



Université de Blida 1

Faculté de technologie

Département des énergies renouvelables

**Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour
l'Energétique (CRTSE)**

Mémoire présenté pour l'obtention d'un diplôme de :

MASTER

Option : *Conversion photovoltaïque.*

Thème :

Etude du post-effet du traitement RTP sur la durée de vie des porteurs de charges dans des plaquettes de silicium Cz type p mesurée à différents temps d'éclairage.

Présenté par :

Mlle DERKAOUI Fahima.

Devant le Jury Composé par :

Mr T. DOUMAZ	MAA	université de Blida 1	Président de jury.
Mme F.Z. BEDIA	MAB	université de Blida 1	Examinatrice.
Mr H. KAHLANE	MAB	université de Blida 1	Examineur.
Mr Y. KOUHLANE	MAB	CRTSE	Promoteur.

المخلص :

إن الخلايا المصنوعة من رقائق السليسيوم أحادية البلورات نوع p تتعرض لتحلل في الأداء عند تعرضها لأشعة الشمس, يستمر هذا التحلل إلى أن يصل مردود الخلية إلى مستوى ثابت و يكون أقل من المردود الابتدائي, كما أن فقدان كفاءة الخلية ممكن أن يصل إلى 10% أو أكثر و هو ما يتسبب في تحديد إنتاج هذه الخلايا الشمسية الفوتوضوئية. لقد وجد أن هذا التحلل يمكن القضاء عليه عند تعريض هذه الرقائق إلى حرارة منخفضة لمدة دقائق, مثلا 200 درجة مئوية. غير إن ارتفاع المردود عند تعريضها إلى الحرارة المنخفضة ينقص عند تعرضها لأشعة الشمس مجددا, و هذا ما دفع إلى البحث عن طرق تطبيقية لمحو آثار هذا التحلل بصفة دائمة. لقد تم برهان احتمالية رفع مدة الحياة بصفة دائمة باستعمال عملية حرارية سريعة.

في هذا التوجه قمنا بدراسة تأثير دورة حرارية سريعة بقمم حرارية مختلفة على رقائق السليسيوم من نوع الرقائق المعالجة وضعت تحت أشعة ضوئية اصطناعية, أن مدة الحياة المقاسة الابتدائية و الاعتباطية و النهائية تمت بواسطة تقنية الحالة الشبه ثابتة. تمت مقارنة النتائج من أجل رؤية مرحلة ما بعد تأثير الدورة الحرارية السريعة على رقائق السليسيوم نوع p العيوب المتولدة أو الشبه ثابتة هي المسؤولة على تحلل مدة الحياة, و تم إثبات هذا من مقارنة النتائج التطبيقية مع النتائج النظرية. إن نتائج مدة الحياة الثابتة تحسنت بفضل العملية الحرارية السريعة و هي تدفع إلى استعمال هذه العملية من أجل الحصول على مردود عالي مع نقص في مصاريف إنتاج الخلايا الشمسية.

الكلمات المفتاحية :

العملية حرارية سريعة - سليسيوم - تقنية الحالة الشبه ثابتة - التحلل المرتبط بالبور و الأكسجين - سباكتروفطومتر.

Résumé :

Les cellules solaires fabriquées à partir de plaquettes de silicium Cz monocristallin de type p subissent une dégradation de leurs performances suite à une exposition à la lumière. Cette dégradation des performances se poursuit jusqu'à atteindre un rendement stable bien en dessous du rendement initial. La perte d'efficacité peut aller jusqu'à 10% ou plus. Cette perte d'efficacité dans les cellules solaires Czochralski limite leurs potentiels dans l'industrie photovoltaïque. Il a été constaté que cette dégradation peut être temporairement éliminée par le recuit de la plaquette pendant quelques minutes à une basse température telle qu'un recuit à environ 200 °C. Cependant, l'augmentation du rendement obtenue par la faible température de recuit est perdue lors d'une nouvelle illumination. Un besoin continu existe dans le marché pour des méthodes pratiques afin de supprimer de manière permanente l'effet de dégradation induite par la lumière dans les cellules solaires Si-Cz. Il a été démontré qu'il est possible d'augmenter la durée de vie dégradée (τ_d) de façon permanente, au moyen d'un processus thermique rapide (RTP). Dans cette perspective, nous allons étudier l'effet du cycle RTP avec différents pics de température sur des plaquettes de silicium Cz de type p. Les plaquettes traitées ont subi une étape de dégradation sous lumière artificielle avec différents temps d'éclairage. Les durées de vie effectives mesurées : initiale (τ_0), arbitraire (τ_i) (au cours du traitement LID) ainsi que la mesure suite à l'étape de dégradation (τ_d), seront effectuées par la méthode de l'état quasi stationnaire (QSSPC). Les résultats seront comparés afin de voir le post-effet du cycle RTP sur les plaquettes de Si Cz. Les défauts photo-générés ou métastables responsables de la dégradation de la durée de vie seront déterminés à partir de résultats expérimentaux et comparés à des modèles théoriques. Les résultats de la durée de vies stabilisées, améliorées par le processus rapide RTP sur des plaquettes de silicium vierges, sont très prometteurs, afin de minimiser les étapes de traitement, et ainsi obtenir des rendements élevés avec une réduction des coûts de production des cellules solaires.

Mots clés : Recuit Thermique Rapide RTP, Si-Cz, QSSPC, BO-LID, spectrophotométrie.

Abstract:

Solar cells made from p-type Cz monocrystalline silicon wafers undergo degradation in performance upon exposure to light. This degradation continues until a stable efficiency well below the initial values. The loss in efficiency can reach 10% or more. This loss of efficiency in Cz-Si solar cells limits their potential in the photovoltaic industry. It was found that this degradation can be temporarily removed by the annealing of the wafer for several minutes at a low-temperature annealing at about 200°C. However, the increase achieved by low annealing temperature is lost after a new light exposure. It has been shown that it is possible to increase the degraded lifetime (τ_d) permanently using a rapid thermal process (RTP). In this perspective, we will study the effect of the RTP cycle with different temperature peaks (675, 730 and 830°C) on silicon Cz-Si p-type wafers. The processed wafers undergo an artificial light degradation step for 5h duration under 0.5 suns. The lifetimes measured: initial (τ_0), arbitrary (τ_t) (LID during treatment) and the measurement result of the degradation step (τ_d), will be performed by the method of quasi-steady state (QSSPC). Results will be compared to see the effect of the RTP cycle on Si-Cz wafers. The metastable defect responsible for the degradation of lifetime will be determined from experimental results and theoretical models. The improvement of lifetime results by RTP process on silicon bare wafers is very promising, in order to minimize the processing steps, and reach higher solar cell efficiency with a long lifetime PV modules performances.

Keywords: c-Si, light-induced degradation, rapid thermal process, QSSPC, BO-LID, spectrophotometry.

Remerciements

*Ce mémoire est le fruit d'un travail commencé en janvier 2016, conjointement le département des énergies renouvelables de l'université de Blida 1 et le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique. Je remercie Pr **M. MERZOUK** chef de département des énergies renouvelables et Pr **N. GABOUZE** directeur de Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique.*

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de la Division du Développement des Dispositifs de Conversion à Semi-conducteurs (DDCS) du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (C.R.T.S.E).

*Mes remerciements d'abord à Mr **KOUHLANE Yacine** (MAB) mon encadreur durant la préparation et la finalisation de ce travail, je le remercie également pour les compétences scientifiques qu'il m'a apportées, pour sa patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de la réalisation de ce travail.*

Mes remerciements vont aux membres du jury d'avoir honoré notre soutenance et tout l'effort fourni afin de juger ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à :

- *Tous les professeurs de la faculté de technologie et la faculté des sciences.*
- **Mr BOUHAFS Djoudi**, *(Directeur de l'équipe DDCS) « CRTSE».*
- **Mme MAZOUZ Halima**, *(adjoint de chef de département des énergies renouvelables) « Université de Blida 1».*
- **Mr DOMAZ Toufik (MAA)**, *(responsable de la spécialité « conversion photovoltaïque») « Université de Blida 1».*

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à mes collègues de département des énergies renouvelables généralement et pour la spécialité conversion photovoltaïque spécialement. Mes remerciements s'adressent à mes collègues de CRTSE.

J'adresse, également mes remerciements à la direction du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) qui nous a autorisés à travailler au niveau de la bibliothèque du centre CRNA.

Dédicace

À la mémoire de mes grands-parents

À mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

*À mes chers frères surtout **Lotfi** et ma sœur **Shahinez**. À mon cher fiancé **Abdlatif** qui m'a toujours soutenu durant ce chemin. À mes cousines **Zahra** et **Sara**. À mes chères amies **Karima**, **Asma**.*

Je ne saurai terminer sans citer mes meilleurs amis :

Selma, Sara, Sabrina, Hayet, Fati, Hafsa.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Etude bibliographique (Chapitre I).....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Le silicium et ses propriétés.....	3
I.2.1. Le semi-conducteur.....	3
I.2.1.1. Semi-conducteur intrinsèque.....	4
I.2.1.2. Semi-conducteur extrinsèque.....	4
I.2.2. Les différents types de silicium.....	5
I.2.3. La cellule solaire PV.....	6
I.2.3.1. La structure de la cellule solaire PV.....	6
I.2.3.2. Principe de fonctionnement.....	6
I.2.3.2.1. L'effet photovoltaïque.....	6
I.2.3.2.2. Modèle électrique équivalent.....	8
I.2.3.2.2.1. Model idéal d'une cellule photovoltaïque.....	8
I.2.3.2.2.2. Model réel d'une cellule photovoltaïque.....	8
I.2.3.2.3. Caractéristique courant-tension $I=f(V)$	9
I.2.3.3. Comparaison des différents types des cellules photovoltaïques.....	11
I.3. La durée de vie des porteurs de charges.....	12
I.3.1. Dégradation de la durée de vie sous éclairement.....	12
I.3.2. La génération et absorption des paires trou-électron.....	13
I.3.2.1. Le processus d'absorption optique.....	13
I.3.2.2. La génération optique.....	13
I.3.3. Les principaux processus de recombinaison influant sur la durée de vie.....	14
I.3.3.1. Recombinaison en surface.....	14
I.3.3.2. Recombinaisons en volume.....	15
I.3.3.2.1. Recombinaisons SRH (Recombinaison par défauts).....	15
I.3.3.2.2. Recombinaisons Auger.....	16
I.3.3.2.3. Les recombinaisons radiatives (Band-à-Band).....	16
I.4. L'effet des défauts métastables photo-générés sur la dégradation de la durée de vie des porteurs de charge.....	17
I.4.1. Dégradation liée au cuivre (Cu).....	18
I.4.2. Dégradation liée au complexe Bore-Oxygène (BO).....	19

I.4.3. Dégradation liée au complexe Fer-Bore (Fe-B)	20
I.5. La mesure de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires.....	21
I.5.1. Les méthodes principales de la mesure de la durée de vie.....	21
I.5.2. Les méthodes basées sur la photo-conductance.....	22
I.6. Conclusion.....	23
Etude expérimentale.....	24
Chapitre II : matérielles et méthodes expérimentales.....	24
II.1. Introduction.....	24
II.2. Les techniques expérimentales.....	24
II.2.1. Le four de recuit thermique.....	24
II.2.1.1 Introduction.....	24
II.2.1.2. Généralité sur le procédé RTP.....	24
II.2.1.3. le principe de fonctionnement de four RTP.....	25
II.2.1.4. Comparaison entre le four RTP et le four CTP.....	26
II.2.1.5. Le four Accu thermo AW610.....	26
II.2.1.6 Les spécificités du four Accu thermo AW610.....	27
II.2.2. Les techniques de caractérisation.....	28
II.2.2.1. Le QSSPC (Technique QSSPC (Quasi-Steady-State Photo-Conductance.....	28
II.2.2.1.1. Le principe de la mesure par photo-conductance de la durée de vie dans un état quasi-stationnaire.....	28
II.2.2.1.2. La mesure par QSSPC.....	29
II.2.2.1.3. Sinton WCT 120 (Photoconductance Lifetime Tester)	30
II.2.2.2. Le spectrophotomètre UV-visible proche infrarouge (Le carry 500)	31
II.2.2.2.1. La description de l'appareil.....	31
II.2.2.2.2. L'application de spectrophotomètre.....	31
II.2.2.3. La mesure par quatre pointes.....	31
II.2.3. Etat de l'art (les avancées des travaux initiaux sur la réduction de la LID par traitement RTP)	32
II.2.4. La Quantification des défauts métastables liés à la dégradation LID.....	37
II.3. La démarche expérimentale.....	38
II.3.1. Introduction.....	38
II.3.2. Organigramme expérimental.....	39
II.3.3. Préparation des plaquettes Si-CZ type p (traitement chimique)	40
II.3.3.1. Dégraissage.....	40

II.3.3.2. Décapage.....	40
II.3.4. Cycle de traitement RTP.....	41
II.3.4.1. Mise en place du cycle de traitement rapide RTP.....	41
II.3.4.2. Le profil réel de cycle de température de traitement RTP en fonction du temps.....	42
II.3.5. La dégradation des plaquettes Si-Cz type p.....	43
II.3.5.1. Dégradation à T=40°C.....	44
II.3.5.2. Dégradation à T=60°C, T=80°C et T=90°C.....	45
II.4. Conclusion.....	45
Chapitre III : Résultats et discussion.....	46
III.1. Introduction.....	46
III.2 Résultats de la caractérisation des échantillons de Si-Cz.....	46
III.2.1. Comparaison des durée de vie avant et après LID suivant le pic de recuit RTP.....	46
III.2.2. Calcule de la concentration effective (Nt) des défauts métastables dans les plaquettes de Si-Cz.....	47
III.2.3. Analyse des résultats de résistivité (ρ) en fonction du temps d'illumination.....	47
III.3. Résultats de l'analyse structurale de la surface des plaquettes traitées par recuit RTP.....	48
III.4. Résultats de la caractérisation de la réflectivité des échantillons Si-Cz.....	49
III.5. Détermination de l'énergie d'activation E_{acti} des défauts métastables responsables du phénomène LID.....	51
III.5.1. Méthode 1 : à partir de la durée de vie des défauts τ_{SRH}	51
III.5.2. Méthode 2 : à partir de la concentration des défauts effective Nt.....	51
III.5.2.1. Mesure de la durée de vie des porteurs de charges.....	52
III.5.2.2. Calcule des concentrations des défauts effectifs Nt.....	53
III.5.2.3. Calcule du régime de génération Rg de dégradation.....	55
III.5.2.4. Calcule de l'énergie d'activation E_{acti}	55
III.6. Conclusion.....	57
Conclusion générale.....	58

La liste des figures

Figure I.1 : Structure simplifiée et fonctionnement d'une cellule PV au Si.....	page 6
Figure I.2 : Création et collecte des paires électron-trou dans une jonction PN.....	page 7
Figure I.3 : Schéma électrique idéal d'une cellule photovoltaïque.....	page 8
Figure I.4 : Schéma électrique réel d'une cellule photovoltaïque.....	page 9
Figure I. 5: (a) la caractéristique $I=f(V)$ d'une cellule PV sous éclairement et à l'obscurité, (b) représentation conventionnelle de la courbe (puissance utile).....	page 10
Figure I.6 : Schémas représentant les différents mécanismes de recombinaison au sein du silicium a) Recombinaison SRH ; b) Recombinaison Auger, l'excès d'énergie peut être transféré à un électron (1) ou à un trou (2) ; c) Recombinaison radiative.....	page 17
Figure I.7 : Graphe la décroissance de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires.....	page 18
Figure I.8 : Graphe de la décroissance de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires en fonction de la durée d'illumination sur l'effet de la LID liée au complexe bore-oxygène.....	page 19
Figure II.1: Principe du procédé thermique rapide (RTP).....	page 25
Figure II.2 : Le traitement des échantillons dans le four RTP (Accu thermo AW610).....	page 27
Figure II.3 : Schéma simplifié de l'équipement de la technique QSSPC, ainsi que les signaux typique du flash lumineux de la lampe, et celui qui décrit la photo-conductance de la plaquette obtenue par la bobine.....	page 30
Figure II.4 : Le Cary 500 est doté d'un double monochromateur en double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm.....	page 31
Figure II.5 : Schéma de fonctionnement de la méthode des quatre pointes (configuration des pointes en ligne.....	page 32
Figure II.6 : Schéma des cycles de traitements thermiques RTP. Où : R_{up} vitesse de montée, la température de plateau $T_{plateau}$, le temps de plateau $t_{plateau}$, la vitesse de refroidissement R_{down} et $T_{cooling}$ le point de température de refroidissement.....	page 33
Figure II.7 : Cycle utilisé pour le traitement des plaquettes de silicium par Wilking et al.....	page 35

La liste des figures

Figure II.8: Réactions de transition entre les états liés au complexe BO, les transitions sont activées dans différentes conditions de température et d'illumination, ce qui permet leur séparation expérimentale.....	page 35
Figure II.9 : Durée de vie en fonction de l'injection. Le processus de récupération permanent est réalisé à une température de restauration de 130 °C et une intensité lumineuse de 100 mW / cm ²	page 36
Figure II.10 : Les étapes expérimentales réalisées sur les plaquettes étudiées par Walter.....	page 37
Figure II.11 : Schéma du cycle de température en fonction du temps RTP destiné au traitement des plaquettes Si-Cz.....	page 42
Figure II.12 : Profile réel de température (°C) en fonction du temps (s) avec les différents pics de température.....	page 43
Figure II.13: hôte dans la salle blanche.....	page 44
Figure II.14: les échantillons sous la lampe.....	page 44
Figure II.15 : la passivation permanente avec l'iode éthanol de l'échantillon.....	page 44
Figure II.16 : la caractérisation de la durée de vie par QSSPC.....	page 44
Figure II.17: la calibration de la plaque chauffante.....	page 45
Figure II.18: la dégradation des échantillons sous l'effet de la température.....	page 45
Figure III.1 : Comparaison des durées de vie initiale et dégradée après traitement RTP avec différents pics de température.....	page 46
Figure III.2 : Concentration de défauts max Nt de différents traitements RTP suite à un temps d'illumination de 5h.....	page 47
Figure III.3 : La résistivité ρ des échantillons Si-Cz par rapport au temps d'éclairage avec une intensité lumineuse 0,5 suns.....	page 48
Figure III.4 : Résultats d'images obtenus par microscope métallurgique (A) plaquette référence et plaquette traitée à (B) 675°C, (C) 730°C et (D) 830°C.....	page 49
Figure III.5 : Réflectivité R des plaquettes de silicium étudiées par spectrophotomètre en fonction de la température du traitement RTP.....	page 51
Figure III.6 : Durée de vie τ_{SRH} en fonction du niveau d'injection.....	page 52
Figure III.7 : Comparaison des durées dégradées sous différentes températures.....	page 53

La liste des figures

Figure III.8: évolution de la concentration effective des défauts N_t en fonction du temps d'illumination à différentes températures ambiantes. Les lignes représentent les N_t calculés suivant la réf.....page 54

Figure III.9 : Régime de génération R_g des défauts liés à la dégradation LID en fonction de la température d'illumination de 5h a 0,5suns des plaquettes.....page 55

Figure III.10 : Régime de génération R_{gen} en fonction de l'inverse de la température d'illumination (ambiante) pour les différents traitements RTP.....page 56

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les différents types de silicium.....	page 5
Tableau I.2 : Comparaison des différents types des cellules photovoltaïques.....	page 11
Tableau I.3 : Temps requis pour la reformation de 5% et 95% des paires FeB, pour différentes concentration de bore NA.....	page 20
Tableau II.1 : Comparaison entre le four RTP et le four CTP.....	page 26

Introduction générale

La terre reçoit, chaque année l'équivalent de 10 000 fois la consommation mondiale en énergie, grâce à l'irradiation du soleil. Cette ressource est donc inépuisable et à l'heure où le recours aux énergies fossiles est remis en cause, le photovoltaïque se développe de plus en plus [1]. La découverte de ce phénomène de conversion de l'énergie du solaire en électricité a été possible grâce Alexander Edmond BECQUEREL en 1839 [2].

C'est dans les années 70's que le photovoltaïque a connu un plein essor. Les panneaux solaires à base de silicium matériau semi-conducteur ont commencé à envahir le marché de l'énergie alternative.

Le silicium (Si) est devenu le matériau semi-conducteur par excellence pour une utilisation dans des dispositifs photovoltaïques (PV). Certains de ces dispositifs utilisent du silicium amorphe ou des films minces, mais la plupart des applications nécessitent un matériau cristallin sous forme de plaquette Si, découpée de lingots. Le silicium monocristallin (c-Si) plus particulièrement le silicium monocristallin Czochralski Si-Cz dopé au bore est le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque.

La contrainte majeure de ce matériau est la caractérisation et la quantification de ces propriétés optoélectronique, telle que la dégradation de rendement des cellules PV à base de Si sous illumination jusqu'à un seuil où ce dernier est stabilisé. Ce phénomène est connu sous le nom de dégradation sous éclairage (notée LID) pour (Light Induced Degradation), où cette dégradation est plus importante dans le Si-Cz de type p.

L'effet de LID est causé par le complexe bore-oxygène BO, qui forme des centres de recombinaison en volume: le bore mis en jeu à partir de dopage de silicium et l'oxygène due à la contamination de la technique d'élaboration Czochralski, et par conséquent le choix de la méthode d'élaboration entre dans la formation de ces défauts métastables.

Une approche pour réduire l'impact de ce complexe sur les plaquettes de Si-Cz est réalisée avec un recuit thermique rapide, dite RTP recuit thermique rapide (Rapid Thermal Process). De nombreux efforts ont été réalisés pour donner une description qualitative, quantitative, physique et surtout chimique de ce complexe dans le silicium. Ces résultats sont toujours sujets à débat. Les améliorations électriques apportées suite au traitement RTP, montrent un potentiel considérable pour le succès de ce dernier [3]. La poursuite de l'étude de ce complexe reste indispensable, afin de déterminer l'effet de RTP dans la réduction de l'impact de LID liée au complexe BO. Dans ce contexte les objectifs de ce travail est résumé comme suit :

- Une étude bibliographique sur l'effet des défauts métastables photo-générés liés aux complexes: cuivre, bore-oxygène et au fer-bore.
- Définir les défauts les plus probables entrant dans la dégradation LID ainsi que la compréhension du phénomène de formation et dissociation de ces derniers.
- Mise en place de cycle de température en fonction du temps adapté à un processus RTP.

