

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**



**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



Université Saâd Dahlab de Blida -1-  
Faculté des sciences et technologies  
Département des énergies renouvelables

Centre de Recherche en Technologies des  
Semiconducteur pour l'Energétique (CRTSE)

**Mémoire**

Présenté pour l'obtention de diplôme de

**MASTER**

Option : CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE

**THEME**

**Etude de la diffusion du bore à partir des couches BSG pour la  
réalisation des émetteur p+.**

**Par**

Mourad DJOUDI

Abdessalam RAHMOUNI

Soutenue le : 14/07/2021

**Devant les membres de jury :**

Mr. Toufik Doumaz	Maitre-assistant A	USDB	Président
Mr. A. Boucheham	Maitre de recherche A	CRTSE	Promoteur
Mr. Med.M.Bouzaki	Maitre de recherche B	USDB	Examineur

**L'année universitaire : 2020-2021**

## ملخص

هذه التقارير عن دراسة انتشار البورون في السيليكون من النوع n من مصدر التشكيل لتشكيل p+ الباعث. باستخدام فرن أنبوب الكوارتز ، يتم التحقق من معلمتين رئيسيتين هما: درجة حرارة التشغيل ووقت القيادة. لقد وجد أن سماكة طبقات BSG كما تم قياسها بالمجهر الإلكتروني الماسح تظهر (MEB) تزداد مع زيادة درجة حرارة الترسيب. تنخفض مقاومة الورقة كما تم قياسها بواسطة طريقة المسبار الرباعي-4 (pp) مع زيادة درجة حرارة القيادة ، وبالمثل ، تقل مع زيادة وقت القيادة. تم تحليل المعلومات الجزيئية والطبيعة الكيميائية لـ BSG بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) تُظهر ملامح البورون النشطة كهربائياً كما تم قياسها بواسطة تقنية جهد السعة الكهروكيميائية (ECV) تركيزات سطحية أقل من حد الذوبان الصلب للبورون في السيليكون لجميع البواعث المدروسة. علاوة على ذلك ، يتضح من قياسات التحليل الطيفي للكتلة الأيونية الثانوية (SIMS) وجود الطبقة الغنية بالبورون (BRL) على السطح.

## *Résumé*

Ce mémoire rend compte de l'étude de la diffusion du bore dans le silicium de type n à partir d'une source de préforme pour la formation d'émetteurs p+. À l'aide d'un four à tube de quartz, deux paramètres principaux sont étudiés, à savoir : la température d'entraînement et le temps d'entraînement. On constate que l'épaisseur des couches de BSG telle que mesurée par la microscopie électronique à balayage semble (MEB) augmenter avec l'augmentation de la température de dépôt. La résistance de feuille telle que mesurée par la méthode de sonde à quatre points (4-pp) diminue à mesure que la température d'entraînement augmente, de même, elle diminue à mesure que le temps d'entraînement augmente. Informations moléculaires et nature chimique du BSG analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR). Les profils de dopants au bore électriquement actifs tels que mesurés par la technique électrochimique de capacité de tension (ECV) présentent des concentrations de surface inférieures à la limite de solubilité solide du bore dans le silicium pour tous les émetteurs étudiés. De plus, il est révélé à partir des mesures de spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) la présence de la couche riche en bore (BRL) à sa surface.

## *Abstract*

This thesis reports on the study of boron diffusion in n-type silicon from preform source for p+ emitter formation. Using quartz tube furnace, two main parameters are investigated that are: drive-in temperature and drive-in time. It is found that the thickness of the BSG layers as measured by the scanning electron microscopy appears (MEB) to increase with increasing deposition temperature. The sheet resistance as measured by the four-point probe method (4-pp) decreases as the drive-in temperature increases, likewise, it decreases as the drive-in time increases. Molecular information and chemical nature of BSG analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The electrically active boron dopant profiles as measured by the electrochemical capacitance voltage technique (ECV) exhibit surface concentrations below the solid-solubility limit of boron in silicon for all the studied emitters. Furthermore, it is revealed from the secondary ion mass spectroscopy measurements (SIMS) the presence of the boron rich layer (BRL) on its surface.

## *Remerciements*

En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH qui nous a aidés et nous a donnés la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

En second lieu, nous tenons à remercier nos chers parents Sources de nos joies et nos forces, Merci pour tous vos sacrifices pour que vos enfants Grandissent et prospèrent Merci de trimer sans relâche, malgré les péripéties de la vie Au bien être de vos enfants ; Merci d'être tout simplement nos parents.

Nous remercions du fond du cœur notre encadreur **BOUCHEHAM ABDELGHANI** pour l'orientation, les connaissances, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être accompli.

Nos profondes gratitudes vont aussi à Monsieur **Doumaz Toufik**, chef d'option conversion photovoltaïque à l'USDB, pour tous les moments qu'il avait consacré à l'aide et l'orientation des étudiants, et de la motivation continue qu'il nous transmettait durant ses cours.

Nous voudrions également remercier les membres de jury d'avoir pris la peine de lire et d'examiner ce travail, et d'avoir accepté de juger notre mémoire.

Nous exprimons nos vifs remerciements à tous les enseignants du département des énergies renouvelables.

A tous ceux qui nous ont soutenus de près ou de loin moralement, physiquement, et financièrement, qu'Allah vous récompense.

## *Dédicaces*

Je dédie cet humble travail avec grand amour, sincérité et fierté, A mes chers parents, source de tendresse, noblesse et d'affection, pour tous l'enseignement que vous m'avez transmis ; En témoignage de mon éternelle reconnaissance.

A mes frères, en témoignage de la fraternité, avec mes souhaits de bonheur, de santé, et de succès.

À tous les membres de ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

A tous mes amis, tous mes camarades, tous mes enseignants, et à toute personne ayant contribué à ce travail.

# Sommaire

Introduction Générale.....	1
I. Généralité sur Photovoltaïque.....	1
1.1 Historique.....	1
1.2 Semi-conducteur.....	1
1.3 Type de semi-conducteurs.....	1
A. Le semi-conducteurs intrinsèques.....	2
B. Le semi-conducteurs extrinsèques.....	2
○ Semi-conducteur type N.....	3
○ Semi-conducteur type P.....	3
1.4 Jonction P-N.....	4
1.5 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	4
1.6 Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque.....	5
1.7 Processus de fabrication d'une cellule solaire photovoltaïque.....	6
1.8 Pertes dans les cellules solaires.....	7
A. Pertes par Photons de grande longueur d'onde du spectre solaire.....	8
B. Perte par thermalisation (perte due à l'excès d'énergie des photons).....	8
C. Perte de tension.....	8
D. Perte de facteur de forme.....	9
E. Pertes de réflexion.....	9
○ Absorption partielle due à l'épaisseur limitée de la cellule.....	10
F. Perte due à la couverture métallique.....	10
G. Pertes par recombinaison.....	11
○ La recombinaison radiative.....	11
○ La recombinaison Auger.....	11
○ Les recombinaisons Shockley Read Hall (SRH).....	11
○ Les recombinaisons en surface.....	12
1.9 Histoire des cellules solaires en silicium de type N.....	12
1.10 Fonctionnement de base et circuit équivalent d'une cellule solaire Si de type n.....	13
1.11 Les avantages du Si de type n.....	14
A. Éviter la dégradation des B-O.....	14

B.	Tolérance relative aux impuretés communes .....	14
C.	Le SRH asymétrique est plus faible pour le Si de type n .....	15
D.	De meilleures cellules concentratrices .....	15
E.	Dislocations et contamination induites par laser dans le Si de type n .....	15
1.12	Structures de cellules solaires de type n .....	16
1.13	Conclusion .....	17
II.	Notions sur la diffusion thermique dans le Silicium .....	18
2.1	Définition .....	18
2.2	Equations de diffusion .....	18
A.	Loi de Fick .....	19
B.	L'équation de diffusion du bore dans le silicium .....	20
C.	Deuxième loi de Fick .....	21
2.3	Les mécanismes atomistiques de diffusion des dopants dans le silicium .....	22
2.4	Rappel sur les défauts ponctuels dans silicium .....	23
2.5	Sources de diffusion .....	23
2.6	Défauts, et mécanisme de diffusion .....	24
A.	<b>Les impuretés interstitielles</b> .....	24
B.	Les impuretés substitutionnelles .....	25
o	Le mécanisme lacunaire .....	25
o	Le mécanisme de diffusion assisté par les auto-interstitiels .....	25
o	Le mécanisme « Frank-Turnbull » .....	26
o	Le mécanisme « Kick-out » .....	26
2.7	Facteurs influençant la diffusion dans le silicium .....	27
A.	<b>Le coefficient de diffusion</b> .....	27
2.8	La solubilité du bore dans le silicium .....	28
2.9	Procédés de diffusion .....	30
A.	<b>Diffusion a partir de source gazeuses</b> .....	31
B.	Diffusion à partir de sources solides ou de dose en surface .....	32
2.10	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	33
2.11	Méthodes de dépôt pour CVD-BSG .....	34
A.	<b>PECVD</b> .....	34
B.	APCVD .....	35
2.12	Co-diffusion .....	36

2.13	Cellules solaires n-PERT .....	37
2.14	Conclusion.....	37
III.	Matériel et techniques expérimentales.....	38
3.1	Outils d’investigation .....	38
A.	Microscopie électronique à balayage .....	38
o	Historique.....	38
o	Microscope Electronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610FPlus .....	39
o	Principe général .....	39
B.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	40
o	Historique.....	40
o	Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des films élaborés.....	40
o	Fonctionnement du spectromètre FTIR.....	41
C.	Mesure de la résistivité par la technique « Four Probe » .....	41
o	Historique.....	41
o	Description du principe de fonctionnement.....	42
o	Les conditions pour la mesure de résistivité d'un semi-conducteur .....	43
D.	ECV .....	43
o	Définition .....	43
o	Principe de fonctionnement .....	43
o	La cellule électrochimique .....	44
o	Mesure de la concentration du porteur .....	45
o	Ecv thermique mesurées .....	46
o	Spécifications des performances .....	46
o	Limites .....	47
o	Etape .....	47
E.	SIMS .....	49
o	Définition .....	49
o	Principe .....	49
o	Points forts et limites .....	50
o	Applications.....	51
o	Spécifications techniques de l'SIMS.....	51
3.2	Conclusion.....	51

IV.	Partie expérimentale .....	52
4.1	Traitement de surface des plaquettes .....	52
A.	<b>Amincissement</b> .....	52
B.	Nettoyage par la méthode RCA .....	53
4.2	Diffusion du bore à l'état solide.....	54
4.3	Les détails expérimentaux .....	54
A.	Partie 1 .....	54
B.	Partie 2 .....	57
4.4	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	59
A.	Observation par microscopie électronique à balayage .....	59
B.	Analyse FTIR .....	61
C.	Mesures par sonde à quatre points.....	62
D.	Mesure de concentration et la profondeur par la technique de ECV.....	63
o	Diffusion de 40min .....	64
o	Diffusion de 20min.....	64
o	Diffusion de 10min.....	65
E.	Mesure de concentration et la profondeur par la technique de SIMS.....	65
4.5	Conclusion.....	66
V.	Conclusion général.....	67

## *Liste de Figures*

Figure I-1 : Les différents types de semi-conducteurs SC. ....	2
Figure I-2 : Structure de bande d'un semi-conducteur dopé n et dopé p à T=0 K et T = 300 K. Un électron est représenté par un cercle plein et un trou par un cercle vide. Le dessin n'est pas à l'échelle .....	3
Figure I-3 : Jonction PN a l'équilibre .....	4
Figure I-4 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	5
Figure I-5 : Schéma équivalent électrique de la cellule PV .....	5
Figure I-6: (a) Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairement et sous obscurité et (b) représentation conventionnelle de la courbe I-V. ....	6
Figure I-7 : chaine de fabrication d'un panneau photovoltaïque .....	7
Figure I-8 : Influence de la perte par photons de grande longueur d'onde sur la performance de la cellule .....	8
Figure I-9 : Mécanismes de perte d'efficacité dans les cellules solaires.....	9
Figure I-10 : Les trois niveaux de la réflexion.....	10
Figure I-11 : Influence de l'épaisseur de la cellule sur la performance .....	10
Figure I-12 : Processus de recombinaison Auger : (a) directe' (b) indirecte .....	11
Figure I-13 : Recombinaison Shockley Read Hall .....	12
Figure I-14 : Mécanisme de recombinaison en surface. ....	12
Figure I-15: Évolution du rendement des cellules solaires en silicium cristallin et multicristallin. ....	13
Figure I-16 : Structure simple d'une cellule solaire Si de type n et son fonctionnement de base. ....	14
Figure I-17 : Durées de vie effectives en Si de type n et p en tant que fonction de la concentration interstitielle en Fe [Fei]. ....	15
Figure I-18 : L'organigramme des structures de cellules possibles en utilisant des substrats de silicium de type n. [30].....	16
Figure II-1 : schéma représentant le mécanisme de diffusion interstitielle Equations de diffusion .....	18
Figure II-2: Volume élémentaire montrant le débit de flux entrant par la face ABCD et sortant .....	21
Figure II-3: Structure cristallographique du silicium.....	23
Figure II-4: Structure cristallographique du silicium, B Lacunaire .....	23
Figure II-5 : Diffusion interstitielle simple.....	25
Figure II-6 : Schéma illustrant en deux dimensions la migration d'un dopant selon le mécanisme lacunaire dans le silicium .....	25
Figure II-7: Diffusion assistée par les auto-interstitiels.....	26
Figure II-8: Mécanisme de diffusion : « Frank-Turnbull » .....	26
Figure II-9: Mécanisme de diffusion : « Kick-out » .....	27
Figure II-10 : Coefficients de diffusion intrinsèques différents matériaux .....	28
Figure II-11 : Diagramme de phase du système Si-B.....	29
Figure II-12 : Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses. Les gaz dopants sont entraînés par un gaz porteur neutre, tel que l'azote. ....	30
Figure II-13 : Diffusion à partir de sources liquides. Les ballons contenant les liquides sont chauffés pour vaporiser le liquide afin de le faire pénétrer dans le four. ....	30
Figure II-14 : Procédé de dopage à partir de sources solides. Les plaquettes de verre dopé permettent de réaliser un dépôt sur les substrats montés sur une nacelle (ou porte substrats). ....	30

Figure II-15 : Diffusion de dopant dans un substrat faiblement dopé de type opposé à partir d'une source de dopant gazeuse. Cs est la concentration en surface.....	32
Figure II-16 : Evolution du profil de dopage en fonction du temps pour une diffusion à partir d'une dose en surface. Les profils sont gaussiens. L'intégrale sous la courbe (en échelle linéaire) est constante. ....	33
Figure II-17: Schéma de principe de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). ....	33
Figure II-18 : schématisation du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma .....	35
Figure II-19: Diagramme schématique du système APCVD pour le dépôt de films dopés au B. ....	35
Figure II-20 : Représentation schématique de l'architecture du silicium bifacial cellule solaire n-PERT ...	37
Figure III-1 : Microscope Electronique à Balayage de haute résolution JSM-7610FPlus (CRTSE).....	38
Figure III-2 : Schéma d'un microscope électronique à balayage. [61].....	39
Figure III-3 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR/ATR FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670 (CRTSE).....	40
Figure III-4 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.....	41
Figure III-5 : Mise en œuvre de la méthode de mesure 4-fils.....	42
Figure III-6 : Résistivimètre CMT series SR 2000 N (CRTSE).....	43
Figure III-7 : ECV équipement PN4300 PC (CRTSE) .....	44
Figure III-8 : La cellule électrochimique pour le profileur ECV.....	45
Figure III-9 : Distribution des porteurs dans un procédé de dissolution ECV utilisant a) une polarisation directe pour un semi-conducteur de type p et b) une polarisation négative avec éclairage pour un semi-conducteur de type n. et b) une polarisation négative avec illumination pour un semi-conducteur de type n. ....	46
Figure III-10 : Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) (CRTSE) (Cameca IMS 4f-E7 Secondary Ion Mass Spectrometer).....	49
Figure III-11 : Les blocs de base qui composent une expérience SIMS.....	50
Figure IV-1: Schéma montrant la composition et la position des deux plaques étudiées et la source de bore.....	56
Figure IV-2 : Principales étapes du procédé de la diffusion thermique.....	56
Figure IV-3 : schématisation de la configuration et positionnement de plaquette étudiée. ....	57
Figure IV-4 : Les différentes étapes du procédé de diffusion. ....	58
Figure IV-5 : vue transversale montrant la couche BSG formée à 600°C .....	59
Figure IV-6 : vue transversale montrant la couche BSG formée à 700°C .....	59
Figure IV-7 : vue transversale montrant la couche BSG formée à 800°C .....	60
Figure IV-8 : vue transversale montrant la couche BSG formée à 850°C .....	60
Figure IV-9 : Spectre FTIR des couches BSG.....	61
Figure IV-10 : Résistance de feuille de 4 pp et variations d'uniformité calculées en fonction de la température d'enfoncement pour BSG (700°C) pour un temps du dépôt 20 min. ....	62
Figure IV-11 : Résistance de feuille de 4 pp et variations d'uniformité calculées en fonction de la température d'enfoncement pour BSG (800°C) pour un temps du dépôt 20 min. ....	62
Figure IV-12 : Résistance de feuille de 4 pp et variations d'uniformité calculées en fonction de la température d'enfoncement pour BSG (700°C) et BSG (800°C) pour un temps du dépôt 10 min.....	63
Figure IV-13 : Profils de profondeur des porteurs de charge tels que mesurés par l'ECV pour différents : température d'enfoncement. Les lignes pleines + symboles représentent les données expérimentales, les lignes pointillées verticales représentent les profondeurs .....	64

Figure IV-14 : Profils de profondeur des porteurs de charge tels que mesurés par SIMS pour différents :  
température d'enfoncement. Les lignes pleines + symboles représentent les données expérimentales,  
les lignes pointillées verticales représentent les profondeurs d ..... 65

## *Liste de Tableaux*

Tableau I-1: Meilleurs résultats pour diverses structures de cellules à haut rendement de type n. [30]..	17
Tableau II-1 : Quelques sources de diffusion courantes dans le silicium. [37] .....	24
Tableau II-2 : Les équations permettant de déterminer le coefficient de diffusion dans le silicium .....	28
Tableau II-3 : La limite de solubilité du bore dans le silicium a 800,900 et 1000°C.....	29
Tableau II-4: Paramètres des cellules solaires des cellules solaires bifaciales fabriquées à l'aide d'un CVD BSG et de deux dopages P différents sources pour un processus de Co-diffusion. [58] .....	37
Tableau III-1 : Etape de la mesure à partir de ECV.....	49
Tableau IV-1 : Etapes du processus de dépôt.....	55
Tableau IV-2 : Traitements de diffusion appliqués sur les plaquettes.....	58

## *Table des Abréviations*

4PP : Four Probe

Al: Aluminium

Ag: argent

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Arsenic oxidearsenous trioxide

AsH<sub>3</sub> : Trihydrure d'arsenic

APCVD : Atmosphérique Pressure Chemical Vapor Déposition

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : oxyde de bore

BCl<sub>3</sub> : Trichlorure de bore

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Trioxyde de bore

B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : Diborane

BCl<sub>3</sub> : Protéine

BSR : Réflexion par la couche arrière

BBr<sub>3</sub> : Tribromure

BN : BoronNitride

BSoD : Boronspin-en dopant source

BSG: Boresilicate glass

BSF: Back Surface Field

B-O : bore-oxygène

BRL : couche riche en bore

CVD : Chemical Vapor Deposition

C : Celsius

D : Coefficient de diffusion pour un mécanisme de migration

D<sub>io</sub> : Facteur de fréquence ou entropie

EC : niveau énergétique de la bande de conduction

EV : niveau énergétique de la bande de valence

## *Table des Abréviations*

EF : niveau de Fermi

EA : niveau accepteur

ED : niveau donneur.

ECV : Electrochimique capacitance-tension

FF : Facteur de forme

FT-IR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

J : Flux d'atomes se déplaçant dans le cristal

HF: Acide fluorhydrique

HIT: Heterojunctions with Intrinsic Thin layer

I<sub>cc</sub> : Le courant de court-circuit

I<sub>ph</sub> : Courant de photon

K : Constante de Boltzmann

LCoE: Levelized Cost Of Energy

LID: Dégradation induite par la lumière

MWT: Metal wrap-through

MEB : Microscopie électronique à balayage

N : Concentration en impuretés PV : photovoltaïque

n<sub>i</sub> : Concentration intrinsèque d'électrons dans le Si

PERT: Passivated Emitter and Rear Totally diffused

P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Phosphorus trioxide

PERC: Passivated Emitter and Rear Contact

PERL: Passivated Emitter and Rear Locally diffused

Pd : Plumb

P : Concentration en trous

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Pentoxyde de phosphore

PH<sub>3</sub> : Phosphine

POCl<sub>3</sub> : oxychlorure de phosphore

PH<sub>3</sub> : phosphine

## *Table des Abréviations*

PE : polyéthylène

PSG : Phosphore silicat glass

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Déposition

Rs : Résistance série

Si : Silicium

SC : Semi-conducteur

SRH : Shockley Read Hall

SiNx: nitrure de silicium

SRH: Shockley Read Hall

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Trioxyde d'antimoine

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Antimony selenosulfide

SIMS : Spectrométrie de masse ionique secondaire

T : Température

Ti : Titane

TiO<sub>2</sub> : Dioxyde de titane

Vco : La tension circuit ouvert Vco

eV : Électron volte

$\alpha$  : Facteur d'idéalité de la diode.

e : Charge de l'électron

$\sigma_n$  : impuretés pour l'électron

$\sigma_p$  : impuretés pour trous

$\partial\mu/\partial x$  : Gradient de potentiel chimique

x : La profondeur de diffusion.

$\gamma$  : Coefficient d'activité des atomes

## *Introduction Générale*

Depuis la conclusion de l'accord mondial sur le climat à Paris en 2016 au plus tard, auquel ont participé presque toutes les nations, il est reconnu dans le monde entier que l'émission de gaz à effet de serre par la production d'électricité conventionnelle utilisant des combustibles fossiles provoque des changements drastiques du climat mondial. Pour la première fois dans l'histoire, ces nations sont désormais liées à la protection du climat par cette pleine accord. La transition vers une production d'électricité respectueuse de l'environnement et durable constitue l'un des défis les plus importants pour les décennies à venir. La capacité du PV pour l'avenir repose sur son potentiel élevé de réduction des coûts actualisés de l'électricité (LCoE), qui sont actuellement de l'ordre de 0,07 à 0,11 €/kWh [89]. Pour rendre le photovoltaïque compétitif à l'avenir, il est crucial de réduire davantage le LCoE, qui dépend fortement de l'emplacement des installations photovoltaïques. Selon la courbe d'apprentissage, les LCoE devraient atteindre un niveau de 0,04 à 0,06 €/kWh en 2025 et de 0,02 à 0,04 €/kWh en 2050 [89]. Ainsi, le PV serait moins cher que l'électricité conventionnelle techniques de génération. Le LCoE peut être abaissé soit en améliorant l'efficacité de conversion énergétique des cellules solaires pour les mêmes coûts de production, soit en réduisant les coûts de fabrication au même niveau d'efficacité de conversion d'énergie. Ceci ne peut être réalisé que par des améliorations continues des processus de fabrication des cellules solaires et le développement de nouvelles technologies.

La majorité de la fabrication mondiale de cellules solaires en silicium cristallin (Si) est toujours basée sur des substrats Si de type p comme matériau de base, principalement dopés au bore [90]. Cependant, le Si solaire dopé au bore. Les cellules souffrent d'une dégradation induite par la lumière (LID), qui entraîne une perte de puissance substantielle sous éclairage [91]. De plus, les substrats Si de type p sont sensibles à plusieurs des métaux communs impuretés qui peuvent s'accumuler lors de la cristallisation, comme le fer, limitant potentiellement la durée de vie des porteurs de charges minoritaires [92]. Un moyen de surmonter ces inconvénients est d'utiliser du Si de type n substrats comme matériau de base pour la fabrication de cellules solaires en Si cristallin. Il est largement admis que le Si de type n a un potentiel d'efficacité plus élevé que le Si de type p, grâce à son propriétés électriques en termes de sensibilité inférieure à plusieurs impuretés métalliques courantes comme le fer [92]. Cela conduit à des durées de vie élevées des porteurs de charge minoritaires et à des longueurs de diffusion affecté par le LID.

L'une des étapes importantes de la fabrication des cellules solaires est la formation de l'émetteur de bore. A cette fin, plusieurs méthodes ont été utilisées ; le premier par choix et le largement utilisé comme rapporté par de nombreux auteurs est le tribromure (BBr<sub>3</sub>) comme source de dopage liquide puisqu'il donne le meilleur émetteur caractéristique [93]. D'autres méthodes ont également été utilisées telles que BoronNitrure(BN) [9], Boronspin-on dopant source(BSoD) [94, 95], verres au bore silicate (BSG) comme source de dopage au bore [96] et autres. Le défi auquel nous est de savoir comment mettre en œuvre un émetteur de bore uniforme qui ne contient pas la couche riche en bore indésirable (BRL) sur son surface, avec une concentration de bore en surface

modérée et une jonction relativement profonde afin d'améliorer la cellule solaire Efficacité. Depuis, il a été rapporté que la présence du BRL dégrade la durée de vie des porteurs de charge [13]. Par ailleurs, une concentration élevée de bore en surface donne une vitesse de recombinaison de surface élevée [14]. En outre, un émetteur avec une profondeur relative jonction pourrait empêcher le shuntage par les contacts métalliques lors de la métallisation [15].

