de donner une indication de l'épaisseur perturbée.

L'observation TEM et l'EBSD donnent des informations quantitatives de la zone perturbée mais de façon très locale et après une préparation lourde de l'échantillon. Elles ont permis de localiser la zone écrouie induite par la découpe au fil diamanté à moins de 500 nm avec des dislocations isolées à une profondeur limitée à 1 µm observées en TEM. La zone de silicium amorphe (<100 nm) peut également être évaluée par observation TEM.

Les observations sur biseau procurent des indicateurs de la couche d'endommagement reliés essentiellement aux fissures induites par l'interaction avec les diamants du fil. Nous avons pu ainsi mettre en évidence que la taille et la forme des diamants sont des paramètres qui conditionnent la distribution en profondeur des fissures.

Les résultats de ces caractérisations de tranches brutes de découpe nous ont servi de point initial pour l'analyse de l'évolution de la vitesse d'attaque et de la durée de vie des porteurs de charges en fonction de l'enlèvement par attaque chimique.

Lors de l'analyse de l'enlèvement par attaque chimique progressive en fonction de la durée de l'attaque, nous avons montré qu'il est délicat d'observer une réelle rupture de pente qui traduirait la fin de la consommation de la couche SSD comme cela est souvent proposé dans la littérature. Plusieurs paramètres peuvent affecter la vitesse d'attaque en plus de la zone endommagée engendrée par la découpe. Nous pouvons citer, en particulier, la stabilité de la température et celle de la concentration de la solution chimique. L'analyse de cette hétérogénéité dans les conditions que nous avons utilisées, nous a amené à restreindre l'étude de l'évolution de la vitesse d'attaque et de la durée de vie des porteurs à la zone centrale des tranches.

Pour l'étude de l'évolution de la durée de vie des porteurs, la comparaison de l'efficacité de plusieurs procédés de passivation, nous a permis de choisir celui qui présente le moins de dispersion de tranche à tranche. Nous avons montré que cette passivation de la surface des tranches est également homogène sur la zone centrale des tranches. Nous avons également montré l'importance de maîtriser l'efficacité de la passivation de surface pour favoriser la sensibilité à la zone d'endommagement induite par la découpe.

Finalement, nous avons pu mettre en évidence que les différences observées sur l'évolution de l'enlèvement en fonction de la durée d'attaque sont essentiellement restreintes aux durées d'attaque courtes et à la dispersion des enlèvements sur la zone centrale de la tranche. L'étude complémentaire de l'évolution de la topographie de la surface des tranches et de la profondeur de pénétration des fissures en fonction de la durée d'attaque a permis de montrer que la solution chimique utilisée induit un processus d'attaque du silicium découpé DW qui se décline en trois phases.

Nous avons également montré que l'évolution de la durée de vie effective mesurée est sensible à la consommation de la couche SSD. Les trois phases sont également observées sur cette évolution. Pour la décrire, nous avons proposé un modèle de durée de vie effective d'un milieu hétérogène approximée par la moyenne géométrique de toutes les durées de recombinaison des éléments du matériau pondérées par leurs volumes relatifs. Ce modèle rend mieux compte de ces trois phases que ceux proposés dans la littérature.

Nous avons proposé une interprétation de ces trois phases basée sur trois étapes de structuration de la surface et mettant en jeu des mécanismes de recombinaison des porteurs différents :

1. Révélation des fissures par retrait de la couche amorphe et de la zone d'écroutissage avec, jusqu'à ce retrait, une durée de vie effective des porteurs contrôlée par un mécanisme de recombinaison SRH sur défauts cristallographiques en forte densité.
2. Attaque sélective du fond des fissures par exposition progressive de zones fraîches des fissures avec une durée de vie effective des porteurs contrôlée par un mécanisme de recombinaison de surface sur les parois de fissures non passivées.
3. Propagation de la topographie de la surface contrôlée par l'orientation cristallographique avec une durée de vie effective des porteurs contrôlée par un mécanisme de recombinaison de surface sur surfaces passivées avec une topographie résultant de la propagation de la topographie initiale par l'attaque chimique.

Le mécanisme proposé montre que l'évolution de la surface effective des tranches rapportée à la surface projetée en fonction de l'attaque chimique pourrait être un indicateur de l'endommagement engendré par la découpe diamant. En effet, la transition observée pour ce paramètre entre les phases II et III du mécanisme traduit une consommation non seulement de la zone des fissures mais également d'une potentielle zone de présence d'autres défauts tels qu'une forte densité de dislocations en aval des fissures dans le silicium. D'une part, la confirmation de la présence de ces défauts reste à faire mais demande une observation sélective au voisinage des fissures qui est délicate. D'autre part, cet indicateur n'est sensible qu'aux fissures de plus forte densité et non aux fissures les plus profondes.

Ainsi, ni la vitesse d'attaque chimique ni les mesures de durée de vie ne sont sensibles à l'ensemble de la couche SSD. En effet, nous avons montré que la distribution de la profondeur de pénétration des fissures depuis la surface pouvait dépendre des conditions de découpe. Mais la profondeur de pénétration maximum concerne le plus souvent une faible population de fissures. Tenant compte des mécanismes mis en jeu, cette population a peu d'impact sur les paramètres mesurés. Or ces fissures traduisent généralement des impacts singuliers des grains de diamants sur le silicium et elles accentuent localement l'endommagement. Ce sont justement, ces effets locaux qui peuvent être responsables des effets présentés en introduction de ce document. Il reste donc à déterminer quelle serait l'origine de ces impacts singuliers : (i) des grains de diamants de taille singulière dans la distribution ; (ii) une usure locale spécifique du fil ; (iii) des propriétés locales spécifiques du matériau...

A ce stade de nos travaux, plusieurs perspectives de poursuite sont envisageables dont les principales sont les suivantes :

- La mise en place du suivi in-situ de l'usure du fil permettrait une analyse plus spécifique de l'effet des paramètres de découpe sur la résistance mécanique des tranches, la topographie de surface et la présence des différentes phases du silicium en surface des tranches en particulier le silicium amorphe.
- La topographie de surface par microscopie confocale et les cartographies de phases cristallines par spectrométrie Raman, réalisées jusqu'ici sur la zone centrale des tranches, seraient plus représentatives en distribuant les zones analysées sur la surface des tranches.

- Les résultats d'analyses XPS restent à compléter par l'exploitation des mesures à différents angles de collection des photoélectrons. Cette exploitation permettrait de compléter l'étude de l'impact du liquide de découpe sur le degré d'amorphisation de la surface des tranches.
- Enfin, la méthodologie mise en place pour étudier l'évolution de la topographie de surface par le biais de la surface effective et de la durée de vie effective en s'appuyant sur le modèle proposé pourrait être appliquée à l'étude systématique de l'endommagement en fonction des conditions de découpe voire de la nature du matériau. Une attention particulière à la phase III de l'évolution pourrait donner des informations sur les fissures les plus profondes à travers l'effet mémoire de l'attaque chimique.
- La méthodologie précédente pourrait être enrichie en introduisant le suivi de l'évolution du module d'Young en fonction de l'enlèvement par attaque chimique. Plusieurs techniques non destructives et sans préparation préalable de la surface, comme les mesures acoustiques par laser²⁰, pourraient donner accès à cette propriété potentiellement sensible aux défauts majeurs, telles que les fissures, dans les matériaux fragiles comme le silicium. De premiers résultats utilisant cette méthode pour caractériser l'endommagement induit par la découpe ont été rapportés par D. Paehler et al. [129].

²⁰https://www.iws.fraunhofer.de/en/business_fields/pvd_nanotechnology/coating_properties/lawave.html

Annexe 1

Évaluation quantitative de la couche de silicium amorphe par spectrométrie Raman

Afin de comparer les intensités de la diffusion Raman dans la couche d'amorphe avec celle de la couche cristalline, nous utilisons le paramètre « ratio d'intensité Raman r » défini par l'expression suivante [65]:

$$r = \frac{I_{sa}}{I_{sc}} \quad (1)$$

où I_{sa} et I_{sc} sont les intensités Raman totales, définies comme les aires des pics de silicium amorphe (a-Si) et cristallin (c-Si). En contraste avec la hauteur du pic, l'intensité Raman totale représente précisément la quantité de liaisons participant à la diffusion Raman. Expérimentalement, I_{sa} et I_{sc} sont déterminées par ajustement des pics Raman correspondant aux deux phase a-Si et c-Si (Figure 155).

