



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

**Université Saad DAHLAB de BLIDA
Faculté des Sciences
Département physique**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de
Master
En Energies Renouvelables**

Thème :

***Caractérisation de la durée de vie des électrons par
QSSPC dans les plaquettes de silicium multi cristallin
type-P destinées aux cellules photovoltaïques***

Réalisé par:

HARAZI Mohamed

**Nacer Said
El bey mousses
Aïssat .A
D. BOUHAFS**

**Professeur /USDB.
MAA /USDB.
Professeur USDB.
DR/CRTSE**

**président
Examineur
Encadreur
Encadreur**

2013/2014



Remerciement

On tient à remercier Dieu tout puissant de nous avoir permis de mener à bien notre mission.

On remercie également notre encadreur **Mr. D. BOUHAFS** pour l'orientation, la confiance et la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené à bon escient

*Je tiens à remercier **Mr. Aïssat**, Professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida, d'avoir accepté d'être mon Co-Encadreur.*

Nous tenons un grand et un spécial remerciement Les gens **CRTSE** pour leur sympathie, leur aide et ses encouragements.

Nous remercions le membre de jury pour nous avoir fait l'honneur de juger notre travail.

Nous tenons à remercier également et énormément nos amis ainsi toute personne qui nous a aidés de près ou de loin.



Merci.

Harazi mohamed



Dédicace

C'est avec un immense plaisir que Je dédie cet humble travail

*A mes chers **parents** qui sont toutes ma vie et tout ce que j'ai de plus cher au monde, en témoignage de ma reconnaissance infinie pour ses nombreux sacrifices.*

Que Dieu les gardes et leur procure la santé et le bonheur.

*Ainsi qu'à mes amies **Samet Lamine, Belhadi Ahmed** pour son aide et courage.*

*A mes proches amies : **fakiri Ahmed, ben Yahia Med, Bouraya Sofiane et Kouyane Salah** et surtout **kouihal Fatima Zahra** qui ont souvent trouvé les mots nécessaires pour me donner le courage d'accomplir ce travail ainsi leur bonne humeur.*

A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.



Merci.

Harazi mohamed

ملخص

الأبحاث التي أجريت كجزء من هذه الذاكرة على تحقيق الأهداف التالية:

تحسين نوعية الكهربائية من ركائز السيليكون متعدد البلورات التي تم الحصول عليها في هذه الوحدة التي كتبها مبادل حراري سحب طريقة (MEH) ، مع gniretteg الفوسفور الخارجي.

تطوير مصدرا جديدا من الفوسفور المنشطات لتحقيق المصدرة p+n على السيليكون ركائز متعددة البلورية.

أجرينا دراسة gniretteg الخارجي الفوسفور نشر تطبيقها على رقائق السيليكون المتعدد البلورات STDU/MEH. واستخدمت مصدرا لآداء gniretteg: التشكيل المصدر مع gniretteg موحد ومصدر السائل ICOP₃ بالبيانين: gniretteg متجانس والموسعة. تطبيق gniretteg الخارجي بمصدر السائل ICOP₃ في فرن نشر التقليدي فضلا عن مصادر التشكيل، أدت إلى تحسين كبير في العمر (T_{eff})

القيم الأولية يقاس على ركائز السيليكون متعددة البلورية هي من أجل من 3 إلى 8 ميلي ثانية.

حصلنا على زيادة صافية في عمر 15-37 مع العمليات متجانسة.

Résumé

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de cette mémoire ont pour objectifs :

- L'amélioration de la qualité électrique des substrats de silicium multi cristallin obtenu dans notre Unité par le procédé de tirage à échangeur thermique (HEM), avec le gettering externe au phosphore.
- L'élaboration d'une nouvelle source dopante au phosphore pour réaliser des émetteurs n+p sur des substrats de silicium multi cristallin (Si-mc).

Nous avons procédé à l'étude du gettering externe par diffusion de phosphore appliqué sur des plaquettes de Si-mc HEM/UDTS. Deux sources ont été utilisées pour effectuer le gettering ; une source préforme avec un gettering homogène et une source liquide de POCl_3 avec deux schémas : gettering homogène et étendu. L'application du gettering externe par source liquide de POCl_3 dans un four de diffusion conventionnel ainsi que par les sources préformes, ont conduit à une nette amélioration de la durée de vie (τ_{eff}). Les valeurs initiales mesurées sur des substrats de Si-mc sont de l'ordre de 3 à 8 μsec . Nous avons obtenu une nette augmentation de la durée de vie de 15 à 37 μsec avec les procédés homogène et étendu par source liquide POCl_3 , et 20 μsec avec gettering par des sources préformes.

Summary

The research objectives carried out in this project of our memory are:

- The improvement of the electric quality of the multicrystalline silicon (mc-Si) substrate obtained in our Unity by the growth process of heat exchanger method (HEM), using an external phosphorus gettering.
- The development of a new doping source of phosphorus to produce n+p emitters on silicon multicrystalline substrates destined to photovoltaic solar cells.

We have proceeded to the study of the external gettering by phosphorus diffusion applied to mc-Si (HEM/UDTS) substrates. Two sources were used to carry out the gettering: The phosphorous preforms sources with a homogeneous gettering and a liquid source of POCl_3 with two diagrams: homogeneous and extend gettering. The application of the external gettering by liquid source in a conventional furnace, as by the preforms sources led to a clear improvement of the lifetime (τ_{eff}). The initial values measured on mc-Si substrates are in the range of 3 to 8 μsec . We obtained an increase in the lifetime of about 15 to 37 μsec with the homogeneous and extended gettering using liquid source POCl_3 processes, and 20 μsec with gettering by preform sources process.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Chapitre 1

Etude des phénomènes de recombinaison dans le silicium

I.1 INTRODUCTION	4
I.2 LA QUALITE DES SILICIUM UTILISE POUR LA FABRICATION DES CELLUL PHOTOVOLTAIQUES.....	5
I.2.1 Les défauts cristallins	8
I.2.2 Les impuretés métalliques.....	9
I.3 LES MECANISME DE RECOMBINAISONS	9
I.3.1 La recombinaison des charges électriques de silicium.....	10
I.3.1.1 Recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH)	11
I.3.1.2 Recombinaison Radiative	14
I.3.1.3 Recombinaison d'Auger	16
I.3.1.4 Recombinaison en surface.....	17
I.4 LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE GETTERING POUR LE SILICIUM	18
I.4.1 Définition du procédé	18
I.4.2 Les différents procédés du gettering	19
I.5 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	22
I.5.1 La technique Quasi-Steady-State Photo-Conductance (QSSPC)	22
I.5.2 La spectrométrie de masse d'ions secondaires(SIMS)	24
I.5.3 La technique 4-pointes.....	26
I.6 CONCLUSION.....	27

Chapitre 2

Effet du gettering par diffusion de phosphore sur la durée de vie des porteurs de charges dans le silicium multicristallin

II.1 INTRODUCTION	28
II.2 GETTERING HOMOGENE AU PHOSPHORE.....	28
<i>II.2.1</i> Préparation de la surface des plaquettes de silicium	28
II.3 MESURE DE LA DUREE DE VIE PAR LA TECHNIQUE (QSSPC)	33
II.4 CONCLUSION.....	35
CONCLUSION GENERALE.....	36
Bibliographies.....	37

List des figures

Figure I.0 : *répartition des différents matériaux sur le marché photovoltaïque.*

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

Figure I-2 : *Effet de la concentration des impuretés métalliques sur le rendement de Conversion de cellules solaires à base de silicium monocristallin*

Figure I.3 : *Types de recombinaison dans un semi-conducteur : (a) SRH, (b) Radiative, (c) Auger*

Figure I.4 : *Mécanisme de recombinaison SRH*

Figure I.5 : *Modélisation de la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection pour un échantillon de silicium de type p ($1\Omega.cm$) à partir des courbes théoriques de durée de vie radiative, SRH et Auger*

Figure I.6 : *Mécanisme de recombinaison radiative*

Figure I.7 : *Mécanisme de recombinaison Auger. L'excès d'énergie issu de la recombinaison peut être transférée à un électron (a) ou à un trou (b)*

Figure I.8 : *Mécanisme de recombinaison de surface*

Figure 1.9 : *Principe du gettering externe.*

Figure 1-10 : *Schéma du mécanisme de l'effet getter.*

Figure 1-11 : *Effet du gettering suivant la nature chimique des impuretés*

Figure I.12 : *Schéma du dispositif de mesure de la durée de vie.*

Figure I.13 : *Schéma de fonctionnement d'une sonde ionique CAMECA IMS4f.*

Figure I.14 : *Schéma des quatre pointes pour la mesure de la résistance carrée*

Figure. II.1 : *Schéma simplifié du four en quartz utilisé pour la diffusion de phosphore dans les plaquettes de Si-mc.*

Figure. II.2: *gettering homogène.*

Figure. II.3 : *Profils SIMS de la jonction n^+p sur silicium obtenus avec gettering homogène pour différentes température*

Figure. II.4 : *Variation de la concentration du chrome en fonction de la température du gettering*

Figure. II.5 : *La durée de vie τ_{app} en fonction de Δn_{app} avec passivation I.E mesurée par QSSPC.*

Figure. II.6 : *La durée de vie τ_{app} en fonction de Δn_{app} avec traitement chimique piranha-etch + passivation I.E mesurée par QSSPC*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : *Spécifications du silicium de qualité solaire en μg .*

Tableau I -2 : *Quelques propriétés du silicium.*

Tableau II.1 : *Résistivité superficielle d'une jonction n^+p en fonction des paramètres du gettering.*

INTRODUCTION GENERALE

La production photovoltaïque mondiale actuelle est à base de silicium cristallin (mono-Si 36,3% et mc-Si 44%). En effet, cette filière reste la plus avancée sur le plan technologique et industriel, car la technologie du silicium est arrivée presque à sa maturité et le silicium est un matériau abondant sur terre, parfaitement stable et non toxique. Les programmes actuels de recherche et de développement de l'industrie photovoltaïque revêtent une extrême importance aux nouveaux procédés de croissance du silicium cristallin, à la réduction de l'épaisseur des cellules qui représente 60% du coût final du module photovoltaïque, à l'optimisation du concept des structures photovoltaïque et à la minimisation des étapes technologique de fabrication. Aussi, la réduction de la réflectivité de la face avant des cellules photovoltaïque au silicium multi cristallin (mc-Si) est un des points essentiels à résoudre pour améliorer leur rendement de conversion solaire. La réduction de la réflectivité est obtenue en texturant la surface des cellules pour assurer un confinement optique de la lumière et en recouvrant cette surface d'une couche antireflet [1].