Dans notre thèse, On s'intéresse à l'une des technologies largement répandue dans le domaine qui est : la cellule de structure N-PERT. D'une façon plus précise, en utilisant une source de préforme comme source de dopage au bore, certains paramètres importants du processus de diffusion ont été étudiés pour la formation d'émetteurs de type p sur du silicium de type n avec différentes résistances de couche, concentrations de surface et profondeurs de jonction.

On attribuera tout d'abord des notions sur la cellule solaire photovoltaïque. En deuxième lieu, nous présenterons la principale méthode utilisée pour la formation d'une cellule solaire qui est la diffusion thermique. On passera à la présentation des différents outils d'investigations utilisés au cours de notre recherche, pour la caractérisation des échantillons. Enfin, on terminera par la partie expérimentale, cette dernière sera basée sur l'étude de l'effet de la température et de la durée de diffusion sur les propriétés du BSG.

Les expériences ont été réalisées au sein du Centre de Recherche en Technologies des Semiconducteurs pour l'Energétique siégé à Alger centre, En Algérie, sous l'assistance de notre directeur de recherche.

## **Chapitre**

### **I. Généralité sur Photovoltaïque**

Ce premier chapitre est destiné à constituer une base théorique et bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivants. Pour cela, Nous avons jugé utile de définir et d'éclairer quelques notions qui ont un rapport direct avec les semi-conducteurs et les différents types de dopage, le fonctionnement des cellules photovoltaïques au silicium, leurs principales propriétés, les pertes physiques et technologiques qui limitent leurs performances et les techniques pour réduire ces pertes. Enfin, nous traiterons des cellules solaires au silicium de type N.

#### **1.1 Historique**

Le physicien français Edmond Becquerel décrit en premier l'effet photovoltaïque en 1839 et Einstein on expliqua les mécanismes en 1912, mais c'est toujours une curiosité scientifique Ce n'est qu'au laboratoire des années 1950 que Becquerel a découvert que certains matériaux émettaient de petites quantités d'électricité lorsqu'ils étaient exposés à la lumière. Heinrich Hertz étudie le rôle du sélénium et d'autres solides depuis de nombreuses années En 1870. Le rendement en sélénium était d'environ 1%, et il a été rapidement accepté par les gens. Le photographe agit comme un appareil de mesure d'éclairément.

L'équipe des Bell Labs a fait de grands progrès dans les années 50. Ils ont utilisé le procédé d'étrirage Czochralski pour fabriquer la première cellule de silicium cristallin avec un rendement de 4%. L'industrie des semi-conducteurs est Le développement des cellules solaires. La taille de la cellule PV change avec la taille de la tranche. L'industrie des circuits intégrés est passée de 5,08 cm au début des années 1970 à 7,62 cm à la fin des années 1970 et 10,16 centimètres dans les années 1970 et au début des années 1980. Plus tard, on a découvert que La croissance de lingots polycristallins parallélépipédiques produit des plaquettes carrées 10 centimètres carrés, maintenant généralement 12,5 à 15 centimètres carrés [1].

#### **1.2 Semi-conducteur**

Un matériau semi-conducteur est un matériau dont les caractéristiques électriques sont comprises isolateur et bon conducteur comme germanium et silicium. En termes de bandes d'énergie, les semi-conducteurs peuvent être définis dans une bande de conduction y a presque vide et une bande de valence presque pleine, Un écart d'énergie étroit (environ 1 eV) sépare les deux.

#### **1.3 Type de semi-conducteurs**

En générale, les semi-conducteurs sont classés en deux groupes [2] :

- Les semi-conducteurs intrinsèques
- Les semi-conducteurs extrinsèques

## A. Le semi-conducteurs intrinsèques

Il existe deux manières de définir un semi-conducteur intrinsèque. En termes simples, un semi-conducteur intrinsèque est un qui est constitué d'un matériau semi-conducteur très pur. Dans une terminologie plus technique, on peut affirmer qu'un semi-conducteur intrinsèque est celui où le nombre de trous est égal au nombre d'électrons dans la conduction bande. L'écart énergétique interdit dans le cas de tels semi-conducteurs est très infime et même l'énergie disponible à la température ambiante est suffisante pour que les électrons de valence sautent dans la bande de conduction. Une autre caractéristique d'un semi-conducteur intrinsèque est que le niveau de Fermi de ces matériaux se situe quelque part dans entre la bande de valence et la bande de conduction. Cela peut être prouvé mathématiquement, ce qui est au-delà du champ de discussion dans cet article. Au cas où vous n'êtes pas familier avec le terme niveau de Fermi, il fait référence à ce niveau d'énergie où la probabilité de trouver un électron est de 0,5 ou la moitié (rappelez-vous que la probabilité est mesurée sur une échelle de 0 à 1). Si une différence de potentiel est appliquée à travers un semi-conducteur intrinsèque, les électrons se déplaceront vers borne positive tandis que les trous dériveront vers la borne négative. Le courant total à l'intérieur du semi-conducteur est la somme du courant dû aux électrons libres et aux trous. Si la température du semi-conducteur augmente, le nombre de paires trou-électron augmente et le courant à travers le semi-conducteur augmente. Si la température baisse, l'inverse se produit. [3]

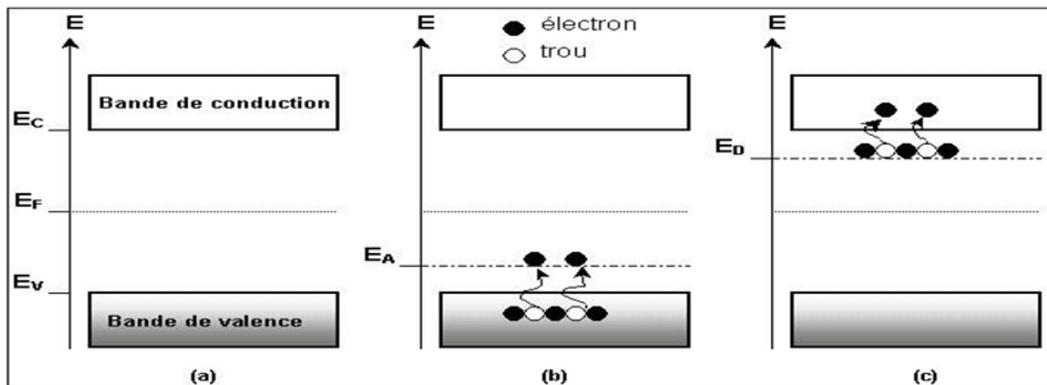


Figure I-1 : Les différents types de semi-conducteurs SC.

Avec :

(a) = SC intrinsèque, (b) = SC extrinsèque de type p, (c) = SC extrinsèque de type n.

$E_C$  = niveau énergétique de la bande de conduction,  $E_V$  = niveau énergétique de la bande de valence,  $E_F$  = niveau de Fermi,  $E_A$  = niveau accepteur,  $E_D$  = niveau donneur.

## B. Le semi-conducteurs extrinsèques

Ce sont des semi-conducteurs à l'état pur dans lesquels les matériaux semi-conducteurs sont délibérément dilués en ajoutant de très petites quantités d'impuretés. Plus précisément, les impuretés sont appelées dopants. Il faut se rappeler que la quantité de ces impuretés ajoutées est

en effet faible et que la concentration d'un dopant typique peut être d'environ une partie sur 100 millions, soit l'équivalent de 0,01 ppm. Les matériaux utilisés pour le dopage sont volontairement choisis pour qu'ils aient 5 électrons dans la bande de valence, ou seulement 3 électrons dans la bande de valence. Par conséquent, ces dopants sont appelés dopants pentavalents ou trivalents, respectivement. Le type dopant produit également deux types de semi-conducteurs, à savoir les semi-conducteurs de type P et de type N sont montrés dans (figure). [3]

○ **Semi-conducteur type N**

Supposons que nous ayons remplacé les atomes de silicium par des atomes d'arsenic dans le cristal de silicium. Ce dernier a 5 électrons de valence, tandis que le silicium n'a que 4 électrons de valence. Cet électron supplémentaire est au niveau d'énergie, dans la bande interdite, 54 meV en dessous du minimum d'énergie cinétique de la bande interdite (figure 1). C'est une orbite près de l'atome d'arsenic, et elle ne se délocalise pas dans tous les cristaux comme la bande d'énergie. Cependant, comme ce niveau d'énergie est 54 meV en dessous de la bande de conduction, les électrons à ce niveau d'énergie pénètrent très rapidement dans la bande de conduction par excitation thermique. Par conséquent, il participe à la conduction du cristal. Par conséquent, le dopage est considéré comme un dopage n. Le dopant (l'arsenic dans cet exemple) se comporte comme un donneur d'électrons, et le semi-conducteur résultant est appelé de type n. [4]

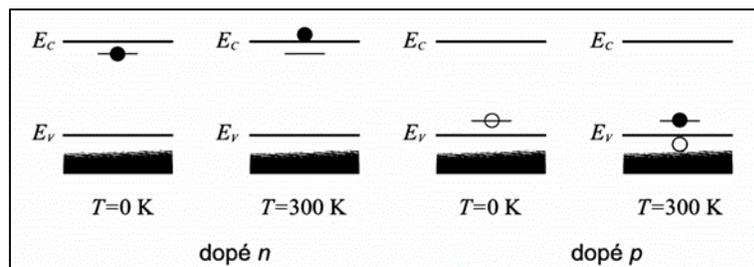


Figure I-2 : Structure de bande d'un semi-conducteur dopé n et dopé p à  $T=0\text{ K}$  et  $T=300\text{ K}$ . Un électron est représenté par un cercle plein et un trou par un cercle vide. Le dessin n'est pas à l'échelle

○ **Semi-conducteur type P**

Considérez le silicium et le dopage avec des atomes de bore (éléments de la troisième colonne). Puisque le bore a moins d'électrons de valence que le silicium, il se comporte comme un accepteur d'électrons. L'orbitale vide située près de l'atome de bore est environ 50 meV plus élevée que le maximum  $E_v$  de la bande de valence (figure 1). Compte tenu de la proximité de la bande de valence, l'électron occupera bientôt ce niveau d'énergie par excitation thermique. Cela créera un trou dans la bande de valence, ce qui aidera le processus de conduction. La création de pores lie l'atome accepteur négatif  $B^-$  de charge  $e$  au réseau cristallin. Le dopage des atomes accepteurs d'électrons est appelé type p. [4]

## 1.4 Jonction P-N

Lorsque les deux zones sont mises en contact, certains électrons de semi-conducteur de type N passent vers le matériau de type P tandis que les trous du semi-conducteur de type P se déplacent au même moment dans la direction opposée. Le mouvement de ces charges majoritaires forment des paires électron-trou neutre, nous obtenons alors une région appelée jonction PN dans laquelle la conductibilité passe progressivement du type P au type N. [5]

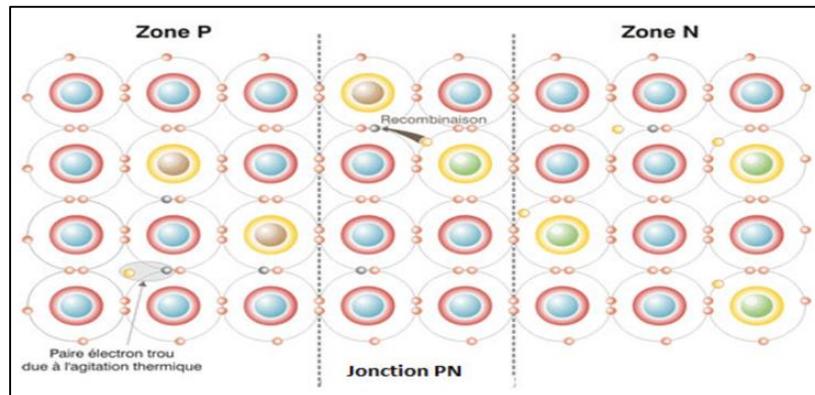


Figure I-3 : Jonction PN à l'équilibre

## 1.5 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La conversion photovoltaïque, aujourd'hui largement utilisée, peut-être simplement définie comme la transformation de l'énergie des photons en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière. Lorsqu'un photon est absorbé par le matériau, il passe une partie de son énergie par collision à un électron l'arrachant littéralement de la matière. Ce dernier étant précédemment à un niveau d'énergie inférieur où il était dans un état stable passe alors vers un niveau d'énergie supérieur, créant un déséquilibre électrique au sein de la matière se traduisant par une paire électron-trou, de même énergie électrique. Généralement, la paire électron-trou revient rapidement à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique.

Même si le phénomène électrique est secondaire devant le phénomène thermique (incluant la chauffe du matériau standard les rayons solaires), récupérer toute ou une partie de l'énergie électrique est le chef objectif des capteurs photovoltaïques sous forme de cellules ou de générateurs. Cela est concevable grâce standard exemple à des cellules solaires réalisées en associant un matériau semi-conducteur dopé N à un autre semi-conducteur dopé P. L'énergie produite standard l'absorption d'un photon dans un matériau se traduit du point de vue électrique standard la création d'une paire électron-trou. Cette réaction entraîne une différence de répartition des charges créant ainsi une différence de potentiel électrique, c'est l'effet photovoltaïque. [6]

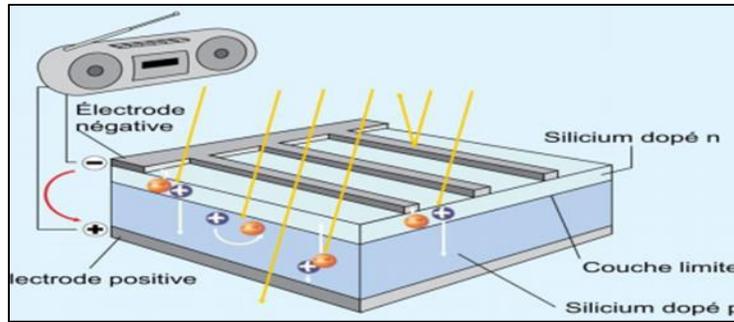


Figure I-4 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

## 1.6 Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque

La figure (4) présente le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque sous éclairement. Elles constituent d'un générateur de courant  $I_{ph}$  monté en parallèle avec une diode. Deux résistances parasites sont introduites dans ce modèle. Ces résistances influencent sur la caractéristique  $I = f(V)$  de la cellule.

La résistance série ( $R_s$ ) est la résistance interne de la cellule, elle dépend principalement de la résistance du semi-conducteur utilisé, de la résistance de contact des grilles collectrices et de la résistivité de ces grilles, La résistance shunt ( $R_{sh}$ ) est due à un courant de fuite au niveau de la jonction, elle dépend de la façon dont celle-ci a été réalisée. [8]

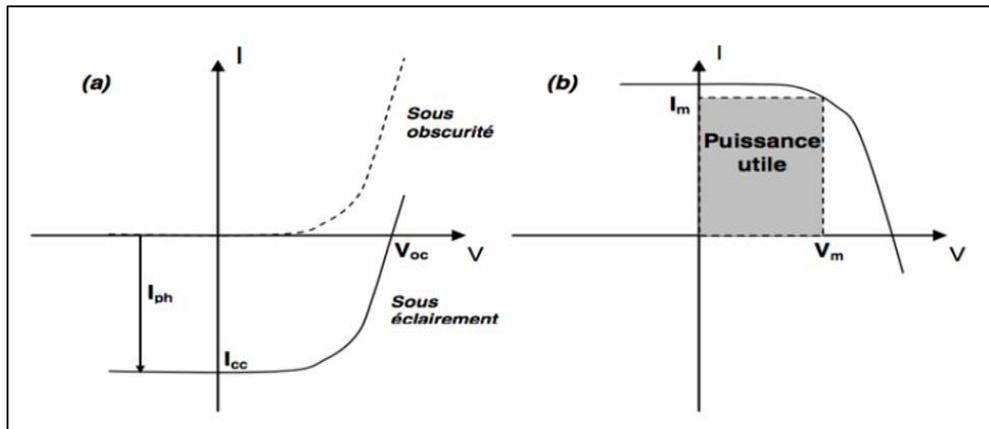


Figure I-5 : Schéma équivalent électrique de la cellule PV

En appliquant la loi des nœuds, on trouve :

$$I = I_{ph} - I_0 \left( \exp \left( \frac{e(V+I.R_s)}{\alpha.K.T} \right) - 1 \right) - \frac{V+I.R_s}{R_{sh}} \quad (1.1)$$

T : est la température de la cellule en Kelvin,

$\alpha$  : Facteur d'idéalité de la diode et La valeur typique de  $\alpha$  est 1.3.

e : est la charge de l'électron  $e = 1.61010^{-19}$  C

K : est la constante de Boltzmann  $K=1.3854 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

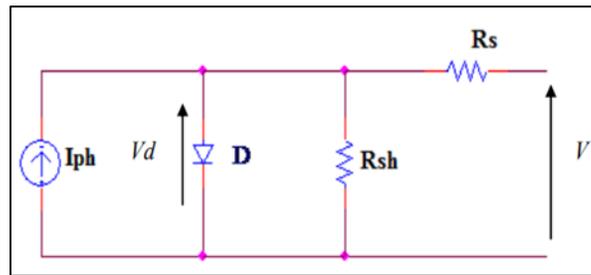


Figure I-6: (a) Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairage et sous obscurité et (b) représentation conventionnelle de la courbe I-V.

Dont les valeurs permettent de caractériser les performances de la cellule solaire :

**Le courant de court-circuit  $I_{cc}$**  : caractérise le courant circulant lorsque la cellule est en court-circuit. Généralement, le courant de court-circuit est égal au courant photogénéré  $I_{ph}$ , sauf dans le cas où la résistance série est très élevée ( $R_S > 10 \Omega.cm^2$ ).

**La tension de circuit ouvert  $V_{co}$**  : caractérise la différence de potentiel entre les deux bornes de la cellule sous éclairage, lorsque le circuit extérieur est ouvert, soit « :

Au vu de cette équation, remarquons ici que le  $V_{co}$  dépend grandement du courant de saturation  $I_0$ .

$$V_{\infty} = \frac{KT}{q} \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (1.2)$$

**Le facteur de forme FF** : caractérise le rapport entre les deux rectangles représentés figure 1.2, soit le ratio entre la puissance exploitable (produit  $V_m I_m$  et la puissance maximale que pourrait fournir la cellule (produit  $V_{co} I_{cc}$ ).

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{\infty} I_{cc}} \quad (1.3)$$

De ces trois paramètres découle le rendement de la cellule solaire, défini comme :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{inc}} = \frac{I_{cc} V_{co}}{P_{inc}} \quad (1.4)$$

## 1.7 Processus de fabrication d'une cellule solaire photovoltaïque

Elle nécessite plusieurs étapes qui sont principalement : [9]

➤ **1<sup>ère</sup> étape** : Découplage

On découpe le silicium en plaques légèrement plus grandes que la taille finale de la cellule.

➤ **2<sup>ème</sup> étape** : Décapage et texturisation

Cette deuxième étape explique pourquoi on a dû découper des cellules plus grandes que leur taille finale puisque cette étape consiste à décaper le silicium dans un bain de soude. Ceci a pour but d'éliminer les défauts de structures du au sciage du silicium.

➤ **3<sup>ème</sup> étape** : Dopage de silicium

Le dopage se fait par diffusion du phosphore provenant de POC13. On a donc bien l'intérieur dopé p et l'intérieur dopé n.

➤ **4<sup>ème</sup> étape** : Décapage

Lors de la troisième étape, une couche de P2O3 s'est formée, il a donc lieu de la décaper à l'HF.

➤ **5<sup>ème</sup> étape** : Oxydation sèche

Cette étape a pour but d'assurer la passivation du dispositif.

➤ **6<sup>ème</sup> étape** : Dépôt de la couche Antireflet

Cette étape se fait grâce à un spray de TiO2.

➤ **7<sup>ème</sup> étape** : Poste des contacts électriques

Comme on l'a déjà dit plus haut, les contacts électriques de la face avant doivent être en forme de grille fine de sorte à n'occulter qu'une surface minime.

La chaîne de fabrication d'un panneau photovoltaïque est présentée dans la figure suivante. [10]

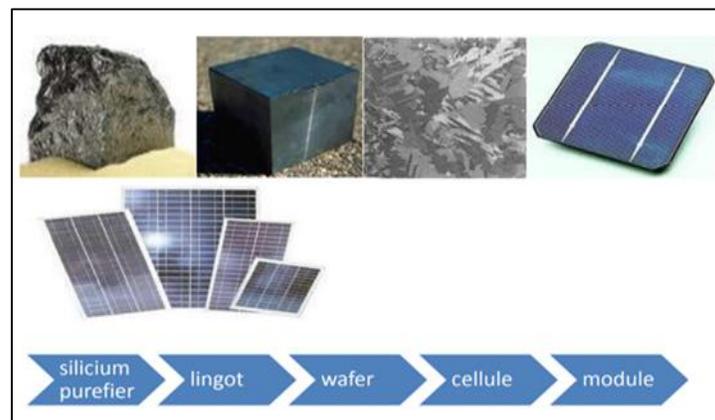


Figure I-7 : chaîne de fabrication d'un panneau photovoltaïque

### 1.8 Pertes dans les cellules solaires

En fait, la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique est incomplète. Différentes pertes affecteront l'efficacité de la batterie. Par conséquent, la plupart du temps En raison de la nature du matériau et de la technologie utilisée. Une présentation schématique des mécanismes de perte importants dans les cellules solaires est présentée dans la figure 8 et ces facteurs sont :

## A. Pertes par Photons de grande longueur d'onde du spectre solaire

Si chaque photon incident permettait d'injecter un électron dans le circuit électrique, les dispositifs photovoltaïques seraient très efficaces. La première limitation vient de la longueur d'onde du rayonnement incident, qui doit être assez faible. Pour qu'un électron lié à son atome (bande de valence) devienne libre dans un semi-conducteur et participe à la conduction du courant, il faut lui fournir une énergie minimum pour qu'il puisse atteindre les niveaux énergétiques supérieurs (bande de conduction). C'est l'énergie du "band gap",  $E_g$ . Ainsi, avec un gap de 1.14 eV, le silicium monocristallin n'absorbe que les photons de longueur d'onde inférieure à 1100 nm. Tous les photons de longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ne pourront pas générer de paire électron/trou donc seront perdus. [7]

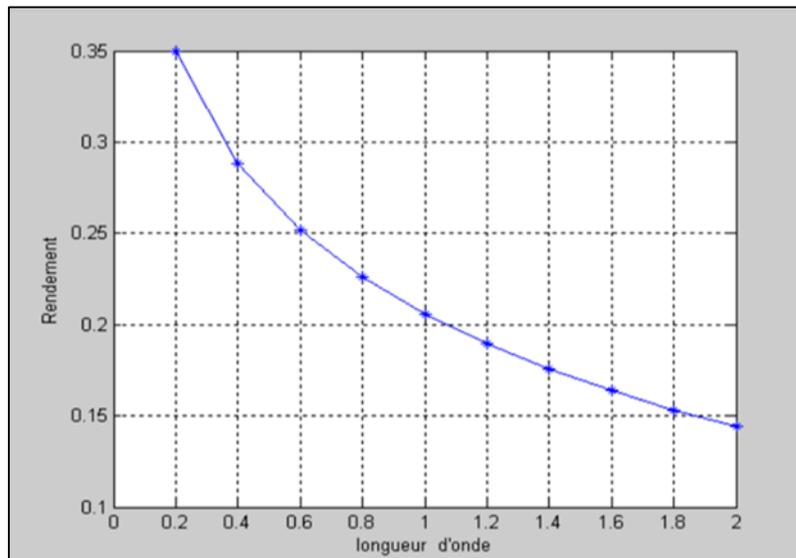


Figure I-8 : Influence de la perte par photons de grande longueur d'onde sur la performance de la cellule

**Remarque :** Nous remarquons que le rendement varie inversement à la longueur d'onde d'absorption.

## B. Perte par thermalisation (perte due à l'excès d'énergie des photons)

Les photons avec une énergie supérieure à  $E_g$  seront absorbés par le matériau, mais les photons en excès seront absorbés par le matériau. Les photons du réseau dissipent l'énergie sous forme de chaleur. Sous éclairage AM1.5, cette perte est estimée à 33% le cas de silicium. [12]

## C. Perte de tension

La tension maximale aux bornes de la cellule ( $V_0$ ) ne pourra pas dépasser la tension de gap  $E_g/q$ . De plus, en raison des recombinaisons Auger, Le rapport  $V_{oc}/(E_g/q)$  est compris entre 0,65 et 0,72 pour une cellule solaire très mince en silicium. [13]

## D. Perte de facteur de forme

Le facteur de forme FF décrit l'équerrage de la courbe IV. Si le FF est égal à un, la courbe (I-V) d'une cellule solaire idéale est carrée. En réalité, la courbe I-V de la cellule est donnée par un comportement exponentiel. Cette forme de perte provient des résistances parasites (résistance série et shunt) de la cellule voir figure 1-9. [11]

## E. Pertes de réflexion

Une partie de l'énergie lumineuse incidente sur la surface (non métallique) de la cellule va être réfléchi. Le coefficient de réflexion est optimisé par les techniques de traitements de la surface et par les couches antireflets. Les trois niveaux suivants de la réflexion sont responsables des pertes optiques : [14]