Introduction générale

- Les plaquettes traitées vont subir une étape de dégradation sous lumière artificielle avec différents temps d'éclairage, les durées de vie des porteurs de charge seront mesurées par technique QSSPC et comparées avec des modèles simulés dans la littérature.
- Étape de régénération de la durée de vie des porteurs de charges à différentes températures.
- La détermination des défauts impliqués dans la réduction de la durée de vie après illumination sera effectuée expérimentalement et comparée aux résultats simulés.

Afin de répondre à ces objectives ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

Un premier chapitre théorique résume l'effet photovoltaïque, les cellules solaires PV, les semi-conducteurs et ses propriétés comme introduction, et les principaux défauts métastables avec leurs modèles théoriques.

Le deuxième chapitre expérimental sera subdivisé en deux parties, le premier sur la matérielle et les méthodes utilisés, et le deuxième regroupera les résultats avec leurs interprétations.

Enfin, les conclusions et les recommandations futures sont considérées dans la conclusion générale.

Recherche bibliographique de l'effet des défauts métastables sur le silicium destiné aux cellules solaires photovoltaïques :

I.1. Introduction :

Ce chapitre présente les bases indispensables à la compréhension du sujet, nous aborderons quelques notions sur les semi-conducteurs, les cellules photovoltaïques en générales et plus particulièrement les cellules conventionnelles à base de plaquettes de silicium (Si) monocristallin dopées au bore de type p. Nous décrirons aussi les principaux défauts métastables photo-générés due à la dégradation induite par la lumière et leurs impact sur la chute du rendement des cellules à base de silicium Si. Ainsi que le principe de la mesure par photo-conductance dans un état quasi-stationnaire (QSSPC) de la durée de vie des porteurs de charges principales indicatrices de la qualité électrique des plaquettes de silicium.

I.2. Le silicium et ses propriétés:

Dans le modèle classique, un corps est isolant s'il ne contient pas d'électrons mobiles. Dans un conducteur, des électrons sont peu liés aux noyaux et peuvent se déplacer dans le réseau cristallin [4]. Dans un semi-conducteur, la bande de conduction se situe plus haut que la bande de valence [5].

I.2.1. Le semi-conducteur :

La structure atomique du silicium et du germanium est la même que celle du diamant. Chaque atome est lié à 4 voisins placés aux sommets d'un tétraèdre par une liaison covalente : Ces éléments sont « tétravalents ». La théorie des bandes appliquées aux semi-conducteurs amène à considérer une **bande de valence** entièrement pleine qui est séparée d'une **bande de conduction** par une **bande interdite** distante de l'énergie ΔE [4].

Pour passer de la bande de valence vers la bande de conduction, un électron doit posséder l'énergie égale à la largeur de gap. Le plus souvent l'énergie est transmise à l'électron par la voie thermique. Cependant, ce n'est pas le mécanisme unique : l'énergie peut avoir une origine optique, électrique (ionisation), radioactive [6].

I.2.1.1. Semi-conducteur intrinsèque :

Un semi-conducteur pur est appelé semi-conducteur intrinsèque. Les semi-conducteurs ont une valence de IV : cela veut dire que la couche périphérique de leurs atomes contient 4 électrons. Au total, cette couche peut contenir 8 électrons, alors, 4 états de la couche sont vacants [6].

I.2.1.2. Semi-conducteur extrinsèque :

Une introduction d'une très faible quantité d'impuretés dans un semi-conducteur peut modifier très sensiblement ses propriétés électriques [6].

- *Dopage type N : (semi-conducteur de type N)*

On introduit dans la matrice de silicium des atomes d'impuretés *pentavalents* (atome a cinq électrons dans sa couche de valence) tels que le phosphore P, l'arsenic As et l'antimoine Sb.

Chaque atome d'impureté amène un électron de valence supplémentaire. Cet électron est peu lié au noyau ($E \approx 0,01$ eV) et passe aisément dans la bande de conduction. La conductivité du matériau (conductivité **extrinsèque**) devient à cause du taux de dopage, très supérieure à celle du matériau pur.

Les atomes *pentavalents* (*donneurs*) deviennent des ions positifs après le passage des électrons excédentaires dans la bande de conduction. La conduction dite de **type N** (négative) est assurée par des électrons. **Les électrons sont les porteurs majoritaires** [4].

- *Dopage type P : (semi-conducteur de type P)*

On introduit dans le réseau une impureté *trivalente* (atome a trois électrons dans sa couche de valence) tel que le bore B, aluminium Al, gallium Ga, indium In. Il manque à l'impureté un électron de valence pour assurer les 4 liaisons avec les atomes de silicium voisins. Un faible apport d'énergie ($\approx 0,05$ eV) suffit pour qu'un électron d'un silicium voisin soit capté par l'impureté : il y a formation d'un **trou** peu lié et donc mobile.

Les atomes trivalents (*accepteurs*) deviennent des ions négatifs par capture d'un électron. La conduction de **type P** (positive) est assurée par des trous [4].

I.2.2. Les différents types de silicium :

	La technologie	Avantages	Inconvénients
Monocristallin	<p>Matériau de très haute pureté, obtenu par des techniques de tirages telles que : la technique fusion de zone (FZ) ou la technique Czochralski (CZ), le produit fini se présente sous la forme de lingots qu'il faut ensuite découper en plaquettes [7].</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Excellentes qualités électroniques [7]. - Fabrication de cellules à haut rendement de 19 à 23% [14]. - Les techniques de FZ et (CZ) permettent d'obtenir des matériaux avec une durée de vie des porteurs allant de 500 μs pour le CZ jusqu'à 1ms pour le FZ [11]. 	<ul style="list-style-type: none"> - Le coût de fabrication est élevé [7].
Multicristallin	<p>Ce matériau est constitué d'une mosaïque de cristaux monocristallins de silicium, d'orientation et de tailles différentes [16].</p> <p>Il se présente une nouvelle fois sous forme de lingots de silicium, ce dernier étant constitué de grains d'une taille variant entre le millimètre et quelques centimètres [9].</p>	<ul style="list-style-type: none"> - La diminution de l'épaisseur du substrat s'accompagne d'une diminution du taux de recombinaisons en volume [12]. - Sa mise au point est moins énergivore [16]. - Procédés moins coûteux et plus simple que le monocristallin [9,10]. 	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement plus faible par rapport au monocristallin 13 à 15 % [8].
Polycristallin	<p>On peut réaliser un lingot de grandes dimensions par refroidissement directionnel d'une masse de silicium en fusion. Le lingot obtenu est composé de plusieurs gros cristaux, séparés par des joints de grain. Pour fabriquer ce matériau, on refond tous les déchets provenant du tirage de monocristaux [9,8].</p> <p>Ce matériau est moins homogène que le silicium mono et multi - cristallin [9].</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite moins d'énergie pour la fabrication et la mise en forme [14]. - Il occupe 55,9% du marché et tend à progresser [8]. 	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement plus faible que les mono et multi cristallin [9].
Amorphe	<p>Le silicium amorphe est, par opposition à celle du silicium cristallin (réseau régulier d'atomes), a une distribution d'atome aléatoire [9].</p> <p>Il est obtenu de façon simple par dépôt en phase vapeur sur des substrats économiques tels que le verre, le quartz ou l'aluminium [6].</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Les applications possibles avec ce matériau sont multiples [9]. - Il peut être déposé uniformément sur des grandes surfaces et à faible coût [9]. 	<ul style="list-style-type: none"> - Le silicium amorphe présente cependant des propriétés électroniques moins bonnes que celles du silicium cristallin [9]. - Des problèmes de métastabilité ont aussi été observés dans le silicium amorphe [9]. - Faibles propriétés optoélectroniques [9]. - Rendement de 10 % [4].

I.2.3. La cellule solaire PV :

Les cellules solaires photovoltaïques conventionnelles à base de silicium, transforment directement la lumière en énergie électrique. Elles ne mettent en œuvre aucun fluide et ne contiennent pas de substances corrosives [15].

I.2.3.1. La structure de la cellule solaire PV :

La cellule PV est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi-conducteurs et transforme directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. La Figure II.1 illustre la coupe d'une cellule PV [17].

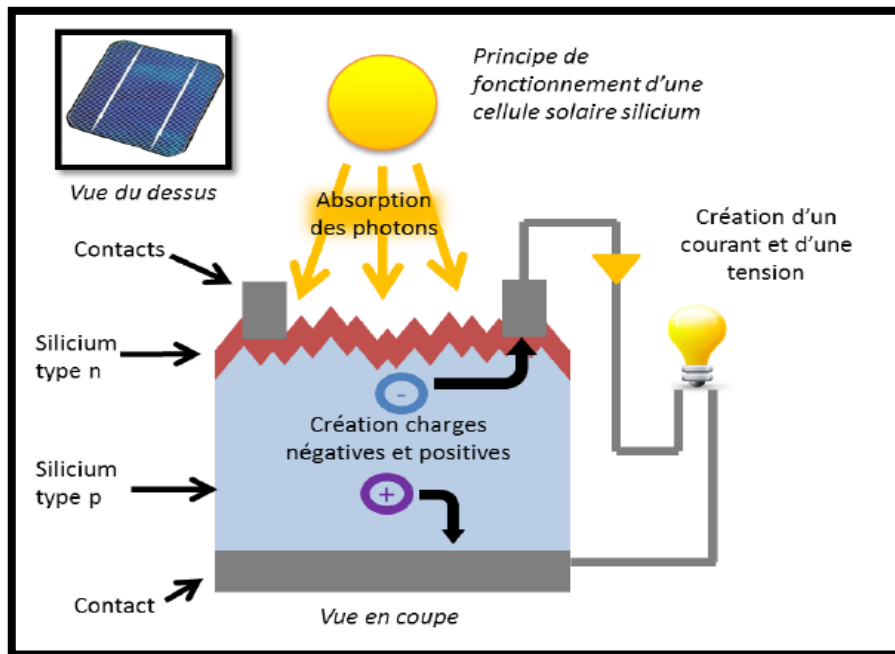


Figure I.1 : Structure simplifiée et fonctionnement d'une cellule PV au Si [26].

I.2.3.2. Principe de fonctionnement :

I.2.3.2.1. L'effet photovoltaïque :

Le fonctionnement de la cellule PV est basé sur un phénomène physique appelé l'effet photovoltaïque. Ce phénomène permet la conversion d'énergie des photons contenus dans la lumière en énergie électrique. On utilise pour cela des cellules photovoltaïques qui sont composées d'un matériau semi-conducteur [5,17].

Etude théorique

La cellule est composée de deux différentes couches. La couche supérieure est dopée N et la couche inférieure est dopée P créant ainsi une jonction PN. Cette jonction PN crée une barrière de potentiel. [17]

Dans les matériaux semi-conducteurs, les photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite E_G ($E_G = 1,12$ eV pour le silicium cristallin à température ambiante) sont absorbés et interagissent avec les électrons du cristal. Les électrons excités passent de leurs états liés à leurs états libres : il y a création de paires électron-trou (exciton).

Dans le silicium, les paires électron-trou se séparent spontanément. Afin de générer un courant électrique avant que ces porteurs de charge ne se recombinent, une jonction p-n est utilisée. [10]

Ceci engendre donc une différence de potentiel entre les deux couches. Cette différence de potentiel crée un champ électrique permanent, ce champ va permettre l'accélération des porteurs de charge qui sont ensuite collectés par les électrodes métalliques. Il en résulte alors un courant électrique et une différence de potentiel dans la cellule PV. [9, 10]

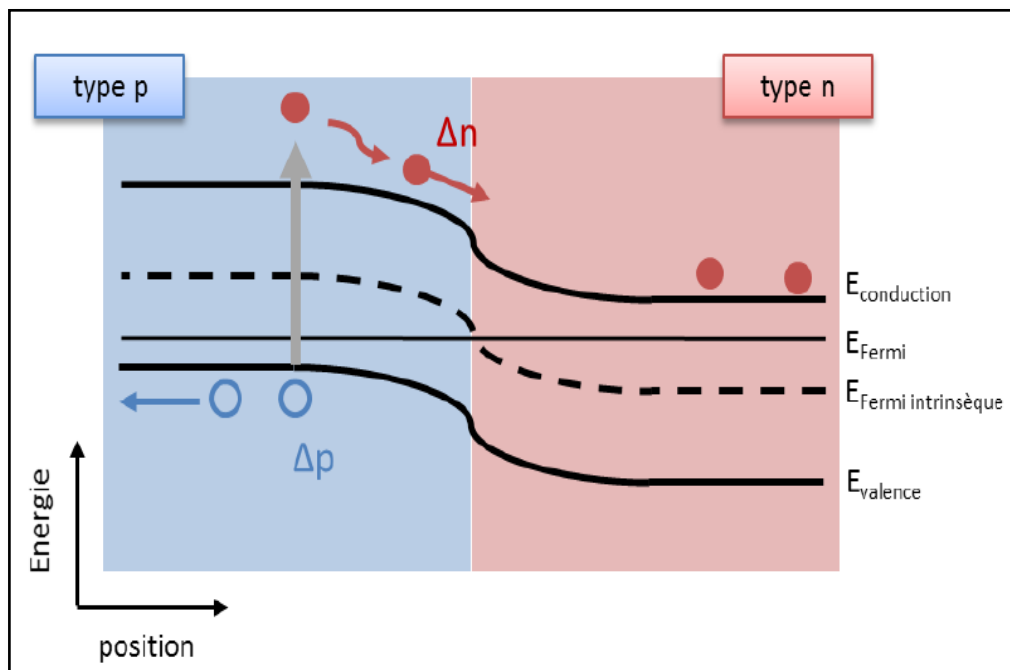


Figure I.2 : Création et collecte des paires électron-trou dans une jonction PN [26].

I.2.3.2.2. Modèle électrique équivalent :

I.2.3.2.2.1. Model idéal d'une cellule photovoltaïque: [15]

La cellule photovoltaïque peut être étudiée à partir d'un circuit équivalent donné par la figure (I.3) composé d'un générateur à courant et d'une diode en parallèle.

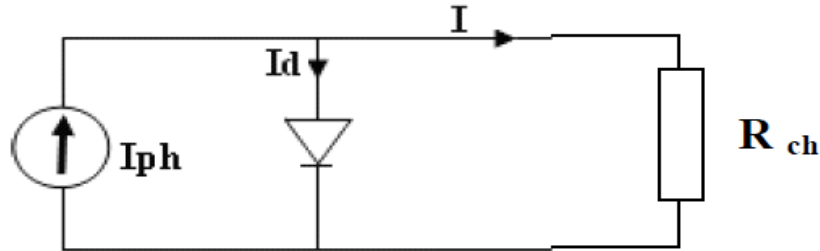


Figure I.3 : Schéma électrique idéal d'une cellule photovoltaïque [15]

Donc le courant aux bornes de la cellule est:

$$I = I_{ph} - I_d = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{V}{U_T}\right) - 1 \right] \quad (I.1)$$

- I_{ph} : photo- courant.
- I_d : courant traversant la diode
- q : charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C).
- K : la constante de Boltzmann.
- U_T : tension thermique.
- I_s : courant de saturation.
- V : tension à la borne de la diode.
- T : température absolue (en degré kelvin).

Avec :

$$U_T = \frac{KT}{q} \quad (I.2)$$

I.2.3.2.2.2. Model réel d'une cellule photovoltaïque:

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte des effets résistifs, des recombinaisons, des fuites vers les bords, doivent être prises en considération [15].

Le modèle mathématique du générateur photovoltaïque est basé sur le circuit équivalent. Ce circuit est représenté sur la figure (I.4) par un générateur de courant I_{cc} , une diode et deux résistances R_s et R_{sh} [15].

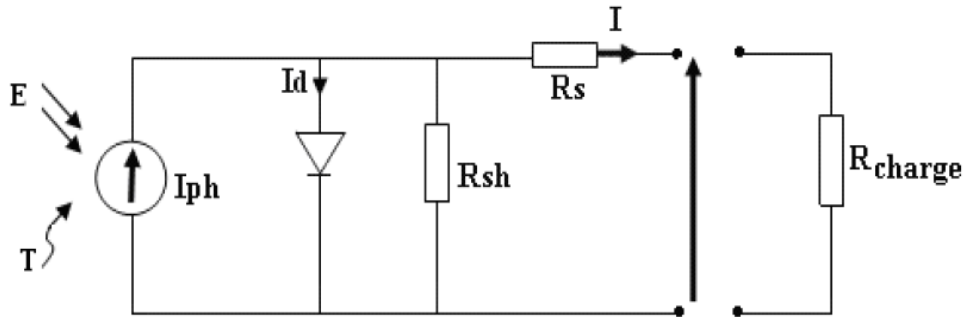


Figure I.4 : Schéma électrique réel d'une cellule photovoltaïque [15].

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{V+R_s I}{AU_T}\right) - 1 \right] - \left(\frac{V+R_s I}{R_{sh}}\right) \quad (I.3)$$

Avec :

- R_s : résistance série.
- R_{sh} : résistance shunt.
- A : Facteur de qualité.

1.2.3.2.3. Caractéristique courant-tension $I=f(V)$:

On peut tracer la caractéristique courant-tension $I=f(V)$ d'après la relation mathématique (I.3).

Chaque point de la caractéristique courant-tension définit un point de fonctionnement de la photopile. Deux points de fonctionnement idéaux (court-circuit et circuit ouvert) sont à distinguer :

-Le courant de court-circuit I_{cc} , correspondant au courant débité par la cellule quand la tension à ses bornes est nulle (en pratique, ce courant est très proche du photo-courant I_{ph}) ; il est directement proportionnel à l'énergie rayonnante reçue, c'est-à-dire à l'éclairement (W/m^2), à la température ambiante, à la vitesse de circulation de l'air ambiant ; il est directement en fonction de la surface de la cellule ;il est également directement fonction de la surface de la cellule [18].

-La tension du circuit ouvert U_{co} , correspondant à la tension qui apparaît aux bornes de la cellule quand le courant débité est nul ; elle est fonction des caractéristiques de la jonction électronique et des matériaux ; pour l'augmenter, il suffit de monter plusieurs cellules en série [18].

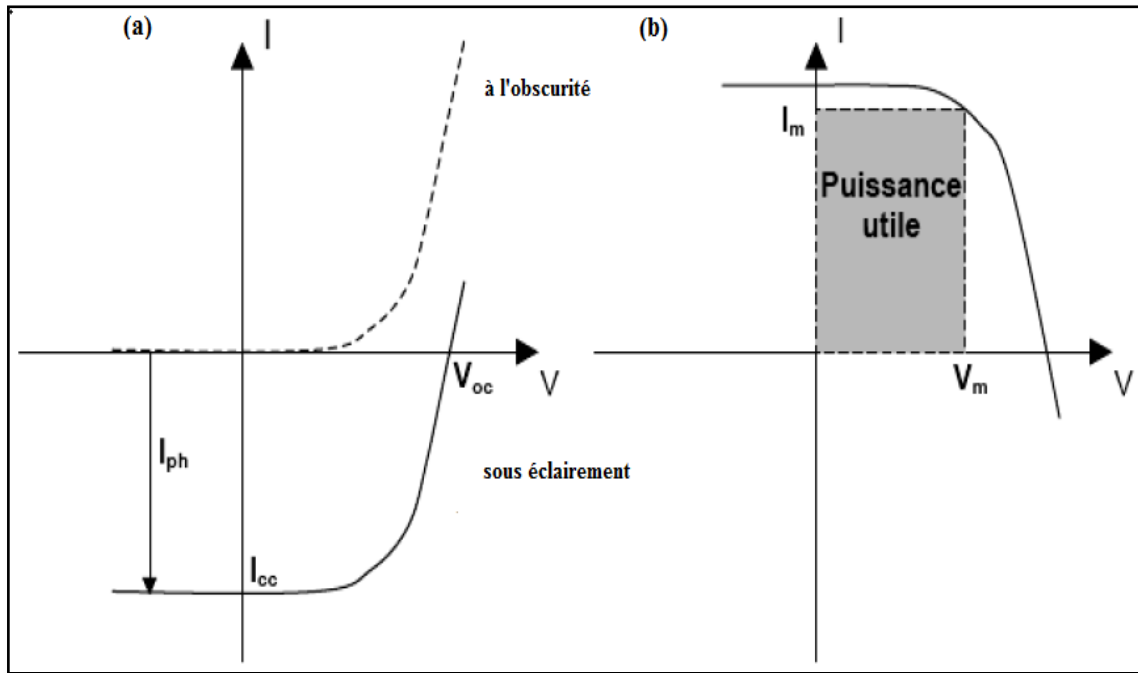


Figure I. 5: (a) la caractéristique $I=f(V)$ d'une cellule PV sous éclairage et à l'obscurité, (b) représentation conventionnelle de la courbe (puissance utile) [22].

A partir de la caractéristique $I(V)$ sous éclairage de la cellule photovoltaïque, on déduit les paramètres électriques propres à la cellule et notamment :

- I_{cc} : Courant de court-circuit (obtenu pour $V=0$)
- V_{co} : Tension en circuit ouvert (obtenu pour $I=0$)
- I_m : Courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque
- V_m : Tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque
- FF : facteur de forme : [12]

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (I.4)$$

Etude théorique

I.2.3.3. Comparaison des différents types des cellules photovoltaïques :

Technologies	Rendement		Disponibilité
Silicium cristallin : Monocristallin : Monocristallin standard type p Monocristallin métallisation de la face avant type p Monocristallin IBC type n Monocristallin HIT type n Multicristallin : Amorphe :	Cellule : 17% [14]. 20–22% [14] 25% [14]. 24% [14]. 20.4% [19]. 10.1% [19].	Module : 14.5% [14]. 18.7% [14]. 22.4% [14]. 21.4% [14]. 18.5% [19].	40% du marché PV [9]. 45% du marché PV [9].
Couche mince : GaAs. InP (cristallin) CdTe CIGS Triple jonction : InGaP/GaAs/InGaAs	28.8% [19]. 22.1% [19]. 19.6% [19]. 20.5% [19]. 37.9% [19].	24.1% [19]. 17.5% [19]. 15.7% [19].	Environ 10% du marché mondial [13].
Cellules à concentration : GaAs Si CIGS Triple jonction : InGaP/GaAs/InGaAs	29.1% [19]. 27.6% [19]. 23.3% [19]. 44.4% [19].	20.5% [19]. 35.9% [19].	Stade de démonstrateur en fonction du pouvoir Concentrateur [13].
Cellules organiques :	5 à 10% [13].		Stade expérimental [13].