L'industrie photovoltaïque utilise aujourd'hui à près de 90% le silicium comme matériau de base pour les cellules photovoltaïques. Celui-ci présente l'avantage d'être abondant sur Terre et de s'extraire facilement de la silice (généralement sous forme de quartz).

Le silicium est un semi-conducteur ayant une structure de bandes à gap indirect d'une valeur de 1,12 eV à température ambiante ce qui signifie qu'un photon d'une longueur d'onde inférieure à 1107 nm pourra générer une paire électron-trou. On parle de photo-génération.

1. Le silicium comme matériau de base

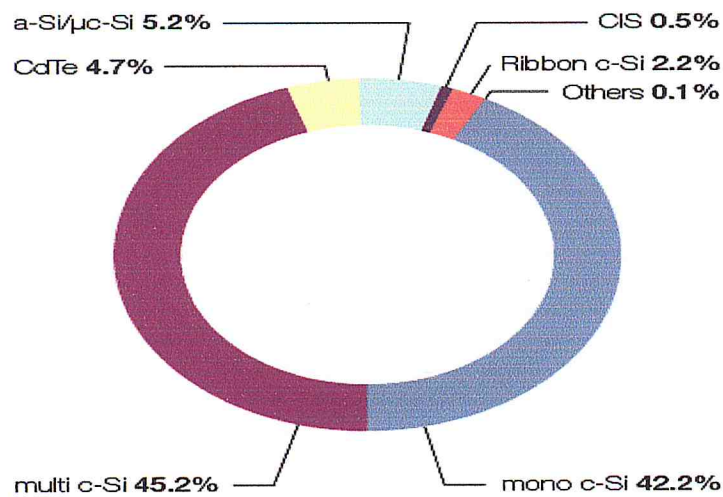


Figure I.0 : répartition des différents matériaux sur le marché photovoltaïque. [2]

Aujourd'hui, plus de 99 % des équipements photovoltaïques utilisent le silicium comme matériau de base. Ce dernier se présente sous différentes formes (Figure I.0), les plus répandues étant le silicium monocristallin, le silicium multi cristallin et le silicium amorphe.

❖ Objectifs du projet

1. Minimiser l'effet néfaste des impuretés métalliques de transition et d'autres agrégats, avec un procédé gettering, afin de réduire leur concentration dans le volume et en surface des plaquettes de silicium, ce qui conduit à l'amélioration de la durée de vie des porteurs de charges.

Il est connu que le silicium multi cristallin, contient une large concentration de défauts cristallins (dislocations, joints de grains, précipités, etc.) qui favorisent la contamination du matériau par les métaux de transitions et la formation d'agrégats d'impuretés ou "clusters". Ces facteurs dégradent la qualité électrique du Si-mc et notamment la longueur de diffusion des porteurs de

charges électriques. Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi le gettering externe par diffusion de phosphore en utilisant une source liquide de POCl_3 et des sources préformées sur des plaquettes Si-mc fabriquées au CRTSE.

❖ Plan de mémoire

Pour cela, nous avons organisé notre mémoire en deux chapitres. Le premier chapitre consiste à faire une étude théorique sur la qualité du silicium utilisé pour la fabrication des cellules PV, dans lequel nous présentons les différents mécanismes de recombinaisons, ainsi que les différentes techniques de gettering du silicium. Enfin, nous terminons ce chapitre par les techniques de caractérisation.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différents procédés gettering homogène par diffusion de phosphore sur les plaquettes de silicium multi cristallin et leur effet sur la durée de vie des porteurs de charges mesurée par la technique de décroissance de la photoconductivité (QSSPC). Les résultats obtenus ont été discutés et interprétés en clôturant le document avec une conclusion générale.

Chapitre 1 :

Etude des phénomènes de recombinaison dans le silicium

I.1 INTRODUCTION :

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

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

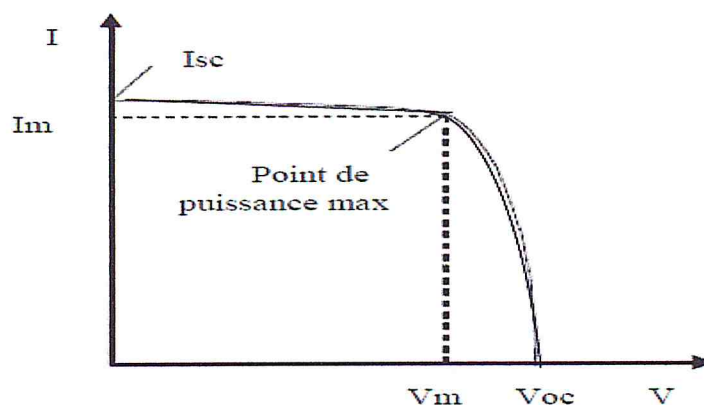


Figure I-1 : Rectangle de puissance maximale pour une cellule solaire

I.2 LA QUALITE DE SILICIUM UTILISE POUR LA FABRICATION DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES :

On différencie le silicium de qualité solaire du silicium de qualité électronique car celui-ci tolère une quantité plus élevée d'impuretés. Il n'existe cependant pas de réelle norme décrivant les spécifications du silicium de qualité solaire. Certaines études (*tableau I-1*) ne font qu'esquisser une définition.

	Travaux de A. Luque[3]	Travaux de Sarti[4]
Fe	0.1	10
Al	0.1	2
Ca	0.1	2
Ti	0.1	1
C	4	10
O	5	10
B	0.3	1
P	0.1	5

Tableau I-1 : *Spécifications du silicium de qualité solaire en μg .*

Ces différences entre spécifications proviennent vraisemblablement du fait que dans le cas de Luque[3], il envisage d'obtenir un rendement de cellule comparable à celui du silicium de qualité électronique. Alors que Sarti et al. Semblent envisager un matériau acceptable au niveau industriel, même si les rendements de conversion des cellules photovoltaïques sont légèrement inférieurs que ceux des cellules solaires réalisées avec du silicium de qualité électronique.

L'impact réel des différentes impuretés métalliques sur la durée de vie des porteurs minoritaires et donc sur le rendement des cellules solaires en silicium monocristallin, a été examiné au Westinghouse Research and Développement Centre [5]. Ces travaux font encore référence, même s'ils ne tenaient pas compte des étapes de fabrications actuelles de cellules photovoltaïques (getter Al-Si, hydrogénation) qui améliorent sensiblement l'efficacité du matériau lorsqu'il contient des impuretés métalliques avec un coefficient de diffusion élevé [6]. Par ailleurs, toutes ces expériences ont été réalisées sur du silicium monocristallin, il n'y avait pas de formation de précipités aux joints de grains comme dans le silicium multi cristallin.

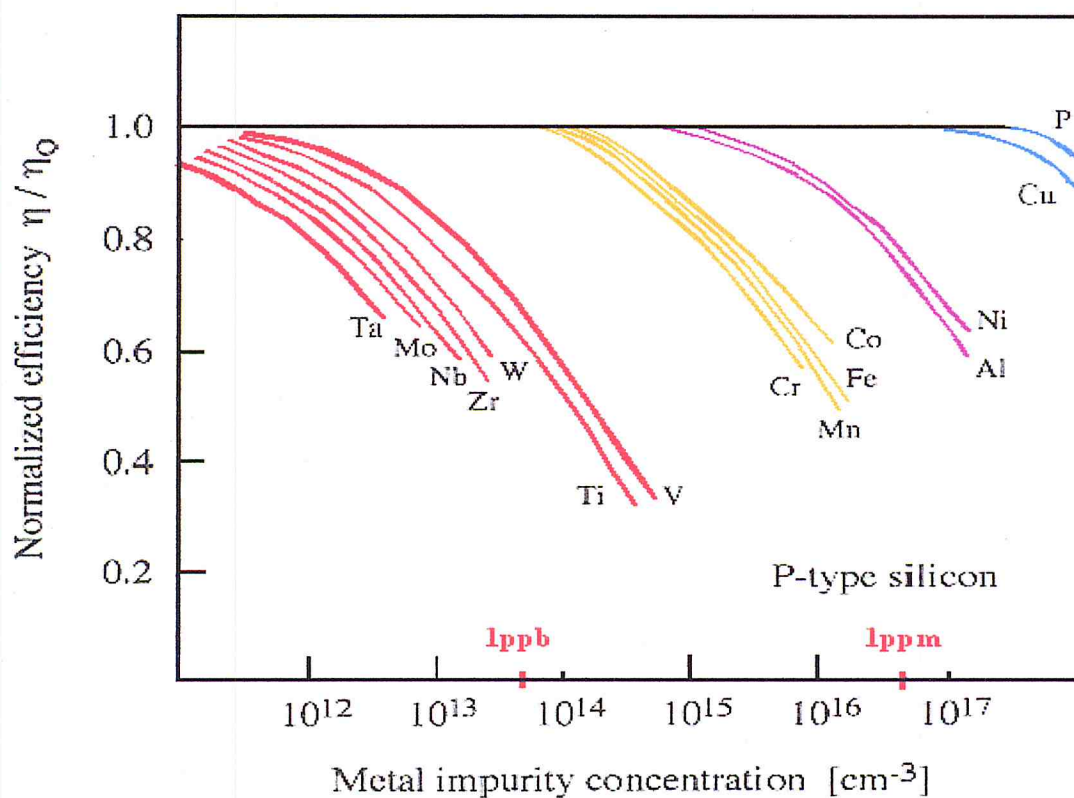


Figure I-2 : Effet de la concentration des impuretés métalliques sur le rendement de Conversion de cellules solaires à base de silicium monocristallin [5].

Le silicium est un Semi-conducteurs à gap indirect ($E_{\text{gap}}=1.12$ eV) et il fait partie de la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev, ildispose de 4 électrons de valence.

Ses caractéristiques spécifiques ainsi que son abondance (deuxième élément de la croûte terrestre 28%), en font l'élément par excellence de la microélectronique et du photovoltaïque.