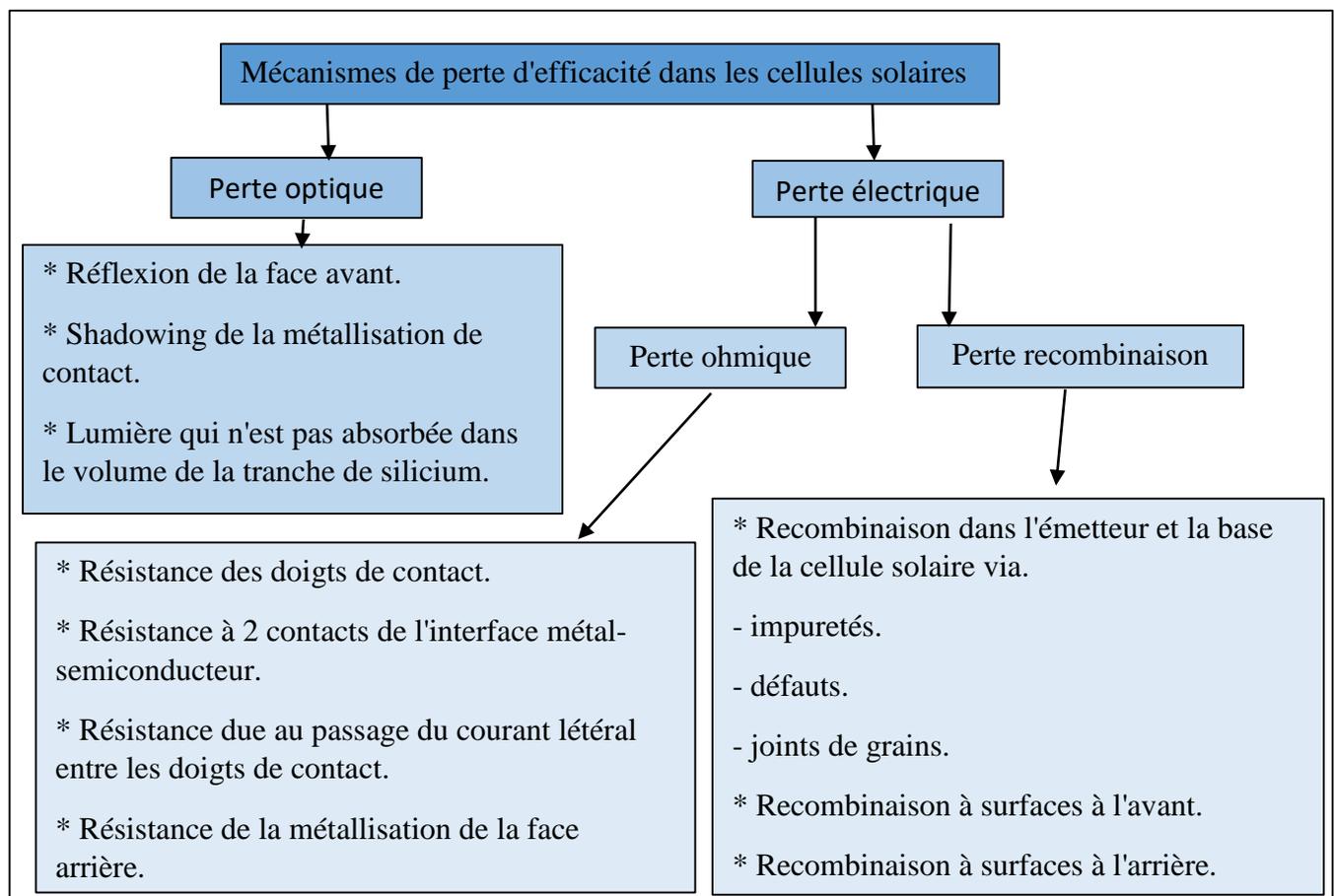


Figure I-9 : Mécanismes de perte d'efficacité dans les cellules solaires

1. Réflexion par les contacts ohmiques.
2. Réflexion par la surface avant du semi-conducteur.
3. Réflexion par la couche arrière (BSR)

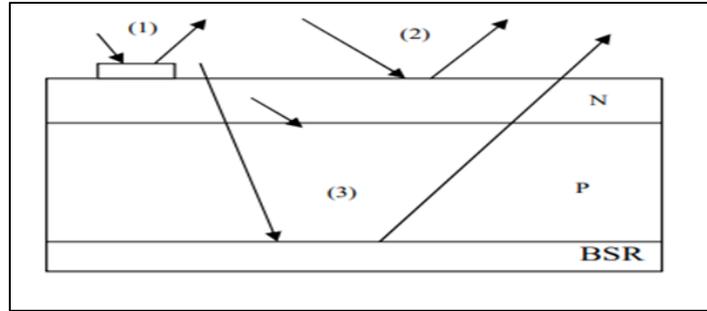


Figure I-10 : Les trois niveaux de la réflexion

### ○ Absorption partielle due à l'épaisseur limitée de la cellule

Le rendement varie proportionnellement à l'épaisseur de la batterie. Avec l'augmentation d'épaisseur réduit le nombre de photons traversant la cellule sans générer de paires électron-trou, générant ainsi un courant de court-circuit. [7]

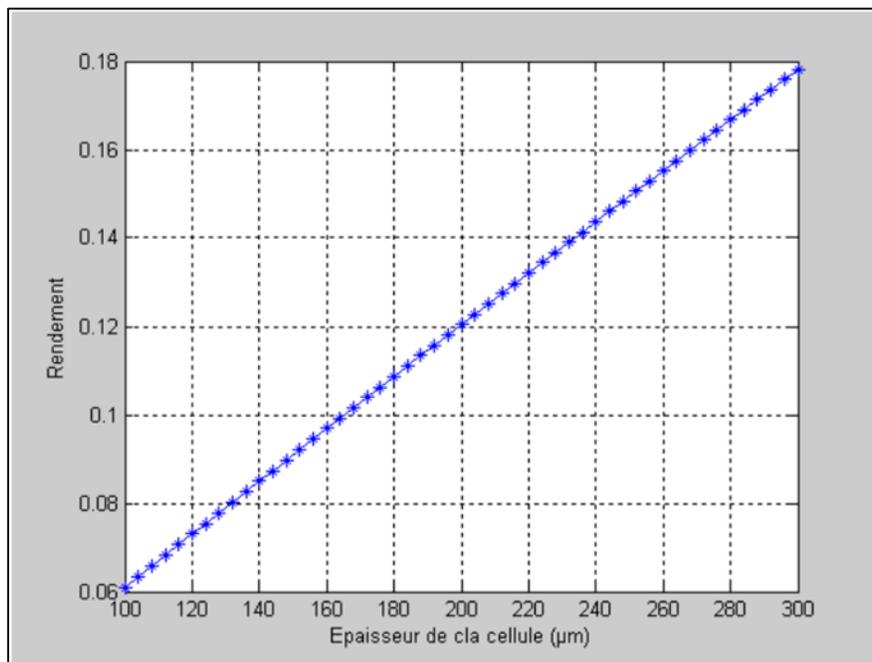


Figure I-11 : Influence de l'épaisseur de la cellule sur la performance

## F. Perte due à la couverture métallique

Le contact frontal de la cellule solaire est réalisé sous la forme d'un doigt et d'une barre omnibus. Ce contact métallique masque une partie de la lumière. Cette perte est égale à environ 10%. Ce terme devient important quand la cellule est très fine ( $<100 \mu\text{m}$ ), et peut être minimisé en utilisant une couche réfléchissante sur la face arrière de la cellule (réflecteur arrière). [18]

## G. Pertes par recombinaison

Toutes les paires (électron-trou) générées ne contribuent pas au courant et à la tension de la cellule solaire en raison des phénomènes suivants à la recombinaison. La recombinaison diminue le nombre de porteurs photogénérés. Donc, elle influe sur le courant photogénéré qui influe sur l'efficacité de la cellule et donc sur le rendement. Différents mécanismes existent entraînant la recombinaison de la paire électron-trou, en volume ou en surface. [11]

**En volume**, il existe trois mécanismes :

### ○ *La recombinaison radiative*

Le processus de recombinaison radiative ou interbandes est défini comme l'inverse du processus d'absorption. La recombinaison radiative est définie comme étant la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence. Cette recombinaison libère un photon. [15]

### ○ *La recombinaison Auger*

Le mécanisme de recombinaison Auger est un processus de recombinaison bande à bande impliquant trois particules. Dans ce processus, un électron se recombine avec un trou de la bande de valence et l'énergie dissipée est gagnée par un troisième porteur. La recombinaison Auger peut être directe ou indirecte. La recombinaison Auger indirecte peut se produire lorsque le semi-conducteur est fortement dopé. [16]

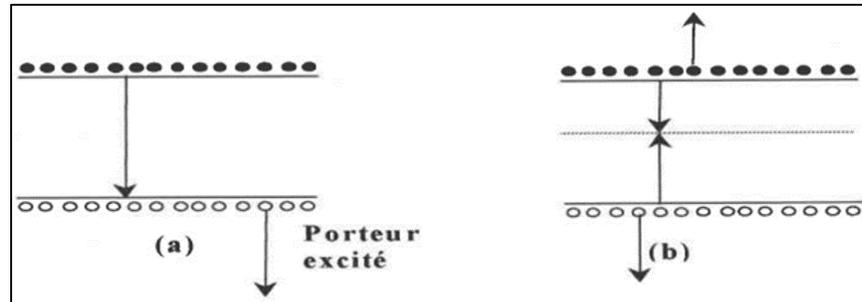


Figure I-12 : Processus de recombinaison Auger : (a) directe' (b) indirecte

### ○ *Les recombinaisons Shockley Read Hall (SRH)*

Également appelée recombinaison assistée par piège, l'électron en transition entre les bandes passe par un nouvel état d'énergie (état localisé) créé dans la bande interdite par un dopant ou un défaut dans le réseau cristallin, ces états d'énergie sont appelés pièges. [17]

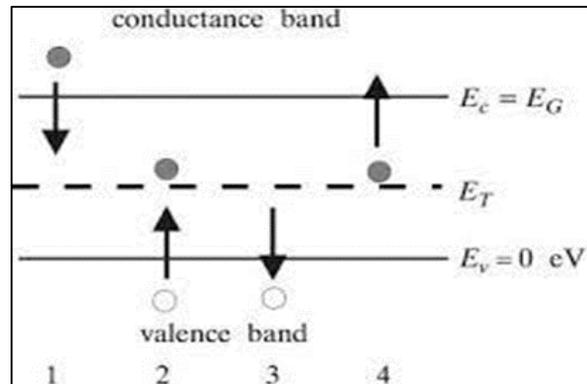


Figure I-13 : Recombinaison Shockley Read Hall

En surface, il existe un mécanisme :

○ *Les recombinaisons en surface*

La surface d'un matériau semi-conducteur représente une rupture brutale dans la continuité du réseau cristallin. Ceci entraîne la présence de liaisons non saturées ou liaisons pendantes. Les atomes d'un matériau semi-conducteur auxquels il manque une liaison covalente ne sont donc pas dans une configuration électronique stable. Ces défauts structuraux introduisent des niveaux énergétiques dans le gap du d'un matériau qui vont assister les phénomènes de recombinaison. [19]

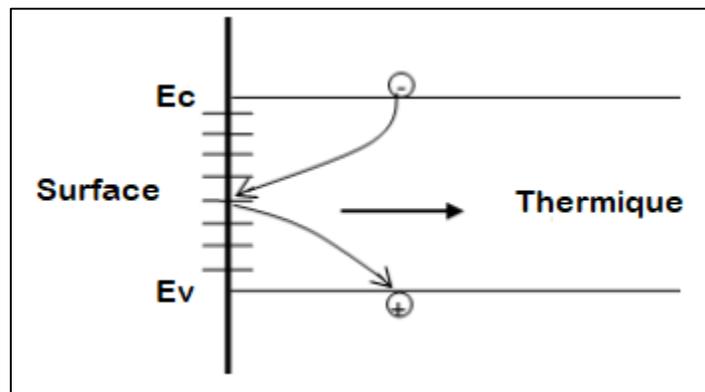


Figure I-14 : Mécanisme de recombinaison en surface.

## 1.9 Histoire des cellules solaires en silicium de type N

La première cellule photovoltaïque pratique a été ironiquement fabriquée sur du Si de type N dopé au phosphore en 1953 aux Laboratoires Bell par Darly Chapin, Calvin Souther Fuller et Gerald Pearson., même si la plupart des modules photovoltaïques commerciaux actuels sont constitués de cellules solaires en Si de type p. Le rendement de la première cellule des laboratoires Bell n'était que de 4,5 %, mais il est passé à 6 % en 1954. Comme le montre la figure 1, l'efficacité des cellules de type n a fortement augmenté pour atteindre 14,5 % en 1961 [20]. Avec l'avènement du programme spatial, la transition entre les cellules Si de type n et celles de type p a commencé

après 1960, car les cellules de type p se sont avérées plus tolérantes aux radiations, malgré une efficacité initiale plus faible.

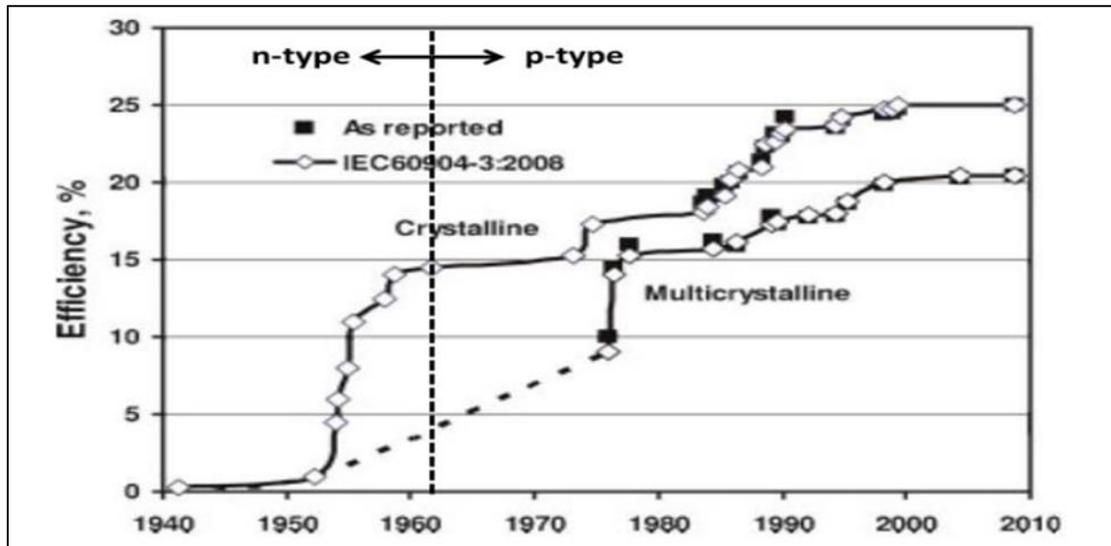


Figure I-15: Évolution du rendement des cellules solaires en silicium cristallin et multicristallin.

Au début des années 1970, les rendements des cellules Si de type p ont dépassé le rendement des cellules Si de type n, qui était de 14.5%. Depuis, l'efficacité des cellules solaires en Si de type p s'est constamment améliorée grâce aux innovations technologiques et à l'optimisation de la conception des cellules. Les innovations technologiques et l'optimisation de la conception des cellules. Les cellules solaires de type P souffrent de plusieurs problèmes à cause de cela, L'industrie photovoltaïque tente actuellement de revenir aux cellules solaires de type n.

### 1.10 Fonctionnement de base et circuit équivalent d'une cellule solaire Si de type n

La cellule solaire en Si de type n implique la formation d'un émetteur dopé au bore (p+) sur la face avant (jonction p-n). La face avant (jonction p-n), la diffusion d'un champ arrière (BSF) dopé au phosphore (n+) sur la face arrière, dépôt d'un film de nitrure de silicium (SiNx) sur la face avant et arrière pour la passivation et revêtement antireflet (ARC) sur l'émetteur et passivation de la surface BSF, et une métallisation sérigraphie pour les contacts. [21]

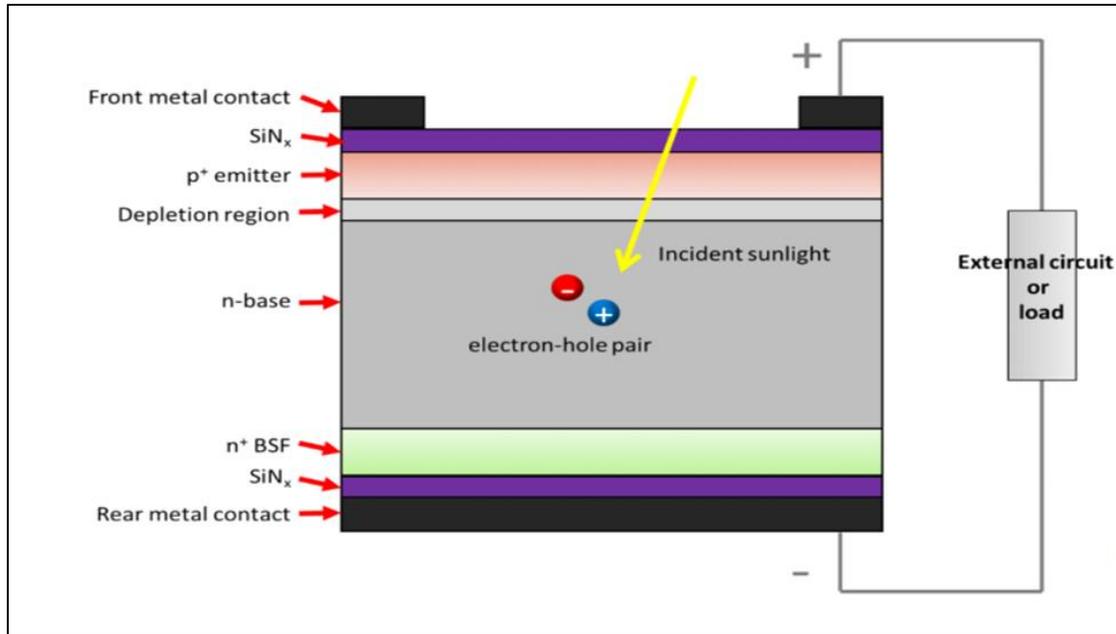


Figure I-16 : Structure simple d'une cellule solaire Si de type n et son fonctionnement de base.

## 1.11 Les avantages du Si de type n

### A. Éviter la dégradation des B-O

Cet O forme un centre actif de recombinaison en présence de lumière ou sous illumination pour le Si de type p dopé B [23]. Ce type de défaut entraîne une diminution de l'efficacité des cellules solaires de type p fabriquées à partir de CZ-Si. [24] et le rendement du module chute d'environ 3 % au cours des premières heures de fonctionnement. D'environ 3 % au cours des premières heures d'exposition à la lumière. [25] Ce défaut peut être évité en retirant soit le B soit le O. Ainsi, on peut voir que les plaquettes de Si de type n dopées au P sont la solution réaliste au problème, et qu'elles éradiquent complètement le défaut B-O pour une concentration plus élevée de O d'autres. Cette solution a également le potentiel d'être rentable par rapport à solutions impliquant des dopants ou des processus de croissance coûteux.

### B. Tolérance relative aux impuretés communes

Le Si de type n résiste à la contamination introduite pendant le traitement ou la formation de la plaquette en raison de la différence dans la section transversale de capture des impuretés pour les électrons ( $\sigma_n$ ) et les trous ( $\sigma_p$ ) pour les impuretés métalliques généralement présentes dans les cellules solaires en Si. [26] Que l'on trouve généralement dans les cellules solaires en Si, la présence de Fe interstitiel dans le Si de type p entraîne une durée de vie inférieure à celle des cellules solaires en Si de type N.

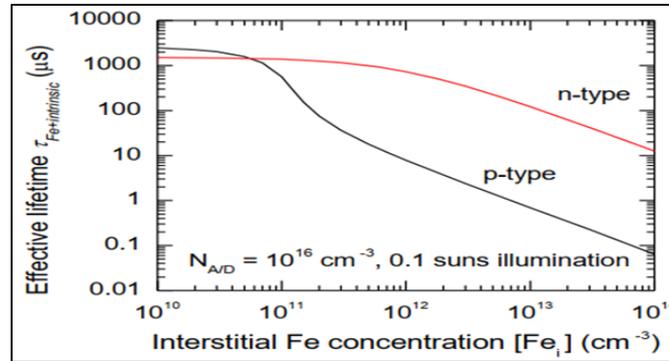


Figure I-17 : Durées de vie effectives en Si de type n et p en tant que fonction de la concentration interstitielle en Fe [Fe<sub>i</sub>].

### C. Le SRH asymétrique est plus faible pour le Si de type n

L'avantage le plus important des cellules solaires de type n est leur durée de vie plus élevée des porteurs minoritaires. Cette différence de durée de vie donne lieu à un nouveau terme appelé Shockley-Read-Hall asymétrique (a-SRH) selon Cotter et al. La durée de vie du porteur minoritaire est le paramètre dominant montrant son effet sur la recombinaison normalisée, qui est plus élevée dans un matériau de type p que dans un matériau de type n. Cependant, pour une concentration de dopage plus élevée, tout le comportement de recombinaison d'est identique car le porteur majoritaire entre également en jeu en contribuant à la recombinaison totale. [27]

### D. De meilleures cellules concentratrices

Des cellules concentratrices planes en Si p+-n-n+ avec des rendements d'environ 20% ont été mesurées lorsque l'irradiation solaire variait de 20 à 100 soleils. Pour les applications de concentrateur, les rendements les plus élevés ont été obtenus avec des cellules à contact arrière. [28] En outre, le processus de fabrication des cellules de concentrateur a progressé et est arrivé à maturité pour devenir celui des cellules à grille frontale à haut rendement.

### E. Dislocations et contamination induites par laser dans le Si de type n

Dans le cas des plaquettes gravées au laser, une prédominance de la recombinaison a-SRH est observée dans les échantillons de type p. De plus, les plaquettes de type n ne sont pas altérées par le problème de contamination indésirable, ce qui contraste nettement avec les plaquettes de type p. [29]

## 1.12 Structures de cellules solaires de type n

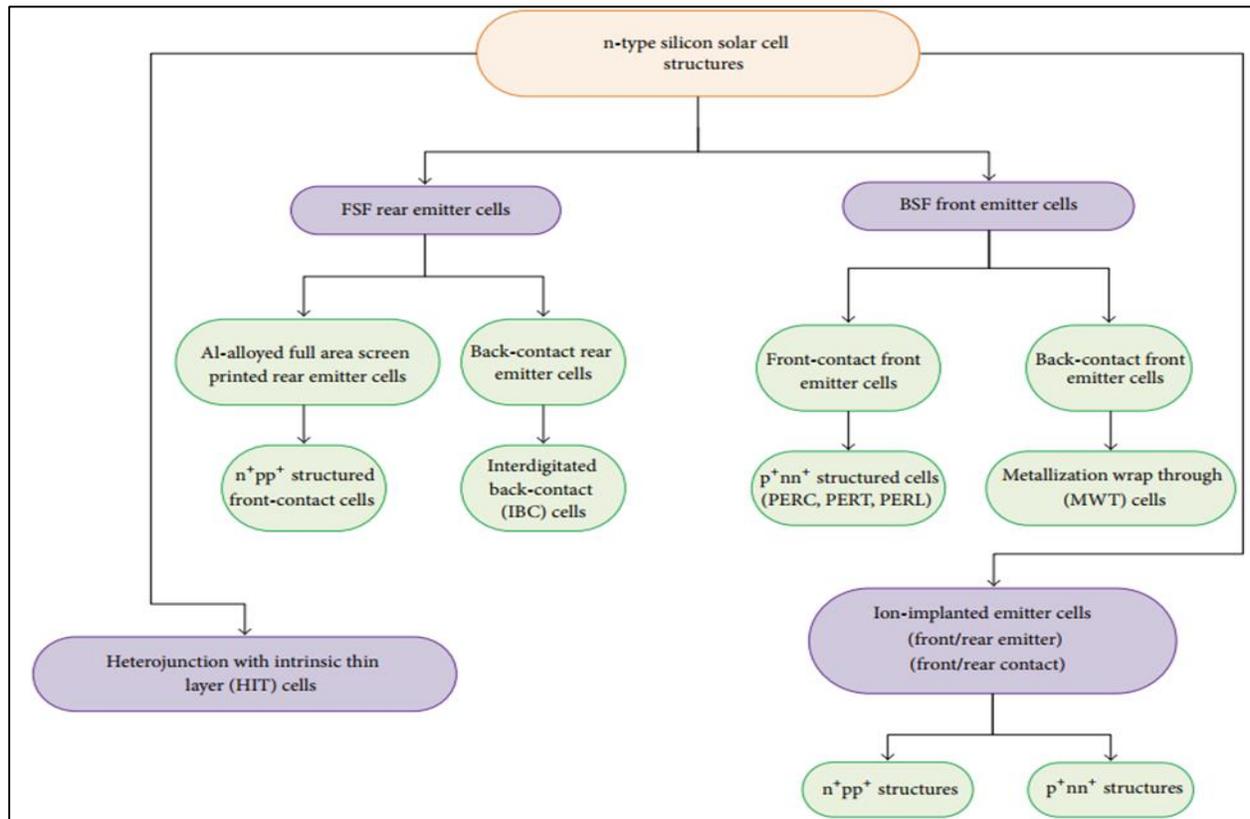


Figure I-18 : L'organigramme des structures de cellules possibles en utilisant des substrats de silicium de type n. [30]

De manière générale, les cellules solaires de type n sont classées en quatre catégories [30] :

- ❖ Contact frontal avec le BSF sont les cellules émettrices avant (p+nn+ cellules) peuvent également avoir les contacts soit en façade soit arrière et sont généralement des émetteurs dopés au bore avec BSF dopé au phosphore : le contact arrière passivé de l'émetteur (PERC), l'émetteur passivé diffusion totale (PERT), émetteur passivé à diffusion locale (PERL), émetteur wrap-through, et métal wrap-through (MWT).
- ❖ Champ de surface avant (FSF) Al cellules d'émetteur arrière (n+np+ cellules) peuvent avoir les contacts à l'avant ou à l'arrière et a normalement du phosphore diffusé FSF ; les cellules solaires à émetteur arrière en alliage d'aluminium et les cellules à contact arrière interdigité (IBC).
- ❖ Cellules solaires à hétérojonction avec couche mince intrinsèque (HIT).
- ❖ Les cellules émettrices implantées d'ions ont l'émetteur formé par procédé d'implantation ionique et peut être réalisé pour schémas de contact avant et arrière sur n+np+ et p+nn+ structures.

type	Structure	Métallisation	$V_{oc}$ (mV)	Efficacité (%)
Champ de surface avant (FSF)	n+np+ PERT (cellule émettrice arrière)	Métallisation en Ag plaqué	702	22.7
	n+np+ (émetteur arrière en Al)	TiPdAg évaporé à l'avant, Zone arrière complète évaporée	649	20.1
	n+np+ (contacts arrière)	Sérigraphie	647	20.0
Champ de surface arrière (BSF) Cellules émettrices frontales	IBC		721	24.2
	PERL (p+nn+)	Grille avant évaporée, zone arrière complète évaporée	705	23.9
	PERT (p+nn+)	Grille avant évaporée +placage, zone arrière complète évaporée	695	21.9
	p+nn+ (cellule PANDA)	imprimé au crayon	649	20.0
	MWT (p+nn+) (contacts arrière)	Sérigraphie	644	19.7
Heterojunction with intrinsic thin layer (HIT) solar cell	Cellule HIT	Sérigraphie	745	23.7
cellules émettrices à implantation ionique	IBC	Evaporated Al/Ti/Pd/Ag	650.1	20.0

Tableau I-1: Meilleurs résultats pour diverses structures de cellules à haut rendement de type n. [30]

### 1.13 Conclusion

Ce chapitre servira de base théorique pour la suite de l'étude. Il est rappelé dans ce chapitre l'historique sur l'effet photovoltaïque. Puis nous avons présenté le matériau qui constitue la cellule solaire photovoltaïque ; « le semi-conducteur » et ces différents types de dopage, à savoir le semi-conducteur intrinsèque et extrinsèque (dopé de type N et dopé de type P) et la jonction PN. Et ensuite, nous avons identifié les facteurs de perte qui affectent les performances. Enfin, nous mettons en évidence Histoire des cellules solaires en silicium de type N et leur fonctionnement, Mentionnez également ses avantages et leur Structure.