I.3. La durée de vie des porteurs de charges :

La durée de vie des porteurs minoritaires est l'un des moyens permettant de caractériser les recombinaisons des paires électrons-trous au sein d'un matériau. Ce phénomène de recombinaison réduit les performances des cellules (V_{oc} , η) et il caractérise les pertes d'efficacité des cellules photovoltaïques [12].

Considérons une plaquette de silicium en équilibre thermodynamique. Un corps est dit être en équilibre thermodynamique si ses variables : pression (P), volume (V), température (T) ainsi que composition chimique, ne changent pas avec le temps [3].

Au cours de l'équilibre thermique, le produit $np = n_i^2$ est respecté. Où : n est la concentration d'électrons, p des trous, et n_i est la concentration de porteurs intrinsèques. Lorsque la concentration des électrons augmente, celle des trous diminue proportionnellement de sorte que le produit (np) reste constant. L'équilibre chimique implique qu'il n'y a pas de changement dans la concentration des constituants de la plaquette [3].

I.3.1. Dégradation de la durée de vie sous éclairement (LID) :

La dégradation du rendement électrique a été détectée suite aux premières heures d'exposition d'un panneau photovoltaïque à la lumière du soleil. Ce phénomène a pour effet de réduire le rendement des cellules solaires jusqu'à un seuil où ce dernier est stabilisé appelé LID (**L**ight **I**nduced **D**egradation). L'impact de ce phénomène est plus important sur les plaquettes de silicium élaboré par la technique Czkralski (Cz) dopé au bore de type p [20,3]. L'effet LID peut être rattaché à plusieurs complexes : LID liée au complexe bore-oxygène (BO), au complexe fer-bore ou liée au cuivre.

La dégradation de la durée de vie sous éclairement à un effet indésirable sur le silicium cristallin, d'où elle est observée dans la diminution de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires pendant l'illumination. Dans les quarante dernières années le phénomène LID a été étudié intensivement afin d'identifier les défauts de recombinaison responsables de la dégradation et développer des méthodes de prévention contre la LID [20].

I.3.2. La génération et absorption des paires trou-électron :

L'équation de Poisson et les équations de continuité pour les électrons et les trous permettent de décrire les potentiels électrostatiques et les phénomènes de transport des charges électriques dans un matériau semi-conducteur [7].

I.3.2.1. Le processus d'absorption optique :

Dans cette partie, nous présenterons les divers processus d'absorption optiques intervenant dans les semi-conducteurs (absorption fondamentale ou bande à bande directe et indirecte, absorption électronique, par transitions bande-niveau d'impureté ou accepteur-donneur, intra-bande, par les porteurs libres, par le réseau,...). Dans le silicium à température ambiante, les principaux processus d'absorption sont l'absorption fondamentale bande-à-bande et par les porteurs libres [7].

I.3.2.2. La génération optique :

Les photons d'énergie supérieure au gap du matériau entrant dans un semi-conducteur génèrent des paires électron-trous (on suppose implicitement la création d'une seule paire par photon). L'expression du taux de génération G ($\text{cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$) dépend de la forme du faisceau et de la surface éclairée, mais son intégrale sur tout le volume de génération donne le nombre total des photons absorbés par seconde [7].

En régime permanent, l'électron libre laisse un trou qui se traduit par une charge positive, si cet électron est libéré, c'est l'électron d'un atome voisin qui va venir combler ce trou, laissant de nouveau un trou, lui-même comblé par un électron voisin et ainsi de suite, on génère ainsi une circulation de charges élémentaires, d'électrons dans un sens, et de trous dans l'autre sens, ce qui donne un courant électrique [8]

$$G(r, z) = I_0(1 - R) \frac{\alpha}{2\pi\sigma^2} \exp(-\sigma z) \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{I.5})$$

Avec $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ la distance par rapport au centre de faisceau.

I.3.3. Les principaux processus de recombinaison influant sur la durée de vie :

Le dopage du silicium (p ou n) étant en général supérieur au taux de photogénération (régime de basse injection), les porteurs minoritaires (électrons dans un matériau de type p et trous dans un matériau de type n) sont métastables et n'existeront en moyenne que pour un temps égal à la durée de vie τ . Elle correspond au temps moyen entre la création d'une paire électron-trou et sa recombinaison. [7]

Lors d'une génération des paires électrons-trous, il faut aussi considérer le processus inverse ou recombinaison des paires électrons-trous, permettant de définir les taux de recombinaison R_n pour les électrons, R_p pour les trous par : [8]

$$R_{n,p} = \frac{\Delta n,p}{\tau_{n,p}} \quad (\text{I.6})$$

$\Delta n, p = n, p - n_e, p_e$: La densité des porteurs générés.

n : La densité des porteurs à l'équilibre.

T : La durée de vie de ces porteurs.

I.3.3.1. Recombinaison en surface :

L'écart à la périodicité cristalline causant l'apparition de liaisons pendantes et l'adsorption d'impuretés aux surfaces limites du semi-conducteur font apparaître des niveaux électroniques permis dans la bande interdite causant des recombinaisons de type Shockley-Read-Hall. [4]

La surface d'un semi-conducteur est un lieu où les recombinaisons sont particulièrement nombreuses, en raison des liaisons non satisfaites des atomes de surface et autres défauts caractéristiques à température constante ($T = 300 \text{ K}^\circ$). Les recombinaisons en surface avant et arrière inhérentes aux densités de dopages selon la relation suivante : [8]

$$S = S_0 \left(\frac{N}{N_{set}} \right)^\alpha \quad (\text{I.7})$$

S_0, N_{set} et α dépendent du traitement de surface et de la passivation. [8]

1.3.3.2. Recombinaisons en volume :

1.3.3.2.1. Recombinaisons SRH (Recombinaison par défauts):

La présence inévitable des impuretés et imperfections cristallines dans les semi-conducteurs causent l'apparition d'états électroniques permis dans le gap. Ces défauts peuvent jouer le rôle de pièges à électrons (ou à trous) qui piègent momentanément les électrons (les trous) avant de les renvoyer vers la bande de conduction (la bande de valence) ce qui influence la conductivité du semi-conducteur [7]

Plusieurs paramètres sont introduits pour caractériser ces défauts : leur densité (N_t), la position en énergie qu'ils occupent dans la bande interdite du silicium par rapport à la bande de valence (E_t), ainsi que leurs sections efficaces de capture des électrons (σ_n) et des trous (σ_p). σ_n et σ_p représentent l'aptitude des défauts à capturer chacun des deux types de porteurs.

La durée de vie limitée par ce mécanisme dans le silicium de type p (τ_{SRH}) est définie par l'expression simplifiée suivante : [10]

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(p_0+p_1+\Delta n)+\tau_{p0}(n_1+\Delta n)}{p_0+\Delta n} \quad (I.8)$$

Où σ_{n0} et σ_{p0} sont des grandeurs définies par les relations suivantes (avec v_{th} la vitesse thermique des porteurs) [9]:

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p \cdot N_t \cdot v_{th}} \quad (I.9) \quad \text{Et} \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n \cdot N_t \cdot v_{th}} \quad (I.10)$$

Les termes n_1 et p_1 de l'Equation sont les densités respectives d'électrons et de trous lorsque le niveau de Fermi correspond au niveau en énergie profonde E_t [10]:

$$p_1 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_t}{kT}\right) \quad (I.11) \quad \text{Et} \quad n_1 = N_C \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right) \quad (I.12)$$

Notons que la durée de vie SRH dépend du niveau d'injection σ_n , pour un semi-conducteur de type p en faible injection : $\tau_{SRH} = \tau_{n0}$; et en forte injection. $\tau_{SRH} = \tau_{n0} + \tau_{p0}$ [7,10].

I.3.3.2.2. Recombinaisons Auger :

La prise en considération de ce type de recombinaison est nécessaire aux niveaux de dopage ou niveaux d'injection élevés.

Les *recombinaisons Auger* font intervenir un troisième porteur de charge libre, qui absorbe l'énergie issue de la recombinaison de deux porteurs sous forme d'énergie cinétique. Celle-ci est finalement dissipée par interaction avec les phonons. (Figure I-3 (b)). Ce mécanisme est donc particulièrement important lorsque la concentration en porteurs libres est élevée.

La durée de vie Auger (τ_{Auger}) est définie pour le silicium de type p par la relation suivante [10]:

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_p(p_0^2 + 2.p_0.\Delta n + \Delta n^2)} \quad (I.13)$$

Où C_p et le coefficient Auger pour les trous, dans le silicium $C_p = 0.99 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. τ_{Auger} diminue lorsque le niveau d'injection augmente [7,10].

I.3.3.2.3. Les recombinaisons radiatives (Band-à-Band):

Les *recombinaisons radiatives* correspondent aux recombinaisons qui ont lieu spontanément entre un électron et un trou grâce au mécanisme inverse de celui de la photo-génération. L'énergie associée est libérée principalement sous la forme d'un photon. Celui-ci peut être ensuite éventuellement absorbé par le matériau [10].

La durée de vie limitée par les recombinaisons radiatives (τ_{rad}) est définie par la relation suivante :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(p_0 + n_0 + \Delta n)} \quad (I.14)$$

Où p_0 et n_0 sont les concentrations respectives en trous et en électrons à l'équilibre, B le coefficient de recombinaison radiative ($B \sim 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K pour le silicium), et Δn le niveau d'injection (densité de porteurs en excès) [10].

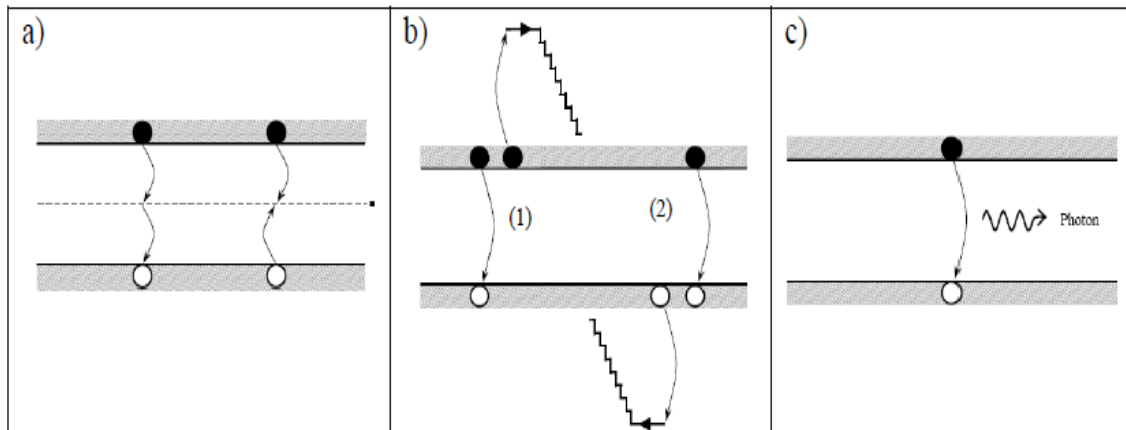


Figure I.6 : Schémas représentant les différents mécanismes de recombinaison au sein du silicium a) Recombinaison SRH ; b) Recombinaison Auger, l'excès d'énergie peut être transféré à un électron (1) ou à un trou (2) ; c) Recombinaison radiative [7].

I.4. L'effet des défauts métastables photo-générés sur la dégradation de la durée de vie des porteurs de charge :

Dans les dernières années plusieurs études étaient faites sur les défauts dans les semi-conducteurs et leurs propriétés. Les défauts désignent des changements radicaux des propriétés électroniques entre leurs états fondamentaux et leurs états métastables [3], notre but de cette étude est de comprendre l'effet de ces défauts sur les propriétés des semi-conducteurs.

I.4.1. Dégradation liée au cuivre (Cu) :

En 1998, Henley et al [48] et Tarasov et al [49] ont observés une dégradation induite par la lumière de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires de 9-20 Ω -cm dans le Si-Cz de type p contaminée par des concentrations de cuivre inférieur au niveau de dopage [20].

Les échantillons de Henley [48] ont été oxydés pour éviter la diffusion de cuivre, et la dégradation induite par la lumière liée au cuivre (LID-Cu) a été séparé de la recombinaison liée au fer par illumination cyclique et à long terme. Plus tard (LID-Cu) a été aussi observé dans le Si-FZ de type p en 0.5 à 2 Ω -cm et dans le Si-FZ de type n dont la valeur est supérieure à 5 k Ω -cm, ce qui confirme que le cuivre peut causer LID même sans présence de bore et d'oxygène.

Dans le Si-CZ dopé en bore, l'énergie d'activation d'une dégradation induite par la lumière liée au cuivre augmente avec la croissance de la concentration du bore. Où elle peut causer une croissance de la concentration de Cu-B et une décroissance de la diffusivité du cuivre, limitant la formation de la LID-Cu [20].

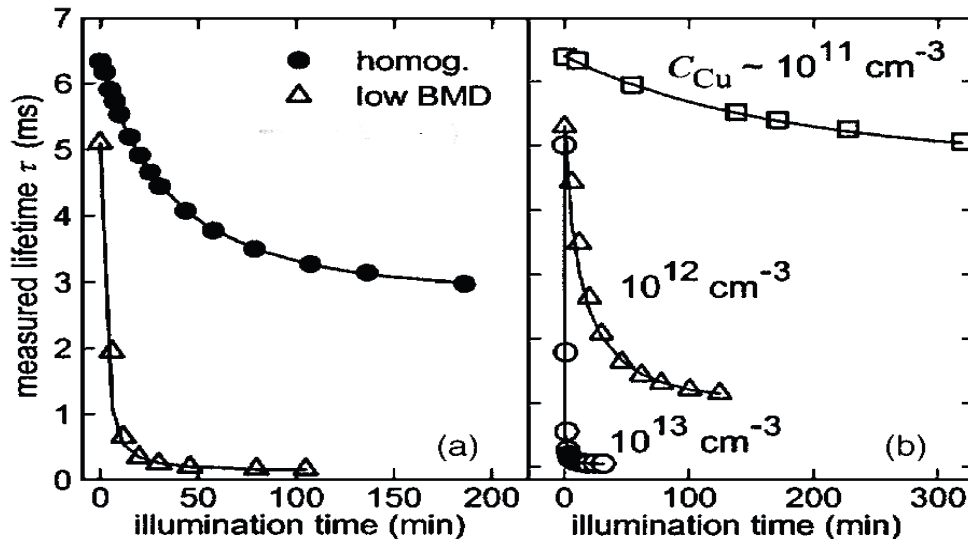


Figure I.7 : Graphes la décroissance de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires [20].

I.4.2. Dégradation liée au complexe Bore-Oxygène (BO) :

L'un des principaux défauts générés par l'oxygène dans le silicium est un complexe associant le bore et l'oxygène (complexe BO). Ce défaut est particulièrement néfaste pour les cellules solaires puisqu'il est responsable d'une dégradation sous éclairage de la durée de vie des porteurs de charge [23]. Le complexe bore-oxygène est fortement dépendant de la structure du silicium et de sa composition qui sont à leurs tours étroitement liées aux paramètres de croissance du lingot Si. Par conséquent, le choix de la méthode d'élaboration des lingots est très important pour obtenir des échantillons ayant de bonnes propriétés. Les centres de recombinaison responsables de la LID sont connus pour être due à la présence simultanée du bore et de l'oxygène. Ces centres de recombinaison émergent en présence d'excès de porteurs minoritaires par éclairage. De nombreuses données expérimentales sur les phénomènes de LID ont été recueillies. Le présent travail vise à décrire la compréhension actuelle des centres de recombinaison bore-oxygène basée sur les travaux pertinents sur ce sujet. Un effort a été réalisé pour comprendre le comportement de ce complexe depuis la découverte de la dégradation en 1973 jusqu'à nos jours [3].

Dans le Si-Cz avec des concentrations suffisamment hautes du bore et d'oxygène, la dégradation liée au complexe Bore-Oxygène (BO) a été observé pendant l'illumination comme une décroissance initiale exponentielle rapide de la durée de vie des porteurs de charge minoritaire, suivie par une seconde dégradation asymptotique plus lente [20].

- **Modèle de complexe bore-oxygène (B_xO_x) :**

Un effort a été réalisé pour comprendre le comportement de ce complexe depuis la découverte de la dégradation en 1973 [32] jusqu'à nos jours. Ainsi en 1988 Kimerling et al. [33] ont mis en place le modèle bore interstitiel et oxygène interstitiel B_iO_i . Ce modèle a vu plusieurs modification passant par la forme : (BO_{Si}) modèle de Schmidt [33] (1999), modèle Ohshita [35] ($B_iSi_sO_i$) (2002), Schmidt [36] (2002) modèle (B_sO_{2i}), Lim [37] (2010) (B_iO_{2i}). Les deux derniers modèles sont les plus récurrents actuellement nous nous focaliserons sur ces deux derniers. Leurs coexistences est dû à la différence de type de plaquettes de silicium utilisés et les traitements réalisés sur ce dernier. Il est important de rajouter, qu'il y a deux étapes distinctes dans la formation du complexe B-O [38]: Rapide avec une échelle de temps d'environ une minute et une lente avec une échelle de temps de plusieurs heures. Dans le silicium de type p, la contribution dominante dans la dégradation est par les centres de recombinaisons lents.

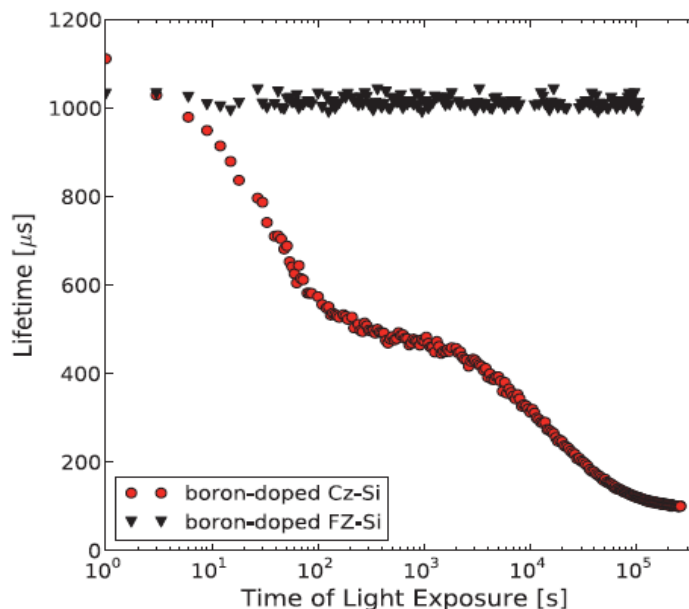


Figure I.8 : Graphe de la décroissance de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires en fonction de la durée d'illumination sur l'effet de la LID liée au complexe bore-oxygène [21].

I.4.3. Dégradation liée au complexe Fer-Bore (Fe-B) :

Dans le silicium, le fer peut être sous la forme de précipités, mais aussi dissous dans le réseau cristallin, en position interstitielle. Dans le silicium dopé au bore, le fer dissous se trouve sous deux formes : soit il occupe une position interstitielle (Fe_i) en étant entouré uniquement d'atomes de silicium (il est alors positivement chargé), soit il s'associe avec un atome de bore pour former une paire (Fe_i)⁺(B_s)⁻ (paire Fe-B) [3].

- **Modèle du complexe fer-bore (Fe_iB_s) :**

L'illumination du silicium dopé au bore par une lumière relativement intense (autour d'une intensité de 1 soleil) pendant une minute environ, peut dissocier pratiquement toutes les paires Fe-B en bore substitutionnel B_s et fer interstitiel Fe_i . La diffusivité de ce dernier augmente massivement pendant l'illumination, ce qui empêche la reformation des paires. Ce processus sera inversé sous l'obscurité. Le Fe_i diffuse alors lentement, formant ainsi des nouvelles paires avec le bore. Le taux de la reformation des paires dépend fortement de la concentration de dopant [23]. Elle résulte de l'attraction coulombienne entre le Fe_i chargé positivement et le B_s chargé négativement. A l'équilibre à 25 °C, sous obscurité, tout le fer dissous est sous la forme de paires fer-bore. Cependant, sous éclaircissement ces paires fer-bore se dissocient [3].

Le tableau ci-dessous montre le temps requis, après une dissociation complète, pour 5% et 95% de reformation des paires pour différentes concentrations de dopant à $T = 30^\circ C$.

Concentration du bore NA (cm ⁻³).	Temps requis pour 5% de reformation des paires.	Temps requis pour 95% de reformation des paires.
10^{14}	120 minutes	120 heures
10^{15}	12 minutes	12 heures
10^{16}	1.2 minute	1.2 heure

Tableau 3 : Temps requis pour la reformation de 5% et 95% des paires Fe-B, pour différentes concentration de bore NA [23].

Ces valeurs ont été calculées en utilisant la loi exponentielle qui décrit le phénomène de formation des paires rapportée par D. Macdonald et al. :

$$[Fe_i](t) = [Fe_i](t = 0)\exp\left(\frac{-t}{\tau_{assoc}}\right) \quad (I.15)$$

Le paramètre τ_{assoc} dépend de la concentration de bore et de la température. Il est donné par la relation suivante :

$$\tau_{assoc} = 5 \cdot 10^5 \left(\frac{T}{N_A}\right) \exp\left(\frac{0.66eV}{k_B T}\right) \quad (I.16)$$

Où T est en degré Kelvin et $K = 8.617 \times 10^{-5} \text{eV/K}$ [23].

I.5. La mesure de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires:

Cette durée de vie est obtenue par différentes méthodes, qui dépendent des valeurs respectives du taux de génération de porteurs, $G(t)$ (qui dépend notamment du type d'illumination) et de leur taux de recombinaison, (t) dans le cas d'une répartition uniforme des charges dans l'épaisseur. La résultante du taux de génération des porteurs et de leur taux de recombinaison induit la variation dans le temps de la densité de porteurs de charge en excès, $\Delta n/dt$ [26]

$$G - R = \frac{\Delta n}{dt} \quad (I.17)$$

I.5.1. Les méthodes principales de la mesure de la durée de vie :

La durée de vie des porteurs de charge peut être mesurée optiquement ou électriquement. Les techniques utilisées généralement sont :

- Les mesures optiques : La technique de la décroissance de la photoconductivité (PCD), mesure de l'état quasi stationnaire de la photo-conductance (QSSPC), courant de court-circuit / tension de circuit ouvert (SCCD/OCVD), la décroissance de la photoluminescence (PLD), tension photoélectrique de surface (SPV), courant de court-circuit de l'état stationnaire (SSSCC), absorption libre de porteur de charge, Courant induit de faisceau d'électrons (EBIC) [20]. Les mesures électriques : Diode courant-tension, récupération inverse (RR), décroissance de tension de circuit ouvert (OCVD), et d'autres techniques [21].