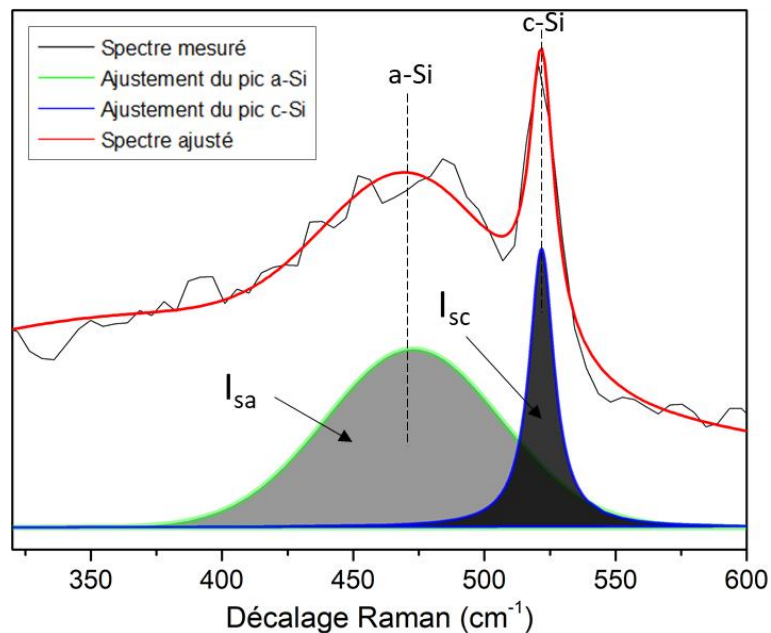


Figure 155: Exemple de spectre Raman acquis sur une tranche de silicium puis ajusté, montrant les pics de silicium cristallin et du silicium amorphe.

L'épaisseur de la couche de silicium amorphe, présente à la surface des tranches, peut être évaluée selon un modèle, composé de deux couches, proposé par J. Yan et al. [65]. Ce modèle est basé sur une analyse théorique de la perte de l'intensité laser par absorption et par diffusion par les couches de silicium amorphe et cristallin (Figure 156).

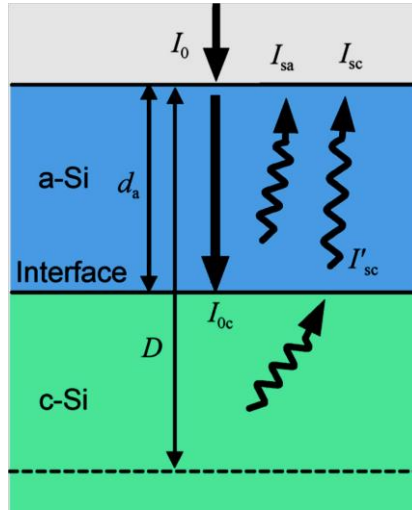


Figure 156: Modèle de diffusion Raman (modèle à deux couches a-Si et c-Si), d'après [65].

Les paramètres utilisés dans ce modèle sont définis dans le Tableau 36:

Tableau 36 : Récapitulatif des paramètres du modèle de diffusion Raman à deux couches a-Si et c-Si

d_a	Epaisseur de la couche du silicium amorphe (a-Si)
D	Profondeur de pénétration maximale en présence d'une couche amorphe
I_0	Intensité de la lumière totale incidente
I_{sa}	Intensité de la lumière totale diffusée de la couche de silicium amorphe a-Si
I_{sc}	Intensité de la lumière totale diffusée de la couche de silicium cristallin c-Si

En négligeant le jeu de réflexions multiples dans la bicouche nous obtenons :

$I_{sa} = \frac{\beta \sigma_{sa}}{2\alpha_a} I_0 [1 - \exp(-2\alpha_a d_a)]$	(2)
$I_{sc} = \frac{\beta \sigma_{sc}}{2\alpha_c} I_0 \exp(-2\alpha_a d_a) [1 - \exp(-2\alpha_c (D - d_a))]$	(3)

où β est la proportion de la lumière diffusée dans la direction perpendiculaire à la surface, σ_{sa} et σ_{sc} sont les coefficients de diffusion respectivement du silicium amorphe et cristallin et α_a et α_c sont les coefficients d'absorption respectivement du silicium amorphe et cristallin. Tenant compte des expressions (2) et (3) nous obtenons :

$$r = \frac{I_{sa}}{I_{sc}} = \frac{\sigma_{sa}}{\sigma_{sc}} \frac{\alpha_c}{\alpha_a} \frac{\exp(2\alpha_a d_a) - 1}{1 - \exp(-2\alpha_c (D - d_a))} \quad (4)$$

D'après [65], $\sigma_{sa}/\sigma_{sc} \approx 8,84$, pour une source de lumière laser de 532 nm : $\alpha_a = 1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_c = 10^4 \text{ cm}^{-1}$. De plus en introduisant une expression *ad hoc* de la profondeur maximum de pénétration nous obtenons [65]:

$$d_a = 33,3 \times \ln \left(\frac{8,84 + 15r}{8,84 + 0,167r} \right) \quad (5)$$

Annexe 2

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

Comme l'illustre la Figure 157, la mise en place des attaques chimiques progressives sur des tranches entières nécessite l'enchaînement de plusieurs étapes :

(a) Dans un premier temps, nous préparons la solution en introduisant l'acide nitrique (HNO_3) puis l'acide acétique (CH_3COOH) et enfin l'acide fluorhydrique (HF) dans le bac d'attaque. La mise en place de la recirculation est nécessaire pour homogénéiser la solution.

(b) De l'ordre de 20 tranches issues de la même découpe (même brique, même conditions de découpe) sont rangées dans un panier en polymère PVDF. Le panier permet de mettre jusqu'à 25 tranches dont les positions sont numérotées.

(c) Le panier des tranches est ensuite mis dans le bac d'attaque chimique et la durée d'attaque est chronométrée.

(d) Après une durée d'attaque t_i , le panier est sorti de la solution puis trempé dans un bac de rinçage rapide. La tranche indexée i est extraite puis positionnée dans un autre panier pour être rincée dans l'eau dé-ionisée. Le panier contenant le reste des tranches est remis dans le bac d'attaque. Cette étape (d) est répétée pour t_i variant de t_1 à t_{20} . L'intervalle de temps t_i et du nombre des étapes sont choisis de manière à obtenir le meilleur compromis permettant de limiter le nombre de tranches et d'avoir une bonne résolution lors des premières attaques.

(e) Lorsque toutes les tranches ont été attaquées chimiquement pendant les durées prédéterminées, le panier des tranches attaquées est introduit dans le bac de rinçage à l'eau dé-ionisée jusqu'à atteindre une résistivité de $10 \text{ M}\Omega$. Ce rinçage prolongé assure l'arrêt effectif de l'attaque chimique.

(f) Les tranches rincées sont séchées sous air sec à 65°C avant d'être caractérisées. Une étuve de séchage est utilisée pour cette opération.

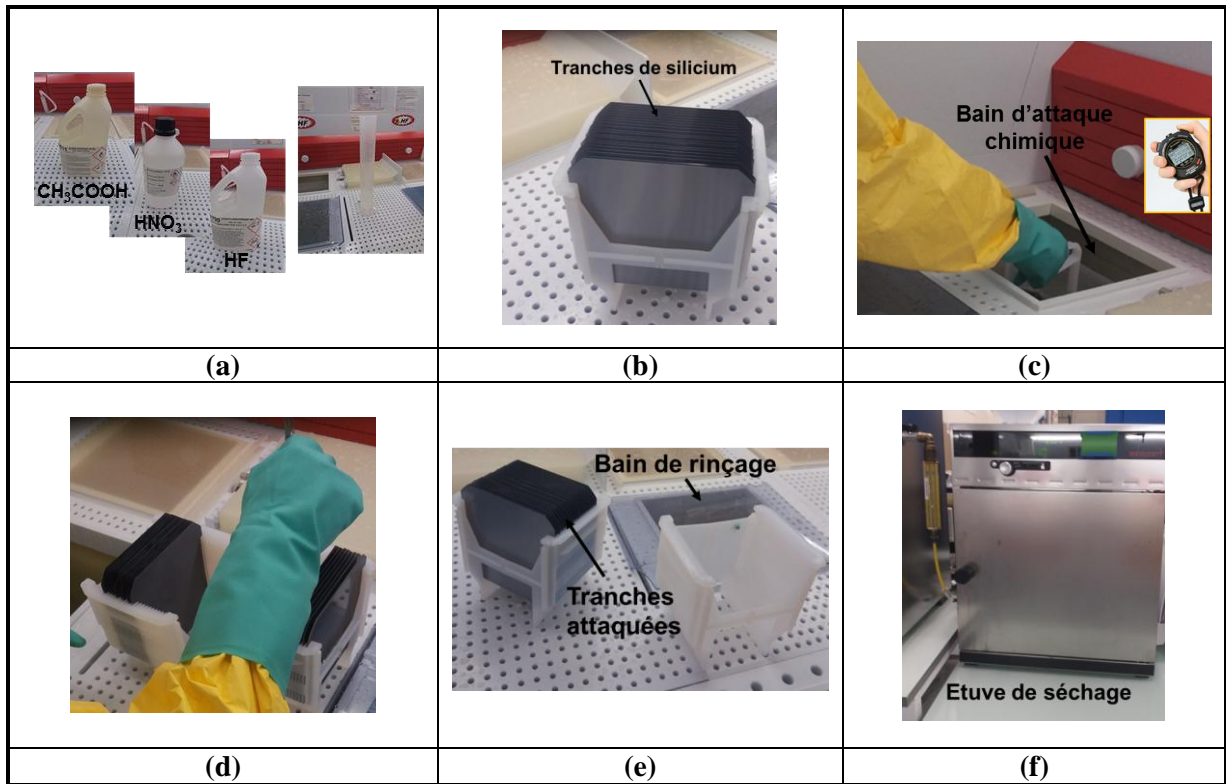


Figure 157: Illustration des étapes de l'attaque chimique progressive des tranches de silicium

Annexe 3

Calcul d'erreur de mesure d'enlèvement sur des tranches entières

La Figure 158 représente une tranche de silicium qui est caractérisée par ses propriétés géométriques comme cela est illustré dans où W est son épaisseur, a , la longueur d'une arête et A , son aire. Elle est aussi caractérisée par sa masse m_i .