## Chapitre

## II. Notions sur la diffusion thermique dans le Silicium

### 2.1 Définition

La diffusion est un déplacement aléatoire d'atomes ou de lacunes dans le réseau cristallin (migration), provoqué par l'agitation thermique, dont l'amplitude est au moins égale à une distance interatomique. Les phénomènes de diffusion régissent la cinétique de nombreux processus métallurgiques tels que : (la solidification, l'homogénéisation par recuit des alliages, les transformations de phases (à l'exception des transformations martensitiques), la précipitation, la restauration, la recristallisation. Ce phénomène de diffusion a un principal but : rétablir la stabilité et l'équilibre en concentration dans le matériau. Donc, Ces deux paramètres (le gradient de concentration, et l'apport de l'énergie thermique) sont des conditions fondamentales de toute diffusion. [31]

### 2.2 Equations de diffusion

La diffusion se produit grâce aux sauts successifs des atomes d'un site à un site libre voisin à travers le cristal. Elle fait intervenir les atomes interstitiels ou les lacunes mais elle est favorisée dans les régions où le cristal présente des défauts linéaires (dislocations) ou des défauts bidimensionnels (joints et sous-joints de grains, surface de l'échantillon). Dans les solutions solides d'insertion, les atomes de soluté (de faible dimension) migrent à travers les sites interstitiels du réseau : on parle de mécanisme interstitiel (voir Figure). Dans les solutions solides de substitution, les mécanismes de diffusion mettent en jeu les lacunes présentes dans le matériau : un atome adjacent à une lacune peut venir se loger dans ce site inoccupé, provoquant ainsi le déplacement en sens inverse de la lacune : on parle de mécanisme lacunaire. [31]

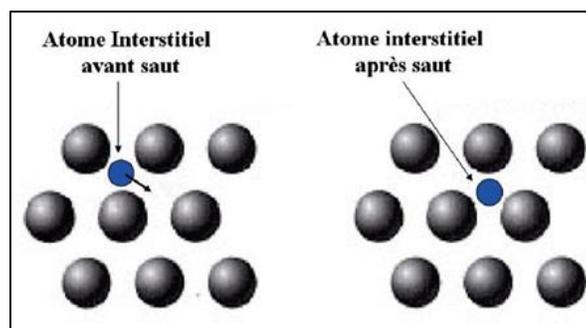


Figure II-1 : schéma représentant le mécanisme de diffusion interstitielle Equations de diffusion

Les équations de la diffusion sont avant tout basées sur les équations classiques établies par Fick. Même si le modèle comporte une multitude d'équations plus complexes que ces simples équations, il faut garder à l'esprit qu'elles constituent les fondements du modèle.

## A. Loi de Fick

Général, les équations de la diffusion sont basées sur les équations classiques établies par Fick. Même si les modèles de diffusion comportent une multitude d'équations plus complexes, il faut garder à l'esprit que les équations de Fick constituent les fondements de la description du phénomène de diffusion. [32]

L'origine de ces fondements vient de la formule de Nernst-Einstein :

$$J = -\frac{ND}{KT} \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (2.1)$$

$J$  : est le flux d'atomes se déplaçant dans le cristal suivant la direction  $x$  en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

$N$  : est la concentration en impuretés par  $\text{cm}^{-3}$

$D$  : est le coefficient de diffusion pour un mécanisme de migration donné en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$K$  : la constante de Boltzmann,

$T$  : est la température (K) et

$\partial \mu / \partial x$  : le gradient de potentiel chimique suivant la direction  $x$

$x$  : est la profondeur de diffusion.

Le potentiel chimique peut s'exprimer en fonction de la concentration des atomes :

$$\mu = KT \ln(\gamma N) \quad (2.2)$$

Avec  $\gamma$  le coefficient d'activité des atomes. Dans le cas le plus simple, on suppose que l'espèce diffusante n'est soumise qu'au gradient de concentration. Il est possible de montrer par la thermodynamique des processus irréversibles que la force motrice est proportionnelle au gradient de l'entropie partielle de mélange. Une série de calculs mène à l'équation traduisant la première loi de Fick. Le flux d'impuretés est proportionnel au gradient de concentration en impuretés :

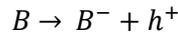
$$J = -D \nabla(N) \quad (2.3)$$

Le signe - traduit le fait que les impuretés se déplacent des zones à forte concentration vers les zones à faible concentration. Le cas général (matériau non isotrope ou subissant une déformation), le flux est une grandeur vectorielle ; le coefficient de diffusion est donc un tenseur. Le silicium est un matériau isotrope (structure cristalline cubique) et s'il n'est pas soumis à des contraintes, il est possible de simplifier la première loi de Fick en une équation à une dimension, le coefficient de diffusion devenant alors un scalaire. [02] :

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2.4)$$

## B. L'équation de diffusion du bore dans le silicium

L'implantation du bore dans le silicium permet la densification des trous dans la bande de valence, car il a un électron en déficits dans sa couche de valence. Dans ce cas il devient un élément accepteur d'électron. Pour permettre sa migration et sa propagation dans le silicium, il est important de lui satisfaire de hautes conditions de température pour qu'il devienne un ion mobile chargé négativement. La réaction suivante illustre cette transformation. [33] :



Avec :

$h^2$  : la concentration en trous dans la bande de valence

$B^-$  : la concentration du bore dans le silicium

- L'équation de **Fick pour la diffusion** du bore dans le silicium devient :

$$J = -D \left( \frac{\partial [B^-]}{\partial x} - \frac{[B^-]}{n} \times \frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (2.5)$$

- La concentration en trous et du bore sont reliés par l'équation de neutralité comme ainsi :

$$P^2 = n_i^2 + P[B^-]$$

Avec :

$n_i$  : la concentration intrinsèque d'électrons dans le Si

$P$  : concentration en trous

- Le flux d'impureté dévient :

$$J_B = -\chi D \left( \frac{\partial [B^-]}{\partial x} \right) = -D_{eff} \left( \frac{\partial [B^-]}{\partial x} \right) \quad (2.6)$$

Avec :  $D_{eff}$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion effectif prenant en compte l'effet dû au champ électrique interne. Il varie en fonction de la concentration en ions, et donc en fonction de la concentration en impuretés dopantes.

$$\text{Avec : } \chi = \frac{2P^2}{P^2 + n_i^2} \quad (2.7)$$

La valeur de  $\chi$  peut varier de 1 (pour des faibles dopages ( $n \approx n_i$ )) à 2 maximum (à très fort dopage ( $n \gg n_i$ )). En effet, pour la valeur maximale, l'effet du champ électrique interne entraîne une valeur de coefficient de diffusion deux fois plus grande et donc à une accélération de la diffusion dans le volume, et une réduction du gradient de concentration en surface car il aide le déplacement des ions dans la région dopée. Ceci révèle une augmentation de la longueur de diffusion grâce au champ électrique. [33]

### C. Deuxième loi de Fick

Pour la diffusion unidirectionnelle, le taux de changement de concentration dans le temps, c'est-à-dire la divergence négative de flux, peut être exprimée comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.8)$$

En remplaçant J :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right) \quad (2.9)$$

Pour D, indépendamment de x, on peut écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \left(D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) \quad (2.10)$$

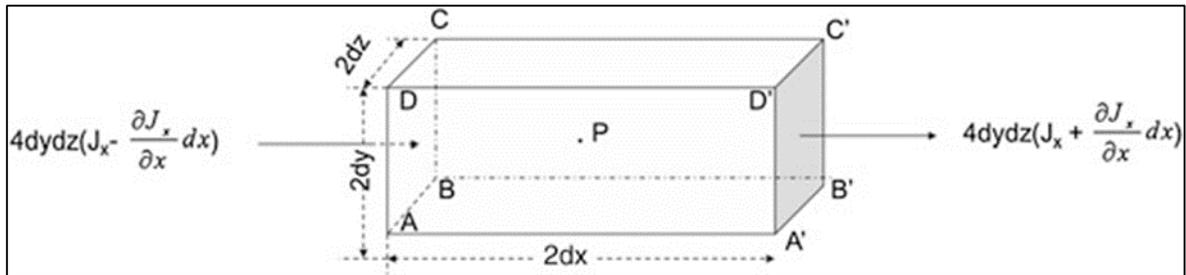


Figure II-2: Volume élémentaire montrant le débit de flux entrant par la face ABCD et sortant

L'équation (2.10) est strictement valable pour la diffusion dans des cristaux homogènes, avec des traceurs ou solutés en très petites concentrations. Les équations (2.3) et (2.10) sont connues sous le nom de Fick Première et deuxième lois de diffusion. [34]

Alternativement comme souvent présentée dans la littérature après Crank, peut être utilisée pour dériver la relation différentielle donnée dans l'Eq. (2.10), pour une meilleure compréhension des phénomènes de diffusion indiqués par la deuxième loi de Fick. Un milieu isotrope est supposé et la dérivation utilise Eq. (2.3). Considérez un mince volume élémentaire d'une barre rectangulaire. Le centre du volume élémentaire, P, a des coordonnées x, y et z et une concentration, c. Ses côtés sont 2dx, 2dy et 2dz et les faces, ABCD et A'B'C'D', sont perpendiculaires au axe x.

L'accumulation de la substance diffusante dans un volume unitaire est la différence entre l'augmentation de la vitesse de transfert du flux entrant par le plan ABCD et le taux du flux sortant par A'B'C'D', qui peut être exprimé comme. [34] :

$$4dydz \left( J_x - \frac{\partial J_x}{\partial x} dx \right) - 4dydz \left( J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx \right) = -8dxdydz \frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (2.11)$$

Des relations similaires sont obtenues à partir des autres faces données comme :

$$-8dxdydz \frac{\partial J_y}{\partial y} \quad (2.12)$$

Et :

$$-8dxdydz \frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (2.13)$$

Cependant, Eq. (2.8) montre le taux de variation de la concentration et, par conséquent, l'augmentation de l'élément est :

$$8dxdydz \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2.14)$$

En résumant les équations. (2.11), (2.12), (2.13) et (2.14), il est possible d'écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} - \frac{\partial J_y}{\partial y} - \frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (2.15)$$

Les équations (2.15) et peuvent être exprimées en termes de coefficient de diffusion en utilisant l'équation. (2.3), en remplaçant J dans la direction appropriée, et en supposant une constante D telle que :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2.16)$$

L'équation (2.16) se réduit d'une dimension à l'équation. (2.10).

Notez que Eq. (2.4), lorsque D est indépendant des coordonnées (x, y et z) et concentration, peut être exprimée en trois dimensions comme :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (2.17)$$

$\nabla^2 c$  est un opérateur laplacien connu de c.

Rappelons que le laplacien d'une fonction,  $\Delta f$  est exprimé en coordonnées cartésiennes comme :

$$\Delta f = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + D \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \quad (2.18)$$

Ou Éq. (2.16) pour  $\frac{\partial c}{\partial t}$  peut être exprimé comme indiqué dans l'Eq. (2.17), à savoir

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (2.19)$$

### 2.3 Les mécanismes atomistiques de diffusion des dopants dans le silicium

Dans les semi-conducteurs, la diffusion des dopants n'est possible que par la présence des défauts ponctuels dans le cristal de silicium. Ces défauts sont intrinsèques (les défauts naturels du

réseau) ou extrinsèques, s'il y a génération des défauts par exemple par implantation ionique. Dans ce dernier cas, le système est sursaturé en défauts, car la concentration en défauts est bien supérieure à la concentration d'équilibre. Généralement, la diffusion est assistée par les défauts. L'association d'un atome dopant avec un défaut ponctuel forme alors une paire mobile qui se propage dans le cristal suivant deux mécanismes de diffusion, de type lacunaire ou interstitiel. [35]

## 2.4 Rappel sur les défauts ponctuels dans silicium

Dans les matériaux massifs, des défauts de structure sont généralement créés pendant la croissance du cristal et leurs concentrations dépendent des conditions de croissance : température, stœchiométrie, présence d'impuretés... Parmi les défauts cristallins répertoriés dans les semi-conducteurs, les défauts linéaires et les défauts ponctuels ont une importance considérable. Les défauts linéaires, tels que les micro pipes, peuvent modifier considérablement leurs propriétés mécaniques. [32] En point de vue cristallographique, le silicium a une structure cubique diamant avec un paramètre de maille égale à  $5.43 \text{ \AA}$ . Sa densité atomique est de  $5.1022 \text{ at.cm}^{-3}$  et la distance interatomique est de  $2.35 \text{ \AA}$ . [36]

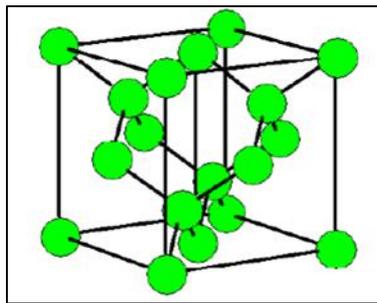


Figure II-3: Structure cristallographique du silicium

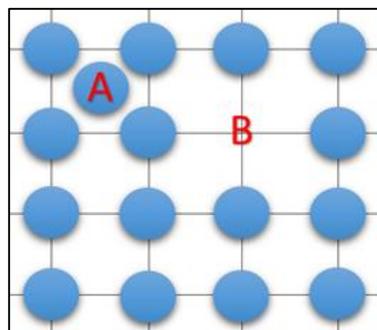


Figure II-4: Structure cristallographique du silicium, B Lacunaire

## 2.5 Sources de diffusion

Il existe différentes sources pour les atomes dopants elles peuvent être solides, liquides, ou gazeuses. Voici quelques exemples de matériaux dopants pour le Si :

1. Antimoine (Sb) -  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (s)

2. Arsenic (As) -  $As_2O_3$  (s),  $AsH_3$  (g)
3. Phosphore (P) -  $POCl_3$  (l),  $P_2O_5$  (s),  $PH_3$  (g)
4. Bore (B) -  $BBr_3$  (l),  $B_2O_3$  (s),  $BCl_3$  (g)

Type	Element	Composes	Formule	Etat
n-type	Antimoine Arsenic phosphoreux	Trioxyde d'antimoine	$Sb_2O_3$	Solid
		Trioxyde d'arsenic	$As_2O_3$	Solid
		Arsine	$AsH_3$	Gaz
		Oxychlorure de phosphore	$POCl_3$	Liquide
		Pentoxyde de phosphore phosphine	$P_2O_5$ $PH_3$	Solid gaz
p-type	Bore	Tribromure de bore	$BBr_3$	Liquid
		Trioxyde de bore	$B_2O_3$	Solid
		Diborance	$B_2H_6$	Gaz
		Trichlorure de bore	$BCl_3$	Gaz
		Nitride de bore	$BN$	solid

Tableau II-1 : Quelques sources de diffusion courantes dans le silicium. [37]

## 2.6 Défauts, et mécanisme de diffusion

La plupart des mécanismes de diffusion exigent la présence de défauts ponctuels et intrinsèques. Ces défauts sont soit des lacunes, soit des auto-interstitiels. On parle d'autodiffusion lorsque des atomes A diffusent dans son propre réseau. On parle d'hétéro diffusion si un atome d'impureté B migre dans une matrice. [38]

Du coup, la diffusion des dopants n'est possible que par un couplage avec un défaut ponctuel. Ce couplage donne lieu à des mécanismes complexes de diffusion. Ces derniers se diversifient selon la nature de l'impureté. Il est aussi nécessaire de mentionner que les dopants deviennent actifs uniquement en se positionnant dans un site substitutionnel. Les mécanismes de diffusion sont principalement :

### A. Les impuretés interstitielles

Elles ont un coefficient de diffusion élevé car elles diffusent par le mécanisme le plus simple qui consiste en des sauts répétés de site interstitiel en site interstitiel. De grandes distances sont aisément parcourues par les impuretés, ce qui peut conduire à des coefficients de diffusion élevés si les impuretés diffusantes ne sont pas ralenties par le fait de l'interaction avec les autres impuretés tel que les dopants. [39]

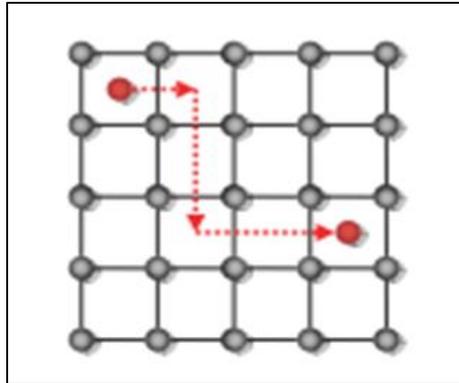


Figure II-5 : Diffusion interstitielle simple

## B. Les impuretés substitutionnelles

### ○ *Le mécanisme lacunaire*

Pour diffuser, l'atome dopant doit attendre qu'une lacune arrive à son voisinage pour échanger ensuite son site avec cette lacune. Si l'énergie de liaison dopant-lacune n'est pas forte, alors cette lacune peut ensuite s'éloigner de l'atome dopant par échange avec les atomes de silicium voisins. Bien évidemment, la diffusion de l'atome dopant se poursuit par l'arrivée d'une autre lacune voisine. Par contre, si l'énergie de liaison est forte, l'atome dopant et la lacune forment une paire qui peut diffuser en tant que tel dans le réseau. [40]

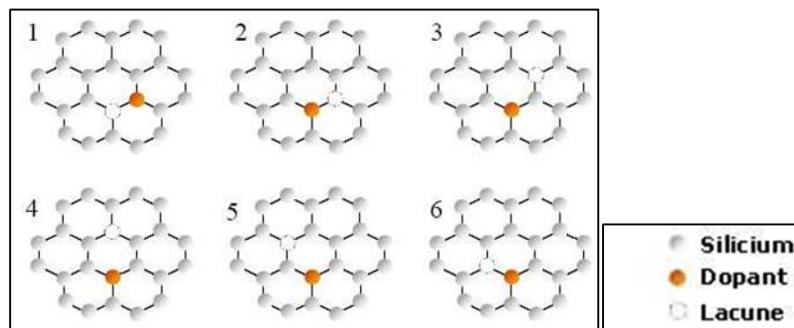


Figure II-6 : Schéma illustrant en deux dimensions la migration d'un dopant selon le mécanisme lacunaire dans le silicium

### ○ *Le mécanisme de diffusion assisté par les auto-interstitiels*

Selon ce mécanisme (Figure ci-dessous) : En (1), deux atomes de silicium se partagent un seul site du réseau c'est un « auto-interstitiel dissocié ». En (2), si cet « auto-interstitiel dissocié » s'approche d'une impureté substitutionnelle, il peut y avoir interaction, et formation d'une impureté interstitielle sous la forme d'un « interstitiel mixte dissocié » qui peut diffuser sur de longues distances comme si on avait la diffusion d'une « paire » impureté / auto-interstitiel. Après un saut en (3), (ou plusieurs), l'interstitiel mixte se dissocie en (4) pour reformer un « auto-interstitiel dissocié ». [39]

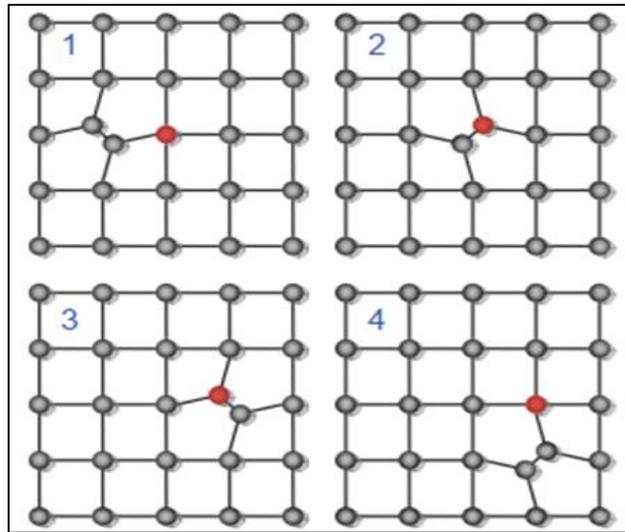


Figure II-7: Diffusion assistée par les auto-interstitiels

○ **Le mécanisme « Frank-Turnbull »**

Ce mécanisme met en jeu l'échange d'impuretés substitutionnelles avec des impuretés interstitielles par le biais des lacunes du réseau, suivant la réaction [39] :



Avec « A » l'impureté, « i ou s » son site (substitutionnel ou interstitiel) et « V » la lacune (vacancy en anglais).

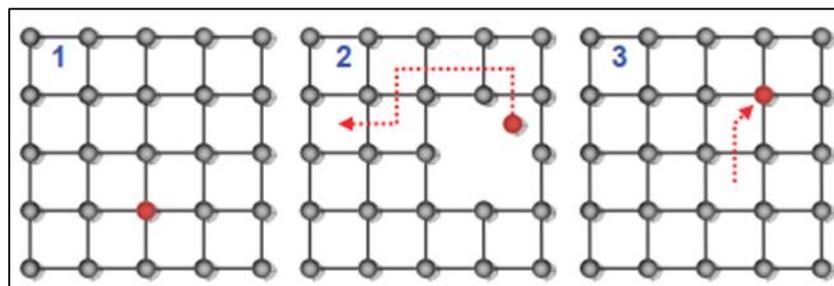


Figure II-8: Mécanisme de diffusion : « Frank-Turnbull »

○ **Le mécanisme « Kick-out »**

Le dopant est repoussé en position interstitielle lors de l'échange de son site avec un atome de Si interstitiel. Le dopant en position interstitielle peut ainsi diffuser avant de se replacer sur un site substitutionnel [39].

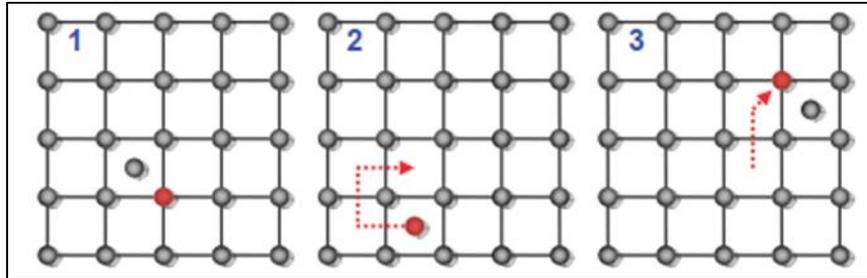


Figure II-9: Mécanisme de diffusion : « Kick-out »

## 2.7 Facteurs influençant la diffusion dans le silicium

### A. Le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion dépend fortement de la complexité du mécanisme (substitution ou insertion) ainsi que la nature chimique des impuretés introduites. De plus, il est directement lié à la température ; ceci est décrit par la relation d'Arrhénius. La formule générale de toute espèce diffusante dans le silicium est donnée par la relation d'Arrhenius suivante [41] :

$$D_i = D_{i0} \exp\left(-\frac{Q_A}{KT}\right) \quad (2.20)$$

Avec :

$D_{i0}$  : Facteur de fréquence ou entropie, il est lié à la fréquence de saut atomique du dopant et correspond à la somme de la variation d'entropie liée à la formation des défauts et les migrations des atomes.

$Q_A$  : énergie d'activation de la diffusion, elle correspond à la somme de la barrière énergétique de migration de l'atome et de l'énergie de formation des défauts.