I.5.2. Les méthodes basées sur la photo-conductance :

I.5.2.1. Quasi-statique :

Le régime quasi-statique est atteint lorsque le taux de photo-génération des porteurs et le taux de recombinaison sont à l'équilibre au sein du semi-conducteur, soit $G = R$.

D'après la relation (I.17) la durée de vie effective des porteurs de charge est donnée par :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G} \quad (I.18)$$

I.5.2.2. Transitoire :

Le régime transitoire est obtenu suite à une illumination très courte, respectant la condition $(t) \ll d\Delta n/dt$. La vitesse de retour à l'équilibre permet alors de déterminer la durée de vie effective qui est donnée par la relation (I.19) :

$$\tau_{eff} = \frac{-\Delta n}{d\Delta n/dt} \quad (I.19)$$

Enfin, le cas général qui est en fait la configuration intermédiaire entre les deux cas précédents. La durée de vie des porteurs est alors donnée par la relation (I.20).

Le cas transitoire est retrouvé lorsque la génération de porteurs est annulée. De même, lorsque la densité de porteurs ne varie plus, le cas quasi-statique est obtenu [26]:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G - d\Delta n/dt} \quad (I.20)$$

Dans notre travail on s'intéresse à la méthode de mesure basée sur la photo-conductance à l'état quasi-statique, cette technique sera bien détaillée dans le chapitre suivant.

I.6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons d'abord procédé à une description générale des cellules photovoltaïques. Les éléments de base nécessaires à la compréhension du fonctionnement d'une cellule, son principe et les défauts majeurs dans le matériau semi-conducteur. Ce chapitre se conclut par une présentation des défauts métastables photo-générés. Ainsi que le principe de la durée de vie des porteurs de charge et des techniques utilisées pour la quantifier.

Matérielles et méthodes expérimentales

II.1. Introduction :

Dans le chapitre précédent, on a démontré que la dégradation induite par la lumière liée aux complexe B-O a un effet néfaste sur les cellules solaire à base de Si-Cz de type p suite à leur exposition sous illumination, cette dégradation entraîne une perte d'efficacité et de performance de la cellule PV. Ce phénomène a pour effet de réduire le rendement des cellules solaires jusqu'à un seuil où ce dernier est stabilisé.

Plusieurs études ont été faite dans le cadre d'éliminer l'effet le LID, l'une des méthodes utilisées le recuit thermique rapide (RTP : Rapid Thermal Process). Dans cette perspective, nous allons étudier l'effet de cycle RTP avec différents pics de température (675, 730 et 830°C) sur des plaquettes de Si-Cz, et l'influence de la température sur les plaquettes de silicium traitées par RTP et les plaquettes références.

II.2. Les techniques expérimentales :

II.2.1. Le four de recuit thermique :

II.2.1.1.Introduction :

Notre travail est basé sur l'étude de l'effet de la température sur des plaquettes de silicium CZ de type p. Ces plaquettes vont subir un traitement thermique rapide à l'aide d'un four RTP (rapid thermal process), dans le but de l'optimisation du la durée de vie des porteurs de charge, et par conséquent le rendement des cellules solaires.

II.2.1.2. Généralité sur le procédé RTP :

La définition la plus générale du traitement RTP est que c'est un outil qui permet d'effectuer des cycles thermiques très rapides, qui ne peuvent être réalisés avec des fours classiques (CTP : conventional thermal process). Le traitement CTP est limité par des taux de chauffages et de refroidissements nettement plus longs [3].

II.2.1.3. le principe de fonctionnement de four RTP :

Le procédé thermique rapide consiste à chauffer un nombre restreint de substrats de silicium par des lampes infrarouges. Il peut s'agir d'un procédé de recuit ou d'un procédé de dépôt. Le schéma de la figure II.1 montre les différents éléments qui entrent dans ce procédé. Le substrat de silicium est placé dans une enceinte appelée « réacteur ». Le réacteur peut être maintenu à basse pression grâce à un système de pompage.

Le substrat est chauffé par le rayonnement infrarouge émis par un ou plusieurs bancs de lampes placées dans le four. La chambre en quartz assure l'étanchéité du réacteur tout en laissant passer le rayonnement émis par les lampes. Les parois du réacteur sont maintenues à environ 300 K pour éviter de contaminer le substrat. La température du substrat est contrôlée par l'intermédiaire d'un régulateur relié à une mesure pyrométrique [3].

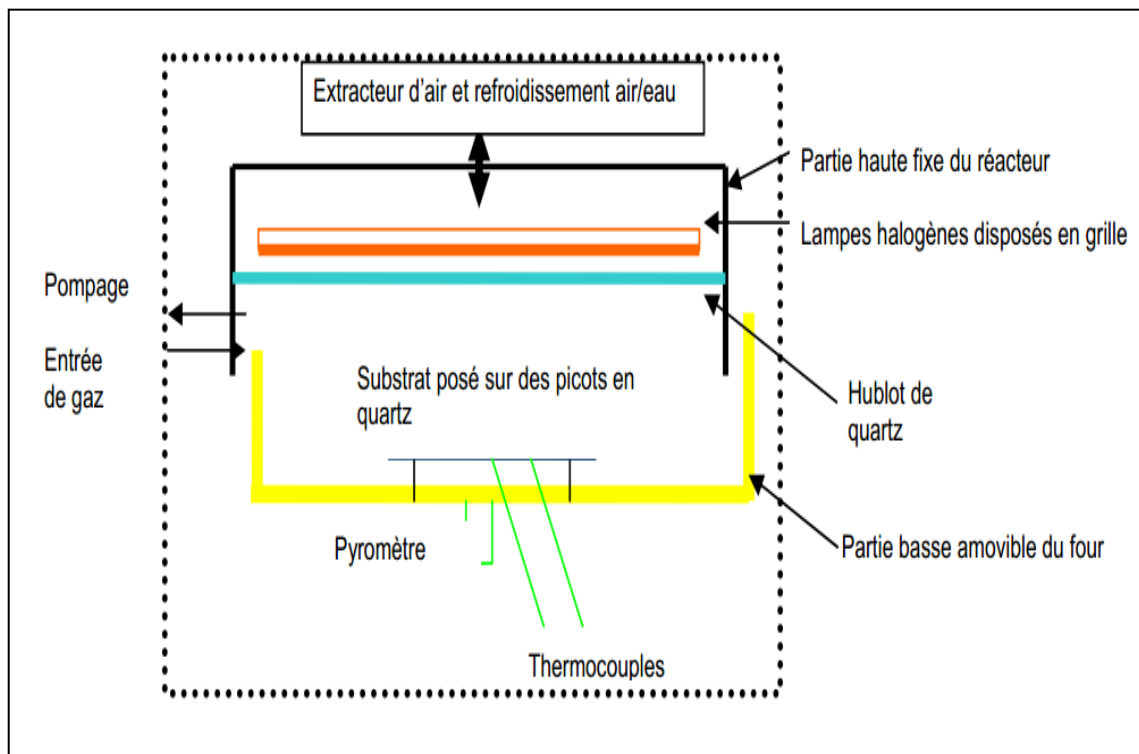


Figure II.1: Principe du procédé thermique rapide (RTP) [44].

II.2.1.4. Comparaison entre le four RTP et le four CTP :

	<u>Four RTP</u>	<u>Four CTP</u>
- Le nombre maximal de plaquette par procédé.	Une plaquette	Multi-plaquettes
- La masse thermique utilisée.	Faible.	Élevée.
- La durée de cycle thermique.	Courte.	Longue.
- La nature de spectre.	Lampes (UV à IR).	Photons (IR).

II.2.1.5. Le four Accu thermo AW610:

L'Accu Thermo AW610 est un four de traitement thermique rapide (RTP), qui utilise le rayonnement visible de haute intensité pour chauffer des plaquettes de semi-conducteur.

Les périodes de traitement sont de très courtes durées généralement d'une 1 à 600 secondes, avec un maximum de 9999 secondes. Le système de recuit rapide Accu Thermo RTP 610 AW se compose d'un four et d'un système de contrôle par ordinateur (Figure I.2) équipé du logiciel Allwin21 RTAPRO. La plaquette destinée pour le traitement est placée sur une plaque de quartz qui se glisse dans un tube d'isolation dans l'emplacement spécifique du four.

Quatre bancs de lampes, deux au-dessus du tube de quartz et deux au-dessous, constituent la source d'énergie pour le chauffage des plaquettes. Les lampes peuvent être commandées manuellement ou automatiquement à partir d'un ordinateur.

Etude expérimentale

Le logiciel RTAPRO permet un contrôle complet et le diagnostic du système Accu Thermo RTP. En outre, il autorise la création de recettes par la commande des températures et du temps, ainsi que le contrôle du débit des gaz au cours du traitement. L'opérateur utilise alors le logiciel pour sélectionner et exécuter les paramètres du procédé (température de l'état d'équilibre, le temps de traitement, les taux de rampe, etc.). Le logiciel RTAPRO est également utilisé pour créer, supprimer, copier, modifier et stocker les recettes et d'exécuter des diagnostics du système [38].

Une partie des échantillons de Si- Cz subiront un traitement thermique rapide (RTP) dans un four RTP Accu thermo AW610 (figure II.2).



Figure II.2: Le traitement des échantillons dans le four RTP (Accu thermo AW610).

II.2.1.6. Les spécificités du four Accu thermo AW610:

- Chargement manuel de la plaquette dans le four.
- Taille des plaquettes : (2 " à 6 ") de 5 à 15 cm de diamètre.
- La vitesse de montée ou vitesse de rampe peut-être programmée de 10 °C à 200 °C par seconde.

- La vitesse de rampe de refroidissement peut être ajustée entre 10 ° C à 250 ° C par seconde.
- La plage de température recommandée est de : 150 ° C à 1150 ° C.
- La durée de l'état d'équilibre ou palier (steady state) recommandée est de 0 à 300 secondes par étape.
- Précision de la prise de mesure de la température : +- 0.5 °C. (Note : peut varier par rapport au type de plaquette ou l'atmosphère de la chambre de traitement).
- Processus sous atmosphère contrôlé. En général : l'azote (N₂), l'oxygène (O₂), l'argon (Ar), et / ou de l'hélium (He) sont utilisés.

II.2.3. Les techniques de caractérisation :

II.2.3.1. Le QSSPC (Technique QSSPC (Quasi-Steady-State Photo-Conductance)) :

La mesure de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaire est obtenue par la technique QSSPC. Le régime quasi-stationnaire est atteint lorsque le taux de photo-génération des porteurs de charge et le taux de recombinaison sont à l'équilibre au sein d'un semi-conducteur.

II.2.3.1.1. Le principe de la mesure par photo-conductance de la durée de vie dans un état quasi-stationnaire :

La technique QSSPC a été mise en place par Sinton et al en 1996. Se basant essentiellement sur le principe de la création de l'état quasi-stationnaire dans lequel la durée de vie effective est calculée par l'expression générale [3].

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{g} \quad (II.1)$$

Où g est le taux de génération produit par la lumière incidente [3] dans l'échantillon est calculé à travers la mesure du flux de photon (N_{ph}) de la lumière incidente en utilisant une cellule référentielle. Le taux g est donné par [23]:

$$g = \frac{N_{ph} f_{abs}}{W} \quad (II.2)$$

Où f_{abs} est la fraction des photons absorbés par l'échantillon, déterminée par la mesure de la réflexion et la transmission. W est l'épaisseur de l'échantillon [23].

Dans ce cas, la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires peut s'exprimer par :

$$\tau_{eff}^{QSSPC} = \frac{\Delta\sigma}{qN_{ph}f_{abs}(\mu_n + \mu_p)} \quad (II.3)$$

Ceci permet une évaluation de τ_{eff}^{QSSPC} dans une large gamme de niveaux d'injection [23].

Essentiellement donc la durée de vie effective est proportionnelle au rapport de la photo conductance et le signal de la cellule référence. La technique QSSPC est bien adaptée à des échantillons avec de faible durée de vie faible, car les statistiques des valeurs des porteurs de charges sont alors précises pendant le flash dans les conditions de l'état quasi-stationnaire.

Dans les échantillons où la durée de vie dépasse $> 100 \mu s$ avec un temps de décroissance caractéristique de 2,3ms, l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire commence à décroître et l'analyse devient non valide, dans ce cas un autre mode de mesure est utilisé appelé le mode transitoire ou quasi-transitoire.

La durée de vie des plaquettes doit être de l'ordre de quelques micros secondes [3]. Cela rend le QSSPC une technique très puissante pour l'évaluation des phénomènes de recombinaison [23].

II.2.3.1.2. La mesure par QSSPC :

Dans la méthode de QSSPC l'échantillon est illuminé avec une lampe flash, avec une constante du temps de quelque (ms) et une aire d'illumination de quelque (cm^2). En raison du temps d'illumination lent, l'échantillon est soumis à des conditions quasi stationnaire pendant la mesure, où l'intensité de la lumière variée de son maximum au zéro [21].

Les conditions quasi stationnaires sont maintenues tant que la constante du temps de la lampe flash est supérieure à la durée de vie des porteurs de charge effective. La variation de la photo-conductance dans le temps est détectée par le couplage inductif [21].

Etude expérimentale

La densité des porteurs excédentaires est calculée à partir du signal de la photo-conductance. Le taux de génération est déterminé de l'intensité de la lumière mesurée avec un détecteur calibré [21].

Le semi-conducteur absorbe seulement une fraction des photons incidents, selon la réflectivité des surfaces avant et arrière et l'épaisseur de wafer, $f \approx 0.6$ est la valeur de l'absorption de wafer du silicium. Si le wafer a un revêtement antireflet optimisé de $f \approx 0.9$, alors un wafer texturé avec le revêtement antireflet peut approcher à $f \approx 1.39$ [21].

Le taux de génération par unité de volume G peut alors être évalué à partir du flux incident, l'épaisseur du wafer, assumant que la décroissance de la lumière de lampe flash est exponentielle dans le temps, le taux de génération est plus haut pour que $\tau_{\text{eff}} < \tau_{\text{flash}}$ [21].

L'échantillon est dans un état quasi stationnaire pendant la mesure par conséquent, le temps du flash doit être suffisamment long pour que la mesure de QSSPC soit valide [21].

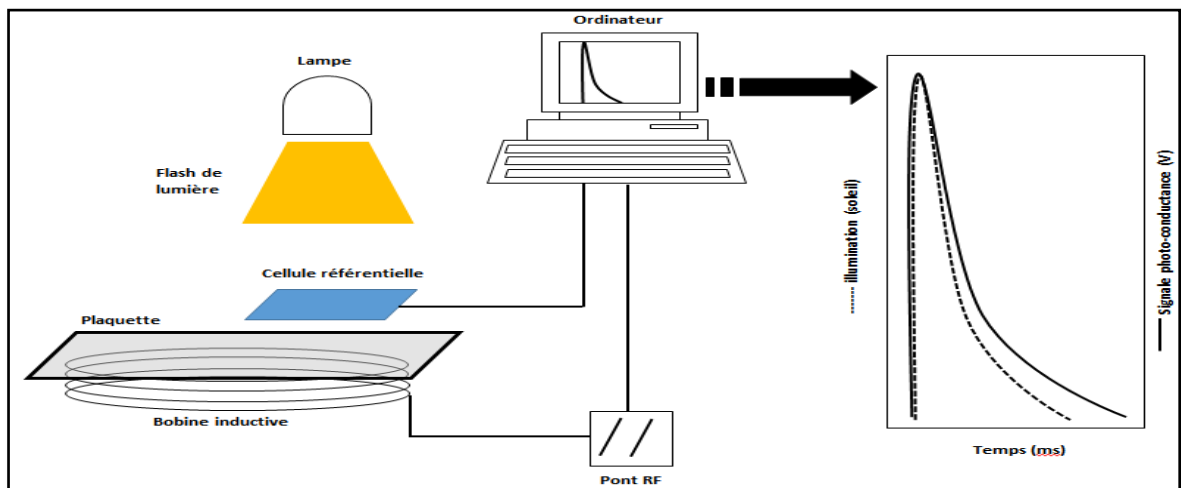


Figure II.3 : Schéma simplifié de l'équipement de la technique QSSPC, ainsi que les signaux typique du flash lumineux de la lampe, et celui qui décrit la photo-conductance de la plaquette obtenue par la bobine [24].

II.2.3.1.3. Sinton WCT 120 (Photoconductance Lifetime Tester):

Le WCT 120 de Sinton instruments permet d'obtenir une mesure de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires de l'échantillon en fonction du taux d'injection, il utilise les méthodes de la photoconductance quasi statique (QSSPC : Quasi- Steady-state photoconductance).

II.2.3.2. Le spectrophotomètre UV-visible proche infrarouge (Le carry 500):

II.2.3.2.1. La description de l'appareil :

Le carry 500 est un système à double monochromateur et à double faisceau dont la gamme spectrale s'étend de 175 à 3300 nm. Le montage lithrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution. Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 0.01 à 5 nm dans l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le PIR. Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité).

II.2.3.2.2. L'application de spectrophotomètre :

- Le carry est destiné pour la mesure de la réflectance, transmittance et l'absorbance.
- Le carry peut analyser des échantillons solides opaques et transparents, des liquides ainsi que des poudres.



Figure II.4: Le Cary 500 est doté d'un double monochromateur en double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm [manuel Carry 500].

II.2.3.3. La mesure par quatre pointes :

La technique de mesure de la résistivité la plus répandue est appelée *méthode des quatre pointes*. Elle consiste à positionner à la surface de la plaquette de silicium à caractériser quatre pointes (généralement en tungstène) disposées le plus souvent en ligne et légèrement espacées [27].

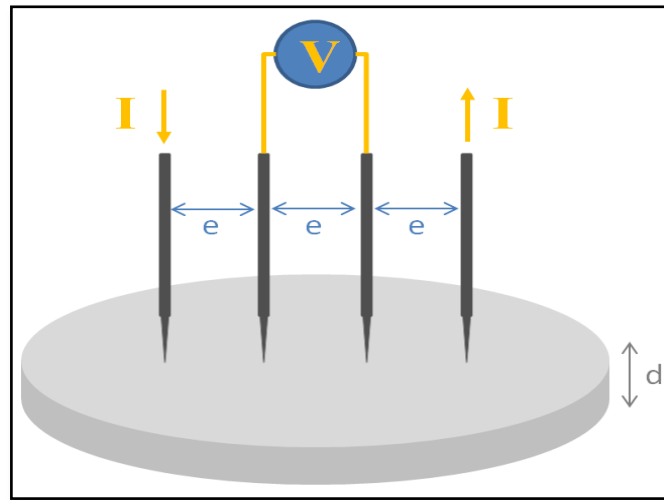


Figure II.5 : Schéma de fonctionnement de la méthode des quatre points (configuration des pointes en ligne) [27].

Au cours d'une mesure de la résistivité par cette méthode, un courant est introduit entre les pointes extérieures, puis la tension est mesurée entre les deux pointes intérieures. Cette technique permet de s'affranchir des résistances parasites inhérentes au contact des pointes sur l'échantillon à caractériser. Finalement, pour une configuration des pointes en ligne, la résistivité (en $\Omega \cdot \text{cm}$) d'une plaquette d'épaisseur d (en cm) est obtenue par l'expression suivante [27]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} d \quad (\text{II.4})$$

La résistivité est reliée à la résistance par carré (R), dont la valeur s'exprime en ohm par carré (Ω), par la relation suivante [27] :

$$\rho = R d \quad (\text{II.5})$$

II.2.4. Etat de l'art (les avancées des travaux initiaux sur la réduction de la LID par traitement RTP) :

2003. J.Y. Lee [29] : en 2003 a noté que les vitesses lentes ou rapides des descentes (ramps) R_{down} n'ont aucune influence sur la durée de vie effective τ_{eff} dans les plaquettes de silicium Si-Cz de type p, pour un plateau à 850°C de 30 sec.

Etude expérimentale

Tandis que des vitesses lentes de R_{down} entraînent une amélioration de τ_{eff} pour des températures de plateau de 1050°C (Figure II.6). Lee [29] a déduit que pour une amélioration de la durée de vie effective (stable) après LID, les plaquettes de Si-Cz doivent être traitées à des températures basses et avec des vitesses de rampes lentes.

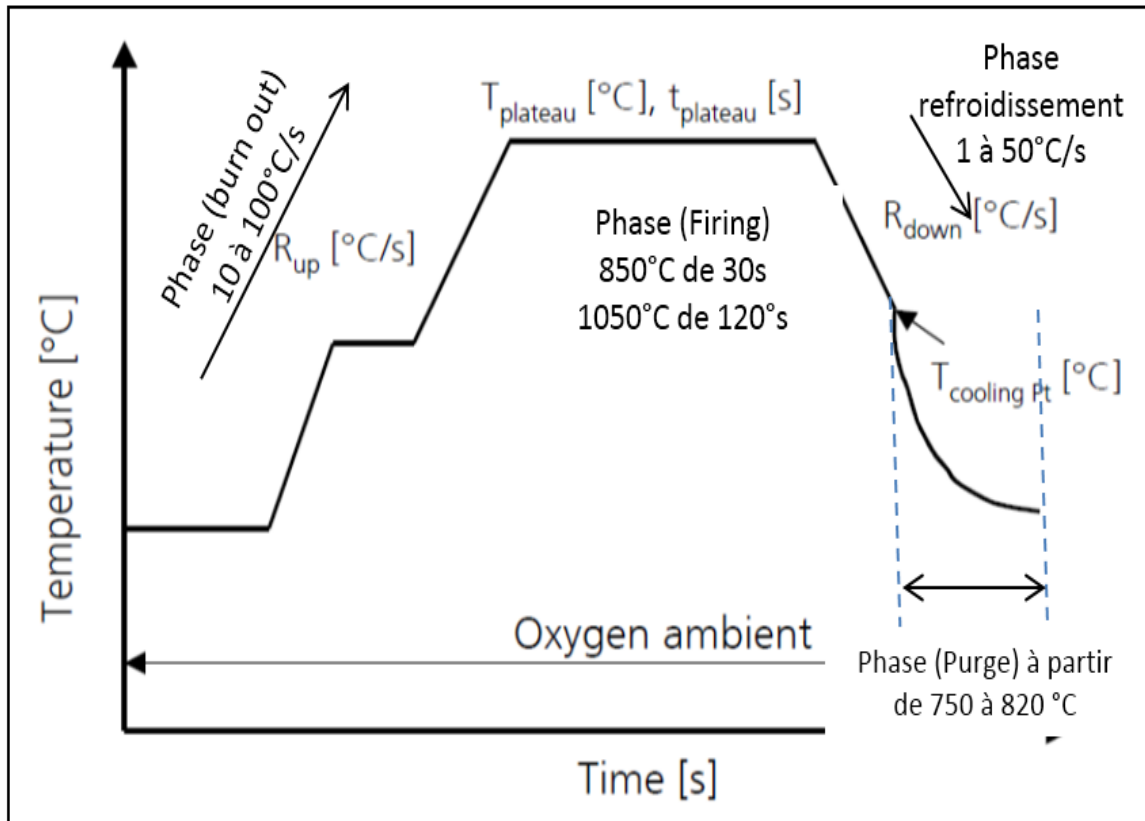


Figure II.6: Schéma des cycles de traitements thermiques RTP. Où : R_{up} vitesse de montée, la température de plateau $T_{plateau}$, le temps de plateau $t_{plateau}$, la vitesse de refroidissement R_{down} et $T_{cooling Pt}$ le point de température de refroidissement [29].