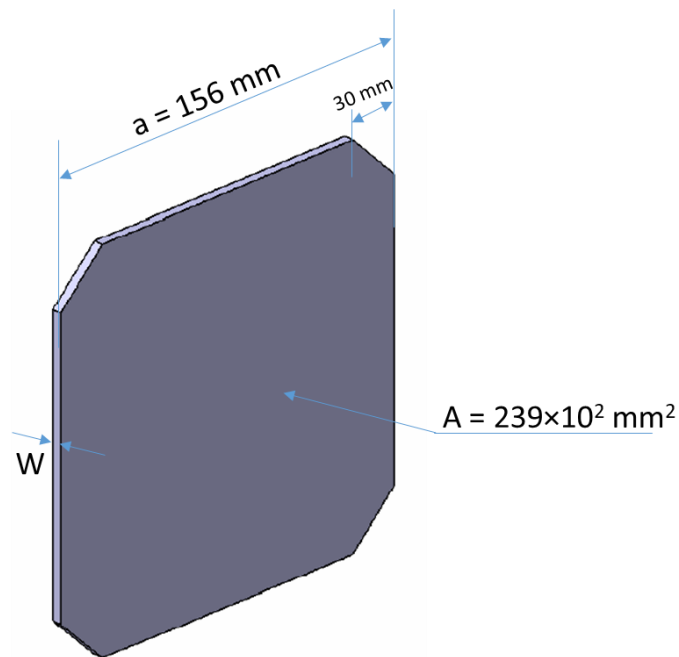


Figure 158: Représentation d'une tranche de silicium pseudo-carrée

L'enlèvement e , par attaque chimique d'une tranche, s'exprime sous la forme :

$$e = \frac{W_0 - W_i}{2} \quad (6)$$

où W_0 et W_i sont les épaisseurs respectivement avant et après attaque, par . La dérivée logarithmique de l'équation (6) conduit à :

$$\frac{de}{e} = \frac{d(W_0 - W_i)}{2(W_0 - W_i)} = \frac{1}{2} \left(\frac{dW_0}{W_0 - W_i} - \frac{dW_i}{W_0 - W_i} \right) \quad (7)$$

D'où :

$$\Delta e = \frac{e}{2} \left(\frac{\Delta W_0 + \Delta W_i}{W_0 - W_i} \right) = \frac{\Delta W_0 + \Delta W_i}{4} = \frac{\Delta W}{2} \quad (8)$$

où $\Delta W = \Delta W_0 = \Delta W_i$ est l'erreur sur la mesure d'épaisseur.

- **Mesure d'enlèvement par la méthode capacitive**

L'épaisseur de la tranche W , mesurée par la méthode capacitive, est une épaisseur moyennée sur 45 points sur la tranche (§ II.2.1.1). L'erreur sur cette mesure d'épaisseur, obtenue à partir de 10 mesures consécutives de l'épaisseur moyenne de la même tranche, est égale à : $\Delta W = 0,3 \mu\text{m}$. Par conséquent, d'après l'équation (8), l'erreur sur la mesure de l'enlèvement par la méthode capacitive est $\Delta e = 0,15 \mu\text{m}$.

- **Mesure d'enlèvement par la pesée**

L'épaisseur W mesurée par la pesée est déduite à partir de la masse de la tranche m_t par l'intermédiaire de la masse volumique du silicium ρ_{Si} :

$$W = \frac{m_t}{\rho_{Si} \times A} \quad (9)$$

La dérivée logarithmique de l'équation (9) s'écrit :

$$\frac{dW}{W} = \frac{\rho_{Si} \times A}{m_t} \frac{1}{\rho_{Si} \times A} dm_t - \frac{\rho_{Si} \times A}{m_t} \frac{m_t}{\rho_{Si} \times A^2} dA = \frac{dm_t}{m_t} - \frac{dA}{A} \quad (10)$$

Soit :

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{\Delta m_t}{m_t} + \frac{\Delta A}{A} \quad (11)$$

avec :

$$\frac{\Delta A}{A} = 2 \frac{\Delta a}{a} \quad (12)$$

d'où :

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{\Delta m_t}{m_t} + 2 \frac{\Delta a}{a} \quad (13)$$

soit :

$$\Delta W = \frac{\Delta m_t}{\rho_{Si} \times A} + 2 \frac{m_t}{\rho_{Si} \times A} \frac{\Delta a}{a} \quad (14)$$

La masse volumique du silicium est $\rho_{Si} = 2,33 \text{ g.cm}^{-3}$. La masse de la tranche est de l'ordre de $m_t = 10,6 \text{ g}$ et l'erreur de pesée est $\Delta m_t = 0,04 \text{ g}$ (déduites à partir de 10 mesures de masse d'une même tranche). La longueur de l'arête d'une tranche de silicium utilisée en PV a une tolérance dimensionnelle de $0,75 \text{ mm}$ pour $a = 156 \text{ mm}$. Pour le calcul de l'erreur sur l'épaisseur, nous prenons $\Delta a = 0,75 \text{ mm}$. L'erreur sur la mesure d'épaisseur est donc $\Delta W = 2,5 \mu\text{m}$ en appliquant l'expression (14). Finalement, l'erreur sur la mesure de l'enlèvement par la méthode de la pesée est $\Delta e = 1,25 \mu\text{m}$ d'après l'équation (8).

Annexe 4

Mesure des caractéristiques des fils de découpe utilisés

Des mesures au micromètre optique commercialisé par « Keyence »²¹ permettent une caractérisation des fils de découpe (diamètres des fils, densité de grains de diamants, hauteur des grains de diamants, épaisseur de liant entre le fil et les grains). Les acquisitions s'effectuent suivant 2 axes en utilisant l'occultation d'une nappe lumineuse produite par une LED pour mesurer les diamètres apparents d'un objet de taille micrométrique à millimétrique (40 μm à 6 mm). La technique de mesure est dite « d'ombrage ». Les mesures sont réalisées en alternant des enregistrements à 16 kHz (le maximum possible) et en général à 160 Hz. Le fil de découpé inspecté défile à une vitesse de 30 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$, soit pour 400 000 points²²:

- une longueur analysée de 12,5 m à 16 kHz (une mesure tous les 31,25 μm) ;
- une longueur analysée de 1250 m à 160 Hz (une mesure tous les 3,125 mm) ;

Les graphes que nous présentons par la suite (Figure 159, Figure 160 et Figure 161) reproduisent, en premier lieu, les enveloppes des mesures à 160 Hz de diamètres apparents D_{max} et D_{min} pour l'un des deux axes de mesure (y). En deuxième lieu, les moyennes "locales" D_{moyen} (représentées par les points verts) correspondent aux moyennes arithmétiques de chacune des mesures à 16 kHz. À l'échelle de la longueur inspectée, elle est quasi-ponctuelle. La densité linéique des grains de diamants sur le fil est déduite à partir d'un traitement des histogrammes des diamètres apparents mesurés.