T : la température absolue en (Kelvin).

K : Constant de Boltzmann.

La figure suivante décrit les coefficients de diffusion des différents dopants dans le silicium. Le tableau quant à lui donne les équations qui permettent la détermination du coefficient de diffusion dans le silicium en fonction de la température. [36]

Dopant	$D_i(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
B	$7.87 \exp\left(-\frac{3.75 \text{ eV}}{KT}\right)$
As	$68.6 \exp\left(-\frac{4.23 \text{ eV}}{KT}\right)$
P	$2.53 \exp\left(-\frac{3.61 \text{ eV}}{KT}\right)$
Sb	$12.9 \exp\left(-\frac{3.98 \text{ eV}}{KT}\right)$
Al	$4.73 \exp\left(-\frac{3.35 \text{ eV}}{KT}\right)$

Tableau II-2 : Les équations permettant de déterminer le coefficient de diffusion dans le silicium

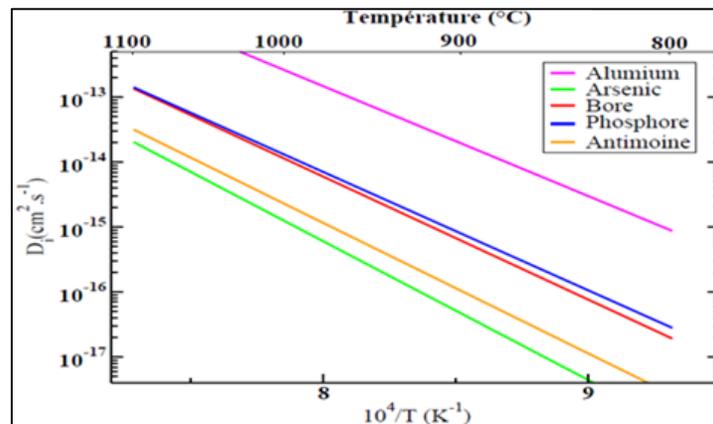


Figure II-10 : Coefficients de diffusion intrinsèques différents matériaux

## 2.8 La solubilité du bore dans le silicium

La limite de solubilité à l'équilibre correspond à la concentration en bore maximale pouvant être incorporée en position substitutionnelle (donc électriquement actifs) dans le réseau de silicium. Bien évidemment, c'est une vision binaire car en pratique Michel et al. ont observé une augmentation progressive de l'activation du bore en fonction du temps, pour une température fixée à 800°C. Un indicateur de la solubilité limite à l'équilibre du bore dans le silicium est le diagramme de phase du système binaire Si-B (Figure suivante). Par exemple, il montre que la solubilité limite du bore est inférieure à 1% lorsque la température est d'environ 900°C (voir courbe rouge). [42]

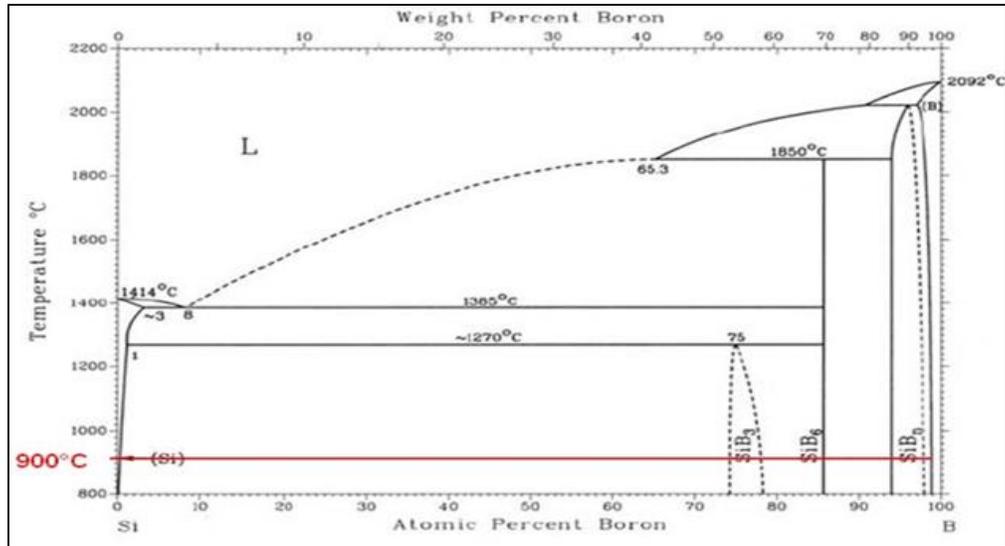


Figure II-11 : Diagramme de phase du système Si-B

Lors des études bibliographiques réalisées sur la solubilité limite du bore dans le silicium, nous avons retenu deux expressions de la solubilité limite à l'équilibre, une représentative à basse température et l'autre à haute température :

A basse température ( $T < 800^{\circ}\text{C}$ ) la solubilité limite ( $C_E$ ) est décrite par l'expression suivante :

$$C_E = 2.82 \times 10^{22} \exp \left[ -\frac{(0.827 \pm 0.137) \text{eV}}{KT} \right] \text{cm}^{-3} \quad (2.21)$$

Par exemple a  $600^{\circ}\text{C}$  la limite de la solubilité de Bore est d'approximatif  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$

A haute température ( $T \geq 800^{\circ}\text{C}$ ) la solubilité limite ( $C_E$ ) est décrite par l'expression suivante :

$$C_E = 9.25 \times 10^{22} \exp \left[ -\frac{(0.73 \pm 0.04) \text{eV}}{KT} \right] \text{cm}^{-3} \quad (2.22)$$

En utilisant l'expression précédent, nous pouvons calculer la limite de solubilité du Bore a différents température, supérieurs ou égales à  $800^{\circ}\text{C}$ . Les valeurs des solubilités limites calculées par l'équation précédent seront comparées avec celles donnes par Shone. On observe ainsi que les deux valeurs sont très proches.

T(°C)	CE(cm <sup>-3</sup> )	CE(cm <sup>-3</sup> ) par Shone
800	3.5 10 <sup>19</sup>	-
900	6.9 10 <sup>19</sup>	6 10 <sup>19</sup>
1000	1.2 10 <sup>19</sup>	1 10 <sup>20</sup>
1100	1.9 10 <sup>19</sup>	2 10 <sup>20</sup>

Tableau II-3 : La limite de solubilité du bore dans le silicium a 800,900 et 1000°C

## 2.9 Procédés de diffusion

Les procédés de diffusion vont dépendre de la nature des sources de dopants. Il existe trois grands types de sources qui permettent de fournir les éléments dopants que l'on doit faire pénétrer dans les substrats. Ces sources sont gazeuses, liquides ou solides. [40]

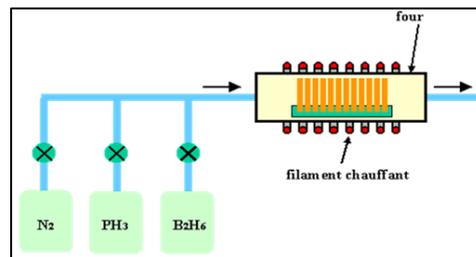


Figure II-12 : Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses. Les gaz dopants sont entraînés par un gaz porteur neutre, tel que l'azote.

Les sources gazeuses sont les gaz tels que l'Arsine, AsH<sub>3</sub>, la phosphine, PH<sub>3</sub> ou le diborane B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> notons qu'il circule en permanence un gaz neutre (azote) afin d'éviter toute pollution par des éléments venant de l'atmosphère ambiante. Cet azote doit être très pur afin de ne pas polluer le four. [40]

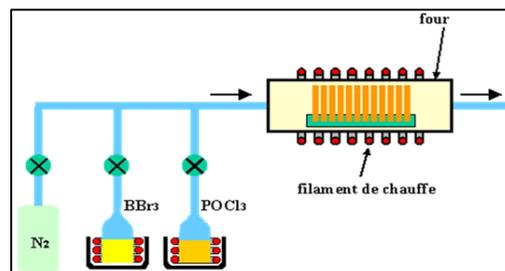


Figure II-13 : Diffusion à partir de sources liquides. Les ballons contenant les liquides sont chauffés pour vaporiser le liquide afin de le faire pénétrer dans le four.

Bien qu'a priori ces gaz soient simples à mettre en œuvre, ils sont par contre très dangereux pour l'homme. On leur préfère des sources liquides telles que POCl<sub>3</sub> ou BBr<sub>3</sub> qui sont liquides à température ambiante mais facilement vaporisées pour être introduites dans des fours de diffusion.

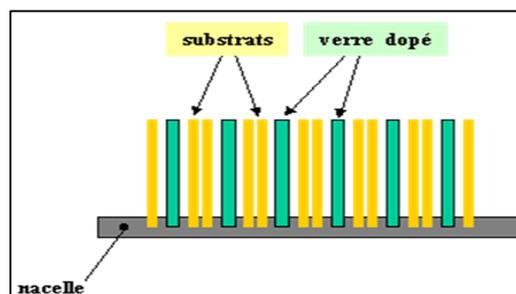


Figure II-14 : Procédé de dopage à partir de sources solides. Les plaquettes de verre dopé permettent de réaliser un dépôt sur les substrats montés sur une nacelle (ou porte substrats).

On peut aussi utiliser des sources solides que sont les verres contenant les dopants tels que nitrure de bore ou verre dopé au phosphore. Ces sources se présentent sous forme de plaquettes et sont en général introduites dans le four en alternance avec les plaquettes à doper.

Ces plaquettes sont activées par une oxydation qui permet de former un oxyde. Dans le cas du Bore, du B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se forme. Ces oxydes ou verres s'évaporent et se déposent sur les plaquettes. Au cours de ce dépôt, une fraction pénètre depuis la surface dans le silicium. Après retrait des sources solides du four, les éléments dopants sont diffusés vers l'intérieur du substrat par une étape thermique (à haute température). En pratique, avant l'étape de diffusion, on élimine le verre déposé par gravure chimique, la quantité de dopant introduite dans le substrat en surface durant le dépôt étant suffisante. [40]

### A. Diffusion à partir de source gazeuses

Dans le cas des sources gazeuses, la concentration en surface dans le milieu ambiant est constante ce qui signifie qu'en phase solide, en surface la concentration, C<sub>s</sub>, est aussi constante. La condition limite s'écrira donc : [40]

$$C(0, t) = C_s \text{ (quel que soit le temps en } x=0)$$

La deuxième condition est une condition initiale, qui suppose que la concentration de l'espèce à diffuser est initialement nulle (ou négligeable) dans le substrat. Cette condition s'écrit donc :

$$C(x, 0) = 0 \text{ (quel que soit } x \text{ à } t=0)$$

La dernière condition est plus intuitive. Elle postule qu'à une distance infinie, la concentration est nulle quel que soit le temps. Cela se conçoit bien si l'on se rappelle que pour que la diffusion se produise, il faut un gradient non nul de concentration.

$$C(\infty, t) = 0 \text{ (quel que soit le temps)}$$

A partir de ces conditions aux limites, la résolution de l'équation différentielle (2ème loi de Fick) donne :

$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.23)$$

Sachant que :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sigma\sqrt{\pi}} = \int_0^x \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right) dx \quad (2.24)$$

$$\text{donc : } \operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sigma\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right) dx \quad (2.25)$$

Une représentation graphique de ce profil est donnée dans la figure ; les courbes sont généralement tracées en échelle semi-logarithmique afin de bien apprécier le domaine de variation de concentration.

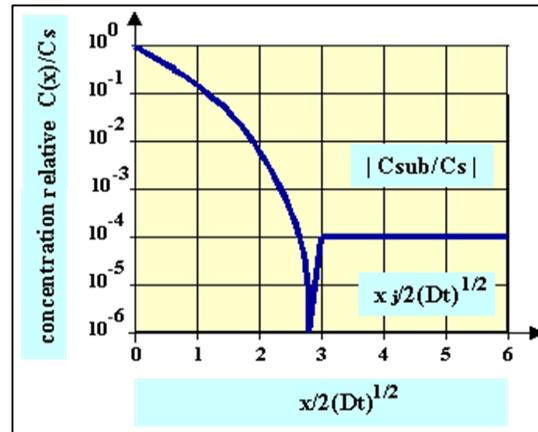


Figure II-15 : Diffusion de dopant dans un substrat faiblement dopé de type opposé à partir d'une source de dopant gazeuse.  $C_s$  est la concentration en surface.

## B. Diffusion à partir de sources solides ou de dose en surface

C'est aussi le cas lorsque le dopant a été introduit en surface par implantation ionique (voir plus loin). La quantité totale (ou dose) est constante.

$C(x, 0) = 0$  condition initiale

$\int_0^{\infty} C(x, t) dx = S$  Avec ( $S$  : constant global). Rappelons que la quantité totale de dopant par unité de surface (ou dose) est constante. De plus :  $C(x, \infty) = 0$

L'intégration de l'équation différentielle donne :

$$C(x,t) = \frac{\Phi}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (2.26)$$

La forme du profil obtenu est gaussienne comme représentée sur la figure. Comme la dose totale est constante, lorsqu'il y a étalement, la concentration maximale diminue. C'est ce qui se produit après une étape à haute température [40].

Ajuster les paramètres de dopage (température, durée et type de dopant) et cliquer sur "Ok" pour afficher les courbes :

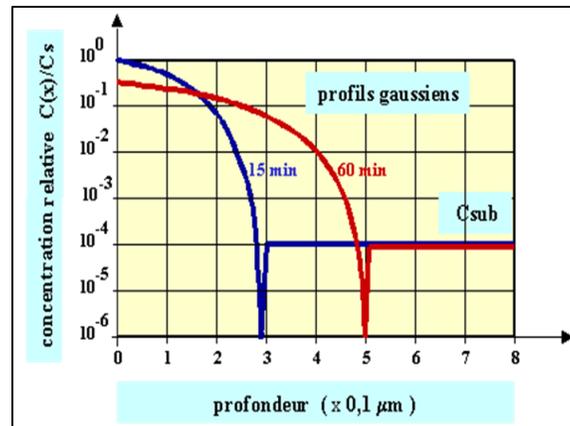


Figure II-16 : Evolution du profil de dopage en fonction du temps pour une diffusion à partir d'une dose en surface. Les profils sont gaussiens. L'intégrale sous la courbe (en échelle linéaire) est constante.

## 2.10 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface elle-même. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors de réacteur. Les dépôts se font à pression variable, mais il faut systématiquement un apport énergétique pour favoriser ces réactions. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température en rapport avec le matériau déposé. [43]

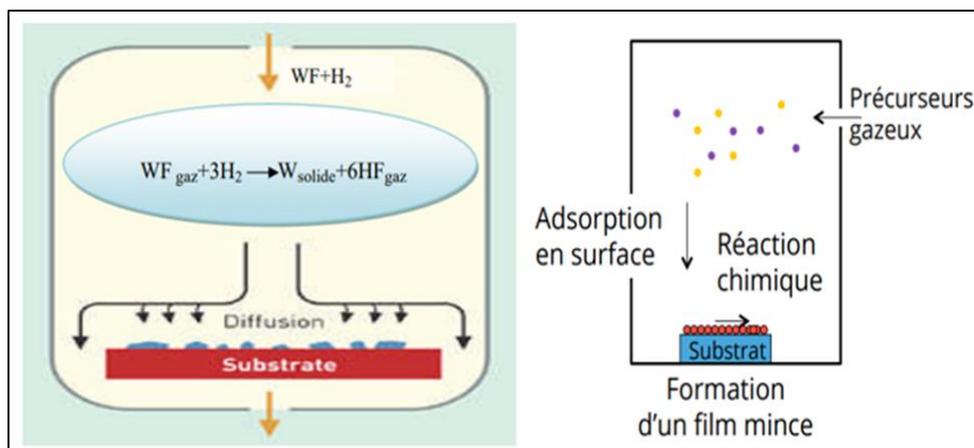


Figure II-17: Schéma de principe de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Verres de silicate de bore (BSG) déposés par pression atmosphérique (AP) et vapeur chimique améliorée par plasma (PE) dépôt (CVD) ont une longue tradition en microélectronique en particulier en combinaison avec P dans BPSG (B, P verre silicié). Ce n'est que récemment que les couches CVD BSG et PSG ont fait leur entrée dans le photovoltaïque comme source de diffusion pour les cellules solaires de conception différente. Dès 1991, l'une des premières applications de l'APCVD PSG sur les cellules solaires a été publiée. [44]

Les avantages des sources de dopage CVD par rapport aux sources gazeuses conventionnelles  $\text{POCl}_3$  et  $\text{BBr}_3$  ou  $\text{BCl}_3$  sont les suivants : moyen simple de déposer une source de diffusion sur une seule face de la plaquette et de structurer la source de diffusion pour obtenir des profils de concentration de dopant l'un à côté de l'autre sur le même côté de la plaquette. Le débit de diffusion peut également être amélioré car en particulier les plaquettes recevant le dopage B peuvent être rapprochées les unes des autres dans le four donnant un profil de dopage uniforme et adapté. Cela implique d'autres avantages pour les développements de processus comme la Co-diffusion de B et P de différentes sources : soit de différents verres CVD, soit d'un dopant contenant du verre CVD et un dopant conventionnel en phase gazeuse. Implantation de dopants, qui est également une méthode à un seul côté pour le dopant dépôt et peuvent être combinés dans une Co-diffusion, est hors de portée de cet examen.

Cette revue se concentre sur les multiples applications et études du CVD BSG pour les cellules solaires en silicium. En particulier Les cellules solaires Si de type n utilisent le CVD BSG comme source de diffusion avec un avantage supplémentaire en raison des propriétés polyvalentes de la couche contenant le dopant comme support de passivation de surface et de formation de contact. [45]

Étant donné que la concentration de B dans le BSG est de l'ordre du pourcentage et que la résistance d'un BSG CVD de moins de 100 nm d'épaisseur couche est dans la gamme Téra-Ohm, comme déterminé à l'aide d'un électromètre, le BSG n'est pas appelé B dopé mais B contenant ici.

### 2.11 Méthodes de dépôt pour CVD-BSG

Les méthodes CVD les plus largement appliquées sont APCVD (Atmosphérique Pressure Chemical Vapor Déposition) et PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Déposition)

#### A. PECVD

Dans ce procédé, le plasma, généralement induit par un champ haute-fréquence (microonde ou radio-fréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement, tels des ions et des radicaux libres. [46]

Ce procédé permet les températures de dépôt les plus faibles (25-400 °C) autorisant alors l'utilisation de tout type de substrat. De plus, les vitesses de dépôt atteintes sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique. Cependant, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner des défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes. [46]

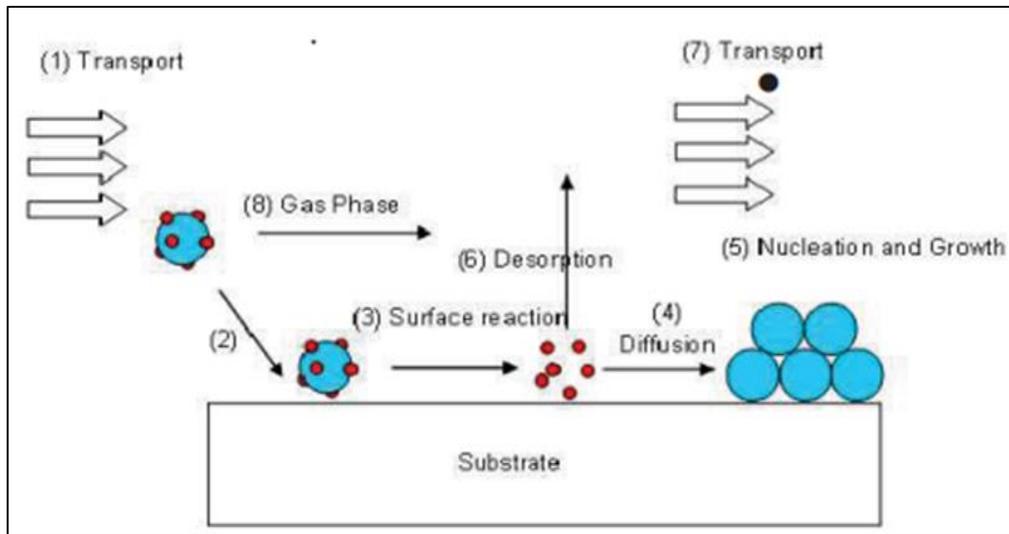


Figure II-18 : schématisation du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

## B. APCVD

L'APCVD est également une technologie prometteuse pour la formation d'émetteurs B en raison de la simplicité de l'outil et du processus, ainsi qu'un taux de déposition élevé et une faible température de déposition (~ 400°C). La configuration du système APCVD est également simple car il ne nécessite pas de système de vide. L'APCVD permet une diffusion sur une seule face avec un débit élevé et une bonne uniformité. Comme l'implantation ionique, la technique APCVD est arrivée à maturité dans l'industrie des semi-conducteurs. Semi-conducteurs et peut être facilement mise en œuvre dans la fabrication de PV. La figure suivant montre un schéma d'un système APCVD pour le dépôt de films. [47]

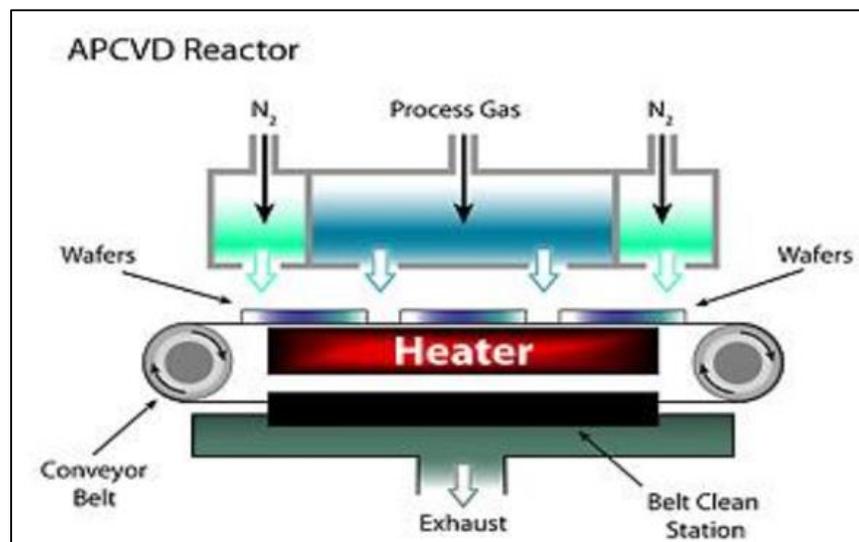


Figure II-19: Diagramme schématique du système APCVD pour le dépôt de films dopés au B.

La plupart des dépôts APCVD de BSG utilisent B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> dans N<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub> comme gaz précurseurs. Si une couche de recouvrement est nécessaire, SiOX est déposé à partir de SiH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>. [48] [49]

Les températures de dépôt ont tendance à être plus élevées que pour le PECVD en raison de la méthode de dépôt. Les températures de dépôt tendent à être plus élevées que pour le PECVD en raison de la méthode de dépôt, tandis que le débit est en général plus élevé puisqu'il n'est pas nécessaire d'établir un vide. Avec l'APCVD soit une couche de B a été déposée avec un entraînement ultérieur dans une atmosphère oxydante, [20] soit un verre silicaté contenant environ 4 % en poids de B. [51]

### 2.12 Co-diffusion

La Co-diffusion utilisant une CVD PSG comme source de P nécessite une grande attention en ce qui concerne la concentration de P dans la CVD PSG pour générer des profils de profondeur P appropriés tout en étant à haute température pour former le profil B. [52] Optimisation du P le profil n'est pas traité dans cette revue.

Actuellement, principalement deux types de procédés de Co-diffusion utilisant POCl<sub>3</sub> comme source de P sont utilisés. Roth Hardt et al. [53] exécuter pendant le drive-in B également un processus POCl<sub>3</sub> pour obtenir un profil P profond, et à une température plus basse un deuxième POCl<sub>3</sub> la diffusion est effectuée pour augmenter la concentration de surface en P afin d'obtenir de faibles résistivités de contact pour les sérigraphies Contacts. Un autre processus utilise une seule diffusion POCl<sub>3</sub> pendant le refroidissement après le drive-in B, par ex. [54] [55]

Alors que la plupart des recherches sur une Co-diffusion se concentrent sur la façon d'éviter une inter-diffusion de P et B dans Si, Gloger et al. [56] ont également examiné le profil de profondeur P et B dans Si lors de la diffusion dans les deux éléments ensemble pour gagner informations sur l'interaction des espèces diffusantes.