Une amélioration de la durée de vie effective des plaquettes Si-CZ par un procédé de recuit thermique rapide RTP et sans gettering externe, a été donc réalisé pour la première fois par Lee [29] en (2003). Les plaquettes de Si Cz (type p, $1.06 \Omega.\text{cm}$, $[\text{O}_i]=5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $350 \mu\text{m}, 5 \times 5 \text{cm}^2$) ont démontré une réduction du phénomène LID par rapport aux plaquettes non traitées.

Plusieurs auteurs ont attribué l'augmentation de la durée de vie suite à un traitement par RTP, à une amélioration cinétique des processus physiques et chimiques induits par haute énergie des photons (visibles et UV) émis des lampes halogènes, présentes seulement dans cette technique. Ainsi :

2004. S. Peters [31] : a proposé que la technique RTP vérifie le renforcement de la diffusion de phosphore dans les plaquettes de silicium, par un effet lié aux photons. L'étude a été effectuée en utilisant un réacteur spécial RTP équipé de lampes halogènes et des lampes UV (Excimer) par Peters sur des plaquettes Si-Cz type p dopées au phosphore par la technique spin-on et de POCl_3 , les plaquettes pré-diffusées ont été testées.

Les résultats expérimentaux ne montrent aucune preuve d'une diffusion améliorée par photons. Pour toutes les sources de dopant, une irradiation supplémentaire de la surface couverte en dopant avec des photons de haute énergie ne provoque pas de différence significative dans la résistivité de la plaquette, ni dans le profil de diffusion du phosphore par rapport à la diffusion sans irradiation.

Un autre résultat important est que le rajout de lampes UV (Excimer) dans les futurs fours RTP conçus pour des applications photovoltaïques n'est pas nécessaire. Ce point important noté par Peters [31], nous indique, que les techniques de gettering externe effectuées sur les plaquettes n'ont pas une liaison directe avec la technique RTP qui suit souvent ces processus [32,33] mais a bien un effet réparateur de la durée de vie, avec une explication physique propre à cette technique.

D'autre part, si ces processus sont indépendants, alors une étude sur l'effet directe du traitement RTP sur les plaquettes peut être réalisées, une augmentation de la durée de vie avec une réduction de traitements et de temps est possible, ceci peut susciter un intérêt certain dans le domaine industriel. Aussi, une autre voie à étudier est la réalisation d'un gettering après RTP.

Des résultats plus récents de **S. Wilking et al.** [32, 34 et 35] (**2013 et 2014**) ont démontrés que l'hydrogène H présent dans la couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ est le facteur déterminant dans la régénération de la durée de vie suite au traitement RTP.

Les plaquettes utilisées sont de type : Si-CZ type p, $\rho = 2 \Omega\cdot\text{cm}$, avec une épaisseur de $200\mu\text{m}$. Ces plaquettes ont subi un gettering à 850°C par phosphore. Le cycle utilisé par Wilking et al. [36] est détaillé dans (la figure II.7).

Etude expérimentale

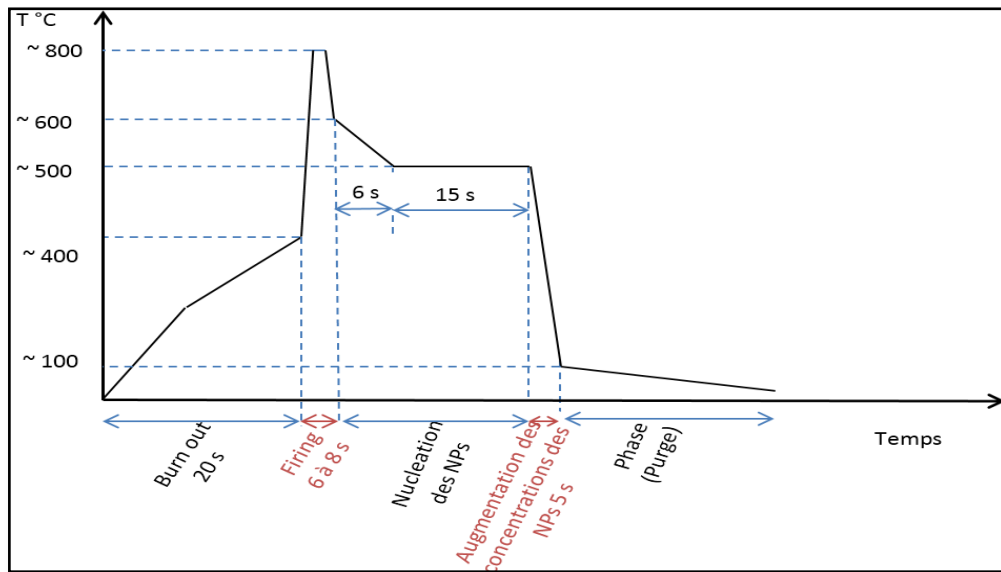


Figure II.7 : Cycle utilisé pour le traitement des plaquettes de silicium par Wilking et al. [36].

S. Wilking et al. [32] ont tentés de schématiser les différents états liés au complexe B-O d'une plaquette de Si au cours des différents traitements résumés sont ci-dessous :

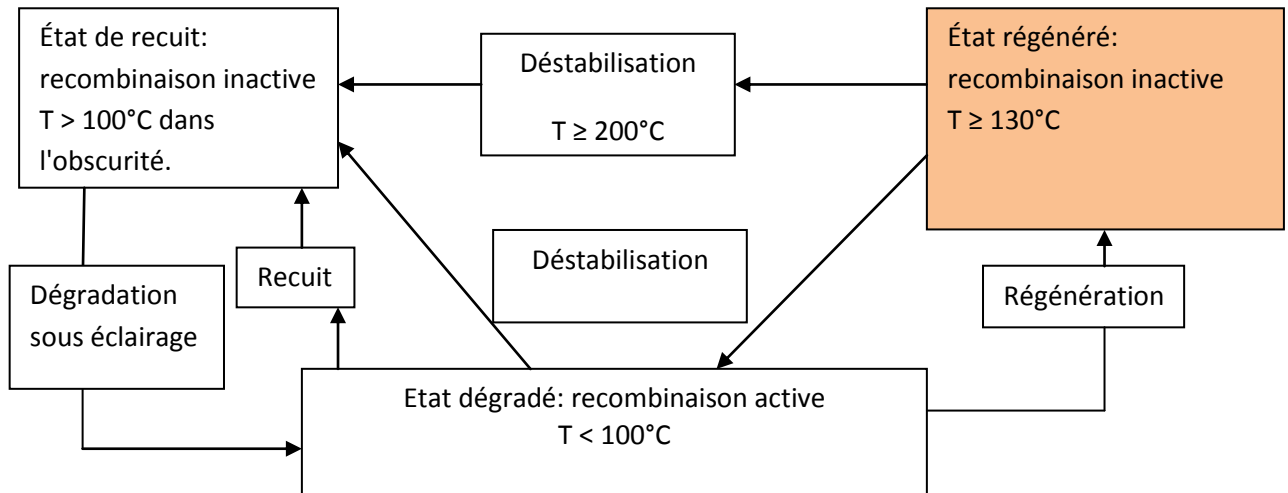


Figure II.8: Réactions de transition entre les états liés au complexe BO, les transitions sont activées dans différentes conditions de température et d'illumination, ce qui permet leur séparation expérimentale [32].

Toutefois des points restent à éclaircir :

- aucune information n'est donnée sur la durée de vie stabilisée.
- l'impact de l'hydrogène sur la durée de vie dans le volume des plaquettes reste à expliquer, vu que l'effet de RTP se restreint pour Wilking et al. [36]

2014. D.C. Walter et al. [30]: Viennent réduire l'impact de l'hydrogène au cours du traitement RTP sur des plaquettes de Si type p, $\rho = 1.02 \Omega \cdot \text{cm}$, $[\text{O}_i] = 6.9 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Les résultats ont démontrés que plus le firing est court plus la durée de vie est grande. Aussi, Walter et al. 2014 ont réalisés des mesures de la durée de vie avec des températures supérieures à 100°C (de 130 et 185°C) et ont classés comme durée de vie permanente. Walter et al ont classés les résultats de mesure de la durée de vie sous éclairage à température ambiante $T < 100^\circ\text{C}$ précédés d'un traitement d'amélioration comme état stabilisés. Ces derniers résultats sont à prendre en considération pour confirmer le rôle du traitement d'optimisation utilisé dans le travail Walter et al [30].

La comparaison entre les deux travaux de Walter, donne ce qui suit:

La réf [30] cite que les durées de vie effectives sont stables (Figure I.32) à température ambiante sous éclairage, après un recuit à 185°C mais le temps n'est pas précisé. Toutefois, d'après la mesure de la durée de vie en fonction du temps d'éclairage, nous pouvons estimer le temps de recuit à environ 100 min réf [30]. Dans la réf [37], il cite que les résultats sont pris au cours du recuit à 185°C et rajoute que ces valeurs ne restent pas stables. La durée de vie mesurée après la restauration permanente est de $\tau = 2020 \mu\text{s}$, relevée sur un échantillon traité par RTP a tapis roulant à 850°C et une vitesse de $7,2 \text{ m/min}$ et de façon permanente, la figure II.9 représente le recouvrement à une température 130°C et une intensité lumineuse de 100 mW/cm^2 .

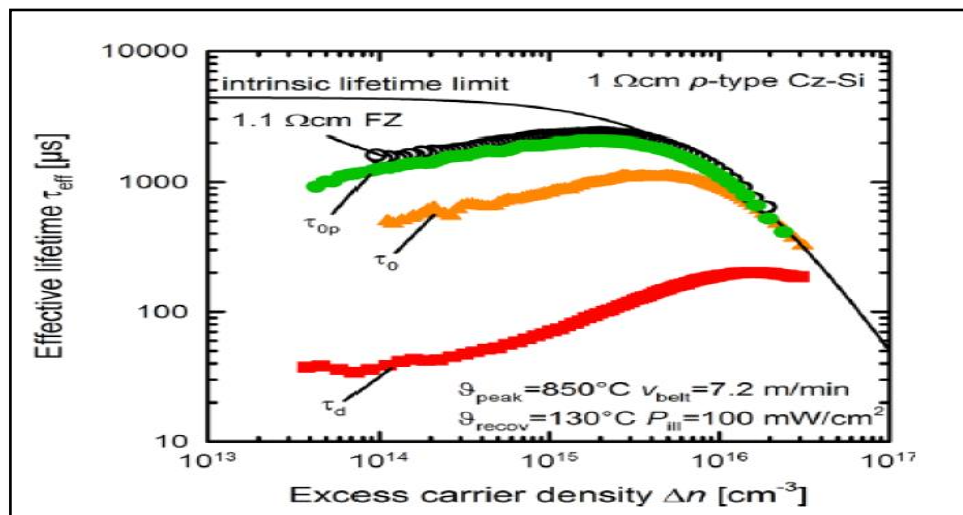


Figure II.9: Durée de vie en fonction de l'injection. Le processus de récupération permanent est réalisé à une température de restauration de 130°C et une intensité lumineuse de 100 mW/cm^2 [30].

Le traitement de D.C. Walter peut-être résumé dans la figure II.10 qui suit :

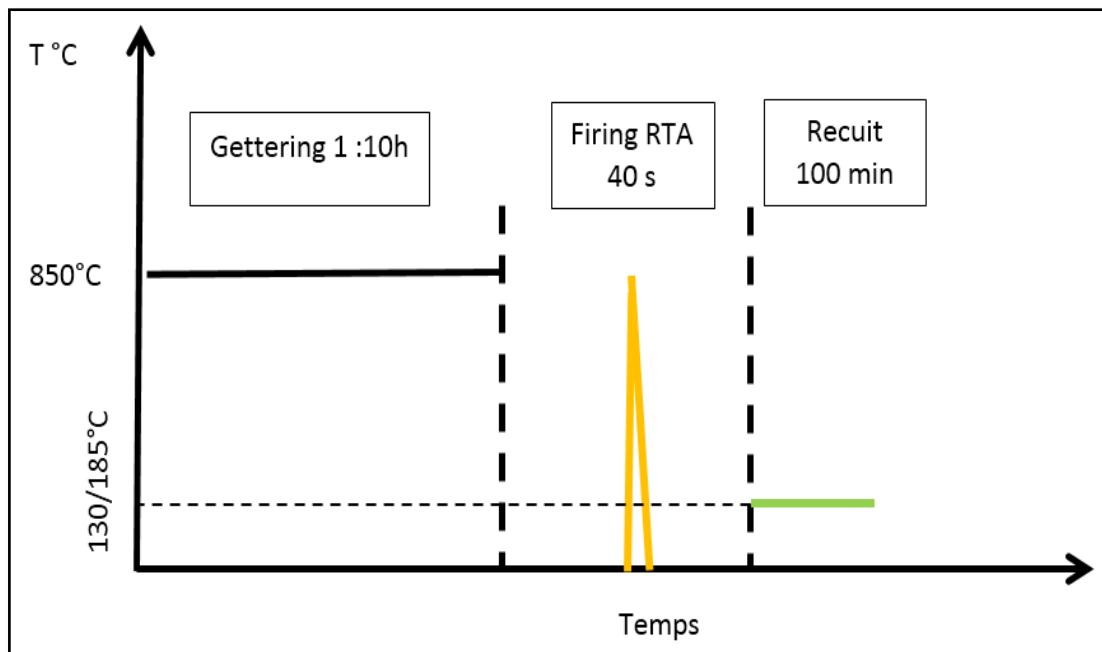


Figure II.10: Les étapes expérimentales réalisées sur les plaquettes étudiées par Walter [30-37].

II.2.5. La Quantification des défauts métastables liés à la dégradation LID :

La concentration effective (N_t) des centres de recombinaison résultant de la contribution du taux de recombinaison des complexes liés aux défauts métastables. Elle est définie comme une augmentation de la durée de vie réciproque :

$$N_t = \tau_t^{-1} - \tau_0^{-1} \quad (\text{II.6})$$

Où : τ_0 est la durée de vie initiale, τ_t est la durée de vie après un temps (t) sous éclairage.

Lindroos et al. [25] ont regroupés les modèles mathématiques des défauts liés aux complexes bore-oxygène (BO) ainsi que le cuivre (Cu) dans le silicium Si-Cz type. Ainsi, de la concentration effective (N_t) des défauts nous pouvons calculer le régime de génération des complexes (R_g) :

$$N_t^*(t) = N_{t,sat}^* [1 - \exp(-R_g t)] = \left(\frac{1}{\tau(\infty)} - \frac{1}{\tau(0)} \right) [1 - \exp(-R_g t)] \quad (\text{II.7})$$

Où: $N_{t,sat}$ est la concentration effective des défauts à l'état dégradé ou stabilisé. τ_α est la durée de vie totalement dégradée liée à un temps d'illumination important.

Par la suite l'énergie d'activation des défauts peut être déduite du régime de génération :

$$R_{def} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{def}}{k_B T}\right) \quad (II.8)$$

À titre d'exemple l'énergie d'activation du complexe BO de pour les centres de recombinaisons rapide (FRC) est de 0.23 ± 0.02 eV, et les centres de recombinaisons lent (SRC) est égale à 0.475 ± 0.035 eV.

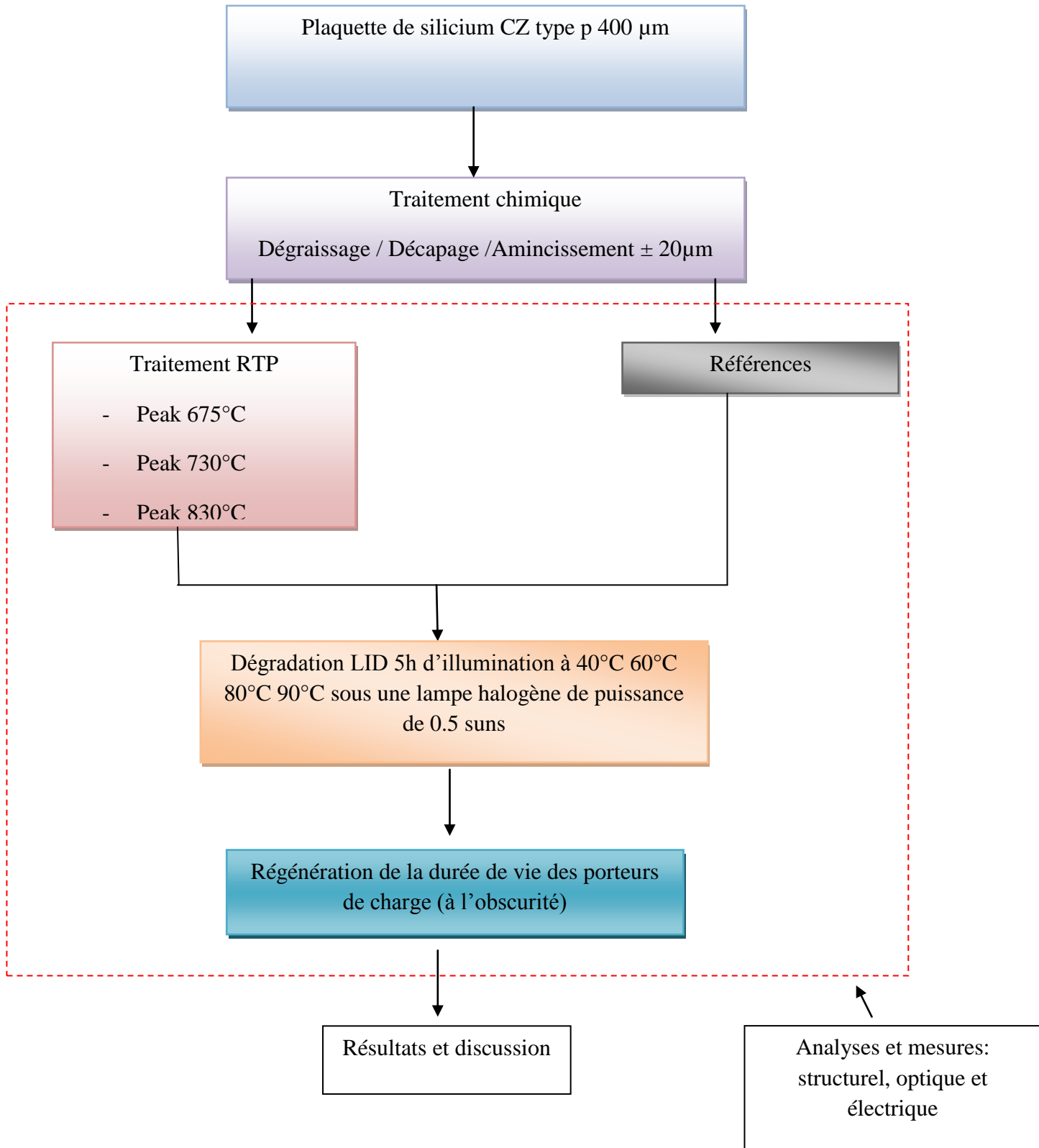
A noté qu'une anhélation de l'effet LID peut être obtenue en place la plaquette dans l'obscurité à une température de 200°C , provoquant ainsi une dissociation totale des centres FRC et SRC, ceci indique que ce type de défaut est métastables [25].

II.3. La démarche expérimentale :

II.3.1. Introduction :

Cette étude expérimentale a été faite dans le but d'étudier l'influence de la dégradation induite par la lumière (LID) sur la durée de vie des porteurs de charge minoritaire, et le rôle de traitement thermique rapide (RTP) dans la réduction de l'effet des défauts métastables liée au complexe Bore-Oxygène dans des plaquettes de silicium Si-Cz monocristallin d'orientation (100) de type p dopé au bore avec une résistivité dans une gamme de $1-3 \Omega \cdot \text{cm}$ et d'une épaisseur d'environ $400 \mu\text{m}$ sont utilisés. Les concentrations d'oxygène interstitiel (O_i) sont autour de $6.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mesurées par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

II.3.2. Organigramme expérimental :



II.3.3. Préparation des plaquettes Si-CZ type p (traitement chimique) :

Les plaquettes de semi-conducteur doivent être nettoyées avant l'exécution des procédés et/ ou la caractérisation, dans notre cas avant de faire le traitement RTP et la mesure de la durée de vie des porteurs de charge minoritaire, nos échantillons vont subir deux étapes de traitement chimique : **dégraissage** et **décapage**, afin d'éliminer tous les contaminations métalliques moléculaires (atomiques ou ioniques).

La contamination ionique provient surtout de traitements chimiques à base d'acide fluorhydrique HF. Par contre la contamination atomique est surtout due aux métaux lourds présents à la surface du silicium, dans les réactifs et dans l'atmosphère. Il est donc nécessaire de procéder à un traitement chimique afin d'enlever tous ces contaminants [3].

II.3.3.1. Dégraissage :

A pour but de dissoudre les particules de poussières et les sels inorganiques dus en partie au fluide utilisé lors de la découpe, les substrats de silicium subissent un rinçage dans l'eau des ionisée. Après une étape de séchage, les plaquettes sont plongées dans un bain de trichloroéthane en ébullition, puis trempées dans un bassin d'acétone (CH_3COCH_3), suivi d'un rinçage à l'eau des ionisée puis séchées à l'azote sec [17].