- **Fil utilisé lors de la découpe des tranches du lot 4 :**

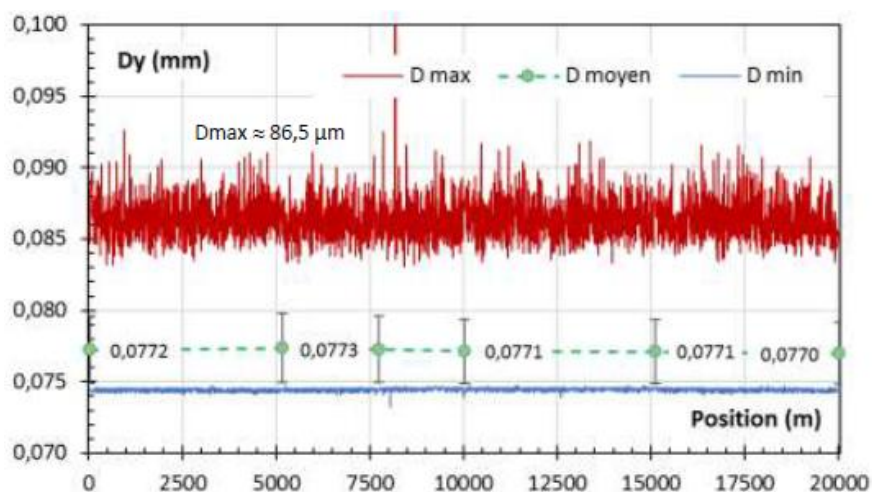


Figure 159: Mesures des diamètres réalisées sur le fil neuf utilisé pour découper les tranches du lot 4 (fil de type B, granulométrie 8-16 μm), d'après [130].

²¹ <https://www.keyence.fr/products/measurement/micrometer/ls-9000/models/ls-9006d/index.jsp>

²² R. Riva, « Exploitation du micromètre optique KEYENCE pour la caractérisation de fils de découpe diamantés », Note technique interne, CEA, Mai 2015

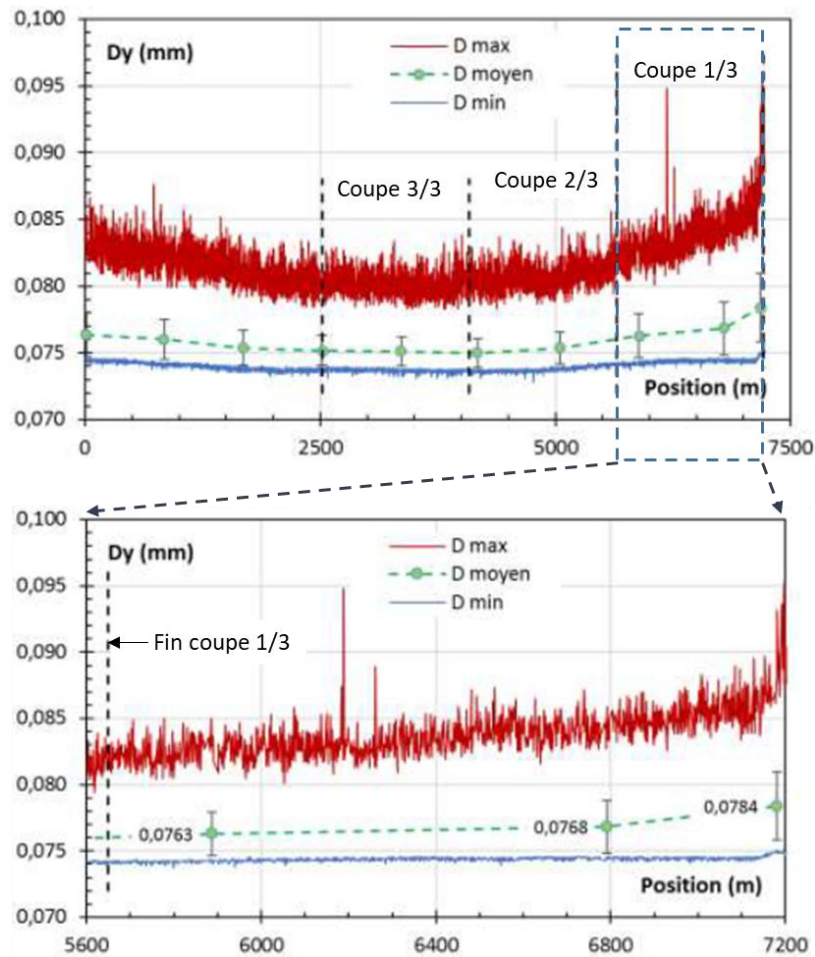


Figure 160: Mesures des diamètres réalisées sur le fil après découpe utilisé pour découper les tranches du lot 4 (fil de type B, granulométrie 8-16 μm), d'après [130].

- **Fil utilisé en découpe des tranches du lot 6:**

Comme illustré sur la Figure 161, l'inspection du fil utilisé pour découper les tranches du lot 6 (durée de coupe de 120 min) montre une forte augmentation du diamètre maximal dans les positions inférieures à 100 m.

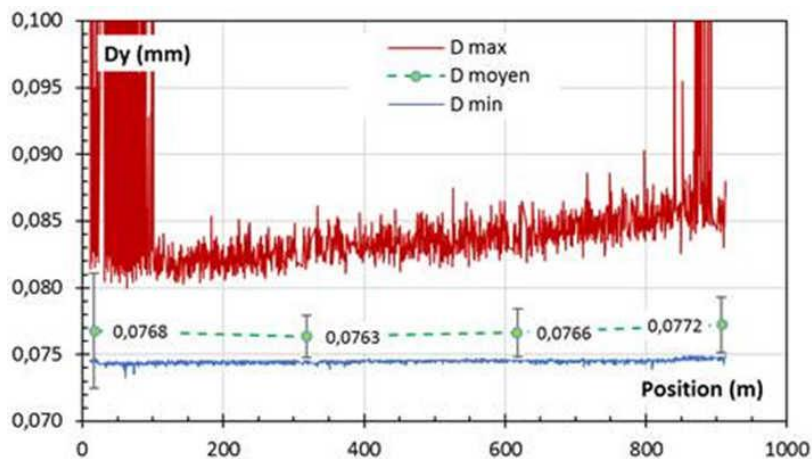


Figure 161: Mesures des diamètres réalisées sur le fil après découpe utilisé pour découper les tranches du lot 6 (fil de type B, granulométrie 8-16 μm), d'après [130].

Bibliographie

- [1] B. Ceccaroli and O. Lohne, « Solar Grade Silicon Feedstock », *Handb. Photovolt. Sci. Eng.*, 2011.
- [2] L. Arnberg, M. Di Sabatino and E. Ovreid, « State-of-the-art growth of silicon for PV applications », *J. Cryst. Growth*, vol. 360, p. 56–60, 2012.
- [3] A. Richter, M. Hermle and S. W. Glunz, « Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, n° 4, p. 1184- 1191, 2013.
- [4] O. Nos aguila, A. Danel et A. Valla, « Résultats interne CEA-INES non publiés », 2015.
- [5] V. Popovich, « Microstructure and Mechanical Aspects of Multicrystalline Silicon Solar Cells », *PhD thesis*, Delft University of Technology, Germany, 2013.
- [6] E. Felder, « Usinage par abrasion Analyses expérimentale et théorique », *Tech. Ing. Génie Mécanique*, vol. BT1, n° BM7053, 2009.
- [7] F. Coustier, J-D. Penot, G. Sanchez and M. Ly, « Diamond wire sawing: State of the art and perspectives », *Photovoltaics International, Volume 15*, 2012.
- [8] H. J. Möller, « Basic Mechanisms and Models of Multi-Wire Sawing », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, n° 7, p. 501–513, 2004.
- [9] A. Bidiville, K. Wasmer, R. Kraft and C. Ballif, « Diamond wire-sawn silicon wafers - from the lab to the cell production », in *Proceedings of the 24th EU PV-SEC*, Hamburg, p. 1400–1405. 2009.
- [10] S. Würzner, A. Falke, R. Buchwald and H. J. Möller, « Determination of the impact of the wire velocity on the surface damage of diamond wire sawn silicon wafers », *Energy Procedia*, vol. 77, p. 881- 890, 2015.
- [11] M. Buijs and K. K. Houten, « Three-body abrasion of brittle materials as studied by lapping », *Wear*, vol. 166, n° 2, p. 237- 245, 1993.
- [12] P. Rouault De Coligny, « Analysis and optimization of silicon wafers wire sawing », *Thèse*, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002.
- [13] A. Bidiville, K. Wasmer, J. Michler, P. M. Nasch, M. Van der Meer and C. Ballif, « Mechanisms of wafer sawing and impact on wafer properties », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 18, n° 8, p. 563–572, 2010.
- [14] A. Bidiville, I. Neulist, K. Wasmer and C. Ballif, « Effect of debris on the silicon wafering for solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 8, p. 2490–2496, 2011.
- [15] R. Buchwald and al., « Analysis of the topography and the sub-surface damage of Cz- and mc-silicon wafers sawn with diamond wire », *Energy Procedia Volume 38*, 2013, p.901-909, 2014.
- [16] C. Yang, F. Mess, S. N. Melkote and S. Danyluk, « Tribologically-induced Damage in Cutting and Polishing of Silicon », vol. 2, n° 1, p. 138–143, 2013.
- [17] V. Popovich, A. Riemslog, M. Janssen, I. Bennett and I. Richardson, « Characterization of Multicrystalline Silicon Solar Wafers Fracture Strength and Influencing Factors », *Int. J. Mater. Sci.*, 2013.
- [18] K. Wasmer and al., « Effects of edge defects induced by multi-wire sawing on the wafer strength », in *Proceedings of the 23rd EU PV-SEC*, Valencia, p. 1305–1310, 2008
- [19] J. D. Penot, « Surface finish and mechanical strength of diamond wire sawn wafers », in *Freiberg Sawing Symposium*, 2015.
- [20] C. Yang, F. Mess, K. Skenes, S. Melkote and S. Danyluk, « On the residual stress and fracture strength of crystalline silicon wafers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, issue 2, 2013.
- [21] H. J. Möller, C. Funke, M. Rinio, et S. Scholz, « Multicrystalline silicon for solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 487, n° 1–2, p. 179- 187, 2005.
- [22] H. Wu, « Fundamental Investigations of Cutting of Silicon for Photovoltaic Applications », *PhD Thesis*, the George W. Woodruff School of Mechanical Engineering Georgia Institute of Technology, 2012.
- [23] B. Sopori and al., « Characterizing damage on Si wafer surfaces cut by slurry and diamond wire sawing », in *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, p. 945- 950, 2013
- [24] A. M. Kovalchenko and Y. V. Milman, « On the cracks self-healing mechanism at ductile mode cutting of silicon », *Tribol. Int.*, vol. 80, p. 166–171, 2014.
- [25] P. S. Sreejith et B. K. A. Ngoi, « Material removal mechanisms in precision machining of new materials », *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 41, n° 12, p. 1831- 1843, 2001.