Dans le cas d'une diffusion de POCl<sub>3</sub> à 832°C pendant 44 min et d'une couche de BSG de 27 nm d'épaisseur, le profil de profondeur P n'est pas affecté par le BSG mince. Le profil B en revanche est complètement surcompensé et présente une forme convexe due à la forte réduction de la diffusivité de B dans la région du pli P. [56]

Lors du passage à des températures plus élevées comme celles utilisées pour le drive-in B (température 920°C, durée 100 min) et étudier l'influence du P trouvé sur les parois du tube POCl<sub>3</sub> sur le profil B à partir d'une couche de BSG de 73 nm l'épaisseur et le profil P, des résultats intéressants ont été trouvés. Lors de la comparaison du profil P (pas de POCl<sub>3</sub>, juste P de la paroi du tube) sur les plaquettes avec et sans couche de BSG, le profil P sur les plaquettes avec BSG est beaucoup plus profond et plus élevé en concentration. [56] L'explication ici était que le BSG a une faible température de transition vitreuse et d'écoulement qui conduit à une forte diffusivité de P dans le BSG. De plus, le BSG dissout plus de P qu'une plaquette de Si nue. [56]

### 2.13 Cellules solaires n-PERT

Le concept d'émetteur passivé et de cellule arrière totalement diffusée (PERT) sur base de type n matériau permet des cellules solaires bifaciales avec une bifacialité très élevée (dans certains cas, même au-dessus de 95%) et des rendements élevés des cellules avant entre 20% et 22% qui sont relativement faciles à fabriquer. [57]

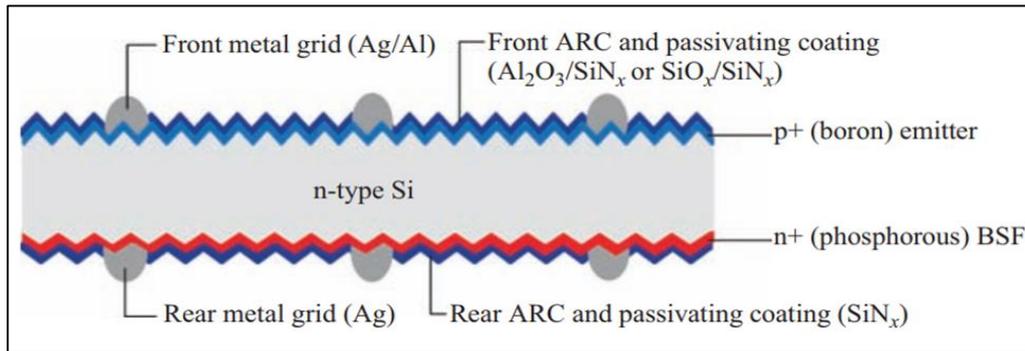


Figure II-20 : Représentation schématique de l'architecture du silicium bifacial cellule solaire n-PERT

	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$FF$ [%]	$\eta$ [%]
SOLENNA(1) POCl <sub>3</sub> /BSG	648	39.7	77.2	19.8
SOLENNA(2) PSG/BSG	648	38.8	79.1	19.9

Tableau II-4: Paramètres des cellules solaires des cellules solaires bifaciales fabriquées à l'aide d'un CVD BSG et de deux dopages P différents sources pour un processus de Co-diffusion. [58]

### 2.14 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de mettre en valeur les notions de base ayant relation avec notre thème de recherche. Nous avons pu y introduire les concepts clés liés à la diffusion thermique permettant la formation d'émetteur p+ pour cellules solaires au silicium de type N. Ces notions sont indispensables à la compréhension des chapitres suivants. Dans ce chapitre, nous avons présenté les notions théoriques de la diffusion thermique. Les mécanismes de diffusion des atomes sont dépendants de l'élément à diffuser, On a évoqué les principaux paramètres et conditions liés à ce phénomène de transfert d'atomes. Le coefficient de diffusion variera suivant l'impureté dopante et la température de diffusion choisie. Enfin, On a terminé par une description du dépôt chimique en phase vapeur et Co-diffusion.

## Chapitre

### III. Matériel et techniques expérimentales

Après avoir donné une idée générale de la diffusion du bore dans le silicium. Ce chapitre est dédié à la présentation des différents outils d'investigation utilisés au cours de nos recherches (MEB, FT-IR, 4PP, ECV, SIMS), pour la caractérisation des échantillons. Ce sont également ceux disponibles au Centre de Recherche en Technologies des Semi-conducteurs Energétiques (CRTSE).

#### 3.1 Outils d'investigation

##### A. Microscopie électronique à balayage

###### ○ *Historique*

Les premiers travaux décrivant le principe du microscope électronique à balayage remontent à 1935 et sont dus à l'ingénieur allemand Max Knoll (1897-1969). Par la suite, le scientifique allemand Manfred Von Ardenne construisit en 1938 la première microscopie à balayage par transmission en ajoutant des bobines de balayage au microscope électronique en transmission.

En 1942 le physicien et ingénieur russe Vladimir Zworykin a utilisé microscope électronique à balayage pour examiner la surface de l'échantillon. [59] Les travaux menés au laboratoire de Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement des MEB et ont conduit en 1965 à la première commercialisation par Cambridge Instrument Co.



Figure III-1 : Microscopie Electronique à Balayage de haute résolution JSM-7610FPlus (CRTSE)

○ **Microscope Electronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610FPlus**

MEB haut de gamme pour les nanotechnologies, les sciences des matériaux, la biologie, la Cryo-microscopie, la lithographie, et les analyses de composition. La grande chambre objet accepte des échantillons jusqu'à 200 mm de diamètre.

Ainsi, il peut atteindre l'ultra haute résolution avec une large gamme de courant de faisceau (1pA à plus de 400 nA), couvrant tous types d'applications. Le JSM-7610Fplus a un grandissement réel de  $\times 1.000.000$  avec une résolution de 0,8 nm et une stabilité incomparable, permettant l'observation de morphologies d'extrême surface.

○ **Principe général**

Un MEB est un type de microscope électronique qui utilise un faisceau d'électrons pour balayer l'échantillon. Les électrons qui sont rétrodiffusés, ainsi que ceux qui sont éjectés de la région proche de la surface de l'objet, sont détectés et utilisés pour créer des images haute résolution. Une source d'électrons, également appelée canon à électrons, émet des électrons qui sont accélérés par une tension appliquée. Les lentilles magnétiques font converger le flux d'électrons en un faisceau focalisé, qui puis frappe la surface de l'échantillon à un endroit fin et précis. Le faisceau d'électrons balaie ensuite la surface du spécimen dans une trame rectangulaire.

L'utilisateur peut augmenter le grossissement en réduisant la taille de la zone numérisée sur l'échantillon. Les détecteurs collectent les électrons rétrodiffusés et secondaires. Les signaux correspondants sont mesurés et les valeurs sont mappées sous forme de variations de luminosité sur l'affichage de l'image. Les électrons secondaires sont plus fréquemment utilisés comme signal de lecture. Ils mettent en évidence la topographie de la surface de l'échantillon : les zones claires représentent les bords tandis que les zones sombres représentent les creux. [60]

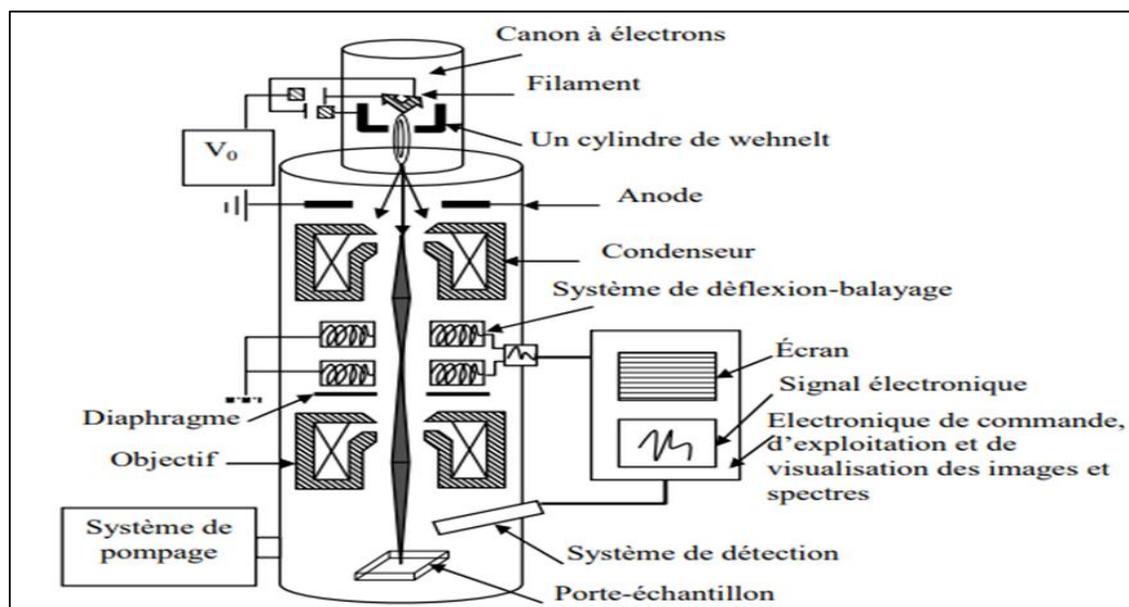


Figure III-2 : Schéma d'un microscope électronique à balayage. [61]

## B. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

### ○ *Historique*

Depuis l'invention des premiers spectrophotomètres au début du 20<sup>e</sup> siècle, une rapide des progrès technologiques ont eu lieu. Les spectromètres de première génération étaient tous dispersifs avec un prisme ou un réseau comme éléments dispersifs. Au milieu des années 1960, la spectroscopie infrarouge a vu l'avènement du spectromètre à transformée de Fourier. Ces infrarouges de deuxième génération Les spectromètres présentent des avantages significatifs par rapport aux spectromètres dispersifs. [62]

### ○ *Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des films élaborés*

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts effectués par plasma sur un substrat peu absorbant (cas du silicium cristallin intrinsèque ou peu dopé). Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration. Effectivement c'est dans ce contexte que nous avons opté pour cette technique afin de pouvoir suivre l'évolution des propriétés physiques des couches élaborées avec les variations des conditions de dépôt considérées. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme 400-4000cm<sup>-1</sup>. [63]

L'envoi d'une lumière infrarouge polychromatique (spectre continu) sur la substance à étudier, entraîne une absorption simultanée aux différents nombres d'ondes. La séparation des différentes radiations et la mesure de l'énergie absorbée pour chacune d'elles est réalisée en utilisant un système de franges d'interférences à deux ondes, comprenant un système d'enregistrement sophistiqué, rapide et relié à un ordinateur. Ce sont les perturbations survenues dans la molécule par diverses variations qui sont à l'origine de l'interaction se produisant entre cette molécule et le champ électromagnétique oscillant de la radiation infrarouge. [64]



Figure III-3 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR/ATR FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670 (CRTSE)

○ **Fonctionnement du spectromètre FTIR**

Un spectromètre FTIR comporte essentiellement cinq parties (Figure 4) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FTIR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type
  - ✓ Pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate),
  - ✓ Photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique. [65]

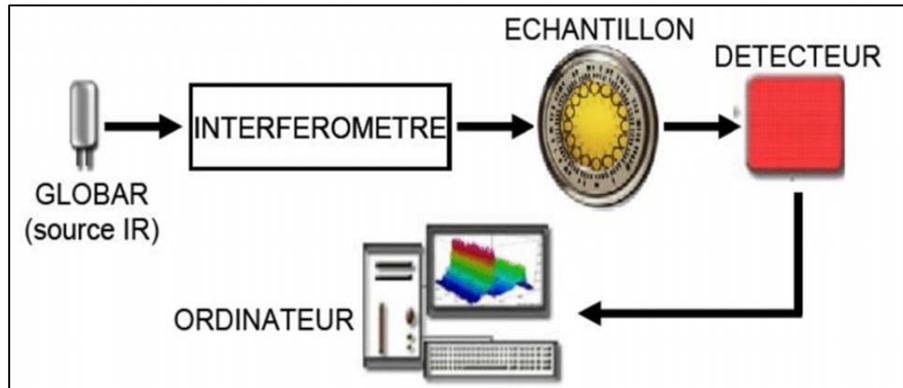


Figure III-4 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR

**C. Mesure de la résistivité par la technique « Four Probe »**

○ **Historique**

La technique de la sonde à quatre points remonte à 1916, lorsque Wenner l'a utilisée pour mesurer la résistivité de la terre (Wenner, 1916). En 1954, Valdes l'a adoptée pour mesurer la résistivité des plaquettes de semi-conducteurs. [59]

Aujourd'hui, il est largement utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour surveiller le processus de production (Smits, 1998). La technique de la sonde à quatre points peut pour mesurer

l'épaisseur d'un film, mais elle est généralement utilisée pour mesurer la résistance des couches peu profondes (résultant de l'épithaxie, de l'implantation ionique, de la diffusion, de l'évaporation ou de la pulvérisation) et la résistivité globale des plaquettes nues. [66]

○ **Description du principe de fonctionnement**

La résistivité électrique est un paramètre très important pour la conception des dispositifs à semi-conducteur. La résistivité d'un matériau dépend de la densité de porteurs libres, de leur mobilité et par conséquent des paramètres structuraux de la couche, et des défauts ponctuels et étendus. [67]

En général, les méthodes de mesure de résistivité électrique d'un échantillon peuvent être classées en deux types principaux : la technique de mesure 2-fils et la technique de mesure 4-fils. [10] La méthode de mesure 4-fils quant à elle utilise quatre électrodes indépendantes sur toute la longueur d'un spécimen (figure 5). Les deux électrodes extérieures sont utilisées pour fournir le courant électrique dans le milieu, tandis que les deux électrodes intérieures sont utilisées pour mesurer le potentiel électrique développé sur la longueur L. Si un courant avec une valeur (I) est appliqué à l'échantillon, et (V) est la chute de potentiel, alors la résistivité (ou la conductivité) peut être calculée en utilisant l'équation : [69]

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{V}{I} \times \frac{A}{L} \tag{3.1}$$

Où L, A correspondent respectivement à l'écartement des électrodes et à l'aire de la section spécimen.

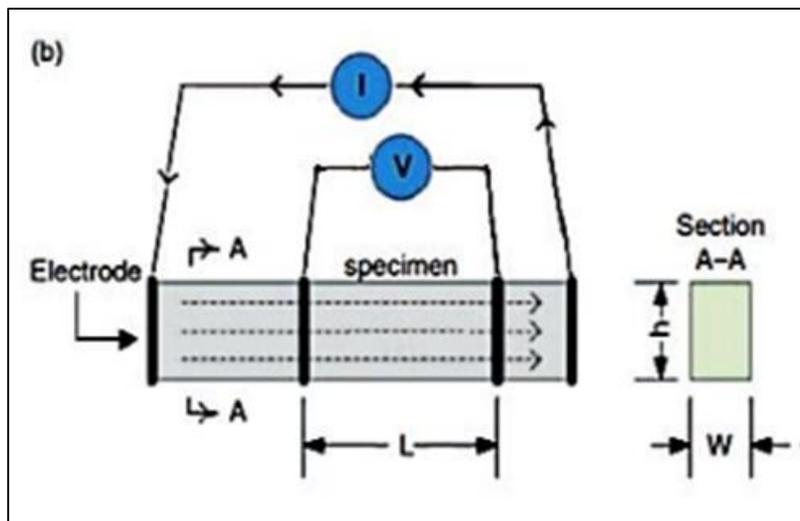


Figure III-5 : Mise en œuvre de la méthode de mesure 4-fils

Cette méthode s'utilise pour des échantillons en vrac ou en couches minces. [12]

- Les échantillons en vrac : l'épaisseur du matériau est bien supérieure à l'espace entre les sondes.

- Les couches minces : pour une couche très fine l'épaisseur de la feuille est bien inférieure à l'espace entre les sondes.

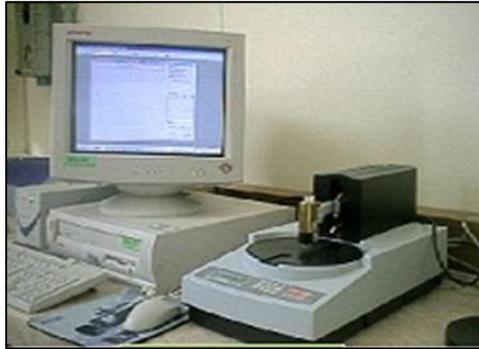


Figure III-6 : Résistivimètre CMT series SR 2000 N (CRTSE)

- **Les conditions pour la mesure de résistivité d'un semi-conducteur**
  - La résistivité du matériau doit être uniforme dans la zone de mesure.
  - Une influence négligeable sur la conductivité (en cas d'injection de porteur minoritaire dans le semi-conducteur par les électrodes conductrices de courant ; la plupart de ces derniers seront recombines).
  - La surface où les sondes vont être placées doit être plate.
  - Les sondes utilisées pour la mesure doivent toucher la surface en ligne droite.
  - Le diamètre des contacts entre les sondes et le semi-conducteur doit être inférieur à l'écart entre les sondes.
  - La surface du matériau peut être conductrice ou non conductrice. [70]

## D. ECV

### ○ Définition

Le profilage électrochimique capacitance-tension (ECV) est l'outil le plus couramment utilisé pour mesurer les profils de dopage dans les matériaux de base. Pour mesurer les profils de dopage dans couches de semi-conducteurs par le biais d'une mesure de CV dépendant de la profondeur en modifiant les conditions à l'interface entre le semi-conducteur et l'électrolyte et une gravure contrôlée du matériau. [71]

### ○ Principe de fonctionnement

Le profilage des ECV implique deux étapes de base : (a) la détermination des concentrations de porteurs en mesurant la capacitance différentielle de la barrière Schottky produite à l'interface électrolyte/semi-conducteur ; et (b) l'élimination contrôlée du matériau par dissolution anodique électrochimique. Les deux étapes sont répétées pour obtenir des variations de la concentration de porteurs en fonction de la profondeur. Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, le flux de trous dû à la barrière polarisée en avant affecte la dissolution. À la barrière polarisée en avant affecte la

réaction de dissolution. Alors que les trous en polarisation inverse favorisent le processus de dissolution dans les semi-conducteurs de type n. processus de dissolution dans le semi-conducteur de type n. Ces trous dans le semi-conducteur de type n peuvent être générés optiquement en éclairant avec une lumière bleue. Ces électrons sont absorbés à proximité de la surface du semi-conducteur, ce qui favorise la dissolution. Les taux de dissolution typiques sont d'environ  $1 \mu\text{m/h}$ . Le site épaisseur du matériau retiré est calculée en intégrant le courant de dissolution et en appliquant la loi de Faraday.

La profondeur réelle peut être déterminée en ajoutant cette épaisseur à la profondeur d'appauvrissement locale. [72]

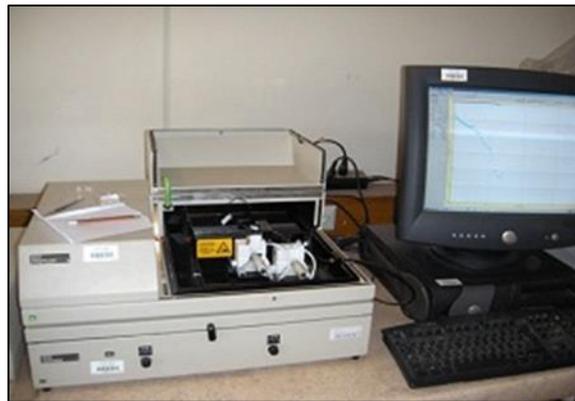


Figure III-7 : ECV équipement PN4300 PC (CRTSE)

#### ○ *La cellule électrochimique*

L'une des parties les plus importantes de l'instrument ECV est la cellule électrochimique décrite à la figure suivante. La cellule comporte une bague d'étanchéité sur laquelle l'échantillon est monté et par laquelle la zone de contact est définie (voir figure ci-dessous).

L'électrolyte initialement préparé est versé dans la cellule à l'aide d'une seringue après que le semi-conducteur soit monté sur l'anneau d'étanchéité. Comme le semi-conducteur agit également comme une électrode de travail pour la dissolution, l'eutectique InGa est généralement appliqué au dos du semi-conducteur pour former de bons contacts ohmiques. Appliqué au dos du semi-conducteur pour former de bons contacts ohmiques. Qui doivent être vérifiés avant le profilage par gravure. Une électrode (compteur) en carbone dans la cellule est utilisée pour compléter le circuit de courant pour la gravure de l'électrode de travail (échantillon). Une électrode au calomel saturée est utilisée comme référence. Par rapport à laquelle l'équilibre (repos) et le surpotentiel peuvent être mesurés. Le site conditions correctes sont assurées par la surveillance de la différence de potentiel et de l'électrode de référence. Lorsque les contre-électrodes et les électrodes de travail sont en circuit ouvert (courant nul), le potentiel mesuré appelé potentiel de repos et constitue le point d'équilibre ou de référence du système. L'équilibre ou le point de référence du système. A partir des mesures de potentiel de repos avec et sans éclairage, on peut déterminer le type de semi-conducteur. Déterminer le type de semi-conducteur. Pendant l'illumination, des paires électron-trou sont créées dans la région d'appauvrissement et balayées vers l'extérieur. D'appauvrissement

et sont balayées dans des directions opposées par le champ électrique. Comme les matériaux de type p et n produisent des photovoltages de signe opposé, ils peuvent être différenciés. Être différenciés. Pour un matériau de type p, le potentiel de l'électrode devient positif et inversement, pour un matériau de type n, il devient plus négatif. [73]

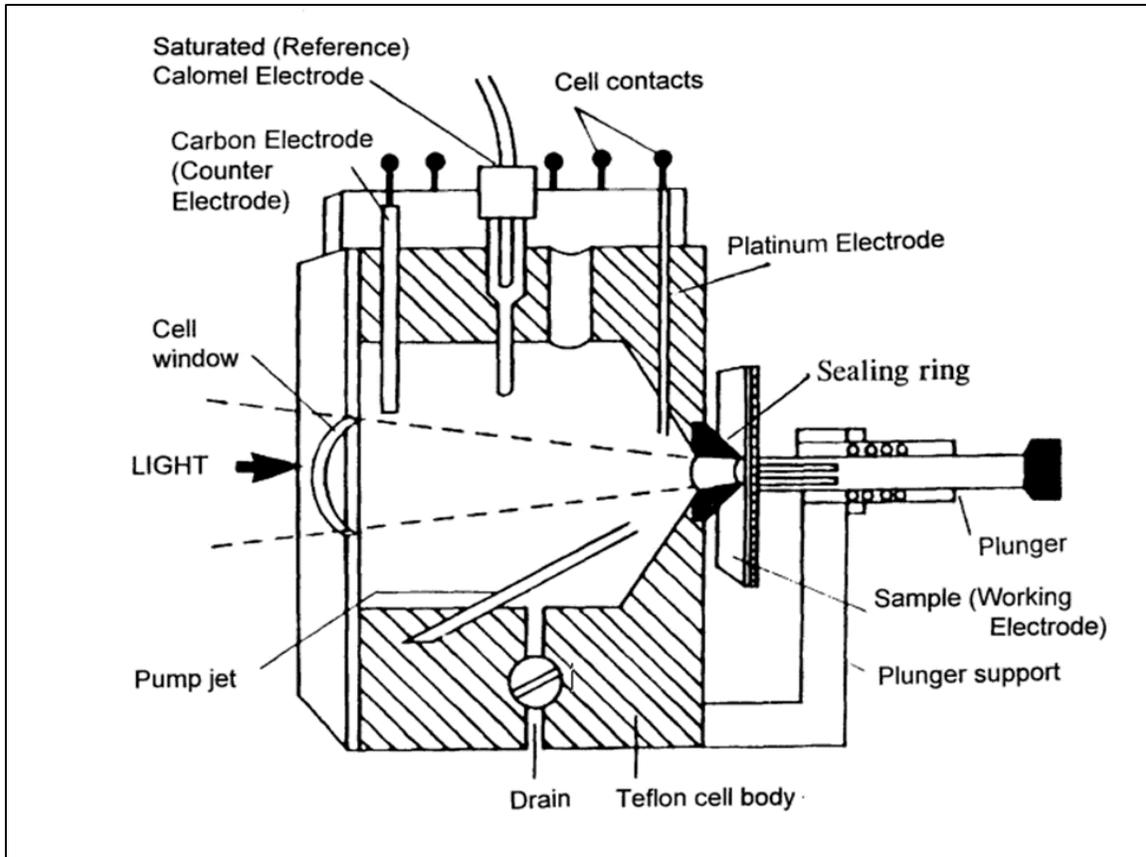


Figure III-8 : La cellule électrochimique pour le profleur ECV

○ **Mesure de la concentration du porteur**

Selon les charges des ions présents à l'interface, les porteurs peuvent s'accumuler (attirés) ou s'appauvrir (repoussés) dans la région affectée par le champ. S'épuiser (repoussés) dans la région affectée par le champ. Pour déterminer la concentration de porteurs par la technique CV les conditions doivent être favorables à la formation d'une région d'appauvrissement. Dans les semi-conducteurs de type p, les trous sont les porteurs majoritaires ; ainsi, des ions positifs doivent être présents dans la solution. En rendant le semi-conducteur plus négatif (dopé par des impuretés pentavalentes) que sa valeur d'équilibre, les ions positifs sont attirés vers l'interface et les trous sont repoussés. Dans un semi-conducteur de type n, les électrons constituent les porteurs de charge majoritaires et, par conséquent, des ions négatifs sont nécessaires. Ainsi, le semi-conducteur doit être rendu plus positif que sa valeur d'équilibre. [60]

La profondeur de gravure  $W$  dépend du courant de dissolution  $I$  selon la relation issue de la loi de l'électrolyse de Faraday.

$$W_R = M_{WF\rho A} \int L_{dis} dt \quad (3.2)$$

Avec :

$Z$ = valence de dissolution (nombre de porteurs de charge nécessaires pour dissoudre un atome de semi-conducteur). [60]

$F$ = Constante de Faraday

$\rho$  = densité du semi-conducteur

$M$ = Poids moléculaire du semi-conducteur

$A$ = Surface de contact

La profondeur de mesure de la densité de porteurs est  $W=W + W$ .