Le silicium est le matériau aux propriétés les mieux connues et le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque avec 92% de modules PV fabriqués dans le monde. Le comportement de la plupart des impuretés dans le silicium a fait l'objet de très nombreuses publications. Les efforts de recherche actuels portent davantage sur l'interaction impureté–impureté, impureté–défaut dans le silicium et la passivation de cesimperfections.

Masse volumique ρ (à 300K)	Masse volumique ρ (1687 K)	Gain en densité Transition liquide-solide	Conductivité thermique k (300K)	Tf Température de fusion	Gap (300 K)
2.329 g/cm ³	2.51 g/cm ³	+ 9.1%	1.5 W.cm ⁻¹ K ⁻¹	1687 K	1.126 eV

Tableau I -2 : Quelques propriétés du silicium.

I.2.1. Les défauts dans le silicium multi cristallin

Le silicium multi cristallin est caractérisé par la présence de défauts cristallographiques qui influent sur les propriétés électriques du matériau. L'activité recombinate due à ces défauts dépend de leur densité, mais aussi de l'interaction de ces défauts avec les impuretés dissoutes dans le matériau. Dans notre étude, nous traitons uniquement le silicium multi cristallin. En effet, dans le cas du silicium de faible pureté, les joints de grains permettent une ségrégation supplémentaire des impuretés qui conduit à une amélioration des caractéristiques électriques du matériau.

- ***Les dislocations :***

Les dislocations, défauts linéaires, sont créées par les distorsions du réseau cristallin produites par le glissement de certaines parties du cristal par rapport à d'autres. Les dislocations apparaissent à la suite de contraintes que subit le cristal lors de sa croissance (gradient thermique, refroidissement, concentration d'impuretés hétérogènes).

Outre la fragilisation du matériau, les dislocations sont particulièrement nuisibles si elles sont localisées dans les zones utiles du composant. Ces dislocations sont énergétiquement favorables à leur occupation par des impuretés. On dit qu'elles sont décorées et deviennent recombiantes pour les porteurs minoritaires donc nocifs pour les propriétés électriques du dispositif final.

- ***Les joints de grains :***

Les joints de grains peuvent être considérés comme des interfaces séparant deux cristaux de même nature dont l'orientation est différente. C'est une région de transition où un arrangement localisé des atomes permet d'accommoder sans contrainte à grande distance la différence d'orientation.

Ces joints contiennent beaucoup de liaisons pendantes et facilitent la ségrégation des impuretés, ils ont généralement une activité électrique recombinante.

1.2.2. Les impuretés métalliques

Les impuretés recombinantes (Ti, Fe, Al, Cu, Ni...) introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Ces niveaux agissent comme des pièges s'ils réémettent plus vite un porteur libre vers sa bande permise d'origine avant de piéger un porteur de signe contraire.

Ces impuretés se comportent aussi comme des centres de recombinaison si les coefficients de capture des électrons et des trous sont du même ordre de grandeur.

1.3. LES MECANISME DE RECOMBINAISONS :

De la même manière que pour la mobilité des porteurs de charges $\mu_{(n,p)}$, la durée de vie en volume (τ_b) est limitée par plusieurs mécanismes de recombinaison d'un électron et d'un trou excédentaires.

La recombinaison est l'opposé de la génération et correspond aux mécanismes conduisant à la perte de paires électron/trou, avec l'énergie excédentaire émise sous forme de phonons ou de photons. Expérimentalement, c'est la durée de vie des porteurs minoritaires $\tau_{n,p}$ qui est mesurée. Celle-ci correspond au temps moyen au bout duquel une paire électron-trou générée se recombine. La valeur de ce paramètre peut être déterminée, pour le silicium de type p ou n, à partir du taux de recombinaison U [7] :

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{U} \text{ Pour le Si type P, } \tau_p = \frac{\Delta p}{U} \text{ pour le Si type n } \quad (I-1)$$

Où Δn et Δp est la densité d'électrons (de trous) en excès. Dans notre cas, ils correspondent aux porteurs photo générés. On parle aussi de porteurs injectés. En général, le taux d'injection d'électrons Δn est égal à celui Δp des trous et le paramètre Δn est utilisé pour décrire le taux de porteurs minoritaires en excès dans les échantillons de type n et p. L'interprétation de la durée de vie n'est pas simple car il existe différents mécanismes de recombinaison intervenant simultanément en surface et en volume d'un échantillon. On définit donc une durée de vie effective τ_{eff} , qui tient compte de l'ensemble de ces mécanismes. En général, c'est cette grandeur qui est mesurée et qui sert de comparaison. Nous allons aborder les trois mécanismes de recombinaison fondamentaux que sont la recombinaison *Radiative*, la recombinaison *Auger* et la recombinaison *SRH* (pour Schokley, Read, Hall). Nous présenterons également la recombinaison de *surface* qui est un cas particulier de cette dernière.

1.3.1. La recombinaison des charges électriques de silicium

Les charges électriques dans les semi-conducteurs sont soumises à une activité de recombinaison à travers les centres de piégeages. Plusieurs Types de recombinaison existent:

- Recombinaison à travers les défauts et les impuretés type SRH caractérisés par un niveau d'énergie E_t dans la bande interdite.
- Recombinaison radiative. (Considérable pour le SC à gap direct)
- Recombinaison Auger.
(Négligeable pour des concentrations $< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).
- Recombinaison en surface.

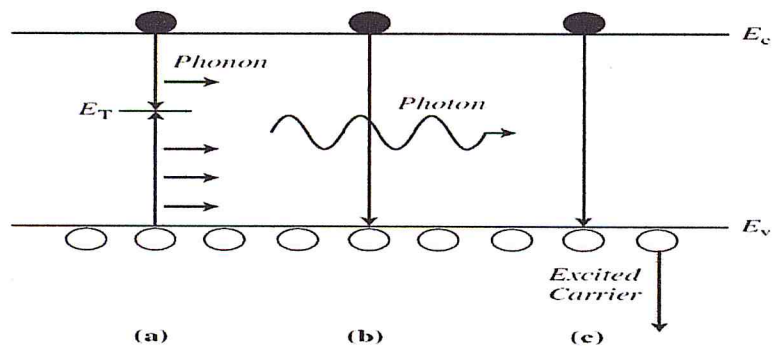


Figure I.3: Types de recombinaison dans un semi-conducteur:
(a) SRH, (b) Radiative, (c) Auger

I.3.1.1 Recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH)

Ce mécanisme concernant la recombinaison via les défauts cristallographiques et les impuretés métalliques (Cu, Fe, Au, ...) présentes dans le matériau est reposé sur les recombinaisons assistées par multi-phonons. Il est plus couramment appelé Shockley Read-Hall [8], [7]. Des niveaux profonds d'énergie dans la bande interdite sont responsables de la chute de la durée de vie des porteurs, en créant des centres de recombinaison. Ils sont caractérisés par leur densité N_R et leur position énergétique E_R dans la bande interdite, leur section efficace de capture des électrons σ_n (cm^2/s), des trous σ_p (cm^2/s) et les taux d'émission des électrons et des trous e_n et e_p (s^{-1}).

Ce processus de recombinaison, illustré sur la **figure I.4**, fut pour la première fois explicité par Schockley, Read [7] et Hall [8]. Les recombinaisons SRH sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts (dislocations, lacunes...) au sein de la structure cristalline du silicium. Cela induit la présence de niveaux d'énergie discrets au sein du gap du matériau. Ces niveaux, appelés pièges, facilitent la recombinaison des porteurs par un mécanisme en

deux étapes. Un électron de la bande de conduction va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Ensuite, une deuxième relaxation va lui permettre de se recombiner avec un trou de la bande de valence. On définit un taux de recombinaison SRH U_{SRH} et la durée de vie associée τ_{SRH} . C'est sur ce type de recombinaison que la passivation par hydrogène ou le gettering pourront avoir effet, neutralisant ces pièges. Nous allons donc développer un peu plus en détail les statistiques de ce mécanisme de recombinaison.

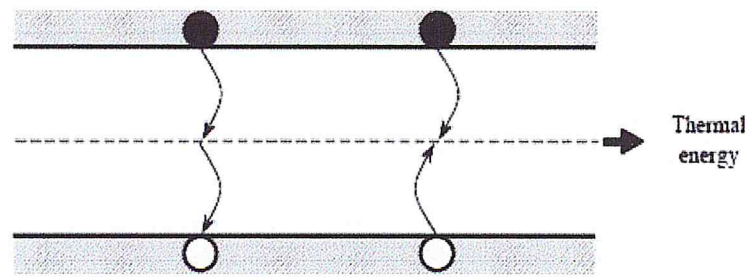


Figure I.4 : Mécanisme de recombinaison SRH [9]

En considérant un piège particulier, introduisant un niveau d'énergie autorisé dans le gap du semi-conducteur, avec deux états de charge possibles, la durée de vie SRH peut être définie par l'expression [7] :

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad (I-2)$$

Où n_0 et p_0 sont, respectivement, les concentrations d'électrons et de trous à l'équilibre. Le facteur n_1 (respectivement p_1) est défini comme la densité d'électrons (de trous) dans la bande de conduction E_c (bande de valence E_v) lorsque le niveau de fermi E_F coïncide avec le niveau piège E_t :

$$n_1 = N_c \exp\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right) \quad \text{Et} \quad p_1 = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_t}{kT}\right) \quad (I-3)$$

Avec N_c et N_v , les densités effectives d'états dans la bande de conduction et le bande de valence, respectivement. τ_{p0} est la durée de vie des trous lorsque tous les centres pièges sont occupés par des électrons. De même, τ_{n0} est la durée de vie des électrons quand les centres sont complètement vides. Ces grandeurs sont liées à la densité de centres pièges N_t , à la vitesse thermique des porteurs de charge V_{th} et aux sections de capture efficaces σ_n et σ_p du défaut concerné :

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_t} \quad \text{Et} \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_t} \quad (I-4)$$