- [26] M. Tanaka and K. Higashida, « Crack tip dislocations revealed by electron tomography in silicon single crystal », *Scripta Materialia*, Volume 59, Issue 8, pp. 901-904, 2008.
- [27] Y. Q. Wu and Y. B. Xu, « Direct evidence for microplastic fracture in single-crystal silicon at ambient temperature », *Philos. Mag. Lett.*, vol. 78, n° 1, p. 9- 13, 1998.
- [28] P. K. Kulshreshtha, K. M. Youssef and G. Rozgonyi, « Nano-indentation: A tool to investigate crack propagation related phase transitions in PV silicon », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 96, n° 1, p. 166–172, 2012.
- [29] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel, « Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions I. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n° 11, p. 3612- 3626, 1990.
- [30] H. Robbins and B. Schwartz, « Chemical Etching of Silicon II. The System, and », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 107, n° 2, p. 108–111, 1960.
- [31] B. R. Lawn, A. G. Evans and D. B. Marshall, « Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 63, n° 9- 10, p. 574- 581, 1980.
- [32] T. Liu, P. Ge, W. Bi and Y. Gao, « Subsurface crack damage in silicon wafers induced by resin bonded diamond wire sawing », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 57, p. 147- 156, 2017.
- [33] F. Ebrahimi and L. Kalwani, « Fracture anisotropy in silicon single crystal », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 268, n° 1- 2, p. 116–126, 1999.
- [34] K. Hayashi, S. Tsujimoto, Y. Okamoto and T. Nishikawa, « Fracture Toughness of Single Crystal Silicon », *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, vol. 40, n° 451, p. 405- 410, 1991.
- [35] Y. F. Gao and P. Q. Ge, « Analysis of Grit Cut Depth in Fixed-Abrasive Diamond Wire Saw Slicing Single Crystal Silicon », *Solid State Phenom.*, vol. 175, p. 72- 76, 2011.
- [36] A. Grun, A. Lawrenz, R. Porytsky, and O. Anspach, « Investigation of wafer surfaces with space-resolved breaking strength tests and corresponding analysis of the crack depth », in *Proceedings of 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC)*, Hamburg, Germany, p. 5–9, 2011.
- [37] J. D. Penot, « Résultats internes CEA non publiés », 2013.
- [38] Y. Lee, « Evaluating subsurface damage in optical glasses », *J. Eur. Opt. Soc. - Rapid Publ.*, vol. 6, n° 0, 2011.
- [39] J. Acker, T. Koschwitz, B. Meinel, R. Heinemann and C. Blocks, « HF/HNO₃ Etching of the Saw Damage », *Energy Procedia*, vol. 38, p. 223- 233, 2013.
- [40] L. A. Kazakevich, P. P. Lugakov and I. M. Filippov, « The effect of dislocations on the charge-carrier recombination processes in irradiated silicon », *Phys. Status Solidi A*, vol. 82, n° 2, p. 511- 518, 1984.
- [41] C. Donolato, « Modeling the effect of dislocations on the minority carrier diffusion length of a semiconductor », *J. Appl. Phys.*, vol. 84, n° 5, p. 2656- 2664, 1998.
- [42] D. P. Joshi, « Carrier recombination at grain boundaries in polycrystalline silicon under optical illumination », *Solid-State Electron.*, vol. 29, n° 1, p. 19- 24, 1986.
- [43] V. Amaral De Oliveira, « Influence of processing parameters on the generation and propagation of electrically active crystalline defects in monolike silicon », *PhD Thesis*, University of Grenoble Alpes, 2016.
- [44] A. G. Aberle and U. of N. S. Wales, « Crystalline silicon solar cells: advanced surface passivation and analysis », *Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales Sydney*, 1999.
- [45] F. Lévy, « Physique et technologie des semiconducteurs », *PPUR presses polytechniques*, 1995.
- [46] B. Sopori, S. Devayajanam, and P. Basnyat, « Using minority carrier lifetime measurement to determine saw damage characteristics on Si wafer surfaces », in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference*, 2015.
- [47] B. Sopori, S. Devayajanam, and P. Basnyat, « A method for determining average damage depth of sawn crystalline silicon wafers », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, n° 4, 2016.
- [48] B. Sopori and al., « Analyses of diamond wire sawn wafers: Effect of various cutting parameters », in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference*, 2015.
- [49] T. Wang and T. F. Cizek, « Effects of sample inhomogeneity and geometry on photoconductivity decay », in *Recombination lifetime measurements in silicon, ASTM STP 1340, D.C. Gupta et al. Eds., Am. Soc. Testing and Mat.*, p. 88- 98, 1998.
- [50] M. Ernst and R. Brendel, « Modeling effective carrier lifetimes of passivated macroporous silicon layers », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 4, p. 1197- 1202, 2011.