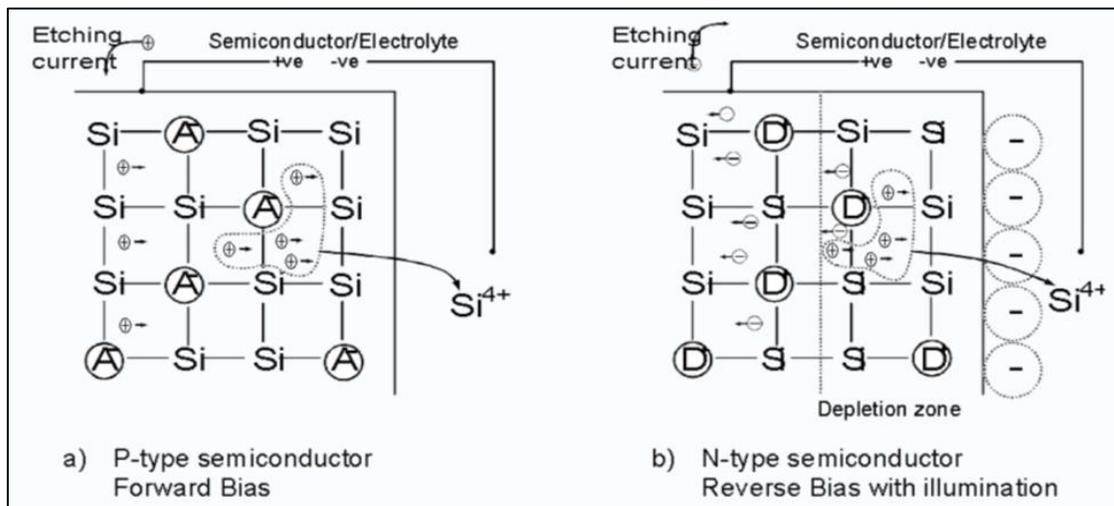


Figure III-9 : Distribution des porteurs dans un procédé de dissolution ECV utilisant a) une polarisation directe pour un semi-conducteur de type p et b) une polarisation négative avec éclairage pour un semi-conducteur de type n. et b) une polarisation négative avec illumination pour un semi-conducteur de type n.

### ○ *Ecv thermique mesurées*

La technique classique de profilage capacitance-tension (C-V) est largement utilisée pour la caractérisation des matériaux et structures semi-conducteurs et des structures semi-conductrices. La ECV est l'amélioration de la technique de mesure C-V classique. La technique C-V classique est réalisée en contrôlant la capacité de barrière de l'échantillon pendant le balayage de la polarisation appliquée (l'échantillon nécessite un contact Schottky métallique fabriqué). [74]

### ○ *Spécifications des performances*

Concentration du porteur : 10 cm à 10 cm

Plage de profondeur : 0.05 $\mu$ m à 50 $\mu$ m

Résolution en profondeur : 1nm

Fréquence de la porteuse : 0.3kHz à 25kHz

Fréquence de modulation : 0.01kHz à 2.55kHz. [74]

○ **Limites**

La précision absolue de la concentration des porteurs et de la profondeur de gravure dépend d'une mesure précise de la surface de contact. L'étalonnage de la surface de contact est donc d'une importance capitale. Des inexactitudes supplémentaires sur inexactitudes supplémentaires peuvent provenir de bulles dans le joint torique ou de la déformation et de l'usure du joint torique résultant de variations involontaires de la pression qui maintient l'échantillon contre lui. Le joint torique doit être suffisamment souple suffisamment souple pour former un joint avec des surfaces semi-conductrices variables, mais suffisamment rigide pour définir précisément la zone de contact Schottky.

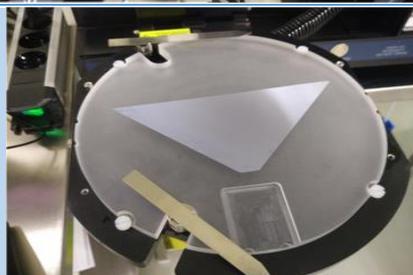
Le profile ECV mesure "l'effet électrique net" des atomes de dopant introduits dans la couche épit axiale pendant la croissance, d'où la profondeur effective. Épit axiale pendant la croissance, donc la résolution de profondeur effective est limitée à environ une longueur de Debye, et est donc inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration de dopage. Les problèmes de contact électrique peuvent également introduire des variations de mesure. Pour déterminer la capacité, un contact ohmique est formé soit par un contact arrière avec un substrat conducteur, soit directement par un contact avant avec les couches épitaxiales. Directement par un contact frontal avec les couches épitaxiales. La qualité des contacts sur les systèmes peut varier et conduire à des résultats peu fiables. D'autres problèmes peuvent provenir d'échantillons dont la résistance série est trop élevée pour l'électronique et la modélisation de l'interface semi-conducteur-électrique. La modélisation de l'interface semi-conducteur-électrolyte. [72]

○ **Etape**

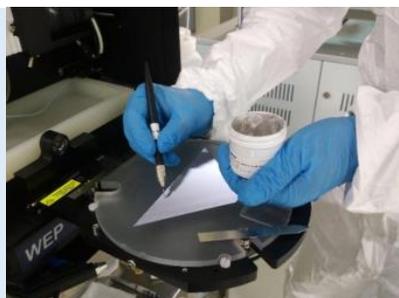
Desserrer la vis de la table à gaufrettes et placez-la en position horizontale.



Placez la plaquette sur la table à plaquettes.



Appliquer In-Ga eutectic aux positions des contacts frontaux. Grattez la plaquette avec In Gaeutectic à l'aide d'un couteau en acier couteau en acier aiguisé pour une meilleure.



Placez la sonde sur les contacts avant positions.



Nettoyez la plaquette avec un pistolet à azote pour enlever tout reste de poussière.



Rincez la bague d'étanchéité avec de l'eau DI et la sécher à l'aide d'un pistolet à azote. Le couvercle de l'anneau frontal a des dimensions dans l'ordre du micron et est très sensible et important pour les mesures avec contrôle précis de la zone. **NE LE TOUCHEZ JAMAIS !**



Insérer l'électrode de référence (SCE) dans la cellule.



Placez la table à gaufrettes à la verticale. Visser la table à gaufrettes pour fixer la position position verticale.

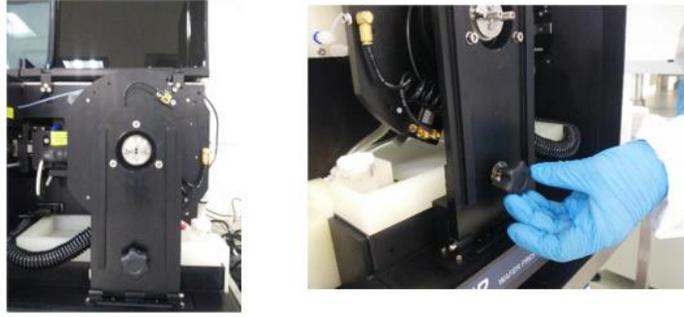


Tableau III-1 : Etape de la mesure à partir de ECV

## E. SIMS

### ○ Définition

Le SIMS est une technique instrumentale d'analyse microscopique de surface de la composition et de la structure en couches des solides structures des solides. Elle est basée sur la détection des particules chargées atomiques et moléculaires émises lorsqu'un matériau est bombardé par des particules énergétiques. Atomiques et moléculaires émises lorsqu'un matériau est bombardé par des particules énergétiques. [78]

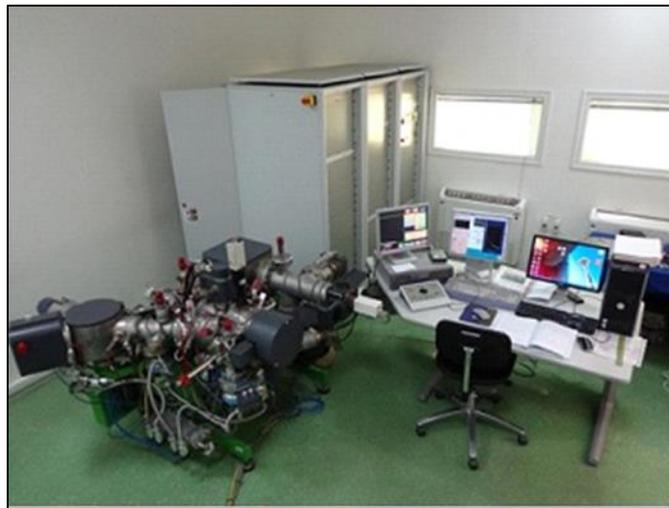


Figure III-10 : Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) (CRTSE) (Cameca IMS 4f-E7 Secondary Ion Mass Spectrometer)

### ○ Principe

L'interaction du faisceau d'ions primaires avec l'échantillon (sous vide) fournit une énergie suffisante pour ioniser de nombreux éléments. Si le faisceau primaire est composé d'ions chargés positivement, l'ionisation résultante favorise la production d'ions négatifs. Ionisation résultante favorise la production d'ions négatifs ; les faisceaux primaires d'ions négatifs favorisent la génération d'ions positifs. Ions positifs. Bien que la plupart des atomes et des molécules retirées de l'échantillon par l'interaction du l'interaction entre le faisceau primaire et la surface de

l'échantillon (appelée pulvérisation) soient neutres, un certain pourcentage d'entre eux est ionisé. Ionisés. Ces ions sont ensuite accélérés, focalisés et analysés par un spectromètre de masse. En mode "SIMS dynamique", le faisceau d'ions primaires dépasse la "limite statique" ( $\sim 1E12$  ions/cm), ce qui produit un rendement élevé d'ions secondaires. Un rendement élevé d'ions secondaires. Cette technique est utilisée pour l'analyse "en vrac" des éléments et des isotopes.

Cette technique est utilisée pour l'analyse "en vrac" des éléments et des isotopes, et est particulièrement bien adaptée à l'analyse des isotopes et des éléments traces dans les minéraux (par exemple, les terres rares dans le grenat). L'autre méthode, le "SIMS statique", utilise un faisceau d'ions primaires de bien plus faible énergie (généralement Ga ou Cs). Cette technique est généralement utilisée pour l'analyse des monocouches atomiques sur les surfaces des matériaux afin d'obtenir des informations sur les espèces moléculaires à la surface des matériaux (par exemple, les ETR dans le grenat). Sur les espèces moléculaires à la surface des matériaux. [77]

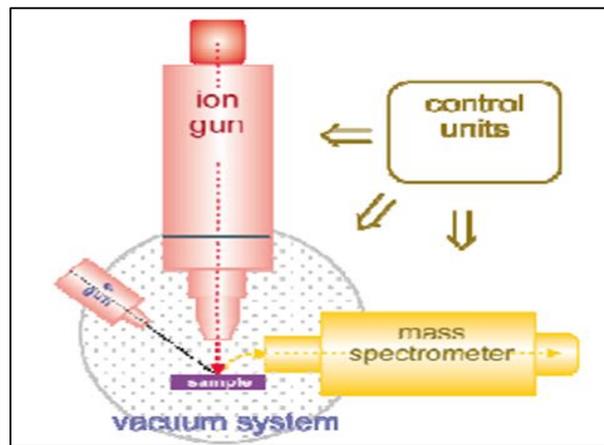


Figure III-11 : Les blocs de base qui composent une expérience SIMS

○ **Points forts et limites**

❖ Points forts

- Excellente détection des dopants et des impuretés avec une sensibilité de détection de ppm ou moins
- Profils en profondeur avec d'excellentes limites de détection et résolution en profondeur
- Analyse sur de petites surfaces (1-10  $\mu\text{m}$ )
- Détection de tous les éléments et isotopes, y compris H
- Excellente gamme dynamique (jusqu'à 6 ordres de grandeur)
- Stœchiométrie/composition possible dans certaines applications

❖ Limites

- Destructeur

- Aucune information sur les liaisons chimiques
- L'échantillon doit être solide et compatible avec le vide [76]
- **Applications**
  - Profilage quantitatif en profondeur des dopants et des impuretés dans les substrats de semi-conducteurs.
  - Profilage de petites surfaces des caractéristiques des dispositifs à semi-conducteurs.
  - Analyse de la composition des structures de couches de verre.
  - Étude approfondie des surfaces tribologiques, y compris les traces d'usure. [79]
- **Spécifications techniques de l'SIMS**
  - Signal détecté : Ions secondaires
  - Éléments détectés : H-U, y compris les isotopes.
  - Limites de détection :  $>1E10$  à  $1E16$  atomes/cm.
  - Résolution en profondeur :  $>5$  Å.
  - Imagerie/cartographie : Oui.
  - Résolution latérale/taille de la sonde :  $\geq 10$   $\mu\text{m}$  (profilage en profondeur) ;  $1$   $\mu\text{m}$  (mode imagerie). [79]

### 3.2 Conclusion

Ce chapitre est nécessaire pour passer en revue les étapes de formation des émetteurs p+ pour les cellules solaires en silicium de type n et pour comprendre les différentes techniques d'investigation utilisées dans cette thèse. Il permet de visualiser ces outils ainsi que leurs fonctions pour une meilleure compréhension des résultats obtenus lors de la partie expérimentale.

## Chapitre

### IV. Partie expérimentale

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des étapes de formation d'émetteurs p + (BSG) à base de bore, sur un substrat de silicium de type N. Nous parlons de la création d'une jonction P + N. Ci-dessous nous aborderons les plus des résultats obtenus se focalise sur l'étude de l'influence de la température et la durée de diffusion sur les caractéristiques de la couche diffusée. Ceci pourra servir dans des études ultérieures à connaître la température et la durée convenable à la formation d'un champ de surface avant présentant des caractéristiques optimisées et convenables à l'utilisation des cellules solaires photovoltaïques.

#### 4.1 Traitement de surface des plaquettes

##### A. Amincissement

Le processus de sciage pour couper les lingots en plaquettes induit des dommages de surface et introduit des contaminants résiduels sur la plaquette qui nuisent aux performances des cellules solaires. Un exemple de « dommages à la scie » est illustré à la figure 1 pour une plaquette qui a été sciée à l'aide d'un sciage au fil diamanté. Par conséquent, il est nécessaire de graver 10 µm (sciage à base de boue) ou 5 µm (sciage au fil de diamant) de chaque côté de la plaquette avant de poursuivre le traitement des cellules solaires et un processus de gravure alcaline humide est couramment utilisé à cette fin. [84] Ce processus nous permet d'éliminer les composés abrasifs et les contaminants avec des solvants qui apparaissent sous forme de lignes, Perturbations micrométriques et fissures fines. Pour l'empêcher de s'étendre afin de ne pas provoquer de déformation ou de rupture lorsque la pièce est sollicitée par des contraintes mécaniques. Ainsi, nous pouvons cette attaque chimique, en obtenant plus Durable et résistance.

Il s'est formé, en surface des plaquettes, un oxyde natif contenant des impuretés. Ces impuretés sont soit métalliques et sont éliminées par une solution acide, soit organiques et éliminées par une solution basique :

- 1) Solutions acides : acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), acide fluorhydrique (HF), acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH). [82] [83]
- 2) Solutions basiques : Hydroxyde de potassium (KOH), L'hydroxyde de sodium (NaOH), hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH). [84]

Dans notre cas, nous aurons recours à une solution basique qui, en plus d'amincir la plaquette de silicium (KOH), Le processus de réaction est essentiellement similaire pour toutes les solutions, où OH<sup>-</sup> et l'eau (H<sub>2</sub>O) jouent un rôle clé dans la réaction suivant :



Ce sont les étapes de préparation d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH), Cette réaction étant exothermique, on constate un dégagement de chaleur qui fait augmenter la température du système : [85]

- Dans un bécher, on pèse le KOH solide puis on ajoute l'eau désionisée (30w=0)
- Les plaquettes sont déposées dans une nacelle en polymère qu'on introduit dans la solution de KOH (la réaction est maintenue pendant 15min).
- La vitesse d'attaque étant en moyenne de  $1\mu\text{m}=\text{min}$ , on obtient un amincissement total de  $30\mu\text{m}$ ,  $15\mu\text{m}$  de chaque côté. La vitesse de réaction n'est pas constante le long du processus qu'elle décroît au fur et à mesure que la solution s'appauvrit, rendant ainsi l'attaque de moins en moins efficace.
- Un premier rinçage est effectué à l'eau désionisée (DI).
- La nacelle est introduite cette fois-ci dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) pour neutraliser le pH des plaquettes.
- Après un second rinçage à l'eau désionisée (DI), Il est important de vérifier que les plaquettes ont bien été réduites à la taille escomptée.
- Les plaquettes sont ensuite séchées dans un Spin-dryer qui achèvera cette étape en faisant un séchage à l'azote et à l'air comprimé.

### B. Nettoyage par la méthode RCA

Le RCA clean a été conçu pour éliminer les particules des surfaces du substrat de silicium ainsi que des substances organiques et impuretés métalliques. Sa longue histoire de succès dans la fabrication de semi-conducteurs témoigne de son efficacité. [86] Ce processus oxyde le silicium et laisse une fine couche d'oxyde à la surface de la tranche. D'oxyde sur la surface de la plaquette. Le processus consiste en deux applications à chaud consécutives solutions connues sous le nom de « RCA Standard Clean », SC-1 et SC-2, avec des produits purs et réactifs volatils. [87]

La solution SC-1 : pour la première étape de traitement se compose d'un mélange de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (hydroxyde d'ammonium),  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , également connu sous le nom de ammoniaeperoxyde mélange. [64]

La solution SC-2 : pour la deuxième étape de traitement consiste en un mélange de HCl (acide chlorhydrique),  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , également connu sous le nom mélange de peroxyde de chlorhydrate. [87]

La première étape : Utilisation d'une solution alcaline avec un pH élevé dans le but d'éliminer, principalement, les résidus organiques ce qui permet d'exposer la surface aux réactions de décontamination. En premier lieu, la plaquette est plongée pendant 10 minutes dans un bain à haute température ( $75^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ ) composé : d'eau désionisée de haute pureté, d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $29\text{w}=0$  en  $\text{NH}_3$ ) et de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%). Les ratios volumiques dans la solution sont comme suivant :

5  $\text{H}_2\text{O}$  | 1  $\text{H}_2\text{O}_2$  | 1  $\text{NH}_4\text{OH}$  [62].

La deuxième étape : Après rinçage à l'eau désionisée, on utilise une solution acide avec un pH faible afin d'éliminer les ions alcalins, les cations métalliques et le reste des impuretés.

Les plaquettes de silicium sont introduites pendant 10 minutes dans un bain chauffé entre (  $75^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$  ) qui est composé :

d'acide chlorhydrique HCl ( $37\text{w}=\text{o}$ ) et de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $30\%$ ) . Les ratios volumiques dans la solution sont comme suivant :

6  $\text{H}_2\text{O}$  | 1  $\text{H}_2\text{O}_2$  | 1 HCl [85]

Un dernier rinçage est effectué avec de l'eau dés ionisée (DI).

### 4.2 Diffusion du bore à l'état solide

Formation de l'émetteur par diffusion du bore Les plaquettes de silicium dopées au bore (type n) sont bien adaptées aux cellules solaires à haut rendement, car elles ne souffrent pas de la dégradation induite par la lumière. Ils ne souffrent pas de dégradation induite par la lumière, et la durée de vie des porteurs de charge est plus résistante aux impuretés métalliques impuretés métalliques courantes. [88] [89]

Ces cellules ont montré une efficacité de 21.9% sur un substrat FZ de type n et une efficacité de 21.1% sur un substrat CZ de type n. [90]

La formation de l'émetteur constitue l'une des étapes les plus importantes dans la fabrication de la cellule solaire photovoltaïque, Le bore peut être fourni par Plusieurs sources : source solide comme le nitrure de bore (BN) et verre de borosilicate (BSG), source liquide comme le bore triBromure ( $\text{BBr}_3$ ) et source gazeuse comme le Diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Dans ce travail, en utilisant un source solide riche en bore fournies par Filmtronics.

### 4.3 Les détails expérimentaux

#### A. Partie 1

Nous apportons 14 plaquettes de silicium de  $300\mu\text{m}$  d'épaisseur de substrat CZ type N avec des résistances de 1-3  $\Omega\cdot\text{cm}$  dans ce cas travail. Le tel que reçu les plaquettes de silicium ont d'abord subi une gravure à la scie dans KOH et un nettoyage RCA standard (Comme expliqué précédemment), puis et avant chaque processus de diffusion, ils reçoivent un bain de HF à 10 % suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée et d'un séchage sous flux d'azote.

La source de dopant bore utilisée pour la réalisation des émetteurs p+ est une source de préforme fournie par Filmtronics, cela ressemble à une feuille de papier blanc avec une forme circulaire de 10 cm de diamètre, Nous avons besoin de 7 papiers dans notre expérience.

Concernant la composition et la position de la puce étudiée et les sources de dopage, une nacelle en quartz, des plaquettes de silicium et 2 segments carrés.

La source de bore est recouverte par deux plaques de silicium des deux côtés ont placés horizontalement entre des plaquettes carrées attachées à la feuille circulaire. A Plus de détails, une illustration schématique est rapportée sur la figure suivants :

Tous les processus de diffusion ont été effectués dans un four tubulaire en quartz (Tempress system, Omega Junior 3, 1988).

Ils comprennent deux étapes importantes dans la partie A :

La première étape est l'augmentation de la température (Ramp-up) de 400°C à la température de 600°C/700°C/800°C/850°C avec une vitesse de 10°C/min. Les flux d'azote et d'oxygène sont maintenus constants, respectivement 2,75 SLM et 0,75 SLM. La seconde étape consiste à la maintenir constante pendant 40 min (dépôt). Le flux d'oxygène est interrompu et celui de l'azote est accéléré à 3 SLM, Le tableau suivant montre les deux étapes précédentes :

	Rampe de Montée (Ramp-up)		dépôt	
	Atmosphère	Traitements	Atmosphère	Traitements
<b>P1+T1+ P2</b>	N2 :2.75 SLM O2 : 0.75 SLM	400°C-600°C,10°C/min	N2 : 3 SLM O2 : 0 SLM	600°C,40min
<b>(P3+T2+ P4)</b> <b>(P5+T3+ P6)</b> <b>(P7+T4+ P8)</b>	N2 :2.75 SLM O2 : 0.75 SLM	400°C-700°C,10°C/min	N2 : 3 SLM O2 : 0 SLM	700°C,40min
<b>(P9+T5+ P10)</b> <b>(P11+T6+ P12)</b>	N2 :2.75 SLM O2 : 0.75 SLM	400°C-800°C,10°C/min	N2 : 3 SLM O2 : 0 SLM	800°C,40min
<b>(P13+T7+ P14)</b>	N2 :2.75 SLM O2 : 0.75 SLM	400°C-850°C,10°C/min	N2 : 3 SLM O2 : 0 SLM	850°C,40min

Tableau IV-1 : Etapes du processus de dépôt

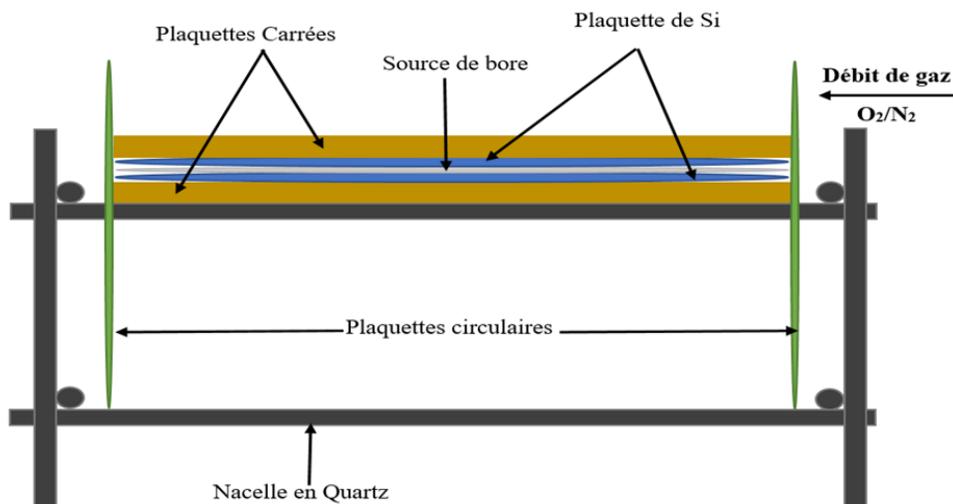


Figure IV-1: Schéma montrant la composition et la position des deux plaques étudiées et la source de bore.

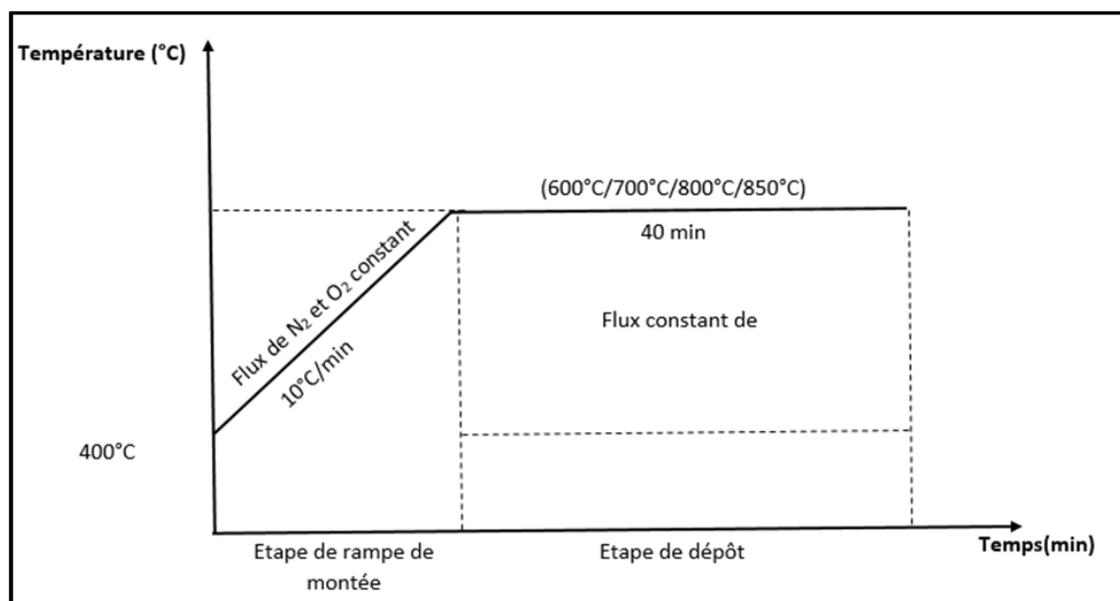


Figure IV-2 : Principales étapes du procédé de la diffusion thermique

Après la période de dépôt est terminée, nous sortons les groupes du four, Puis on sépare les plaques de silicium, et on remarque la formation d'une couche BSG sur une face de chaque plaque de silicium.