Nous considérons ici un nombre fixe de pièges, avec une concentration faible par rapport à la densité de porteurs majoritaires à l'équilibre. Ainsi, nous pouvons négliger les variations de la densité de charges induites par les modifications d'occupation des pièges. Cette approximation est valide à partir du moment où l'un des facteurs n_0 , p_0 , n_1 ou p_1 est grand devant N_t . Un traitement plus général est abordé dans la référence [7]. La durée de vie SRH est donc, selon l'équation (I-2), dépendante du niveau d'injection et de la concentration en dopants (à travers n_0 et p_0), ainsi que des propriétés propres du piège (N_t , E_t , σ_n , σ_p). De plus, les pièges ayant une énergie proche du centre du gap (défauts profonds) sont les centres de recombinaison les plus efficaces. Pour de tels défauts, la durée de vie SRH peut être simplifiée pour les faibles niveaux d'injection ($\tau_{SRH,0}$) ainsi que pour les forts niveaux d'injection ($\tau_{SRH,\infty}$) [7] [9] :

$$\text{Silicium type n : } \tau_{SRH,0} = \tau_{p0} \quad \text{et} \quad \tau_{SRH,\infty} = \tau_{n0} + \tau_{p0} \quad (I-5)$$

$$\text{Silicium type p : } \tau_{SRH,0} = \tau_{n0} \quad \text{et} \quad \tau_{SRH,\infty} = \tau_{n0} + \tau_{p0} \quad (I-6)$$

Ces équations montrent que, pour un centre profond, la durée de vie SRH augmente avec Δn , avec des évolutions plus ou moins prononcées selon les valeurs de τ_{n0} et τ_{p0} . Ce comportement est modélisé sur la **figure 1.5** pour un échantillon de silicium de type p légèrement dopé ($1\Omega.cm$) contaminé par un défaut profond ($\tau_{n0}=1ms$ et $\tau_{p0}=20ms$). Sur cette figure apparaissent également les courbes théoriques de la durée de vie radiative, celle de la durée de vie Auger ainsi que la durée de vie effective résultante, qui englobe ces différentes contributions. Cette dernière est ainsi dominée par les recombinaisons SRH pour les faibles niveaux d'injection, puis par les recombinaisons de type Auger lorsque Δn augmente.

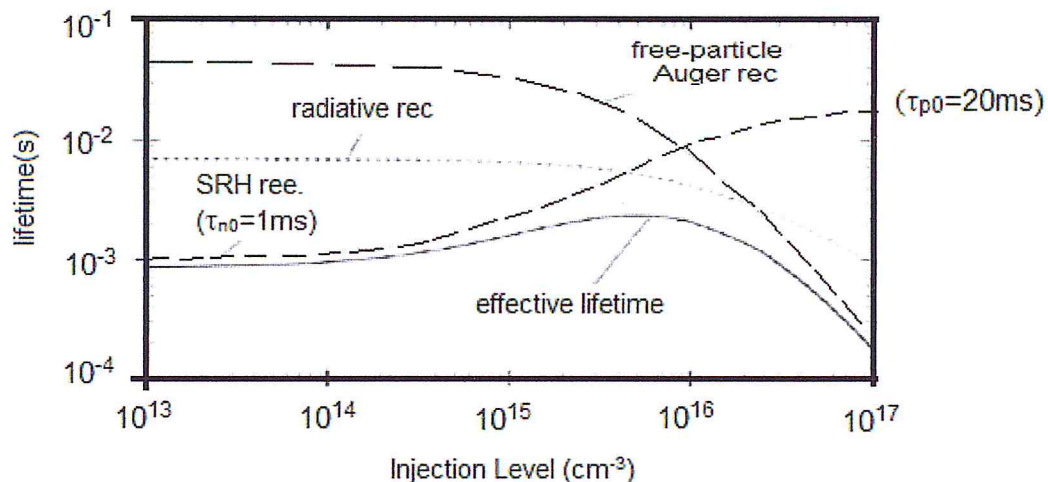


Figure 1.5 : Modélisation de la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection pour un échantillon de silicium de type p ($1\Omega.cm$) à partir des courbes théoriques de durée de vie radiative, SRH et Auger [9]

I.3.1.2 Recombinaison Radiative

La recombinaison radiative est la recombinaison spontanée d'un électron et d'un trou suivant le mécanisme inverse de celui de photo génération. La désexcitation de l'électron qui rejoint la bande de valence libère de l'énergie sous forme d'un photon d'énergie proche de E_g . Ce photon peut éventuellement être absorbé et engendrer la formation d'une nouvelle paire électron/trou.

L'expression générique (I-7) permet de calculer dans un silicium compensé, la durée de vie limitée par ce mécanisme (τ_{rad}), c'est-à-dire la durée de vie qui serait mesurée si seul ce mécanisme opérait.

Pour le silicium de type p [10] et en l'absence de piégeage-dé piégeage ($\Delta n = \Delta p$),

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(N_A + \Delta n)} \quad (I-7)$$

Avec :

B : est le coefficient de recombinaison radiative, sa valeur est égale à $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Bien qu'il s'intensifie à fort Δn , ce mécanisme de recombinaison reste négligeable dans le silicium du fait de la nature indirecte de son gap [11].

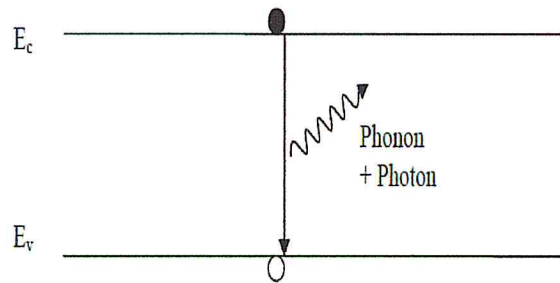


Figure I.6 : Mécanisme de recombinaison radiative [9].

Ce mécanisme schématisé sur la **figure I.6** correspond à l'annihilation d'une paire électron-trou avec émission d'un photon d'énergie proche de celle du gap du matériau (processus inverse de la photo génération). On définit un taux de recombinaison radiative U_{rad} et la durée de vie radiative τ_{rad} . Cette dernière est proportionnelle à l'inverse de la densité de porteurs ($\tau_{rad} \propto 1/n$) [9]. Elle est donc constante pour les faibles taux d'injection Δn et décroît à mesure que Δn augmente. Toutefois, le taux de recombinaison radiative au sein du silicium est faible en raison de la nature indirecte de son gap. Ainsi, dans le cadre de notre étude, ce type de recombinaison est négligé devant les autres mécanismes.

I.3.1.3 Recombinaison Auger

Le troisième mécanisme de recombinaison est le processus de recombinaison non radiatif appelé recombinaison Auger qui se manifeste lorsque la densité de porteurs libres (n et p) dépasse 10^{17} cm^{-3} [12] [13]. Le porteur recombinant transmet son énergie équivalente à la transition bande à bande à un porteur tiers, qui se trouve excité sur un niveau énergétique plus élevé. Notons que la participation de phonons à ce mécanisme entraîne un effet de «thermalisation» de la cellule. Suite à ces mécanismes de recombinaisons, La durée de vie totale τ s'exprime simplement par:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (I-8)$$

Pour un faible dopage du matériau ($\rho > 0.2 \Omega \cdot \text{cm}$, les recombinaisons de type SRH sont prédominantes tandis que le passage aux forts dopages, la durée de vie des porteurs est limitée par le mécanisme de recombinaison Auger.

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

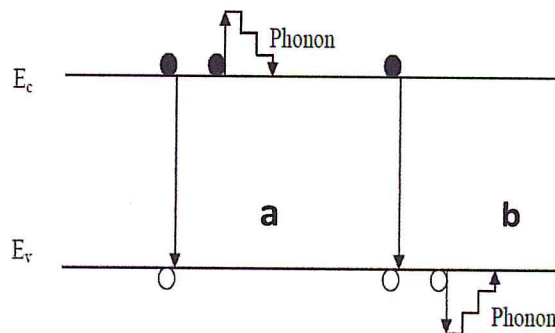


Figure I.7: Mécanisme de recombinaison Auger. L'excès d'énergie issu de la recombinaison peut être transféré à un électron (a) ou à un trou (b) [9].

I.3.1.4 Recombinaison en surface

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

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2s}{W} \quad (I-9)$$

La précision de cette expression pour différentes épaisseurs W et vitesses de recombinaison s est discutée par Sproul [14]. La diminution de la vitesse de recombinaison de surface peut se faire par différentes techniques décrites dans la référence [15]. Pour des surfaces fortement dopées, le mécanisme de recombinaison Auger domine la vitesse de recombinaison en surface. Un modèle développé par Cuevas et al [16] permet de déterminer la vitesse de recombinaison effective.

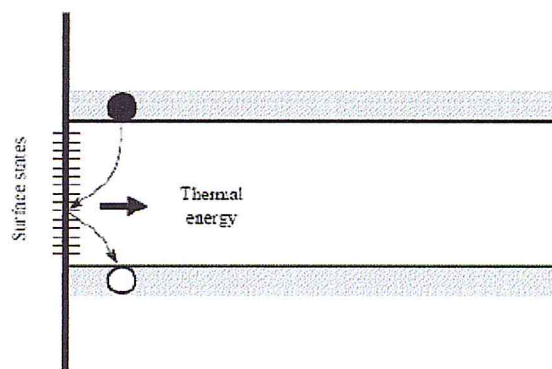


Figure I.8 : Mécanisme de recombinaison de surface [9].

I.4. LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE GETTERING POUR LE SILICIUM

I.4.1. Définition du procédé

L'effet getter est un procédé thermique qui permet la neutralisation des impuretés métalliques dans les régions actives des dispositifs électroniques. Ces impuretés migrent vers des sites appelés sites de «getter», lesquels ont été préalablement préparés afin d'assurer la capture de ceux-ci (**Figure 1.9**).

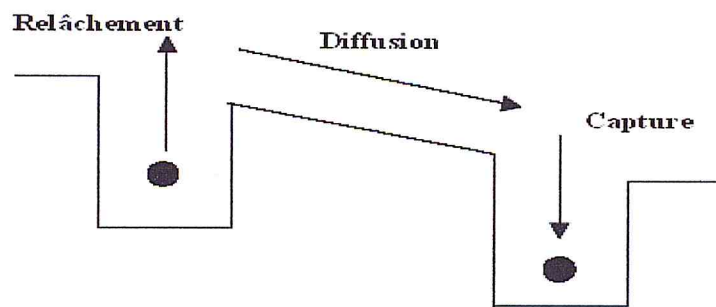


Figure 1.9 : Principe du gettering externe.

Pour qu'un effet getter devienne effectif, trois conditions sont indispensables :

- Une faible hauteur de barrière de potentiel de libération des impuretés métalliques.
- Des coefficients de diffusions élevés et un relâchement réduit d'impuretés piégées sur les sites de getter.
- Une longueur de diffusion des impuretés supérieure à la distance entre la zone active et les sites de getter.