- [51] A. Jouini and al., « Improved multicrystalline silicon ingot crystal quality through seed growth for high efficiency solar cells », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, n° 6, p. 735- 746, 2011.
- [52] C. Yang, F. Mess, K. Skenes, S. Melkote and S. Danyluk, « On the residual stress and fracture strength of crystalline silicon wafers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 2, 2013.
- [53] P. Cloetens and al., « Observation of microstructure and damage in materials by phase sensitive radiography and tomography », *J. Appl. Phys.*, p. 5878- 5886, 1997.
- [54] E. Maire, L. Salvo, P. Cloetens, et M. Di Michiel, « Tomographie à rayons X appliquée à l'étude des matériaux », *Tech. Ing. Matér. Métalliques*, n° IN20, 2004.
- [55] G. Mula and al., « Doping porous silicon with erbium: Pores filling as a method to limit the Er-clustering effects and increasing its light emission », *Sci. Rep.*, vol. 7, 2017.
- [56] G. Mula and al., « Controlling the Er content of porous silicon using the doping current intensity », *Nanoscale Res Lett.*, 2014.
- [57] MTI Instruments, « Wafer Thickness, Bow, Warp & TTV Accurate Measurement », *MTI Instruments: <https://www.eh-metrology.com/products/manual-tools/mx-20x-series/mx-204-8-21-v.html>*
- [58] J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », *Techniques de l'ingénieur*, 2013.
- [59] A. BENATMANE, « Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semi-conducteurs et optiques », *Thèse*, Université Louis Pasteur de Strasbourg I, 2002.
- [60] L. Bebay, « Résultats interne CEA non publiés », 2017.
- [61] R. Artigas, « Imaging Confocal Microscopy », in *Optical Measurement of Surface Topography*, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 237- 286, 2011.
- [62] G. Roblin, « Microscopies optiques à balayage », *Techniques de l'ingénieur*, 1999.
- [63] C. V. Raman, « A Change of Wave-length in Light Scattering », *Nature*, vol. 121, p. 619, 1928.
- [64] A. Chabli, « Formation INSTN n-CEMS -Grenoble », 14-nov-2012.
- [65] J. Yan, T. Asami, and T. Kuriyagawa, « Nondestructive measurement of machining-induced amorphous layers in single-crystal silicon by laser micro-Raman spectroscopy », *Precis. Eng.*, vol. 32, n° 3, p. 186- 195, 2008.
- [66] W. Lu, Z. J. Pei, and J. G. Sun, « Non-destructive evaluation methods for subsurface damage in silicon wafers: a literature review », *Int. J. Mach. Mach. Mater.*, vol. 2, n° 1, p. 125- 142, 2007.
- [67] A. Schwartz, « Electron Backscatter Diffraction in Materials Science », *Livre édité par Springer*, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [68] D. K. Schroder, « Semiconductor Material and Device Characterization, 3rd Edition », *Wiley Interscience*, 2006.
- [69] A. Benayad, H. Hajjaji, F. Coustier, M. Benmansour and A. Chabli, « Surface chemical-bonds analysis of silicon particles from diamond-wire cutting of crystalline silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 120, n° 23, p. 235308, 2016.
- [70] G. Hollinger, « Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS », *Techniques de l'ingénieur*, 1986.
- [71] M. Dalibart and S. Servant, « Spectroscopie dans l'infrarouge », *Techniques de l'Ingénieur*, 2000.
- [72] M. Olivier, N. Rochat, A. Chabli, G. Lefeuvre and F. Conne, « Multiple internal reflection spectroscopy: a sensitive non-destructive probe for interfaces and nanometric layers », *Mater. Sci. Semicond. Process*, vol. 4, n° 1, p. 15- 18, 2001.
- [73] N. Rochat, A. Chabli, F. Bertin, M. Olivier, C. Vergnaud and P. Mur, « Attenuated total reflection spectroscopy for infrared analysis of thin layers on a semiconductor substrate », *J. Appl. Phys.*, vol. 91, n° 8, p. 5029- 5034, 2002.
- [74] Sébastien GRANGE et Jean-Loup PRENSIER, « Le modèle de Weibull : un critère de rupture probabiliste », *ENS Paris-Saclay - éducol STI*, 2006. .
- [75] W. Weibull, « A statistical theory of the strength of materials », *Ingeniors Vetensk. Akad.*, 1939.
- [76] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. Pollak, and M. Cardona, « Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon », *Solid State Commun.*, vol. 8, n° 2, p. 133-138, 1970.
- [77] I. De Wolf, « Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 2, p. 139, 1996.
- [78] T. Englert, G. Abstreiter and J. Pontcharra, « Determination of existing stress in silicon films on sapphire substrate using Raman spectroscopy », *Solid-State Electron.*, vol. 23, n° 1, p. 31- 33, 1980.

- [79] J. Menéndez and M. Cardona, « Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and α -Sn: Anharmonic effects », *Phys. Rev. B*, vol. 29, n° 4, p. 2051- 2059, 1984.
- [80] M. W. Jenkins, « A New Preferential Etch for Defects in Silicon Crystals », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, n° 5, p. 757- 762, 1977.
- [81] B. Schwartz and H. Robbins, « Chemical Etching of Silicon IV . Etching Technology », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 12, p. 1903- 1909, 1976.
- [82] F. Sevenig, L. Breitenstein, A. Oltersdorf, K. Zimmermann and M. Hermle, « Investigation on the Impact of Metallic Surface Contaminations on Minority Carrier Lifetime of a-Si:H Passivated Crystalline Silicon », *Energy Procedia*, vol. 8, n° Supplement C, p. 288- 293, 2011.
- [83] K. Kimura, M. Takahashi and H. Kobayashi, « Metal Removal and Defect Passivation Performed on Si Wafers for Solar Cell Use by HCN Treatments », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 3, n° 2, p. Q11- Q15, 2014.
- [84] M. Pawlik, « Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement », *Thèse*, Ecole centrale de Lille, 2015.
- [85] J.F. Lelièvre, « Elaboration de SiNx:H par PECVD: optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques », *Thèse*, Institut Nationale de Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [86] R. Hezel and K. Jaeger, « Low- Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, n° 2, p. 518- 523, 1989.
- [87] G. Agostinelli and al., « Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, p. 3438- 3443, 2006.
- [88] G. Dingemans and W. M. M. Kessels, « Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 30, n° 4, p. 040802, 2012.
- [89] R. Kotipalli, R. Delamare, O. Poncelet, X. Tang, L. A. Francis and D. Flandre, « Passivation effects of atomic-layer-deposited aluminum oxide », *EPJ Photovolt.*, vol. 4 (45107), 2013.
- [90] G. Dingemans, N. M. Terlinden, D. Pierreux, H. B. Profijt, M. C. M. van de Sanden, et W. M. M. Kessels, « Influence of the Oxidant on the Chemical and Field-Effect Passivation of Si by ALD Al[₂O₃] », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 14, n° 1, p. H1, 2011.
- [91] J. Schmidt, B. Veith, and R. Brendel, « Effective surface passivation of crystalline silicon using ultrathin Al₂O₃ films and Al₂O₃/SiNx stacks », *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 3, n° 9, p. 287- 289, 2009.
- [92] H. Nagel, C. Berge and A. G. Aberle, « Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors », *Journal of Applied Physics*, Vol 86, No 11, 6218, 1999. .
- [93] R. A. Sinton, A. L. Blum and J. S. Swirhun, « Overview and Latest Developments in Photoconductance Lifetime Measurements in Silicon », *Solid State Phenom.*, vol. 205- 206, p. 103- 109, 2014.
- [94] A. Cuevas and R. A. Sinton, « Characterisation and Diagnosis of Silicon Wafers and Devices », *In Practical Handbook of Photovoltaics : Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2003.
- [95] K. L. Luke and L. Cheng, « Analysis of the interaction of a laser pulse with a silicon wafer: Determination of bulk lifetime and surface recombination velocity », *J. Appl. Phys.*, vol. 61, n° 6, p. 2282- 2293, 1987.
- [96] A. Kumar, S. Kaminski, S. N. Melkote and C. Arcona, « Effect of wear of diamond wire on surface morphology, roughness and subsurface damage of silicon wafers », *Wear*, vol. Complete, n° 364- 365, p. 163- 168, 2016.
- [97] Y. G. Gogotsi, A. Kailer and K. G. Nickel, « Phase transformations in materials studied by micro-Raman spectroscopy of indentations », *Mater. Res. Innov.*, vol. 1, n° 1, p. 3- 9, 1997.
- [98] A. B. Mann, D. van Heerden, J. B. Pethica, P. Bowes and T. P. Weihs, « Contact resistance and phase transformations during nanoindentation of silicon », *Philos. Mag. A*, vol. 82, n° 10, p. 1921- 1929, 2002.
- [99] V. Domnich and Y. Gogotsi, « Phase Transformations in Silicon Under Contact Loading », *Rev Adv Mater Sci*, vol. 3, p. 1–36, 2002.
- [100] Z. Zeng, Q. Zeng, W. L. Mao and S. Qu, « Phase transitions in metastable phases of silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 10, p. 103514, 2014.
- [101] M. M. Khayyat, G. K. Banini, D. G. Hasko and M. Munawar Chaudhri, « Raman microscopy investigations of structural phase transformations in crystalline and amorphous silicon due to