II.3.3.2. Décapage :

L'élimination de la couche d'oxyde native qui pourrait perturber le processus d'attaque anisotropie (texturisation) est obtenue par une suite d'opérations utilisant les produits suivants : l'HF, HNO_3 , CH_3COOH , NaOH, KOH, NH_4OH , H_2SO_4 ...etc. Le décapage chimique joue un rôle essentiel dans la technologie des semi-conducteurs. L'attaque est utilisée pour façonner, polir et aussi bien pour caractériser la structure et la composition du silicium. Les réactions fondamentales qui régissent le processus de décapage sont de nature électrochimique. Elles regroupent les mécanismes d'oxydation, de réduction et enfin la dissolution du produit de l'oxydation. A cet effet on utilise les attaques acides et basiques. Le décapage acide est basé sur l'attaque du silicium dans une solution contenant le binaire HF- HNO_3 [3]. Quant à l'amincissement (le décapage basique), il est réalisé dans des bains constitués par un mélange d'acides et tout récemment, dans le but d'alléger le procédé de décapage, dans une solution à base de d'hydroxyde de sodium ou de potassium (NaOH ou KOH). [41]

II.3.4. Cycle de traitement RTP :

Une partie des échantillons de Si- Cz subissent un traitement thermique rapide (RTP) dans un four RTP Accu thermo AW160 où la figure représente le cycle de ce traitement, et l'autre partie reste comme référence pour faire une comparaison entre les plaquettes traitées et les plaquettes non traitées après la dégradation LID.

II.3.4.1. Mise en place du cycle de traitement rapide RTP :

Une étude sur les avancées les plus pertinentes des travaux initiaux, dans la réduction de la LID par traitement RTP [30-36], démontre que les différentes techniques utilisées précédemment s'accordent sur le suivi d'un schéma qui passe par quatre étapes nécessaires à l'optimisation : échauffement (burn out), (firing) ou/et plateau de température (selon : courte ou longue durée de temps) et enfin, refroidissement. Cette comparaison des différentes techniques est utile pour la réalisation du cycle RTP.

Plusieurs étapes d'optimisations doivent être franchies afin d'aboutir à un résultat qui satisfait les conditions exigées d'une amélioration de la durée de vie stabilisée des plaquettes, destinées à l'industrie des cellules solaires. Nous avons apporté des modifications dans les paramètres du traitement RTP, afin qu'ils s'adaptent parfaitement aux différents processus (Figure II.11).

Une première étape (1) de dégazage ou purification à basse température est effectuée. Suivie d'une étape d'échauffement dans une atmosphère d'azote N_2 jusqu'à une température de $500^\circ C$ ou nous entamons un firing (étape 2) pour différents pics de températures : 620 , 675 , 730 et $830^\circ C$. L'augmentation brutale de la température, crée un stress dans la structure atomique de la plaquette de silicium, des sites ou agrégats de lacunes se forment. Ces sites sont comblés par les atomes d'oxygène.

Aussi, des précipités d'oxygène sont formés ou plus précisément des sites de nucléations de précipités sont formés à ce stade. A noter que, le phénomène de recombinaison et de dissociation des complexes métastables, se produit simultanément au cours de la hausse de température. Ceci est expliqué par la création de complexes métastables à cause du flux de photon issu des lampes et d'une dissolution des complexes par l'augmentation de la température [42].

Etude expérimentale

Etape (3) suite au firing la température est fixée à 500°C pour une durée de 10 secs, cette étape peut avoir un effet de gettering interne lié à la présence de l'oxygène [42] même si la durée est très courte.

Etape (4), refroidissement rapide permet de maintenir la concentration des précipités ou bloquer sa dissolution entre 500 à 300 °C. Il aurait été intéressant d'augmenter la vitesse de refroidissement vers des températures inférieures mais les limites techniques du four ne le permettent pas.

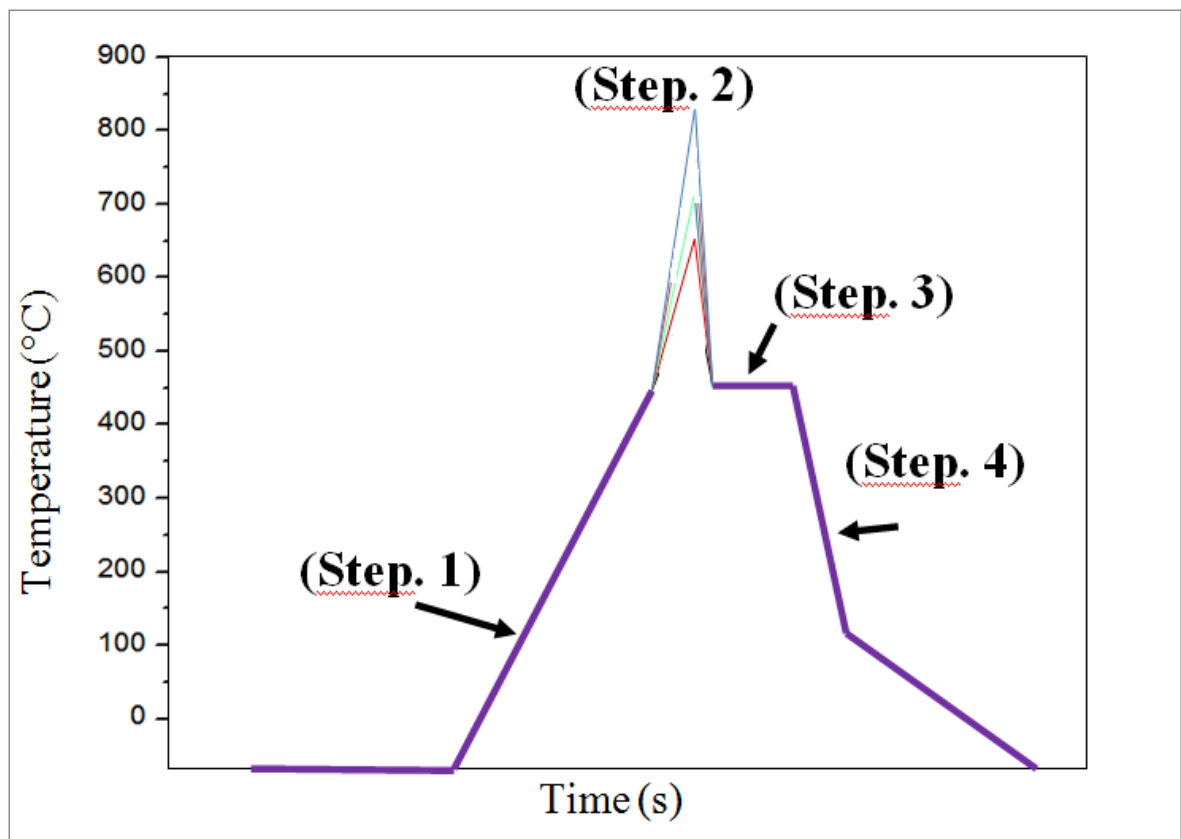


Figure II.11 : Schéma du cycle de température en fonction du temps RTP destiné au traitement des plaquettes Si-Cz.

II.3.4.2. Le profil réel de cycle de température de traitement RTP en fonction du temps :

La figure II.12 représente le comportement réel de four RTP au cours de recuit thermique des échantillons P1, P2 et P3 en fonction de température de recuit.

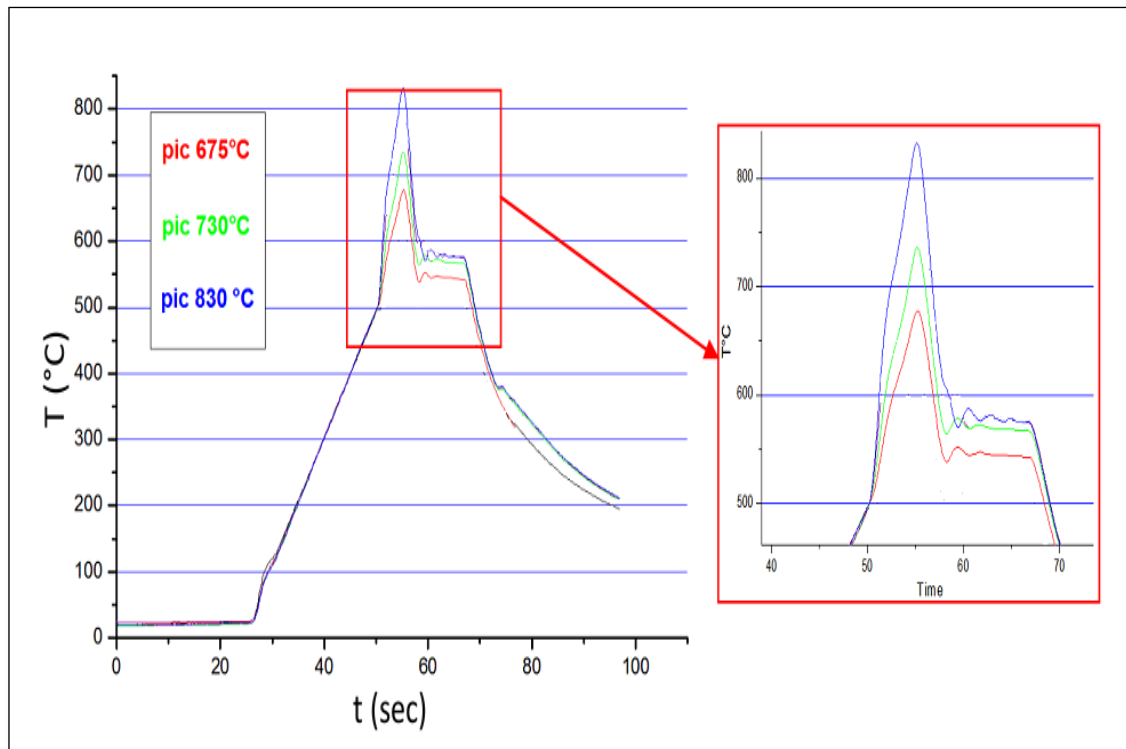


Figure II.12 : Profile réel de température (°C) en fonction du temps (s) avec les différents pics de température.

II.3.5. La dégradation des plaquettes Si-Cz type p :

Tous les échantillons subissent une étape de dégradation sous une lampe halogène d'une puissance de 0.5 suns à différentes températures ($T = 40^{\circ}\text{C}$, 60°C , 80°C et 90°C). D'une durée de 5h pour chaque température. Au cours de l'illumination, la caractérisation de la durée de vie des porteurs de charge minoritaires a été réalisée chaque demi-heure avec le système QSSPC (Figure II.16).

Afin de réduire l'effet de recombinaison en surface des plaquettes, une passivation instantanée dans une solution d'iode éthanol (IE) afin de réduire la vitesse de recombinaison en surface [40], avant chaque mesure effectuée (Figure II.15). Cette expérience a été faite sous une hôte dans une salle blanche (Figure II.13) pour éviter la contamination de nos échantillons, et pour garder une température ambiante stable (avec une incertitude de température de $\pm 5^{\circ}\text{C}$).



Figure II.13: hôte dans la salle blanche.



Figure II.14: les échantillons sous la lampe.



Figure II.15: la passivation permanente avec l'iode éthanol de l'échantillon.



Figure II.16: la caractérisation de la durée de vie par QSSPC.

Notre expérience est divisée en quatre étapes selon la température ambiante durant la dégradation des échantillons (La référence et les plaquettes traitées par RTP) :

II.3.5.1. Dégradation à $T=40^{\circ}\text{C}$:

Au cours de cette étape la température est maintenue à 40°C , c'est la température ambiante sous l'effet de la lampe halogène, où on a réalisé cinq heures de dégradation des quatre échantillons avec la mesure de la durée de vie des porteurs de charge des plaquettes chaque demi-heure.

II.3.5.2. Dégradation à $T=60^{\circ}\text{C}$, $T=80^{\circ}\text{C}$ et $T=90^{\circ}\text{C}$:

Durant ces étapes on a utilisé une plaque chauffante (figure II.18) pour augmenter en température et on a fait les mêmes démarches que l'expérience précédente.



Figure II.17: la calibration de la plaque chauffante.



Figure II.18: la dégradation des échantillons sous l'effet de la température.

II.4. Conclusion :

Dans ce chapitre on a cité les différents matériels et les méthodes expérimentales utilisées dans l'exécution de l'étude de l'impact de la dégradation liée au bore- oxygène sur les plaquettes de Si-Cz de type p sous illumination, la technique de quantification de la durée de vie et les techniques de caractérisation.

Un bref historique a été présenté avec les avancées des travaux initiaux sur la réduction de la LID par traitement RTP. Et principalement notre démarche expérimentale. Suivie par toutes les étapes des expériences avec les détails, Le cycle mise en place dans le traitement thermique rapide.

Résultats et discussion

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre on présente les résultats obtenus à partir des expériences réalisées dans le but d'étudier l'effet des défauts métastables (la dégradation sous illumination) sur la durée de vie des porteurs de charge minoritaires, et rôle de traitement RTP dans la réduction de l'impact de cette dégradation. Les résultats de la caractérisation électrique, optique et structurale seront détaillés discutés et comparés avec des modèles simulés de la littérature.

III.2 Résultats de la caractérisation des échantillons de Si-Cz :

III.2.1. Comparaison des durée de vie avant et après LID suivant le pic de recuit RTP :

Suite au nettoyage chimique les plaquettes de Si-Cz sont rapidement placées dans le four RTP ou ils subissent un recuit à différents pics de température : 675, 730 et 830°C. Après le passage des plaquettes dans le four RTP, les mesures des durées de vie initiale (τ_0) ainsi que suite à l'étape de dégradation (τ_d) (après une illumination des plaquettes par une lumière artificielle d'une puissance de 0,5 suns et d'une durée de 5h) ont été effectuées par la méthode de l'état quasi stationnaire (QSSPC). Les valeurs de durée de vie τ_d les plus élevées sont notées pour les traitements RTP avec les pics: 675 et 730°C où la réduction de l'effet LID est visible (Fig. III.1).

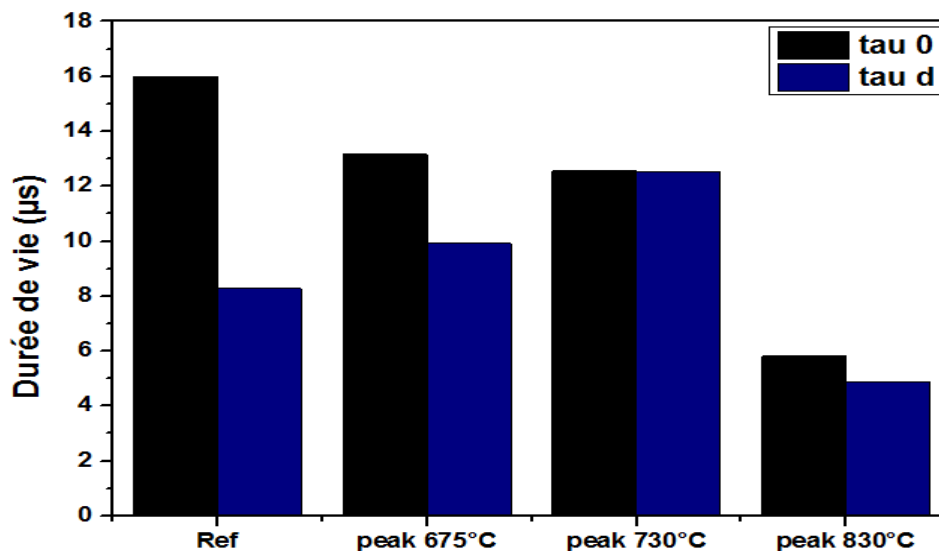


Figure III.1 : Comparaison des durées de vie initiale et dégradée après traitement RTP avec différents pics de température.

III.2.2. Calcul de la concentration effective (N_t) des défauts métastables dans les plaquettes de Si-Cz :

Le changement de la température du pic affecte clairement le comportement de la valeur de la concentration effective des défauts (Fig. III.2) ceci coïncident bien avec les travaux effectués sur la réduction de la LID par traitements RTP [29-43].

Le cycle mise en place, peut avoir un effet plus efficace pour une zone délimitée (675 et 730°C) de température de pic (Fig. III.2).

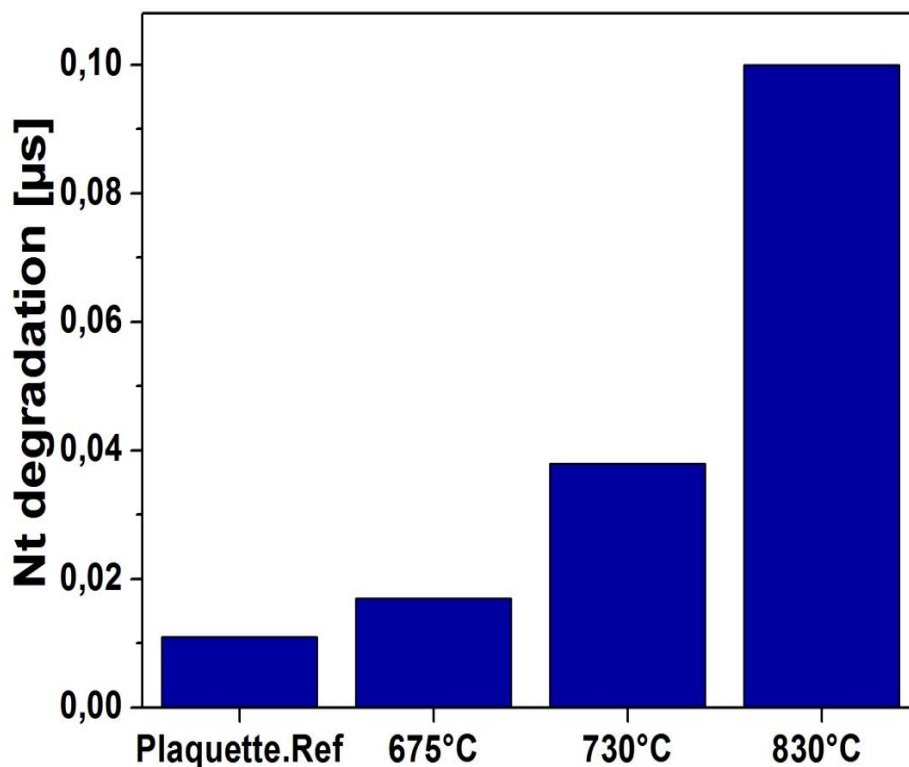


Figure III.2 : Concentration de défauts max N_t de différents traitements RTP suite à un temps d'illumination de 5h.

III.2.3. Analyse des résultats de résistivité (ρ) en fonction du temps d'illumination:

La figure III.3 représente la variation de résistivité (ρ) des échantillons suivant le temps d'illumination. De façon générale, les Plaquettes traitées présentent une variation plus faible de la valeur de ρ par rapport à la référence.

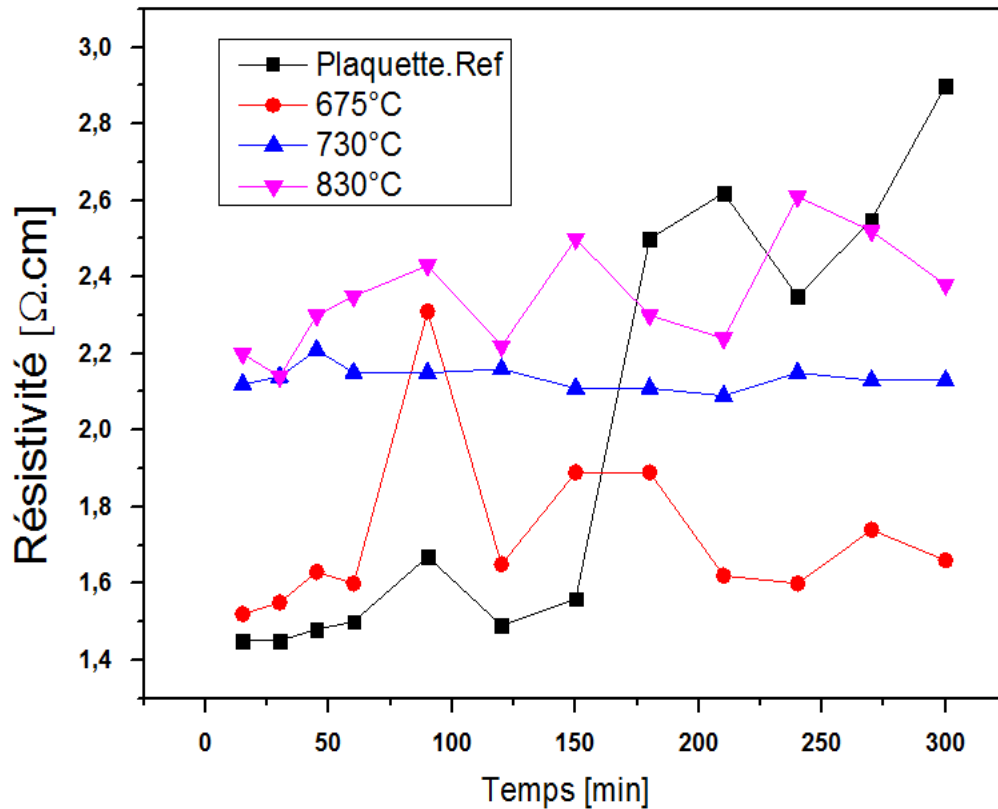


Figure III.3 : La résistivité ρ des échantillons Si-Cz par rapport au temps d'éclairage avec une intensité lumineuse 0,5 suns.

III.3. Résultats de l'analyse structurale de la surface des plaquettes traitées par recuit RTP :

Une investigation de la surface des plaquettes de silicium par microscopie métallurgique est donnée dans la figure (III.4.D). L'impact du four sur la morphologie des plaquettes est visible pour les échantillons traités avec des pics de températures de 830°C. La dégradation de la surface des échantillons peut engendrer une augmentation de recombinaison donc de la vitesse de recombinaison des porteurs de charges (SRV) à ce niveau [43].

Toutefois, les échantillons traités avec le pic 730°C (Fig. III.4.C) ne semblent pas affectés, ceci peut expliquer en partie la régénération de la durée de vie importante pour ce pic (fig. III.1).