Gettering: un mot anglais signifiant signifie l'extraction des impuretés métalliques du volume du silicium.

- **Le gettering extrinsèque**

Dans ce cas, on utilise des effets externes qui se propagent à partir de la surface de l'échantillon. Le rôle des dislocations, des fautes d'empilement et du désordre cristallographique comme "puits" pour les impuretés métalliques ou comme source d'auto-interstitiels de silicium semble dominant dans cet effet.

Les auto-interstitiels et les lacunes générés dans ces régions influent sur le comportement des impuretés métalliques dissoutes dans le silicium et qui diffusent via un mécanisme substitutionnel ou interstitiel [17].

I.4.2. Les différents procédés du gettering

L'effet getter consiste à extraire des impuretés nocives des régions actives électriquement du composant et à les confiner dans les zones inactives de la plaquette.

Ce phénomène implique trois étapes :

- 1- l'extraction des impuretés
- 2- une diffusion rapide
- 3- la capture par les sites de piégeages

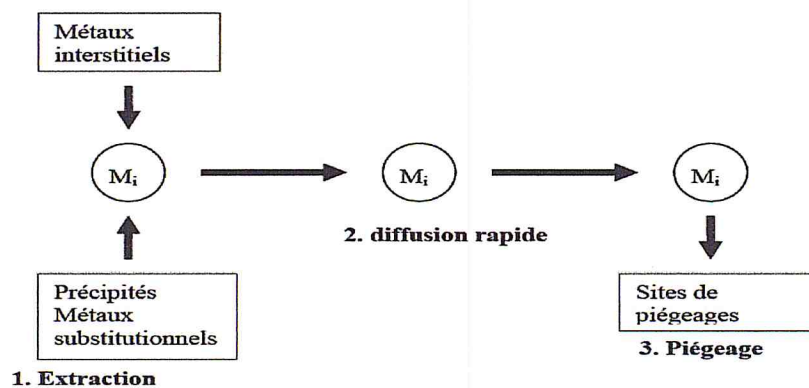


Figure 1-10 : Schéma du mécanisme de l'effet getter.

La première étape exige une température élevée (supérieure à 800°C) pour placer les impuretés en position interstitielle.

La deuxième étape consiste à faire diffuser les impuretés métalliques via les sites interstitiels.

La troisième étape fixe les impuretés aux zones de piégeage, il faut éviter les températures trop élevées pour ne pas remettre les impuretés piégées en solution. Il faut déterminer la température optimale pour satisfaire l'étape 1 et l'étape 3.

Il existe deux effets getter. Le gettering interne où les sites de piégeages sont dans le volume du matériau et le gettering externe où les zones de piégeages sont au voisinage de la surface. Pour les cellules photovoltaïques, un gettering externe est employé car le dispositif utilise entièrement le volume de la plaquette. Durant les procédés de fabrication de cellules, deux traitements getter sont effectués lors de la diffusion de phosphore et pour le recuit du contact aluminium-silicium.

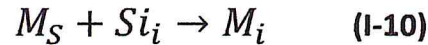
Pour ces deux étapes, la durée et la température du traitement sont optimisées.

- **Effet getter par diffusion superficielle de phosphore**

La diffusion de phosphore est nécessaire pour la formation de la jonction p-n. Elle est réalisée en injectant un flux de POCl_3 , PBr_3 , PH_3 ou P_2O_5 à une température proche de 850°C pendant environ 30 min. Durant une diffusion phosphore, trois mécanismes sont mis en œuvre :

Phénomène d'injection d'auto-interstitiels : des précipités SiP sont formés à la surface, le volume molaire de SiP étant supérieur à celui du silicium. Il y a déplacement du réseau du silicium qui se traduit par une injection d'auto-interstitiels [18]. Lors de la diffusion phosphore ce dernier pénètre dans le silicium solide, d'où la propagation des auto-interstitiels dans tout le volume du matériau. Les auto-interstitiels injectés dans le volume permettent de

rétrécir les précipités, il favorise ainsi leur dissolution ainsi que le passage des impuretés d'une position substitutionnelle à une position interstitielle (« mécanisme de kick-out »).



Avec

M_S : Atome métallique en position substitutionnelle

Si_i : Atome de silicium en position interstitielle

M_i : Atome métallique en position interstitiel

Phénomène de ségrégation : Les impuretés diffusent dans la zone n+, par un mécanisme de ségrégation ; la solubilité des impuretés métalliques étant plus importante que dans la zone p.

Phénomène de relaxation : Les distorsions cristallographiques engendrées par la formation de SiP créent un réseau de dislocations qui constituent des sites de piégeages.

Mac Donald a montré par des mesures par activation neutronique que l'effet getter est inefficace pour les diffuseurs lents en position substitutionnelle (Zn, Sn, Sb...). En revanche pour les impuretés en position interstitielle, l'effet getter peut diminuer la concentration initiale d'un facteur 10 (**Figure 1-11**).

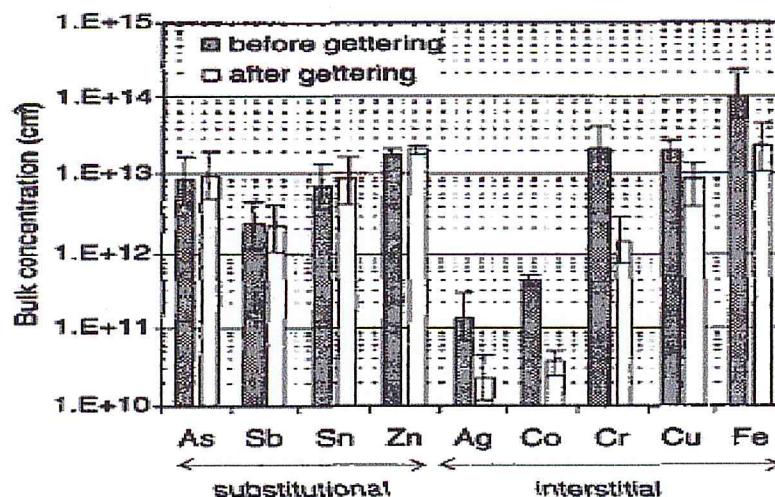


Figure 1-11 : Effet du gettering suivant la nature chimique des impuretés [19].

Un brevet d'ElkemSolar [20] révèle qu'une diffusion phosphore à une température élevée (925°C) améliore pour leur matériau, purifié par voie métallurgique, la durée de vie des porteurs minoritaires alors qu'il dégrade ce paramètre pour du silicium de qualité électronique.

I.5 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I.5.1. La technique Quasi-Steady-State Photo-Conductance (QSSPC)

Cette technique permet la mesure de la durée de vie effective τ_{eff} des porteurs minoritaires en analysant la concentration Δn des porteurs photo générés sous éclairage [21]. La mesure consiste à envoyer un éclairage et à mesurer la variation de conductivité $\Delta\sigma$ de l'échantillon. La variation de conductivité peut être mesurée sans contacts grâce à un pont RF (Radio Fréquence) qui produit une tension proportionnelle à la conductivité. L'intensité de la lumière est connue grâce à une cellule étalon. Si la génération et la durée de vie sont uniformes en profondeur dans l'échantillon, la variation de concentration en porteurs photo générés est [22] :

$$\frac{\partial \Delta n(t)}{\partial t} = G - R = G - \frac{\Delta n(t)}{\tau_{eff}} \quad \text{D'où} \quad \tau_{eff}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{d\Delta n(t)}{dt}} \quad (I-11)$$

Dans le cas du QSSPC le temps d'excitation est long et le taux de génération G est largement supérieur à $d\Delta n(t)/dt$ et de ce fait on peut écrire:

$$\tau_{eff}(\Delta n) = \frac{\Delta n}{G} \quad (I-12)$$

Avec G : taux de génération par unité de volume donné par la formule suivante :

$$G = \frac{N_{ph} \cdot f_{abs}}{W} \quad (I-13)$$

Où W : l'épaisseur de l'échantillon.

N_{ph} : nombre de photons incidents par seconde et cm^2 ayant une énergie supérieure à celle du gap du Si.

f_{abs} : fraction de photons absorbés (dépend de la réflectivité et du coefficient d'absorption).

La variation de la conductivité $\Delta\sigma$ est liée au nombre de porteurs en excès grâce à la formule suivante :

$$\Delta\sigma = qW(\mu_n + \mu_p)\Delta n \quad (I-14)$$

Avec μ_n et μ_p : mobilités des électrons et des trous et W l'épaisseur des plaquettes du silicium. Ainsi, connaissant l'intensité de la lumière et la photo conductance, on peut calculer la durée de vie. Les deux techniques les plus utilisées sont :

- En mode transitoire [23] : on envoie un pulse court et on calcule la durée de vie par la formule suivante :

$$\tau_{eff} = -\frac{1}{\frac{1}{\Delta n} \frac{d\Delta n}{dt}} \quad \text{Car} \quad G(t) \ll \frac{d\Delta n}{dt} \quad (I-15)$$

- En mode *QuasiSteadyState* (QSS [24]) : on envoie un pulse plus long et on calcule la durée de vie par la formule suivante :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n W}{N_{ph} \cdot f_{abs} - W \frac{d\Delta n}{dt}} \quad \text{Car} \quad \frac{\partial G(t)}{\partial t} \ll \frac{\partial \Delta n}{\partial t} \quad (I-16)$$

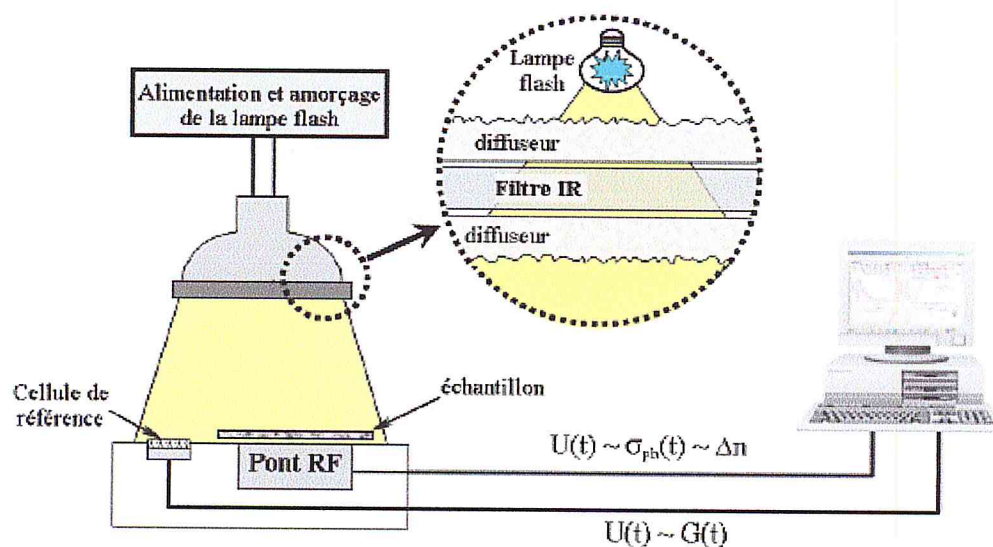


Figure I.12: Schéma du dispositif de mesure de la durée de vie.