- indentation with a Vickers diamond at room temperature and at 77 K », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 36, p. 1300- 1307, 2003.
- [102] Kailer Andreas, Nickel Klaus G. and Gogotsi Yury G., « Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 30, n° 10, p. 939- 946, 1999.
- [103] I. Kashkoush, G. Chen, D. Nemeth and J. Rieker, « Wafer surface preparation for high-efficiency solar cells », in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, p. 1211- 1213, 2014.
- [104] C. Kranz and al., « Industrial Cleaning Sequences for Al₂O₃-passivated PERC Solar Cells », *Energy Procedia*, vol. 55, n° Supplement C, p. 211- 218, 2014.
- [105] S. Meyer, S. Wahl, S. Timmel, R. Köpge and B.-Y. Jang, « The impact of wafering on organic and inorganic surface contaminations », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 378, n° Supplement C, p. 384- 387, 2016.
- [106] M.F.HochellaJr and A.H.Carim, « A reassessment of electron escape depths in silicon and thermally grown silicon dioxide thin films », *Surface science letters*, Volume 197, Issue 3, Pages L260-L268, 1988.
- [107] P. J. H. Grunthaner, « The localization and crystallographic dependence of Si suboxide species at the SiO₂/Si interface », *J. Appl. Phys.*, p. 629- 638, 1987.
- [108] J. F. Moulder, « Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data », *Physical Electronics*, 1995.
- [109] M. Casamassima, E. Darque-Ceretti, A. Etcheberry and M. Aucouturier, « Correlation between Lewis donor/acceptor properties determined by XPS and Brønsted acid/base properties determined by rest-potential measurements, for aluminium and silicon oxides », *J. Mater. Sci.*, vol. 28, n° 15, p. 3997- 4002, 1993.
- [110] C. Chung and V.-N. Le, « Depth of cut per abrasive in fixed diamond wire sawing », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 80, n° 5- 8, p. 1337- 1346, 2015.
- [111] N. BROLL, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Techniques de l'Ingénieur*, 1996.
- [112] B. De Carvalho Pinheiro, « Étude par diffraction des rayons X des modifications microstructurales en cours de fatigue », *Thèse*, Université Lille1 - Sciences et Technologies, 2011.
- [113] N. BROLL, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Techniques de l'ingénieur*, 1996.
- [114] T. Ungár, « Dislocation densities, arrangements and character from X-ray diffraction experiments », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 309- 310, p. 14- 22, 2001.
- [115] S. Wright, M. Nowell and D. Field, « A Review of Strain Analysis Using Electron Backscatter Diffraction », *Microsc Microanal.*, vol. 17, 2011.
- [116] M. J. Hill and D. J. Rowcliffe, « Deformation of silicon at low temperatures », *J. Mater. Sci.*, vol. 9, n° 10, p. 1569- 1576, 1974.
- [117] J. Yan, H. Takahashi, X. Gai, H. Harada, J. Tamaki, et T. Kuriyagawa, « Load effects on the phase transformation of single-crystal silicon during nanoindentation tests », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 423, n° 1- 2, p. 19-23, 2006.
- [118] T. Shibata, A. Ono, K. Kurihara, E. Makino and M. Ikeda, « Cross- section transmission electron microscope observations of diamond- turned single- crystal Si surfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, n° 20, p. 2553- 2555, 1994.
- [119] H. Seigneur, E. J. Schneller, N. S. Shiradkar and W. V. Schoenfeld, « Effect of Diamond Wire Saw Marks on Solar Cell Performance », *Energy Procedia*, vol. 92, n° Supplement C, p. 386- 391, 2016.
- [120] S. Würzner, M. Herms, T. Kaden, H. J. Möller and M. Wagner, « Characterization of the Diamond Wire Sawing Process for Monocrystalline Silicon by Raman Spectroscopy and SIREX Polarimetry », *Energies*, vol. 10, n° 4, 2017.
- [121] J. Schmidt, B. Veith, F. Werner, D. Zielke and R. Brendel, « Silicon surface passivation by ultrathin Al₂O₃ films and Al₂O₃/SiN_x stacks », in *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Hawaii, USA, 2010
- [122] C. Barbos and al., « Characterization of Al₂O₃ Thin Films Prepared by Thermal ALD », *Energy Procedia*, vol. 77, p. 558- 564, 2015.
- [123] H. C. Sio and al., « The influence of crystal orientation on surface passivation in multi-crystalline silicon », in *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, p. 1770- 1775, 2013.

- [124] L. E. Black, T. C. Kho, K. R. McIntosh and A. Cuevas, « The Influence of Orientation and Morphology on the Passivation of Crystalline Silicon Surfaces by Al₂O₃ », *Energy Procedia*, vol. 55, p. 750- 756, 2014.
- [125] S. C. Vitkavage, E. A. Irene and H. Z. Massoud, « An investigation of Si- SiO₂ interface charges in thermally oxidized (100), (110), (111), and (511) silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 10, p. 5262- 5272, 1990.
- [126] D. K. Schroder, « Recombination Lifetimes in Silicon », in *Recomb. Lifetime Meas. Silicon - STP1340*, 1998.
- [127] A. Cuevas, M. Stocks, D. McDonald, M. Kerr and C. Samundsett, « Recombination and trapping in multicrystalline silicon », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 46, n° 10, p. 2026- 2034, 1999.
- [128] T. Vladimirov Arguirov, « Electro-optical properties of dislocations in silicon and their possible application for light emitters », *PhD Thesis*, Faculty of Mathematics, Science and Computer Science - The Brandenburg Technical University Cottbus, 2008.
- [129] D. Paehler, D. Schneider and M. Herben, “Nondestructive characterization of sub-surface damage in rotational ground silicon wafers by laser acoustics”, *Microelectronic Engineering* 84 pp. 340–354, 2007
- [130] R. Riva, « Résultats internes CEA non publiés », 2016.

Liste des acronymes

μ W-PCD	MicroWave- Photo-Conductivity Decay
ALD	Atomic Layer Deposition
a-Si	Amorphous Silicon
ATR	Attenuated Total Reflexion
CCD	Charge Coupled Device
c-Si	Cristalline Silicon
Cz	Czochralski
DDV	Durée De Vie
DRX	Diffraction des Rayons X
DSS	Directional Solidification System
DW	Diamond Wafering
EBSD	Electron BackScattered Diffraction
EDI	Eau Dé-ionisée
EDIC	Eau Dé-ionisée-Coolant (eau déionisée avec surfactant)
EDV	Eau De Ville
EDVC	Eau De Ville-Coolant (eau de ville avec surfactant)
FFT	Fast Fourier Transform
FIB	Focused Ion Beam
FTIR	Fourier Transform Infra-Red spectrometry
FWHM	Full Width at Half Maximum
FZ	Float Zone
mc-Si	Multicristalline Silicon
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MG-Si	Metallurgical Grade Silicon
MID	Middle
MS	Machine Side
OS	Operator Side
PCD	PhotoConductivity Decay
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PV	Photovoltaïque
pV	pseudo-Voigt
P-V	Peak-to-Valley
QSS-PCD	Quasi Steady State-PhotoConductivity Decay
RF	Radio Frequency
RMS	Root Mean Square
RSD	Relative Standard Deviation
SC	Standard Cleaning
SiC	Silicon Carbide
SoG-Si	Solar-Grade-Silicon

SRH	Shockley-Read-Hall
SSD	Sub-Surface Damage
SW	Slurry Wafering
TEM	Transmission Electron Microscopy
Tr-PCD	Transient PhotoConductivity Decay
TTV	Total Thickness Variation
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Liste des symboles

α_0	Demi-angle au sommet d'un indenteur Vickers	[°]
θ_i	Position angulaire d'un grain de diamant sur le fil	[°]
P	Force normale d'indenteur	[N]
Q	Force tangentielle d'indenteur	[N]
h_i	Profondeur d'indentation	[m]
C_{mi}	Profondeur théorique des fissures médianes créées par indentation	[m]
C_{li}	Profondeur théorique des fissures latérales créées par indentation	[m]
X_e^M	Coefficient du champs de contraintes élastique générée par indentation	-
X_r^M	Coefficient du champs de contraintes plastique générée par indentation	-
E	Module d'Young du silicium	[Pa]
H	Dureté du silicium	[Pa]
K_{IC}	Ténacité (ou résistance à la propagation des fissures) du silicium	[Pa.m ^{1/2}]
V_f	Vitesse du fil en découpe	[m.s ⁻¹]
V_a	Vitesse d'avance de la brique en découpe	[m.s ⁻¹]
α	Angle d'un biseau poli	[°]
h_c	Profondeur de pénétration des fissures	[m]
L	Etendue horizontale des traces de fissures sur un biseau poli	[m]
V	Vitesse d'attaque chimique	[m.s ⁻¹]
m_t	Masse d'une tranche	[kg]
A	Aire de la tranche	[m ²]
a	Longueur d'arête d'une tranche	[m]
ρ_{Si}	Masse volumique du silicium	[kg.m ⁻³]
τ_{eff}	Durée de vie effective des porteurs de charges minoritaires	[s]
τ_v	Durée de vie en volume des porteurs de charges minoritaires	[s]
τ_{SRH}	Durée de recombinaisons SRH	[s]
τ_{Auger}	Durée de recombinaisons Auger	[s]
$\tau_{radiative}$	Durée de recombinaisons radiatives	[s]
C_p	Coefficient de recombinaisons Auger	[m ⁶ .s ⁻¹]
N_T	Concentration de défauts dans le gap du silicium	[m ⁻³]
E_T	Position en énergie des défauts dans le gap du silicium	[eV]
E_i	Position en énergie du milieu de la bande interdite	[eV]
n	Concentration des électrons	[m ⁻³]
p	Concentration des trous	[m ⁻³]
n_0	Concentration des électrons en volume à l'équilibre thermodynamique	[m ⁻³]
p_0	Concentration des trous en volume à l'équilibre thermodynamique	[m ⁻³]
n_i	Concentration de porteurs intrinsèques	[m ⁻³]
σ_n	Section efficace des électrons	[m ²]
σ_p	Section efficace des trous	[m ²]
v_{th}	Vitesse thermique des porteurs	[m.s ⁻¹]
k	Constante de Boltzmann	[m ² .kg.s ⁻² .K ⁻¹]
T	Température	[K]