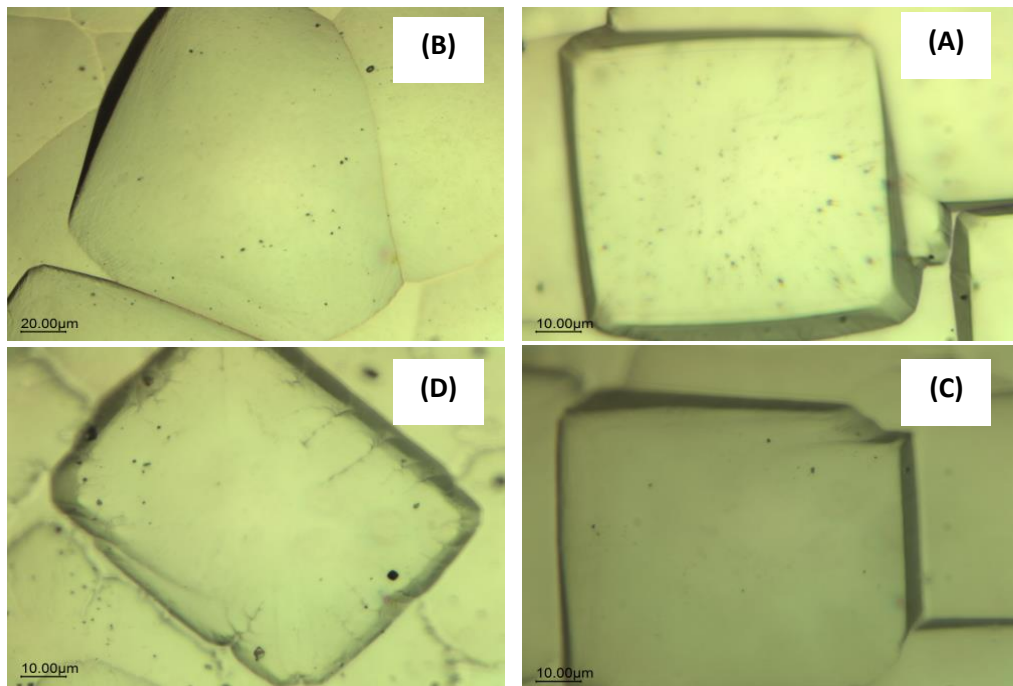


Figure III.4 : Résultats d'images obtenus par microscope métallurgique (A) plaquette référence et plaquette traitée à (B) 675°C, (C) 730°C et (D) 830°C.

III.4. Résultats de la caractérisation de la réflectivité des échantillons Si-Cz :

La réflectivité R de plaquettes de silicium a été étudiée par spectrophotomètre. Il a été constaté que, pour la plaquette de référence, la courbe R montre une augmentation rapide de la longueur d'onde $\lambda = 1100$ nm (figure III.5).

Cette augmentation se situe au niveau du bord d'absorption du silicium, où l'absorption de la bande interdite cesse [28]. Par conséquent, à des longueurs d'onde dépassant le bord d'absorption de la bande interdite du silicium, un effet de transparence partielle améliore les valeurs de la réflectivité. Toutefois, pour les plaquettes traitées, la limite d'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus élevées (Fig. III.5).

Cela est lié à l'absorption des porteurs libres, où l'énergie absorbée est utilisée pour déplacer un électron à un niveau supérieur au sein de la bande de conduction. Ce mécanisme domine dans la région infrarouge du spectre des photons avec des énergies faibles, aux longueurs d'onde où l'absorption de la bande interdite est très faible.

Etude expérimentale

Ce point de vue du processus est résumé par le modèle Drude pour les porteurs de charges libres [28]. Un photon peut être absorbé par l'interaction avec les électrons ou les trous libres, qui sont présents dans le matériau soit à la suite du dopage, la génération thermique ou par photo-génération.

On explique ce phénomène par l'accélération des porteurs libres par le champ électrique d'oscillation de l'onde électromagnétique, et la perte subséquente de l'énergie par collisions avec les ions dans le réseau, qui agit comme une force d'amortissement sur le mouvement. D'après le modèle de Drude la constante diélectrique ε est le carré de l'indice de réfraction complexe N , qui détermine les propriétés optiques d'un matériau semi-conducteur, peut être écrite comme suit:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = N^2 \quad (\text{III.1})$$

Où la valeur réel ε_1 et imaginaire ε_2 sont les parties du constant diélectrique complexe et sont en fonction de l'indice de réfraction complexe N :

$$N = n - ik \quad (\text{III.2})$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = \varepsilon_{lr} - \frac{N_e q^2}{m_e^* \varepsilon_0} \left(\frac{\tau_e^2}{1 + \omega^2 \tau_e^2} \right) - \frac{N_h q^2}{m_h^* \varepsilon_0} \left(\frac{\tau_h^2}{1 + \omega^2 \tau_h^2} \right) \quad (\text{III.3})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \varepsilon_{li} + \frac{N_e q^2}{m_e^* \varepsilon_0 \omega} \left(\frac{\tau_e}{1 + \omega^2 \tau_e^2} \right) + \frac{N_h q^2}{m_h^* \varepsilon_0 \omega} \left(\frac{\tau_h}{1 + \omega^2 \tau_h^2} \right) \quad (\text{III.4})$$

Où n est l'indice de réfraction, k est le coefficient d'extinction. N_e est la concentration d'électrons, m_e^* est la masse effective de l'électron; N_h et m_h^* sont les quantités correspondantes pour les trous; ω est la fréquence angulaire, et ε_{lr} ε_{li} sont les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de la maille et ε_0 est la permittivité de l'espace libre.

Expérimentalement, n et k sont liées à la réflexion R d'une masse, l'échantillon opaque par:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.5})$$

La baisse des valeurs de la réflectivité $R(\lambda)$ dans la région infra rouge pour les plaquettes traitées est liée à une amélioration de temps de relaxation des porteurs de charge : τ_e ou τ_h . L'augmentation d'absorption est clairement visible dans la figure 4 liée au post effet du processus RTP. La plaquette devient plus opaque avec l'augmentation de l'absorption du porteur de charges libres [28].

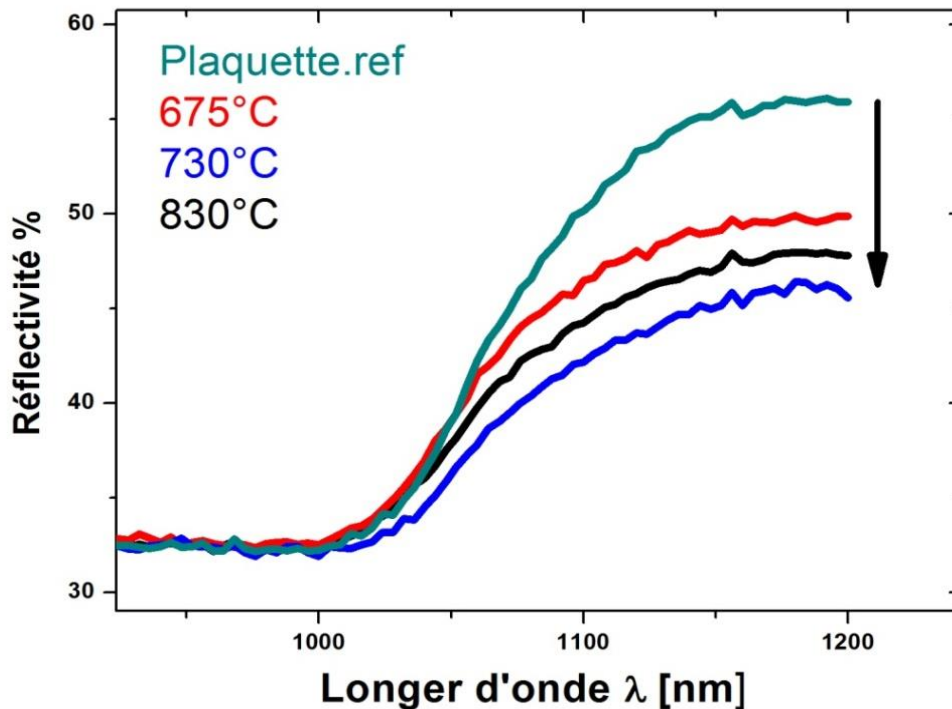


Figure III.5 : Réflectivité R des plaquettes de silicium étudiées par spectrophotomètre en fonction de la température du traitement RTP.

III.5. Détermination de l'énergie d'activation E_{acti} des défauts métastables responsables du phénomène LID :

III.5.1. Méthode 1 : à partir de la durée de vie des défauts τ_{SRH} :

L'augmentation de τ_{SRH} en fonction du faible taux d'injection Δn (Fig. III.6), nous indique des niveaux de recombinaisons profonds. Les résultats sont similaires à ceux obtenus par le model de S. Rein [45] qui cite que la dégradation LID dans le cas d'échantillon de silicium Si-Cz type p est liée au centre de recombinaison BO en utilisant une énergie d'activation $E_{\text{acti}} = 0,4 \text{ eV}$ (Fig.III.6).

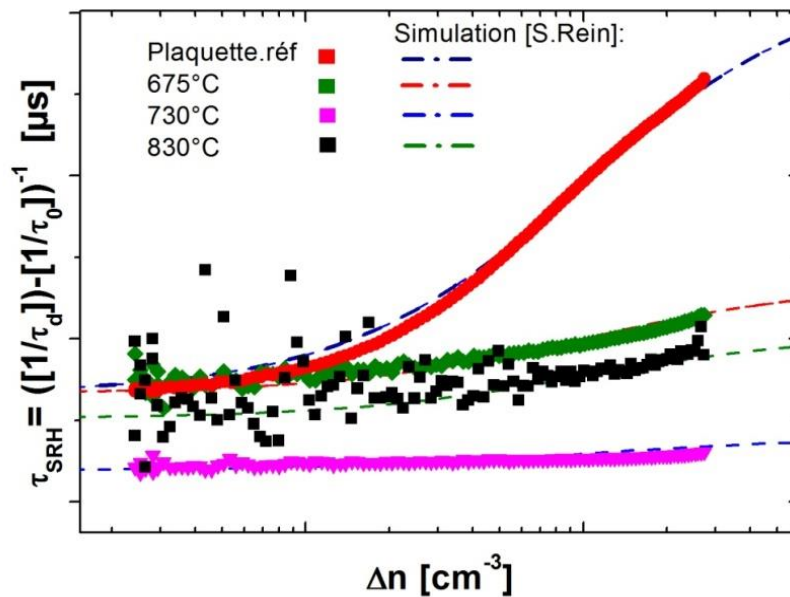


Figure III.6 : Durée de vie τ_{SRH} en fonction du niveau d'injection.

III.5.2. Méthode 2 : à partir de la concentration des défauts effective N_t :

III.5.2.1. Mesure de la durée de vie des porteurs de charges :

Cette méthode nécessite de réaliser des mesures de durée de vie sous éclaircissement mais à différentes températures pour la plaquette dégradée. La température a été maintenue grâce à l'utilisation au cours de l'illumination d'une plaque chauffante. Les températures sélectionnées de chaque étape LID sont : 40, 60, 80 et 90°C (Fig. III.7). Ces températures sont dans la gamme d'activation du complexe BO.

La plaquette réf (après la température de 60°C) n'est pas très perturbée par la variation de température. La plaquette traitée à 675°C suit un rythme de dégradation qui s'explique par une activation des complexes suivant la température de la plaquette. Aussi la plaquette qui a suivi un recuit à 830°C montre une régénération de la durée de vie. Ceci peut-être le résultat d'une augmentation des porteurs de charges libres (activés thermiquement) détectés par spectrophotomètre UV-ViS-NIR. Pour la plaquette suivant le pic 730°C le résultat est mitigé. Mais en générale elle s'explique de la même façon que pour le pic 830°C.

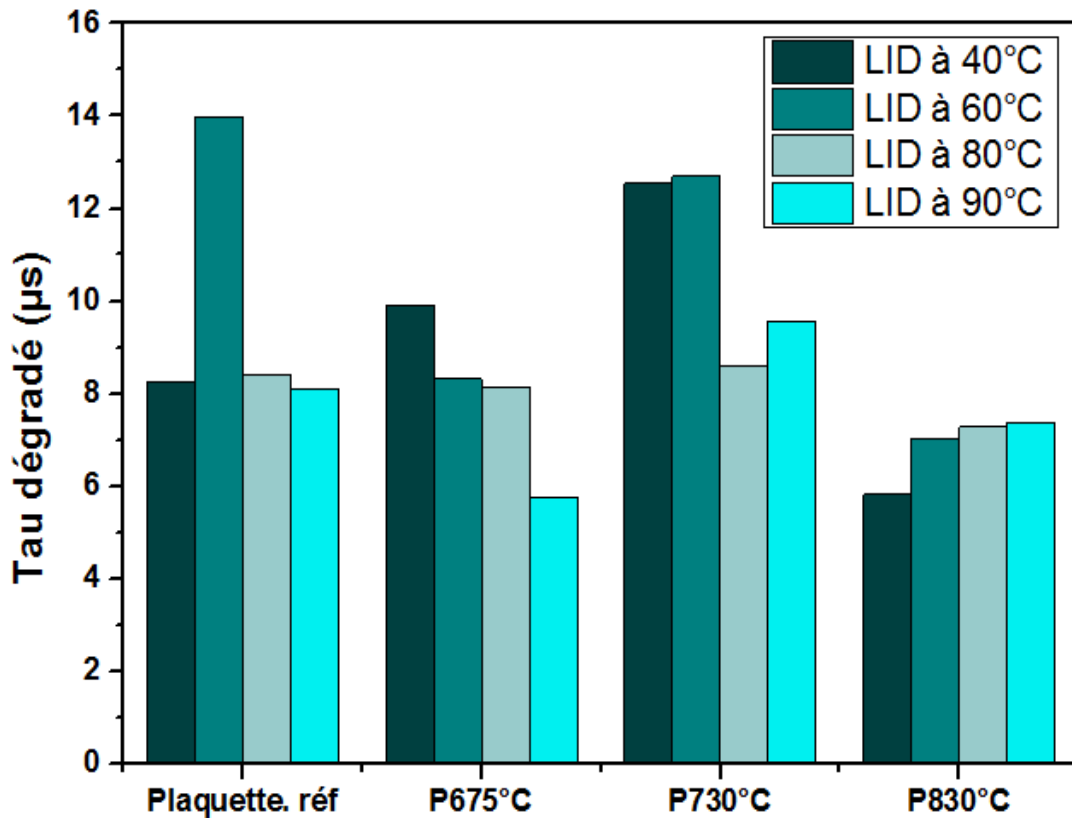


Figure III.7 : Comparaison des durées dégradées sous différentes températures.

III.5.2.2. Calcule des concentrations des défauts effectifs N_t :

Les concentrations effectives des défauts extraits des mesures de durée de vie en fonction de la température d'illumination sont regroupées dans la figure (III.8). Ces derniers nous donnent des informations plus détaillées sur le comportement des centres de recombinaison.

Nous pouvons bien confirmer la diminution de la concentration N_t en fonction de la température au cours de l'illumination pour le pic 830°C mais aussi et de manière plus claire pour le pic 730°C. Aussi, la concentration effective N_t de la plaquette référence suit une augmentation en fonction de la température au cours de l'illumination même si cette dernière est plutôt faible.

Etude expérimentale

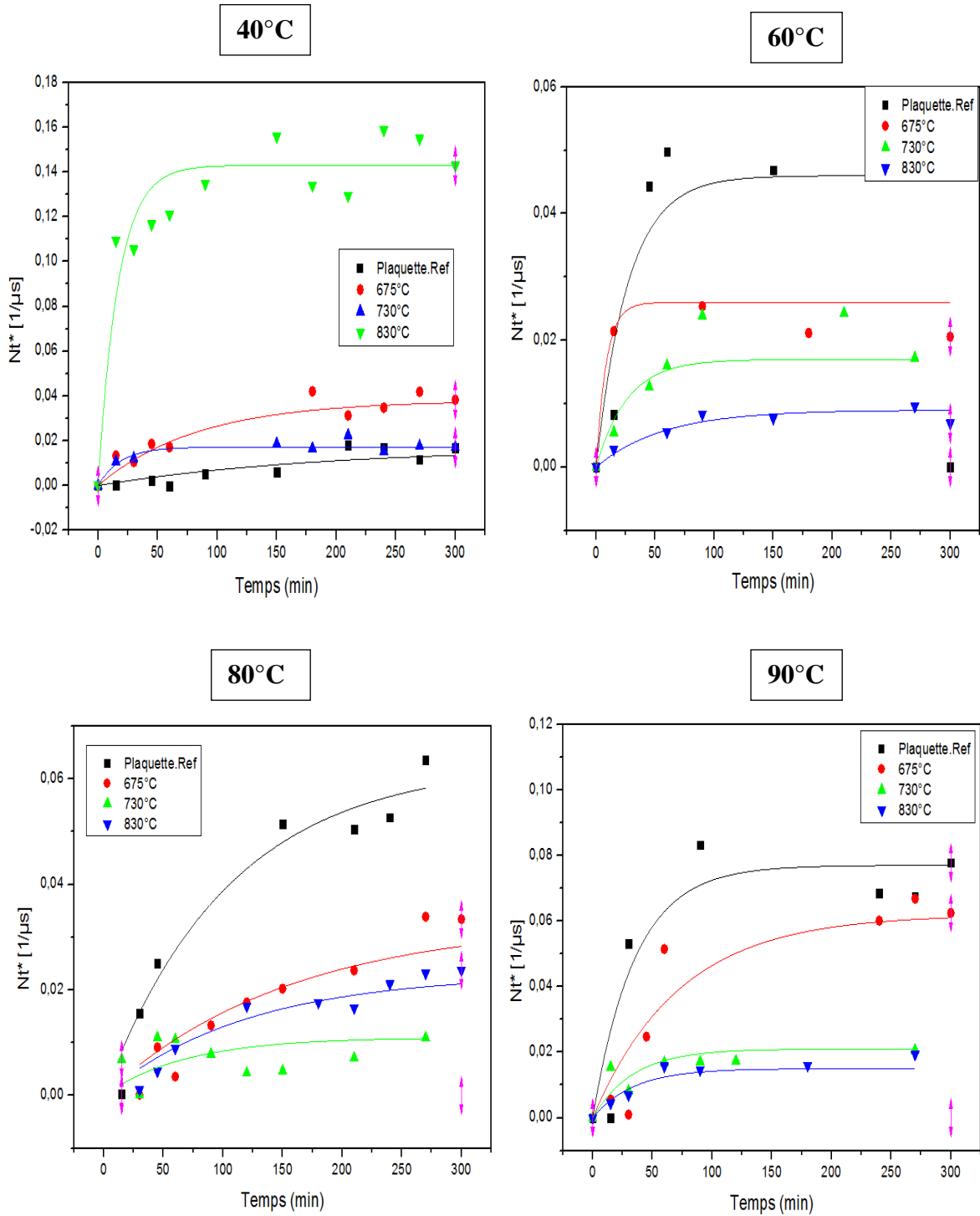


Figure III.8: évolution de la concentration effective des défauts Nt en fonction du temps d'illumination à différentes températures ambiantes. Les lignes représentent les Nt calculés suivant la réf. [25].

III.5.2.3. Calcul de régime de génération Rg de dégradation :

Après avoir calculé la concentration Nt il est maintenant possible de déterminer le régime de dégradation Rg. Les résultats (Fig. III.9) du régime de génération Rg en fonction de la température d'illumination montrent une augmentation de la vitesse de génération en fonction du pic de recuit RTP pour une température de 40°C.

Toutefois, A haute température (80 et 90°C) la vitesse a tendance à se stabilisée pour tous les échantillons.

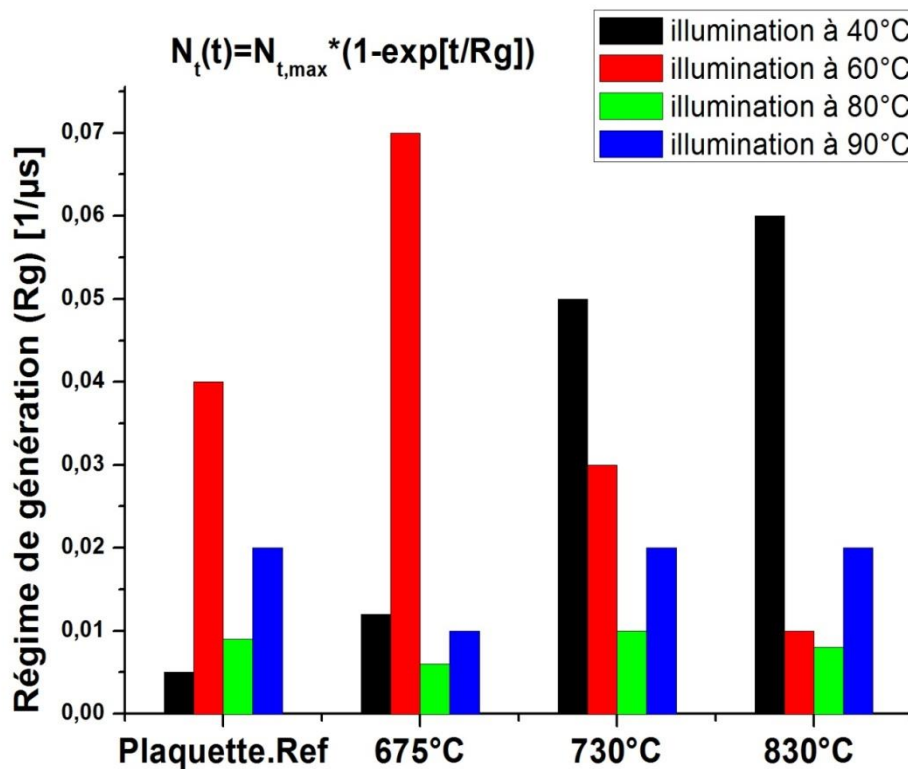


Figure III.9 : Régime de génération Rg des défauts liés à la dégradation LID en fonction de la température d'illumination de 5h a 0,5suns des plaquettes.

III.5.2.4. Calcul de l'énergie d'activation E_{acti} :

L'énergie d'activation E_{acti} peut être estimée du régime de génération R_{gen} (Fig. III.10) suivant la loi d'Arrhenius [45]. La valeur de l'énergie d'activation E_{acti} utilisée dans la simulation de la courbe τ_{SRH} (Méthode 1) est de 0.41 eV. Toutefois, la deuxième méthode nous donne des résultats d'énergie d'activation de 0.2 à 0.46 eV.