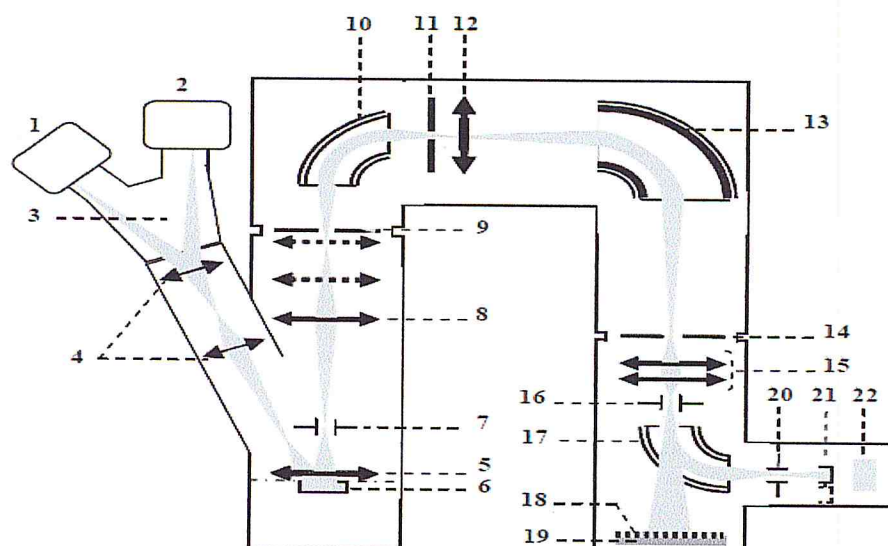
Cette technique est très sensible à la vitesse de recombinaison en surface. Pour des mesures fiables il faut bien passiver la surface par l'une des techniques connues:

1. Iodine Ethanol solution
2. Dépôt sur les deux faces d'une couche de SiNx (80 nm)

I.5.2. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires est une technique largement utilisée en microélectronique. L'échantillon à analyser est bombardé par faisceau d'ions de quelques keV, ce qui conduit à une pulvérisation des atomes superficiels sous la forme de diverses particules (électrons, photons, atomes, ions, molécules). Dans le cas de la SIMS, les ions secondaires sont canalisés par un jeu de lentilles et de prisme électrostatique et chaque ion est séparé du reste en fonction de sa masse par un champ magnétique.

La **Figure I.13** schématise le principe de l'analyse. Le signal d'ion secondaire est ensuite converti en concentration d'élément à l'aide d'étalons.



- | | |
|--|---------------------------------|
| 1. Source au Césium. | 11. Fente en énergie. |
| 2. Duoplasmatron. | 12. Lentille spectromètre. |
| (Source en Oxygène). | 13. Secteur magnétique. |
| 3. Filtre en masse du faisceau primaire. | 14. Fente de sortie. |
| 4. Lentilles électrostatiques. | 15. Lentille de projection.. |
| 5. Lentille à immersion. | 16. Déflecteur. |
| 6. Echantillon. | 17. Secteur électrostatique. |
| 7. Système de transfert dynamique. | 18. Galette de micro-canaux. |
| 8. Système d'optique de transfert. | 19. Ecran fluorescent. |
| 9. Fente d'entrée. | 20. Déflecteur. |
| 10. Secteur électrostatique. | 21. Cage de Faraday. |
| | 22. Multiplicateur d'électrons. |

Figure I.13 : Schéma de fonctionnement d'une sonde ionique CAMECA IMS 4f.

La SIMS est une analyse essentiellement de surface de l'échantillon, la profondeur des ions secondaires (profondeur d'échappement) ne dépasse pas 3 couches atomiques. Les ions provenant principalement de la couche la plus externe. La profondeur de pénétration dépend de l'énergie et de l'angle d'incidence et de la masse des ions primaires vis-à-vis des atomes cibles.

En prolongeant la mesure dans le temps, on érode la surface. La vitesse d'érosion varie de 1 à 20 Å par seconde, elle est évaluée en mesurant la profondeur du cratère à la fin de l'analyse.

La SIMS permet d'accéder à trois grandeurs :

- La nature de tous les atomes de l'échantillon, sans limitation de masse avec une résolution $R = M/\Delta M$ pouvant dépasser 10000.
- Le profil de concentration qui correspond à l'intensité de certains ions en fonction du temps d'érosion.
- La nature et l'intensité des ions sont détectées en fonction de leur point d'émission : une image ionique nous renseigne sur la distribution spatiale des constituants de la cible.

I.5.3. La technique 4-pointes

Cette technique est dédiée à la mesure de la résistivité ρ d'une couche conductrice ou semi-conductrice d'une épaisseur (e). Le rapport ρ/e caractérise la couche, on le note R et elle s'exprime en Ohms, tandis que ρ s'exprime en Ohms.cm. Selon la figure suivante (**Figure I.14**) les quatre pointes sont équidistantes et le principe de la technique est basé sur l'injection d'un courant I et on mesure une variation de tension ΔV .

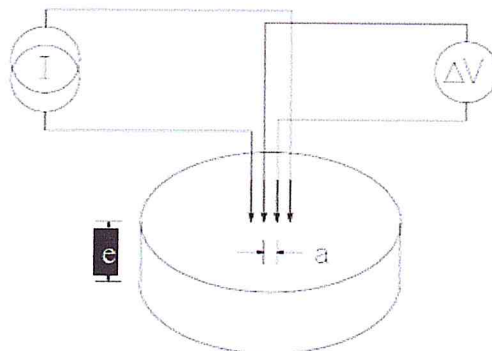


Figure I.14: Schéma des quatre pointes pour la mesure de la résistance carrée

Il existe deux cas selon l'épaisseur de l'échantillon :

$$e \ll a : \rho = \frac{\pi}{\ln(2)} e \left(\frac{\Delta V}{I} \right), \text{ cas du silicium (300 }\mu\text{m)}$$

$$e \gg a : \rho = 2\pi \cdot a \left(\frac{\Delta V}{I} \right)$$

La distance entre pointe (a) est supérieure à 1 mm. Pour le cas du modèle à deux dimensions la quantité $\left(\frac{\rho}{e} \right)$ est appelée la résistance carrée et elle s'écrit :

$$R = \frac{\pi}{\ln(2)} \left(\frac{\Delta V}{I} \right) \text{ Avec } \frac{\pi}{\ln(2)} = 4.532 \quad (I-26)$$

I.6 CONCLUSION :

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

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

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

Chapitre 2 :

*Effet du gettering par
diffusion de phosphore sur
la durée de vie des porteurs
de charges dans le silicium
multicristallin*

II.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons la nature et les différentes étapes de Préparation des plaquettes, pour la diffusion de phosphore et le recuit, en utilisant la technique de caractérisation (QSSPC) pour mesure de la durée de vie.

II.2 GETTERING HOMOGENE AU PHOSPHORE

II.2.1 Préparation de la surface des plaquettes de silicium

Les plaquettes utilisées dans ce travail sont de silicium multi cristallin (Si-mc) de type-p ($\rho \approx 1 \Omega \cdot \text{cm}$). L'épaisseur initiale de ces plaquettes est de l'ordre de $360 \mu\text{m}$ avec une taille de $10 \times 10 \text{ cm}^2$.

La surface est nettoyée avant chaque procédé dans plusieurs bains chimiques pour enlever les impuretés et les particules indésirables (poussières, résines, huiles), résiduels de l'étape de découpe. L'attaque chimique que nous appliquons est la suivante :

Dégraissage :

- Tricoroéthylène (TCE) : 80°C , 10 minutes
- Acétone : 2 minutes à température ambiante
- Alcool isopropylique : 1 minute à température ambiante
- Rinçage EDI (Eau Dés-ionisé) et séchage avec de l'azote

Amincissement :

- Légère amincissement dans un bain $\text{NaOH} : \text{H}_2\text{O}$
 $T=2$ à 3 minutes pour enlever $10 \mu\text{m}$ environs de chaque face.
6 à 8 minutes pour enlever 25 à $30 \mu\text{m}$ de chaque face.
- Neutralisation dans un bain de HCl (1vol.): H_2O (1vol.).
- Rinçage abondant EDI. + Séchage avec un flux d'azote.

Décapage d'oxyde (SiO_2) :

- HF (10%) : 1 minute
- Rinçage EDI et séchage avec de l'azote

Avant les mesures de la durée de vie on procède à un traitement chimique (Piranha-etch) pour passiver la surface de plaquettes de silicium :

Les séquences du Piranha etch:

- HF (10%) : 1 à 2 minutes
- H_2SO_4 : H_2O_2 à 80 °C pendant 15 minutes (formation d'une couche d'oxydes SiO_2)

Décapage de SiO_2 dans un bain de HF (10%) -1 à 2 minutes.

Détails expérimentaux

Les plaquettes étudiées sont de type-p, issues d'une même briquette d'un lingot de Si-mc élaboré par le procédé de tirage à échangeur thermique HEM à l'CRTSE. Avant tout procédé expérimental, ces plaquettes ont été nettoyées par un léger amincissement dans un bain de $\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}$ suivi par un rinçage EDI (Eau Dés-ionisée) et un séchage par azote. Après cette étape, toutes les plaquettes ont subi une diffusion de phosphore à $T=800, 850, 900, 950^\circ\text{C}$ pendant une durée de 90 minutes.