B	Coefficient de recombinaison radiative	$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
D	Coefficient de diffusion des porteurs de charges	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
S	Vitesse de recombinaison	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
S_{eff}	Vitesse de recombinaison effective	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
W	Epaisseur	$[\text{m}]$
S_a	Ecart moyen arithmétique du profil	$[\text{m}]$
S_z	Hauteur maximale du profil	$[\text{m}]$
d	Distance interréticulaire entre des plans cristallins	$[\text{m}]$
λ	Longueur d'onde	$[\text{m}]$
θ	Angle d'incidence en DRX	$[\text{°}]$
Ψ	Angle d'inclinaison de l'échantillon par rapport à la normale en DRX	$[\text{°}]$
φ	Angle de rotation de l'échantillon dans son plan en DRX	$[\text{°}]$
k_α	Longueur d'onde d'une radiation en DRX	$[\text{m}]$
E_{cin}	Energie cinétique des photoélectrons	$[\text{eV}]$
E_l	Energie de liaison des atomes	$[\text{eV}]$
h	Constante de Planck	$[\text{J} \cdot \text{s}]$
ν	Fréquence d'onde électromagnétique	$[\text{Hz}]$
F	Flux de photons	$[\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
T_a	Facteur de transmission de l'analyseur en XPS	-
w_0	Angle solide d'acceptance des électrons dans l'analyseur en XPS	$[\text{°}]$
λ_e	Libre parcours moyens des électrons	$[\text{m}]$
λ_{oxyde}	Libre parcours moyens des électrons dans la couche d'oxyde	$[\text{m}]$
θ_c	Angle de collection en XPS	$[\text{°}]$
P_f	Probabilité de rupture	-
σ_f	Contrainte appliquée en flexion 4 ligne	$[\text{Pa}]$
σ_0	Contrainte caractéristique de rupture en flexion 4 ligne	$[\text{Pa}]$
m	Module de Weibull	-
w_a	Ecart type (fonction Gaussienne)	-
γ	Largeur à mi-hauteur (fonction Lorentzienne)	-
λ_{0pv}	Position spectrale du maximum (fonction pseudo-Voigt)	-
η	Coefficient de mélange (fonction pseudo-Voigt)	-
λ_{0g}	Position spectrale du maximum (fonction Gaussienne)	-
h_{pv}	Aire (fonction pseudo-Voigt)	-
h_g	Aire (fonction Gaussienne)	-
Q_f	Densité des charges fixes	$[\text{m}^{-2}]$
D_{it}	Densité de défauts d'interfaces	$[\text{m}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}]$
G	Taux de génération des porteurs	$[\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$
R	Taux de recombinaison des porteurs	$[\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$
q	Charge de l'électron	$[\text{C}]$
\vec{J}	Vecteur densité de courant	$[\text{A} \cdot \text{m}^{-2}]$
μ_n	Mobilité des électrons	$[\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
μ_p	Mobilité des trous	$[\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
σ	Conductivité électrique	$[\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$
f_{opt}	Constante optique	-
I_0	Intensité lumineuse	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-2}]$

$R(\infty)$	Facteur de sensibilité en XPS	-
I_{∞}	Intensité diffractée totale en DRX	[W]
μ	Coefficient d'absorption des rayons X	[m ⁻¹]
ε	Déformation	[%]
N_d	Concentration de dopage	[m ⁻³]
$n_{pièges}$	Concentration des pièges	[m ⁻³]
σ_{sa}	Coefficient de diffusion de la lumière dans la couche de silicium amorphe	[m ⁻¹]
σ_{sc}	Coefficient de diffusion de la lumière dans la couche de silicium cristallin	[m ⁻¹]
α_a	Coefficient d'absorption de la lumière dans la couche de silicium amorphe	[m ⁻¹]
α_c	Coefficient d'absorption de la lumière dans la couche de silicium amorphe	[m ⁻¹]

Résumé : Pour l'industrie photovoltaïque l'optimisation de la découpe de lingots de silicium cristallin en tranches représente un enjeu à la fois économique et scientifique. 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 par les défauts qui est la principale limite du rendement des cellules solaires. Ce travail de thèse concerne la caractérisation de la nature et de l'extension de l'endommagement généré par une technique de découpe innovante réalisée à l'aide de fils diamantés. Un objectif majeur est d'évaluer l'épaisseur de la couche de silicium perturbée ainsi que son influence sur les processus de recombinaisons des porteurs de charges. Dans un premier temps, les tranches de silicium brutes de découpe sont caractérisées du point de vue de leur géométrie, de la morphologie de leur surface et de ses propriétés cristallines et chimiques. Les résultats de cette caractérisation constituent le point initial des caractérisations physico-chimiques en fonction de la profondeur qui sont réalisées soit sur coupes, biaisées ou transverses, d'échantillons bruts de découpe, soit sur la surface après enlèvement progressif de matière par des attaques chimiques en solution acide diluée. Des protocoles de préparation d'échantillons ainsi que de nombreuses techniques de caractérisation sont mis en œuvre. En particulier des techniques de microscopie (optique, confocale, électronique), de spectroscopie de photoélectrons, de diffraction de rayons X, de spectroscopie Raman ainsi que des essais de résistances mécaniques aboutissent à une caractérisation multi-échelle des tranches. Un polissage en coupes biaisées avec un angle faible permet d'étendre la zone d'observation des défauts en profondeur et de faire une analyse statistique de l'endommagement. À partir des enlèvements progressifs par attaque chimique, la vitesse d'enlèvement et la mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires de charges sont les deux paramètres sensibles à l'endommagement qui sont analysés. La durée de vie est obtenue via la mesure de la décroissance de photoconductivité sur des surfaces passivées par différents traitements. L'analyse des résultats a permis de faire une analyse critique de la méthodologie de caractérisation retenue et de proposer une distribution de l'endommagement en trois zones. En extrême surface une couche de silicium amorphe suivie d'une couche écrouie avec une forte densité de défauts cristallographiques qui s'étend sur 500 nm. Puis une zone de forte densité de fissures qui se propagent en sub-surface. Cette zone de forte densité s'étend sur 2 à 3 microns et dépend essentiellement des caractéristiques du fil et de son usure en fonction des conditions de découpe. Enfin, une zone comportant des fissures isolées de forte profondeur de pénétration. La distribution des fissures est hétérogène à la surface des tranches et d'une tranche à l'autre d'une même découpe. En particulier, l'interaction de l'attaque chimique avec les fissures est un point déterminant de l'évaluation de l'épaisseur de la zone endommagée.

Mots clés : Silicium, Cellules solaires photovoltaïques, Découpe au fil diamanté, Endommagement, Fissures, Résistance mécanique, Topographie de surface, Phases cristallines de surface, Chimie de surface, Enlèvement progressif, Durée de vie des porteurs de charges

Abstract: For the photovoltaic industry (PV), the optimization of the slicing of silicon ingots into wafers is both an economic and a scientific issue. The economic challenge is to reduce wastage during slicing. Scientifically it is necessary to understand the impact of sawing on the quality of the silicon near the surface. This PhD research work aims to characterize the nature and extent of the damage generated by an innovative cutting technique using diamond wires. A major objective is to evaluate the thickness of the subsurface damage layer (called SSD layer). In order to characterize the SSD layer, physical and chemical investigations as a function of depth are performed on either as-cut surfaces, bevels or cross-sections or by removal of material by sequential etching in diluted solutions. Sample preparation protocols as well as many characterization techniques are used. In particular microscopy techniques (optical, confocal, electron), photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and tensile testing allow multiscale characterization of wafers and coupons. A low angle bevel polishing extends the observation zone of deep defects and allows a statistical analysis to be performed. From the progressive removal by chemical etching, the removal rate and the measurement of the lifetime of the minority carriers are two parameters, sensitive to the damage, that are analyzed. The lifetime is obtained by measuring the decay of photoconductivity on surfaces passivated by different treatments. The analysis of the results has resulted in a critical analysis of the chosen characterization methodology and to propose a distribution of the damage in three areas. First at the extreme surface, an amorphous silicon layer followed by a hardened layer with a high density of crystallographic defects extends over 500 nm. Then an area of high density of cracks that propagate into the sub-surface is observed. This zone of high density extends over 2 to 3 microns and depends essentially on the characteristics of the wire and its wearing as a function of the cutting conditions. Finally, the deeper area shows isolated cracks of high depth of penetration. The distribution of the cracks is heterogeneous over the surface of the slices and from one slice to the other from the same run. In particular, it is shown that the interaction of the chemical etching with the cracks is a determining point for the evaluation of the thickness of the damaged zone.

Keywords: Silicon, Photovoltaic solar cells, Diamond Wire Sawing, Subsurface Damage, Cracks, Mechanical strength, Surface topography, Surface crystalline phase, Surface chemistry, Sequential etching, Carrier lifetime