Etude expérimentale

Cela peut être expliqué en partie par la perturbation au cours de l'étape expérimentale. Aussi, les valeurs des énergies obtenues pour les plaquettes traitées à 730 et 830°C sont liées à l'annihilation des centres de recombinaisons vue que la concentration des défauts chute en fonction de la température de la plaquette pour ces deux pics. L'énergie d'annihilation des complexes bore-oxygène est de $E_{acti} = 0.8$ à 1 eV pour une plaquette non traitée RTP [47]. Cette dernière a chuté à 0.3 eV pour le pic 730°C, ainsi on peut expliquer la régénération de la durée de vie de la plaquette traitée à ce pic de température par une dissociation des paires BO à une température ambiante ne dépassant pas les 90°C.

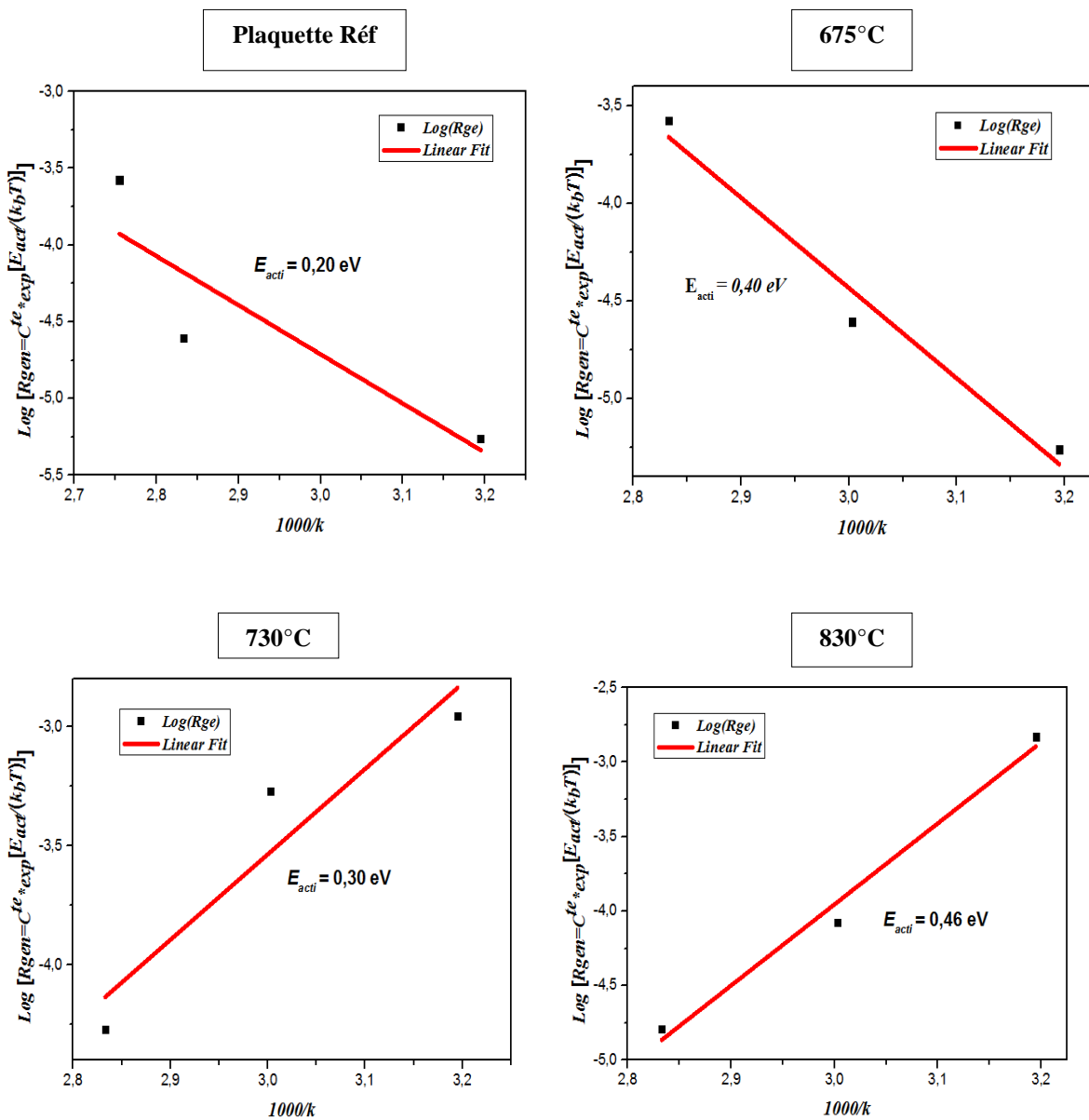


Figure III.10 : Régime de génération R_{gen} en fonction de l'inverse de la température d'illumination (ambiante) pour les différents traitements RTP.

III.6. Conclusion :

Les plaquettes, traitées par (RTP) ont subies une étape de dégradation sous lumière artificielle avec différents temps d'éclairage. Nous avons pu réaliser, avec succès une dégradation de la durée de vie suivant le temps d'illumination de 5h.

Les durées de vie initiales, et dégradées ont été comparées. Les résultats montrent, que l'augmentation de la température du pic, a un effet positif sur la durée de vie stabilisée, mais jusqu'à un certain seuil de température inférieure à 830°C. Où une dégradation de la surface (morphologie) engendre une augmentation de la dégradation

L'augmentation de la durée de vie des porteurs de charge par traitement RTP après LID pour les pics 675 et 730°C a été attribué à la participation des porteurs de charge libre détectées par analyses de spectrophotométries.

La mesure de la résistivité montre une stabilité en fonction du temps d'illumination pour les plaquettes traitées.

L'analyse de la concentration N_t en fonction de la température d'illumination confirme une augmentation des porteurs de charges libres. Ces derniers viennent compensés la réduction des porteurs de charges capturés par les centres de recombinaison dû au défaut métastable au cours de l'illumination.

La vitesse de formation des complexes liée au défaut métastable diminue et se stabilise en fonction de la température ambiante pour tous les échantillons quelle que soit la concentration de ces défauts dans le Si-Cz.

L'analyse de la courbe τ_{SRH} , nous a donné un indice sur la présence de défauts métastables avec des niveaux d'énergies profonds liés au complexe BO avec une énergie d'activation de 0,4 eV. Toutefois, le calcul de la concentration de défauts obtenus par (N_t) a permis, de fixer une énergie de $E_{activ} = 0.2$ à 0.4 eV.

Le traitement RTP suivant le pic 730°C s'avère efficace pour réduire l'effet de la dégradation LID, mais une augmentation de la température du pic dégrade fortement la structure du silicium ainsi que ses propriétés électriques.

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'étude de l'effet du recuit RTP sur la durée de vie des porteurs de charges dans le silicium monocristallin Si-Cz par la caractérisation de ses propriétés structurelles et optoélectriques.

Le premier chapitre est consacré au silicium cristallin, les notions sur les semi-conducteurs, les cellules photovoltaïques en générales et plus particulièrement les cellules conventionnelles à base de plaquettes de silicium (Si) monocristallin dopées au bore de type p. Une description partielle des défauts pouvant être contenus dans le silicium cristallin a également été réalisée ainsi que de leur influence sur les propriétés électriques du matériau. La durée de vie des porteurs de charge, est un paramètre physique d'une grande importance, qui détermine le comportement et le fonctionnement des semi-conducteurs, une attention particulière a été donnée à son étude, du point de vue de sa compréhension physique, son impact et relation avec les caractéristiques du silicium. La méthode de mesure QSSPC sélectionnée dans notre travail, les théories de la mécanique quantiques sous-jacentes, ont permis de quantifier ce paramètre. Différents types de durée de vie ont été introduite et leurs impacts a été discuté.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales qui ont été utilisées durant ce travail, comprenant une description précise de leurs fonctionnements ainsi que le principe de la technique de traitement rapide RTP.

L'étude des avancés des travaux initiaux sur la réduction de la LID par traitement RTP, nous ont permis de mettre en place des cycles avec différent température de pics et ainsi d'évaluer leurs impact sur des plaquettes de silicium Si-Cz type p.

Les plaquettes traitées ont subi une étape de dégradation par illumination artificielle d'une durée de 5h. Nous avons pu réaliser, avec succès une dégradation de la durée de vie suivant le temps d'illumination. Les durées de vie initiales et stabilisées ont été comparées.

Les résultats de durée de vie initiale τ_0 et dégradées τ_d montrent de bonnes valeurs pour le pic de 730 °C. En outre, à 830 °C, la diminution de τ_0 et τ_d est significative par rapport à la plaquette référence. La détérioration de la morphologie de la plaquette visible en surface après un recuit RTP avec un pic à 830 °C est la principale raison de la diminution de la durée de vie à des températures élevées. La réduction de la durée de vie mesurée de la plaquette traitée avec un pic de 830 °C peut être attribuée à l'augmentation des recombinaisons en surface (SRV) [13].

Au cours de cette étude, nous avons trouvé pour les plaquettes traitées avec un procès RTP une stabilisation de la résistivité électrique sous exposition à la lumière et une augmentation de l'absorption dans la région infrarouge. Nous avons relié ce phénomène à la création de nouveaux porteurs de charges libres pour les plaquettes subissant un recuit RTP.

De plus afin de déterminer le type de complexe lié à la dégradation LID deux méthodes ont été suivies ; la première méthode utilisant l'équation théorique de la durée de vie τ_{SRH} .

Conclusion et perspectives

Les centres de recombinaisons principales responsables de la dégradation de la durée de vie sont les défauts métastables liés au complexe de bore-oxygène avec une énergie d'activation de $E_{\text{acti}} = 0.41\text{eV}$.

La deuxième méthode utilisant la détermination de la concentration des défauts N_t en fonction de la température ambiante de (40, 60, 80 et 90 °C). La valeur obtenue de l'énergie d'activation varie de 0.2 à 0.4eV.

Aussi la diminution de la concentration des défauts pour le pic 730°C a pu être expliquée par la réduction de leur énergie d'activation à faible température.

Le recuit par rayonnement à haute puissance dans le processus RTP a un impact profond sur les propriétés structurales des plaquettes de silicium qui sont détectées par le changement des comportements optoélectroniques des échantillons traités. Ces observations expérimentales montrent un effet intéressant du processus RTP pour régénérer la durée de vie des porteurs de charges indépendamment des étapes d'hydrogénation supplémentaires. Cependant, d'autres études sont nécessaires en particulier en faisant varier la concentration en bore et de l'oxygène dans la plaquette de silicium afin de vérifier ces découvertes

Perspectives

L'objectif dans notre travail est de développer et de regrouper un ensemble de données permettant d'améliorer les connaissances actuelles sur la nature de l'effet du recuit RTP sur les performances des plaquettes de Si-Cz type p. cela n'empêche pas de réaliser et d'apporter d'autres améliorations :

1. Une amélioration de la durée de vie initiale τ_0 peut être obtenue suite à la réalisation d'une couche barrière SiN_x avant et après traitement RTP.
2. La réalisation d'une simulation de cellule solaire à base de substrat Si-Cz avec les propriétés obtenues dans notre travail fournira une base importante d'information et confirmera indirectement le rôle du recuit RTP sur la cellule solaire à base de silicium Cz type p.
3. La réalisation de cellules solaire à base de plaquettes de Si-Cz traitées par recuit RTP, par la suite l'étude de la dégradation sous lumière artificielle de ces cellules, permettra d'obtenir des informations sur les complexes BO dans la cellule et comparés les résultats aux données simulés.

Références bibliographique

[1] www.plan-eco-energie-bretagne.fr.

[2] DOUIBI Lahcene, ZEGTOUF Dhia Eddine, « Automatic monitoring and fault detection of grid connected photovoltaic systems », PhD thèse university M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2013.

[3] KOUHLANE Yacine, « Effet du traitement thermique rapide sur les complexes Bore-Oxygène et leurs défauts reliés dans le silicium Cz type p. », rapport de confirmation, Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique, ALGER, mai 2015.

[4] <http://ressources.univ-lemans.fr/>.

[5] ARABI Abderraouf, « Contribution de l'énergie solaire Photovoltaïque dans le bilan énergétique d'une habitation résidentielle située dans le suburbain algérois », PhD thèse Université des sciences et de la technologie HOUARI BOUMEDIENNE, ALGER, 2012

[6] GALAYKO Dimitri, « Introduction des composants à semi-conducteur », Unité d'enseignement Elec-info, 2005.

[7] SAYAD Yassine, « Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière », PhD thèse, l'Université de Mentouri- Constantine et l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon, 2009.

[8] LAKHDARI Rahma, « Etude par simulation numérique de l'effet des défauts dans une cellule solaire N/P en silicium cristallin », mémoire de master, Université Med Khider Biskra, 2014.

[9] SAHOUANE Nordine, Chapitre 1 état de l'art mémoire de magistère sur thème mémoire de magistère, Université Abou-Bekr BELKAID Tlemcen, 2010.

[10] « Produire de l'électricité grâce à l'énergie solaire », agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, édition 2015.

[11] Djicknoum DIOUF, « Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structure inter-digitée en face arrière », PhD thèse, Université Paris-Sud 11- France, 2010.

[12] Pierre PAPET, « Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts inter-digités sur substrats minces en silicium cristallin », PhD thèse, l'Institut des Nanotechnologies de Lyon-France, 2007.

[13] Louise ORIOL, Martine LECLERCQ, Suzelle LALAUT, Philippe D'ARGENLIEU, « photovoltaïque et solaire thermique », Panorama énergies-climat, édition 2015.

- [14] A. Goodrich et al, «A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaic road map: Utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs », the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO USA, 2013.
- [15] SOUALMIA Adel, « Intégration de la Production Décentralisée dans un Système de Pompage Photovoltaïque.», PhD thèse, Université Constantine1, 2014.
- [16] Cécile Miquel, «Systèmes photovoltaïques fabrication et impact environnemental» Synthèse, énergies renouvelables et efficacité énergétiques, HESPUL, 2009.
- [17] Stephane Vighetti, « Systèmes photovoltaïques raccordés au réseau : Choix et dimensionnement des étages de conversion », PhD thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble -INPG, 2010.
- [18] Sylvain Brigand, «Installation solaires photovoltaïque – Dimensionnement Installation et mise en œuvre maintenance», édition Paris 2011.
- [19] Solar cell efficiency tables (version 44), Martin A. Green*, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop, *School of Photovoltaic and Renewable Energy Engineering, University of New South Wales, Sydney, 2052, Australia, 2015.
- [20] Jeanette Lindroo, «Copper-related light induced degradation in crystalline silicon», PhD thèse, Aalto University, 2015.
- [21] Yeasir Arafat, Farseem M. Mohammedy, M. M. Shahidul Hassan, «Optical and Other Measurement Techniques of Carrier Lifetime in Semiconductors», Department of EEE, BUET, Dhaka, 1000, Bangladesh, 2012.
- [22] BELKHALFA Hakim, «Etude de l'effet du recuit à haute température sur les propriétés des couches minces de ZnO déposées par spray pyrolyse pour application photovoltaïque», mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, 2010.
- [23] KHELIFATI Nabil, «Etude expérimentale et théorique du getting étendu du chrome (Cr) et du fer (Fe) par source liquide POCl₃ sur le silicium multicristallin », Rapport de confirmation, Unité de Développement de la Technologie du Silicium (U.D.T.S) Alger, 2010.
- [24] REDFIELD David and BUBE Richard, «Photoinduced defects in semi-conductors », Cambridge studies in semi-conductor physics and micro-electronic engineering, 1996.
- [25] LINDROOS Jeanette ^{a,b} and SAVIN Hele^b, «Review of light-induced degradation in crystalline silicon solar cells», ^a Department of Engineering and Physics, Karlstad University, , Sweden, ^bDepartment of Micro-and Nanosciences, Aalto University, Tietotie, Finland, 2016.
- [26] Mathieu Pawlik, «Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type p par dépôt de s couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaire à haut rendement», PhD thèse, école centrale de Lille, 2015.

- [27] Florent Tanay, «Etude des défauts liés à l'oxygène dans le silicium Czochralski destiné aux cellules solaires photovoltaïques – Influence des impuretés», PhD thèse, D'Aix-Marseille, 2013.
- [28] Y. Kouhlane et al. (Ce manuscrit est en processus de publication).
- [29] J.Y Lee, PhD thèse, (Albert- Ludwings-Universität) (südkorea) 2003.
- [30] D.C Walter, B.Lim, K.Bithe, V.V. Voronkov, H.Flaster, J.Schmidt Applied physics letters 104, 042 111, 2014.
- [31] S.Peter, PhD thèse, University of Konstanz, 2004.
- [32] S.Wilking, C.Beckh, S.Ebert, A.Herguth, G.Hahn, sol.EnergyMater.sol.cells, 131(0),2-8,2014.
- [33] A. Herguth, G. Schubert, M. Käs, G. Hahn, 4th IEEE World Conference on PECC, 1, 940–943, 2006.
- [34] S. Wilking, S. Ebert, A. Herguth, G. Hahn, Journal of Applied Physics, 2013; 114(19).
- [35] S. Wilking, A. Herguth, G. Hahn, Journal of Applied Physics, 113 (19), 2013.
- [36] S. Wilking, S. Ebert, A. Herguth, G. Hahn, 28th EUPVSEC, Paris, 2013.
- [37] D. C. Walter, B. Lim, K. Bothe, V. V. Voronkov, R. Falster, J. Schmidt, APPLIED PHYSICS LETTERS,104, 2014.
- [38] User manual of Rapid Thermal Process oven ALLWIN 21.
- [39] User manual of Photoconductance Lifetime Tester WCT 120.
- [40] M.Maoudj et al. «Etude de l'effet passivant d'une couche de SiO₂ sur la surface de silicium CZ type P», 2^{ème} conférence sur les énergies renouvelables, Vol.3-pp.103-105, IPCO 2015.
- [41] A. Mouhoub, « Procédés Technologiques Alternatifs de Réalisation des Photopiles Solaires au Silicium Cristallin », CRTSE, Rev. Energ. Ren. Vol. 4 (2001) 11-22,
- [42] A. Poggi, E. Susi, M.A. Butturi, M.C. Carotta, J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 3, 1994.
- [43] A. Castaldini, D. Cavalcoli, A. Cavallini, D. Jones, V. Palermo, E. Susi, J. Electrochem. Soc, 149, 12, 633 637, (2002)
- [44] Four de recuit rapide 1400°C, Rousset Bernard, Laurent Bouscayrol, Centrale technologique pour la recherche de base.
- [45] S. Rein, Lifetime Spectroscopy (Springer Series in Material Science, 2005).

[46] K. Bothe, J. Schmidt, R. Hezel, in Proc. 29th IEEE Conf. Rec. Photovoltaic Spec. Conf.194-197, 2002.

[47] B. Lim, F. Rougieux, D. Macdonald, K. Bothe and Jan Schmidt, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 108, 103722 (2010).

[48] W. B. Henley, D. A. Ramappa, et L. Jastrezbski, Detection of copper con-tamination in silicon by surface photovoltage diffusion length measurements, Applied Physics Letters 74, 278–280 (1999)

[49] I. Tarasov, S. Ostapenko, et S. S. Koveshnikov, « Light induced defect reac-tions in boron-doped silicon: Cu versus Fe», in Proceedings of 8th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Process, (Copper Mountain, CO,USA, 1998), pp. 207–210.

VALORISATION

COMMUNICATIONS : (01)

2^{ème} journée sur les Energies Renouvelables du 18 mai 2016, Université de Blida 1 :

Titre de la communication :

Impact du recuit thermique rapide RTP sur la dégradation induite par lumière LID dans des plaquettes de silicium Cz type p.

Fahima DERKAOU^{1*}, Yacine KOUHLANE², Djoudi BOUHAFS².

¹Département des Energies Renouvelables, Université Saâd Dahleb, Blida, Algérie.

²Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE),
Alger, Algérie.

*Email : Fahima20123@hotmail.com

Résumé :

Le silicium (Si) est le matériau semi-conducteur par excellence pour une utilisation dans des dispositifs photovoltaïques (PV). Certains de ces dispositifs utilisent du silicium amorphe ou des films minces, mais la plupart des applications nécessitent un matériau cristallin sous forme de plaquettes Si, découpées de lingots. Bien que largement étudiées, certains phénomènes concernant leurs propriétés électro-optiques sont difficiles à maîtriser et à quantifier. Telle que, la dégradation du rendement induite par lumière des cellules à base de silicium suite à leur exposition au soleil. Ce phénomène a pour effet de réduire le rendement des cellules solaires jusqu'à un seuil où ce dernier est stabilisé. Il est communément dénommé LID pour (Light Induced Degradation). La perte d'efficacité peut aller jusqu'à 10% ou plus. Cette perte d'efficacité dans les cellules solaires Czochralski (Si-Cz) limite leurs potentiels dans l'industrie photovoltaïque. Il a été démontré qu'il est possible d'augmenter la durée de vie dégradée (τ_d) de façon permanente, au moyen d'un processus thermique rapide (RTP). Dans cette perspective, nous avons étudié l'effet du cycle RTP avec différents pics de température : 675, 730 et 830°C sur des plaquettes de silicium Si-Cz dopé au bore de type p. Les plaquettes traitées ont subi une étape de dégradation prolongée de 5h sous lumière artificielle d'une puissance de 0,5 suns. Les durées de vie effectives τ_{eff} sont effectuées par la méthode de l'état quasi stationnaire (QSSPC). Une chute des valeurs de τ_{eff} a été notée suite à l'éclairage des plaquettes en raison de la dégradation (LID). Les défauts métastables liés aux complexes BO ont été définis comme responsables de la dégradation de la durée de vie. La plaquette traitée par le pic à 830 °C a subi la plus importante réduction de τ_{eff} due à l'altération de la morphologie de plaquette suite au recuit RTP. Toutefois, l'échantillon traité par le pic 730 °C montre une dégradation moins prononcée de τ_{eff} comparée à la plaquette référence non traitée. De plus, l'analyse de la réflectivité des plaquettes par spectrophotomètre UV-VIS-NIR révèle une augmentation de l'absorption optique aux longueurs d'onde élevées en fonction des pics de température utilisées sur les plaquettes de Si-Cz, conduisant à une augmentation de l'absorption des porteurs de charges libres. Enfin, le procédé RTP a un rôle important dans la régénération des porteurs de charges dans les plaquettes de Si-Cz par la modification de leurs propriétés optoélectroniques et structurales. L'équilibre entre un cycle RTP optimisé et le reste des processus entrant dans l'élaboration de cellules peut surmonter l'effet négatif de LID et de contribuer à atteindre des cellules solaires avec plus d'efficacité et de performances.

Mots clés : Recuit Thermique Rapide RTP, Si-Cz, QSSPC, BO-LID, spectrophotométrie.