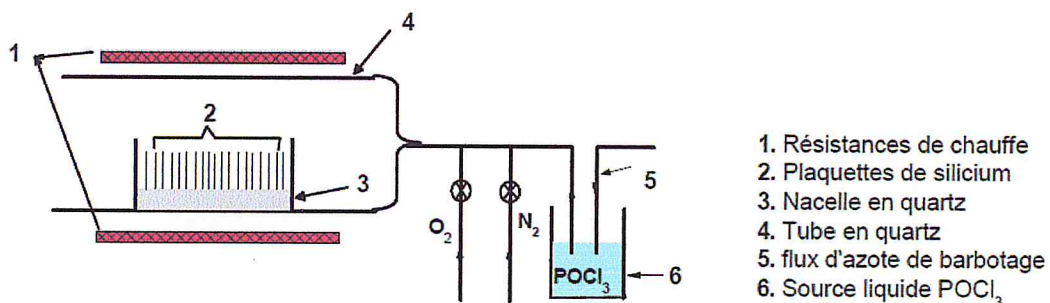


Figure. II.1: Schéma simplifié du four en quartz utilisé pour la diffusion de phosphore dans les plaquettes de Si-mc.

Les plaquettes ont été soumises à un premier état de recuits sous un flux de N_2 et O_2 et $POCl_3$ pendant un temps 20 min, suivies par un recuit sous azote pendant 70 min. (figure II.2). La plage de températures de recuits varie de 800°C à 950°C.

Quelques plaquettes n'ont pas subi de gettering, elles sont considérées comme références. La caractérisation des plaquettes a été effectuée après le décapage d'une vingtaine de microns environ de chaque face, pour enlever la couche PSG (phosphosilicate glass) et celle riche en métaux de transition, par un bain chimique $NaOH:H_2O$. La résistance $R_{\square}$ des plaquettes a été mesurée par la technique (QSSPC) pour mesure de la durée de vie, respectivement, les profils de distribution du phosphore et du chrome et les différentes configurations de l'oxygène lié. De ce fait, toutes les analyses ont été effectuées sur des grains de la même croissance colonnaire, ce qui permet la comparaison des résultats expérimentaux obtenus et de faire des corrélations entre eux.

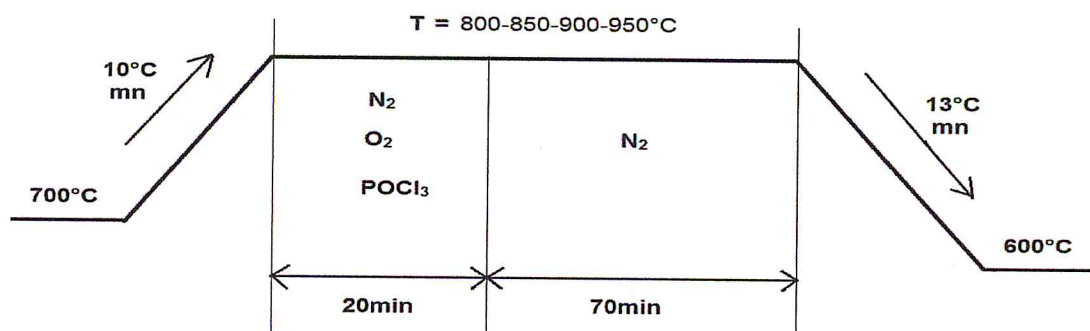


Figure. II.2: *gettering homogène*

Les Paramètres du procédé :

Run1=800°C et Run2=850°C et Run3=900°C et Run4=950°C

- T=800-850-900 et 950°C
- N₂=2 SLM (Litre/minute)
- POCl₃=200 SCCM(cm³/minute)
- O₂=400 SCCM(cm³/minute)
- Pression=200 mbar

Poussée=retrait=5min

Mesure de profils n⁺p par SIMS:

Les profils illustrés dans la figure II.3 correspondent aux émetteurs n⁺p obtenus avec les différents paramètres du gettering en variant la température de 800 à 950 °.

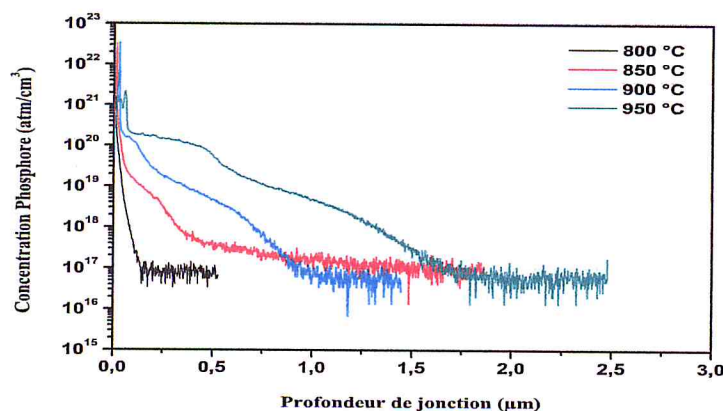


Figure. II.3 : Profils SIMS de la jonction n⁺p sur silicium obtenus avec gettering homogène pour différentes température

Nous constatons que la jonction la plus profonde est obtenue avec T=950 °C avec une concentration de phosphore plus importante dans le volume de la plaquette du silicium suivi de celle obtenue avec T=900 °C, dû à l'importante énergie d'activation de diffusion des atomes du phosphore dans le réseau cristallin du silicium durant le gettering. Les valeurs de la résistivité $R_{\square}$ et la profondeur x_j sont données dans le tableau. II.1

Echant.n°	T (°C)	t(mn)	POCl ₃ SCCM	O ₂ SCCM	R _□ (Ω/□)	Profondeur de jonction Xj (μm)
GH1	800	90	200	400	150	0.5
GH2	850	//	//	//	107	1.2
GH3	900	//	//	//	23	1.4
GH4	950	//	//	//	8	2.4

Tab. II.1 : Résistivité superficielle d'une jonction n⁺p en fonction des paramètres du gettering.

Par la même technique SIMS et sur les mêmes échantillons nous avons mesuré les profils du chrome en fonction du procédé gettering. La **figure II.4** illustre les variations de la concentration du Cr en fonction de la température. Nous observons que la concentration de Cr est plus importante à la surface à partir de 900 °C par rapport à l'échantillon référence qui n'a pas subi de traitement thermique. Cela est dû à la dissolution des précipités de Cr dans le volume et leur accumulation en surface dû à leur diffusion du centre de la plaquette vers les surfaces durant la durée du gettering qui est de 90 minutes. Par contre l'effet gettering est plus efficace à des températures relativement moins élevées, 800-850°C, où nous remarquons que la concentration du Cr est moins faible par rapport à celle existant déjà dans l'échantillon référence ce qui prouve une diminution de cet élément métallique dans les plaquettes de silicium traitées dans ce palier de température.

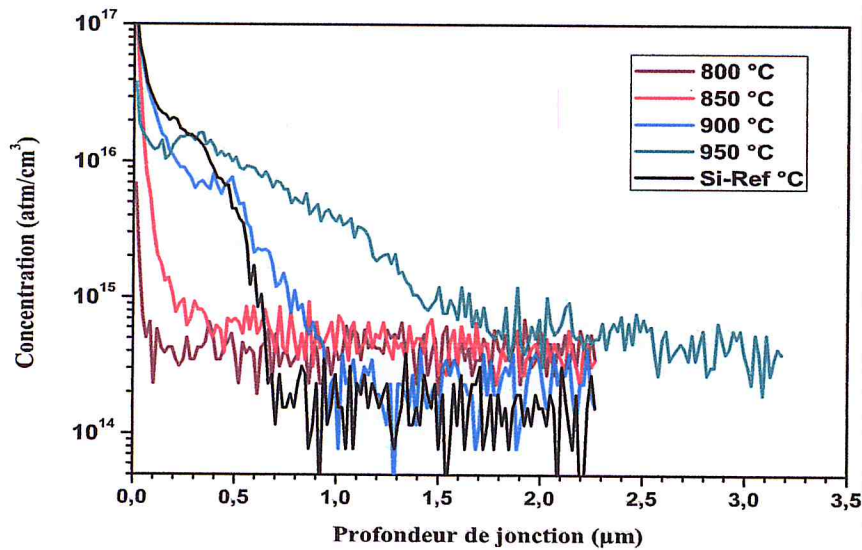


Figure. II.4 : Variation de la concentration du chrome en fonction de la température du gettering

II.3 MESURE DE LA DUREE DE VIE PAR LA TECHNIQUE (QSSPC)

Toutes les mesures de la durée de vie des porteurs de charges électriques ont été effectuées par la technique QSSPC (quasi-steady-state photo conductance).

Avant toute mesure, la surface des plaquettes est passivée par une solution iode/éthanol (ou méthanol). La **figure II.5** montre les résultats obtenus pour l'ensemble des plaquettes étudiées. Elle présente les courbes de la durée de vie apparente des porteurs minoritaires (τ_{app}) en fonction de la densité des porteurs (Δn_{app}) pour différentes températures du gettering. Les valeurs de la durée de vie ont été prises à $\Delta n_{app}=1 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ pour minimiser l'effet des pièges dans la zone de faible injection ($< 5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$). Les mêmes mesures ont été effectuées avec un traitement chimique de décontamination – Piranha etch que nous avons décrit au début de ce chapitre suivie d'une passivation de la surface dans de l'Iodine-Ethanol. Les résultats obtenus sont illustrés dans la

figure II.6. Nous observons que la durée de vie s'est améliorée, indiquant la sensibilité de la technique QSSPC au centre de recombinaisons en surface.

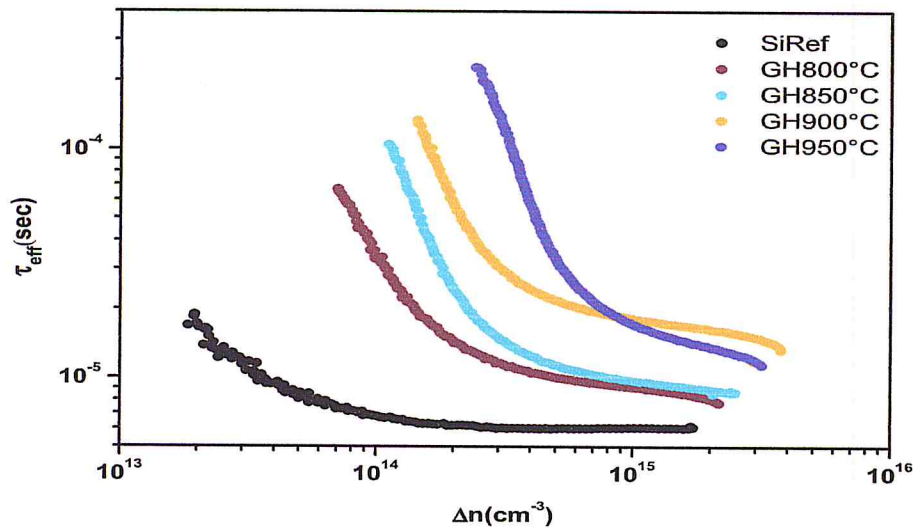


Figure. II.5 : La durée de vie τ_{app} en fonction de Δn_{app} avec passivation I.E mesurée par QSSPC.

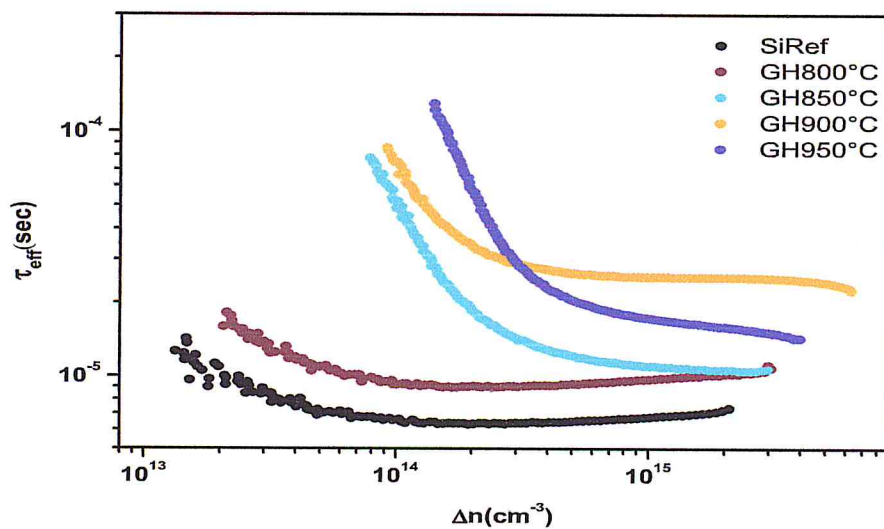


Figure. II.6 : La durée de vie τ_{app} en fonction de Δn_{app} avec traitement chimique piranha-etch + passivation I.E mesurée par QSSPC.

La valeur maximale de la durée de vie est de 25.5 μsec obtenue avec le procédé gettering à $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nous notons une amélioration de 19 μsec par rapport à la valeur initiale de la plaquette référence sans gettering qui est de 6 μsec . En comparant aussi les figures II.5 et II.6, nous observons que l'effet des pièges est moins prononcé, en utilisant la séquence Piranha-etch indiquant une réduction de la densité des pièges. Ceci est visible dans la région de faible injection des porteurs de charges.

II.4 CONCLUSION :

Les résultats obtenus montrent que la durée de vie des porteurs de charges minoritaires diminue quand la densité des dislocations augmente ; ceci a un impact direct sur les paramètres photovoltaïques des cellules solaires au silicium multicristallin.

Une dégradation du rendement de conversion est observée dans les régions à forte concentration de dislocations. D'autre part les traitements thermiques effectués sur les échantillons sont nuisibles aux paramètres électriques et photovoltaïques du matériau et du composant, vu que ces traitements favorisent la précipitation des impuretés aux niveaux des dislocations augmentant ainsi leur activité de recombinaison.

L'activité des défauts peut être neutralisée en utilisant une passivation adéquate, qui pourrait avoir un effet bénéfique sur les performances des cellules solaires au silicium multicristallin. Le procédé de gettering par diffusion de phosphore a été utilisé pour neutraliser l'effet néfaste des impuretés métalliques, sur les propriétés électrique notamment la durée de vie des porteurs de charges, dans les plaquettes de silicium. Les températures utilisées varient entre $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le procédé à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a donné la meilleure amélioration en terme de durée de vie $\tau_{n\text{gettering}}$ où nous avons enregistré une augmentation de 6 μsec à 25.5 μsec , soit 20 μsec de plus par rapport aux paquettes références qui n'ont pas subi le gettring.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons étudié les défauts de structures dans le silicium en général et le silicium multi cristallin en particulier, tels que les joints de grains et les dislocations en association avec les impuretés métalliques et leur influence sur les propriétés électriques et donc les performances des cellules solaires fabriquées à base de ce matériau.

Nous avons présenté les résultats relatifs aux procédés gettering par diffusion de phosphore une source liquide de POCl_3 appliqués sur des plaquettes de silicium multi cristallin élaborées au CRTSE. Les températures de traitement thermique utilisées varient de 800 °C à 950 °C. Les résistivités superficielles des jonctions mesurées par la technique de la quatre pointes donne des valeurs de 8 $\Omega/\square$ avec 950 °C à 150 $\Omega/\square$ avec 800 °C. Les profils de jonctions mesurés par la sonde SIMS sur les échantillons présentent des profondeurs de jonction n^+p varient de 0.5 μm à 2.4 μm et des concentrations de phosphore en surface N_s de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, et $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ correspondant à 800, 850, 900 et 950 °C respectivement.

L'application du gettering par diffusion de phosphore dans un four de diffusion conventionnel, a conduit à une nette amélioration de la durée de vie. Une augmentation de plusieurs μsec passant de 6 μsec à 25.5 μsec avec le procédé gettering à 900 °C.

Cette étude reste inachevée, vu sa nature (nombre de paramètres physiques intervenant dans les procédés gettering et de réalisation de jonction sur des plaquettes de silicium multi cristallin), et qui nous laisse envisager plusieurs pistes pour la continuité de ce travail notamment la révision des plages de températures de traitement thermique et leur durée afin d'éviter toute dégradation des propriétés électriques du matériau.

Bibliographies.

- [1] **Jean-François LELIEVRE.** *Elaboration de SiNx : H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques.* Theseded doctorat. INSA de Lyon. 2007.
- [2] **Bernard FONTAINE** .*La production photovoltaïque d'électricité.* CNRS. Juillet 2009.
- [3] **B. Ceccaroli, O. Lohne** "Solar Grade Silicon Feedstock", in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, A. Luque, S. Hegeduseds, John Wiley, (2003) p.177.
- [4] **D. Sartiet R. Einhaus,** "Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry", Solar Energy Materials & Solar Cells, 72 (2002) p.27.
- [5] **J. R. Davis, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhouthury, J. R. Mc_cormick and H. C. Mollenkopf,** "Impurities in Silicon Solar Cells", IEEE Transactions on Electron Devices 27 (1980) p.677.
- [6] **S. Dubois,** «*Influence des interactions impureté-défaut et impureté—impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin* », Thèse, Université Aix Marseille III, 2007.
- [7] **SHOCKLEY W. and READ W.T.Jr.** Statistics of the Recombinations of Holes and Electron. Physical Review, 1952, vol. 87, n° 5, pp. 835-842.
- [8] **R.N. HALL,** "Electron hole recombination in germanium" *Phys. rev.* vol 8(N2).387, 1952
- [9] **KERR Mark John.** Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells [en ligne]. Thèse. Canberra, Australie : The Australian National University, 2002, 228p.
Disponible sur:
<<http://thesis.anu.edu.au/public/adtANU0040527.152717/index.html>>
(consulté le 01/02/07)
- [10] **D. K. Schroder,** IEEE Transactions on Electron Devices 44, 160 (1997).
- [11] **H. Schlangenotto, H. Maeder and W. Gerlach,** Phys. Status Solidi A 21 357 (1974).
- [12] **P. ALTERMATT, J. SCHMIDT, et al,** "Assessment and parameterisation of Coulom enhanced auger recombinaison coefficients in lowly injected silicon", *J.Appl.Phys.* 82, 4938-4944, 1997.

- [13] M.J. KERR, A. CUEVAS "General parametrisation of Auger recombination in crystalline silicon", *J.Appl.Phys.* 91, 2473-2480, 2002.
- [14] A.B. SPROUL," Dimensionless solution of the equations describing the effect of surface recombination on carriers decay in semiconductors", *J.Appl.Phys.* 76, 2851-2854, 1994.
- [15] A.G. ABERLE,"Surface passivation of crystalline silicon", *A review Prog.Photovolt.* vol.8, 473-48, 2000.
- [16] A.CUEVAS, et al," Surface recombination velocity of highly doped n-type silicon", *J. Appl. Phys.*, Vol. 80(6), 3370-3375,1996.
- [17] P. S. Plekanov& al, *J. Appl. Phys.*, 86(1999)2453.
- [18] A. Ourmazd, W. Schroter, "*Gettering of metallic impurities in silicon*" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; 36 (1985) 25.
- [19] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, and Y. Nakano, "*Phosphorus gettering in multicrystalline silicon studied by neutron activation analysis*", *Proceedings of the 29th Specialists Conference, New Orleans (IEEE, New York, 2002)* p. 285.
- [20] E. Enebakk, K. Peter, B. Raabe, R. Tronstad, "*solar cells*", brevet PCT/NO2007/000422, (2008).
- [21] A.G. ABERLE, J. Schmidt, and R. Brendel. On the data analysis of light biased photoconductance decay measurements. *Journal of Applied Physics*, 1996, Vol. 79, pp. 1491-1496.
- [22] C. Berge, J. Schmidt, B. Lenkeit, H. Nagel, and A.G. Aberle. Comparison of Effective Carrier Lifetimes in Silicon Determined by Transient and Quasi-Steady-State photoconductance Measurements. *Proc. of 2nd World Conference on PVSEC, Vienna, 1998*, pp. 1426-1429.
- [23] S.K, Pang, and A. Rohatgi. A new methodology for separating Shockley-Read-Hall lifetime and Auger recombination coefficients from the Photoconductivity decay technique. *Journal of Applied physics*, 1993, Vol. 74, pp.5554-5560.
- [24] R.A. Sinton, A. Cuevas, and M. Stuckings. Quasi-steady-State Photoconductance, A New Method for Solar Cell Material and Device Characterization, *Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Washington (USA). 1996. PP. 457-460.*