Ensuite, Nous examinons l'information moléculaire et la nature chimique de la couche formée par La spectroscopie infrarouge (FTIR), et l'épaisseur de cette couche avec microscope électronique à balayage (MEB). Nous passerons en revue les résultats des tests dans partie des résultats et discussions.

## B. Partie 2

Après avoir séparé les plaques les unes des autres et les avoir soumises à un examen avec les techniques (FTIR) et (MEB). On place la plaquette dans une nacelle en quartz. La plaquette doit être déposée dans la position vertical comme précises, et reste quelques minutes

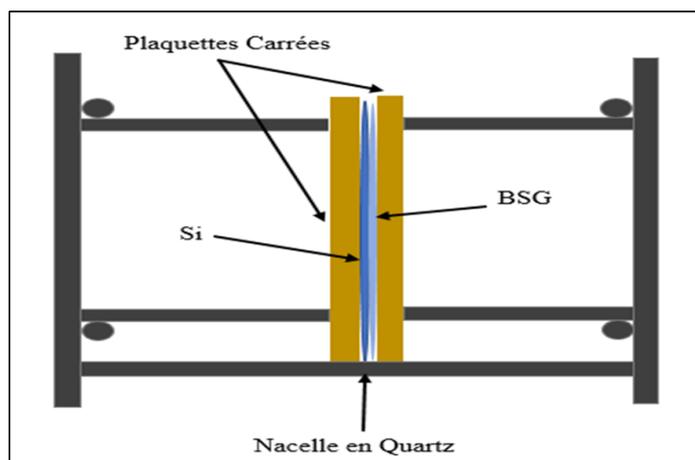


Figure IV-3 : schématisation de la configuration et positionnement de plaquette étudiée.

Toute la procédure de diffusion se fait dans une nacelle en Quartz (Tempresssystem, Omega Junior 3, 1988), Dans une atmosphère ambiante légèrement oxydante, la diffusion se fera selon deux étapes.

Premièrement, l'augmentation de la température (Ramp-up) avec une vitesse de 10°C/min. Les flux d'azote et d'oxygène sont maintenus constants, respectivement 2,75 SLM et 0,75 SLM, la deuxième étape consiste à la maintenir variable entre 40 et 10 min (drive-in). Le flux d'oxygène est interrompu et celui de l'azote est accéléré à 3 SLM. Le bore diffuse à partir de la surface, Le tableau suivant montre les deux étapes précédentes :

	Rampe de Montée (Ramp-up)		Étape de diffusion	
	Atmosphère	Traitements	Atmosphère	Traitements
<b>P1</b>	N <sub>2</sub> : 2,75 SLM O <sub>2</sub> : 0,75 SLM	600°C-950°C,10°C/min	N <sub>2</sub> : 3 SLM O <sub>2</sub> : 0 SLM	950°C,40min
<b>P3</b>		700°C-950°C,10°C/min		950°C,40min
<b>P4</b>		700°C-900°C,10°C/min		900°C,20min
<b>P5</b>		700°C-920°C,10°C/min		920°C,20min
<b>P6</b>		700°C-950°C,10°C/min		950°C,20min
<b>P9</b>		800°C-900°C,10°C/min		900°C,20min

<b>P10</b>		800°C-950°C,10°C/min	950°C,20min
<b>P11</b>		800°C-900°C,10°C/min	900°C,10min
<b>P8</b>		700°C-900°C,10°C/min	900°C,10min

Tableau IV-2 : Traitements de diffusion appliqués sur les plaquettes.

Finalement, on fait graduellement baisser la température(10°C/min) jusqu'à ce qu'on arrive à 700°C, et on fait sortir la nacelle très lentement pour éviter le choc thermique (Figure suivant).

Après élimination du BSG par immersion dans une solution HF à 10 %, les plaquettes ont été reçues par immersion successive dans du HNO<sub>3</sub> solution suivie d'une solution de HF à 10 % plusieurs fois jusqu'à ce que la surface de la plaquette étudiée devienne hydrophobe, ce protocole permet le débarrasement de la couche riche en Bore (BRL).

La résistance des plaquettes est mesurée par la méthode des quatre pointes (CMT-SR2000N, Chang-Min Co, Ltd, 2000) en 9 point différent. Le profil de dopage ainsi que la profondeur sont déterminé par la technique Electrochemical capacitance voltage (PN4300PC, ACCENT, 2001) et par la technique Spectrométrie de masse à ions secondaires (Cameca IMS 4f-E7 Secondary Ion Mass Spectrometer).

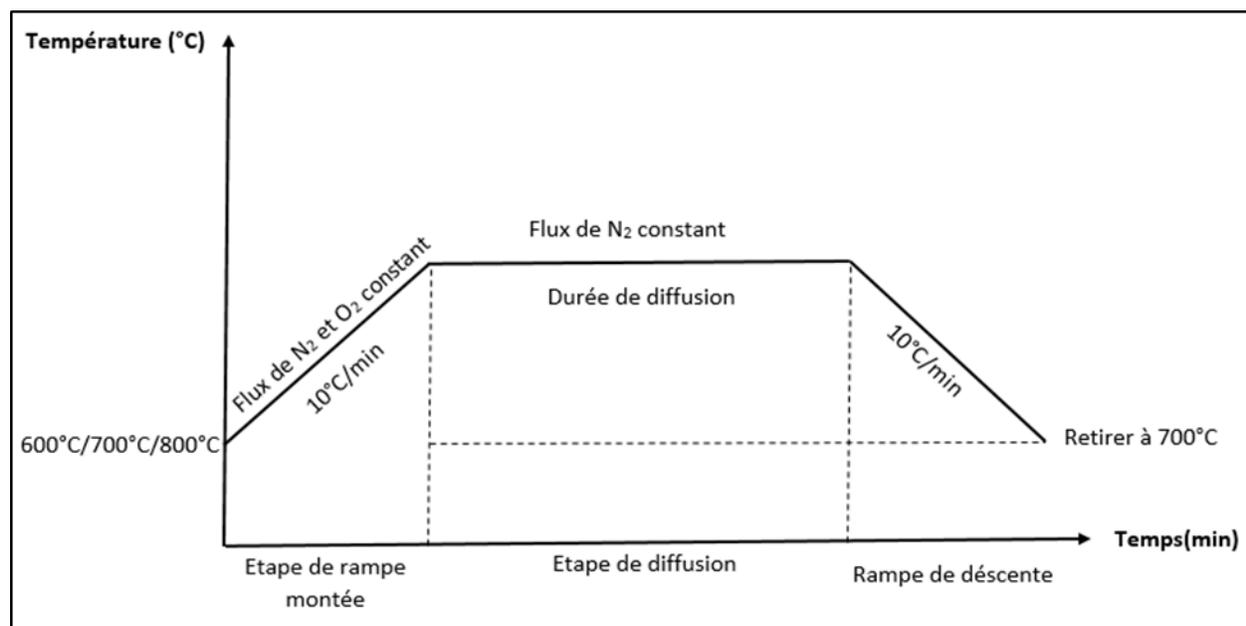


Figure IV-4 : Les différentes étapes du procédé de diffusion.

## 4.4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### A. Observation par microscopie électronique à balayage

Le MEB est une technique d'analyse quantitative de l'épaisseur du couche BSG (la vitesse de gravure par le canon à ion dépend de la nature du matériau étudié). Néanmoins, l'épaisseur des couches BSG, semble augmenter avec l'augmentation de la température de dépôt. Elle estimée respectivement de 330,450,730 et 900 $\mu\text{m}$  ,0,73  $\mu\text{m}$  pour BSG600, BSG700 BSG800etBSG850.

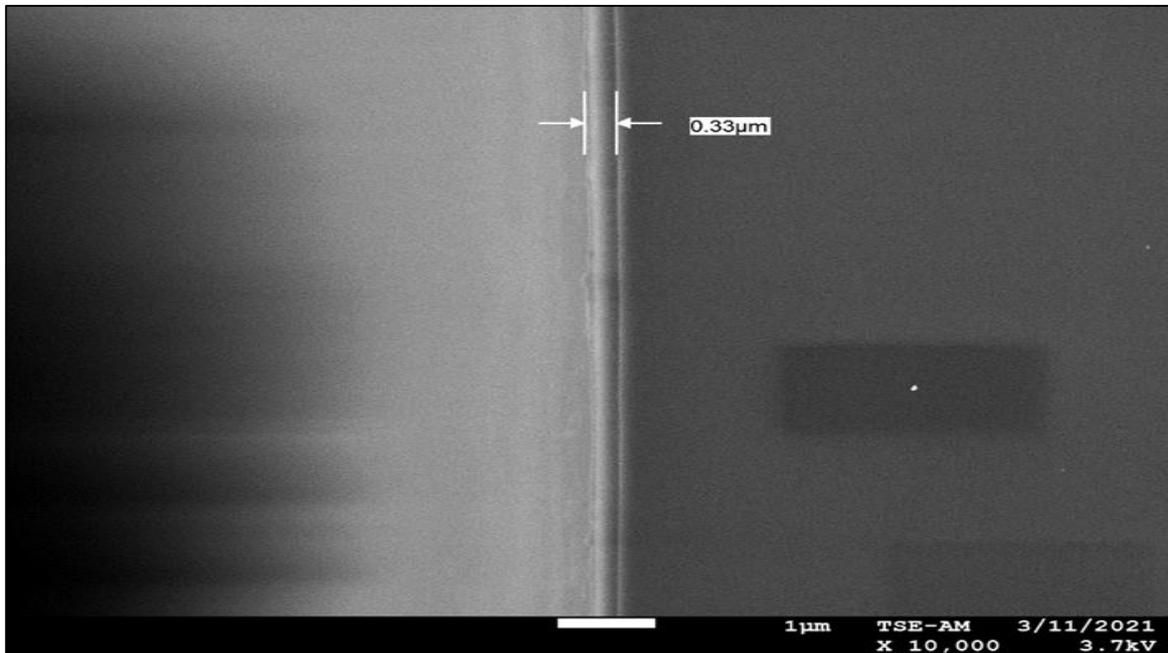


Figure IV-5 : vue transversale montrant la couche BSG formée à 600°C

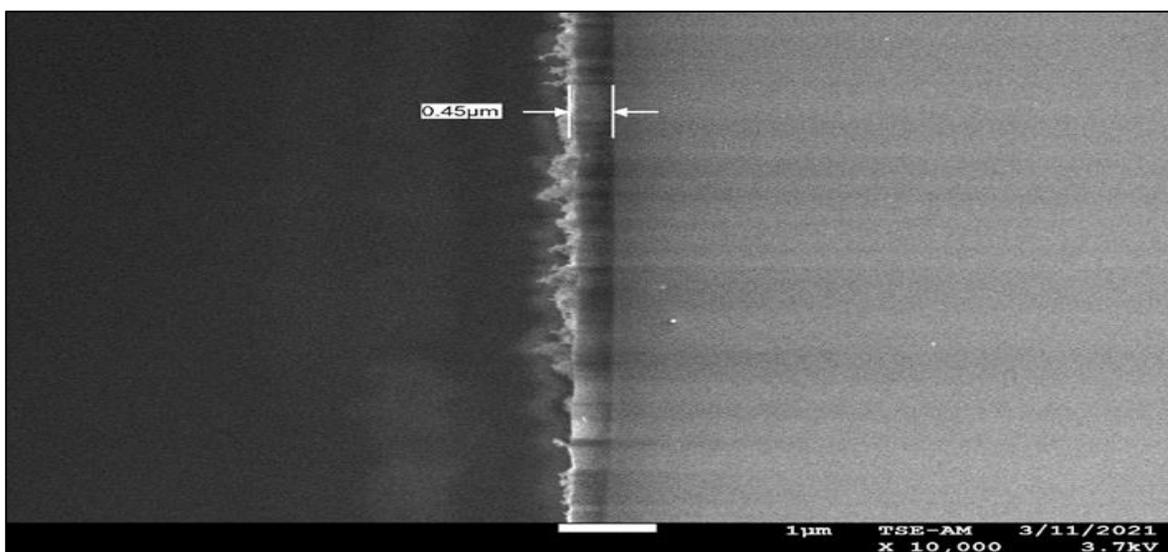


Figure IV-6 : vue transversale montrant la couche BSG formée à 700°C

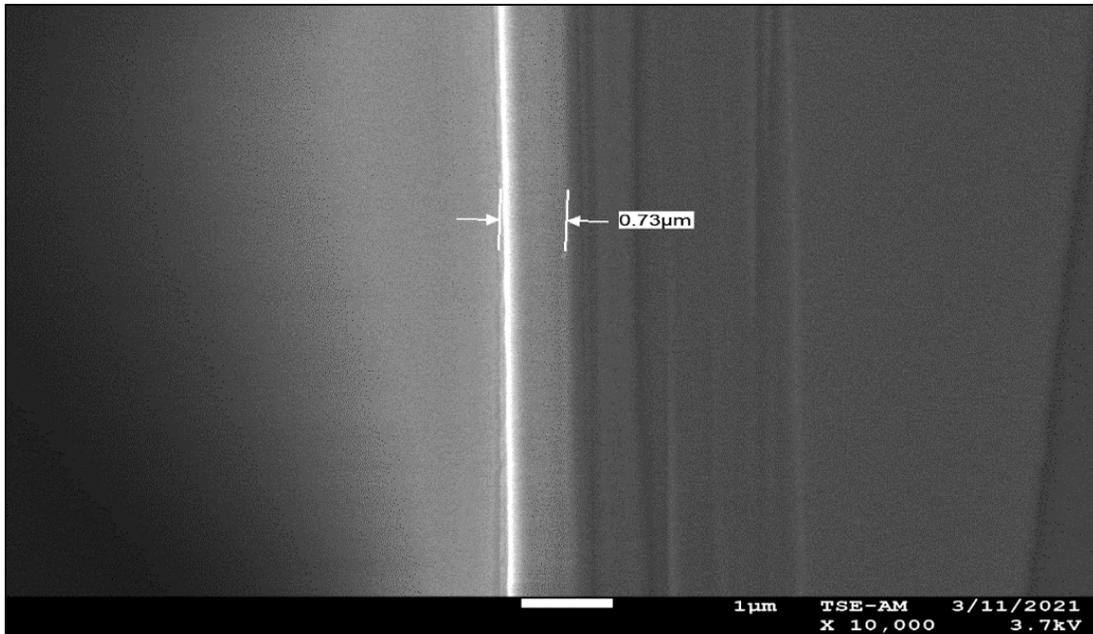


Figure IV-7 : vue transversale montrant la couche BSG formée à 800°C

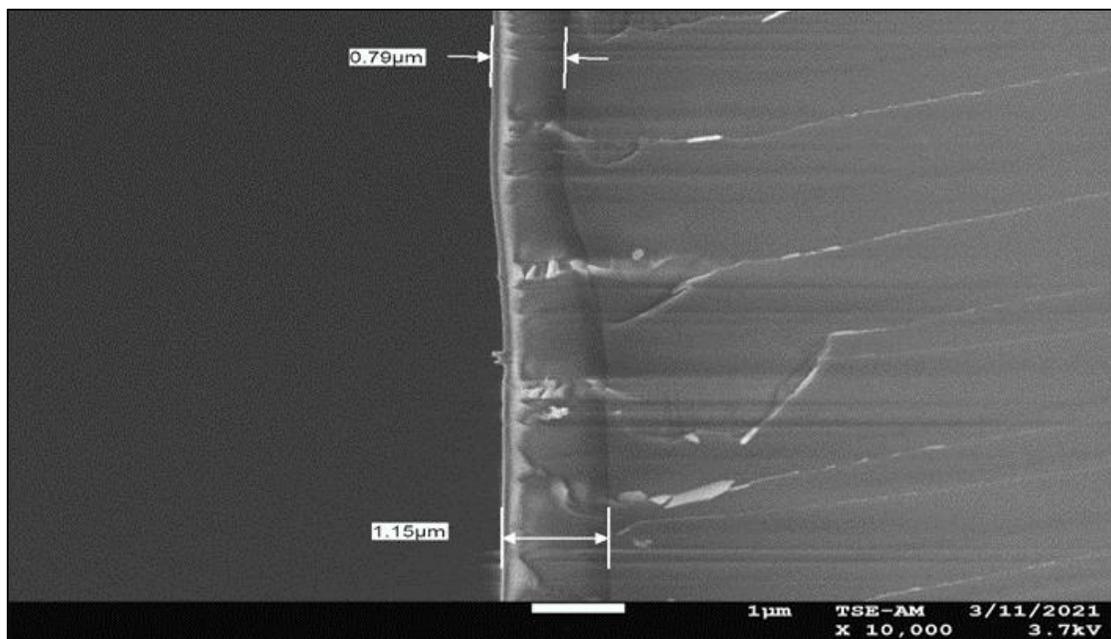


Figure IV-8 : vue transversale montrant la couche BSG formée à 850°C

## B. Analyse FTIR

Les couches BSG avant et après recuit, ont été caractérisées par FTIR en transmission de façon à déterminer les liaisons atomiques ainsi que leurs évolutions. Les spectres issus de ces analyses sont présentés sur les figures suivant :

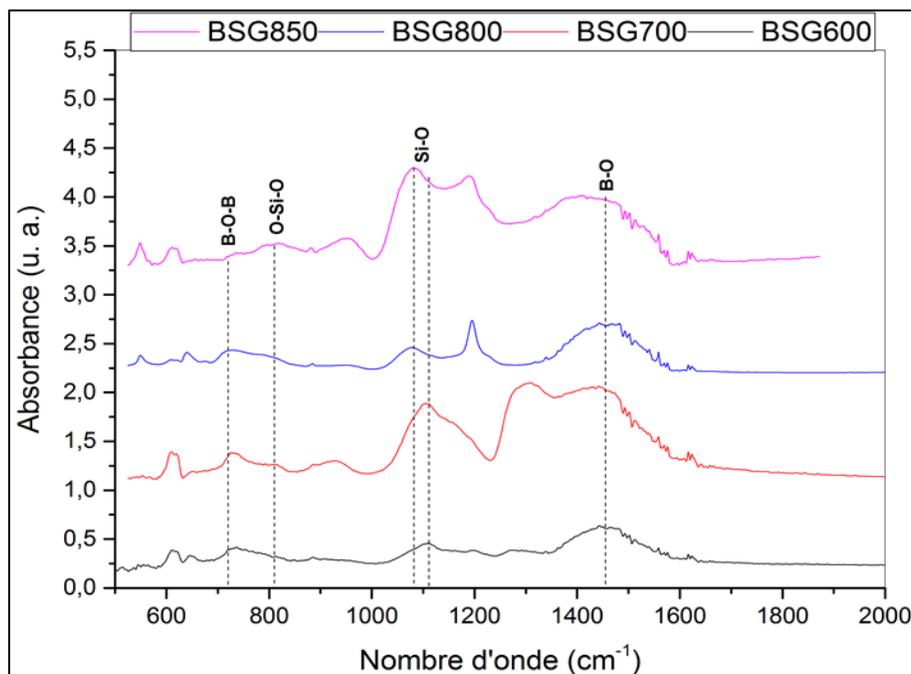


Figure IV-9 : Spectre FTIR des couches BSG

Les pics d'absorption situés à 611 et 1108  $\text{cm}^{-1}$  représentent respectivement le substrat de silicium et l'oxyde de silicium natif [99]. Les différentes couches déposées montrent les signatures caractéristiques des liaisons Si-O d'un oxyde de silicium, à savoir des modes : de flexion à 812  $\text{cm}^{-1}$ , d'étirement symétrique à 1079  $\text{cm}^{-1}$  et d'étirement asymétrique à 1195  $\text{cm}^{-1}$ .

A 1373  $\text{cm}^{-1}$ , un pic typique du mode d'étirement de la liaison B-O apparaît [100, 101]. Ceci peut signifier le réarrangement des atomes de bore dans les couches BSG, et /ou corroborer la croissance de la couche d'interface riche en bore, sous la forme d'un oxyde de bore.

La bande B-O à 1440  $\text{cm}^{-1}$  [102–103] passe à une fréquence inférieure. Il s'agit d'un changement caractéristique, qui se produit lors de la densification de la BSG [102, 104]. L'intensité d'absorption et la forme de cette bande changent également de manière significative à mesure que le temps de chauffage augmente. En particulier, l'intensité de la large bande, située à l'origine à 1440  $\text{cm}^{-1}$ , diminue rapidement après recuit le pic se déplace vers une fréquence plus basse, puis l'intensité augmente à nouveau et atteint un point de saturation avec une position de pic à 1370  $\text{cm}^{-1}$ .

### C. Mesures par sonde à quatre points

L'influence de la variation des différents paramètres (température d'avancement) sur les caractéristiques de l'émetteur a été évaluée tout d'abord en mesurant les résistances carrées. La figure 4 et 5 représente les résistances carrées correspondantes et les uniformités relatives en fonction de la température d'enfoncement pour BSG (700°C) et BSG (800°C) pour un temps du dépôt 20 min et 10 min.

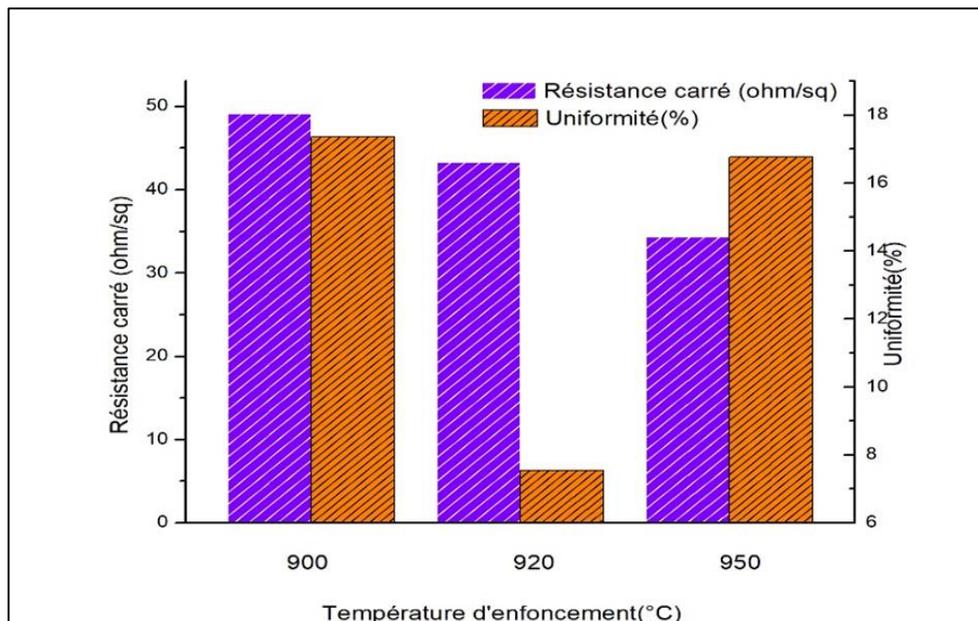


Figure IV-10 : Résistance de feuille de 4 pp et variations d'uniformité calculées en fonction de la température d'enfoncement pour BSG (700°C) pour un temps du dépôt 20 min.

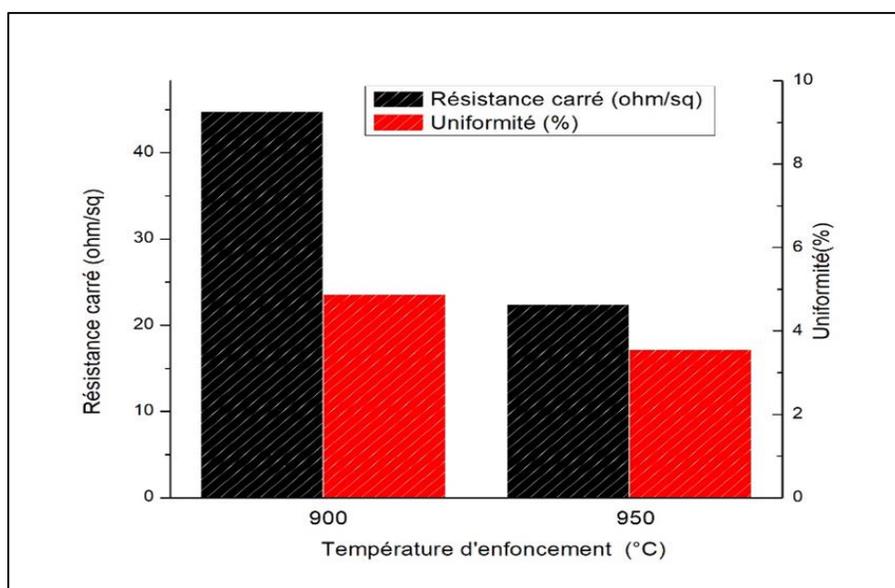


Figure IV-11 : Résistance de feuille de 4 pp et variations d'uniformité calculées en fonction de la température d'enfoncement pour BSG (800°C) pour un temps du dépôt 20 min.

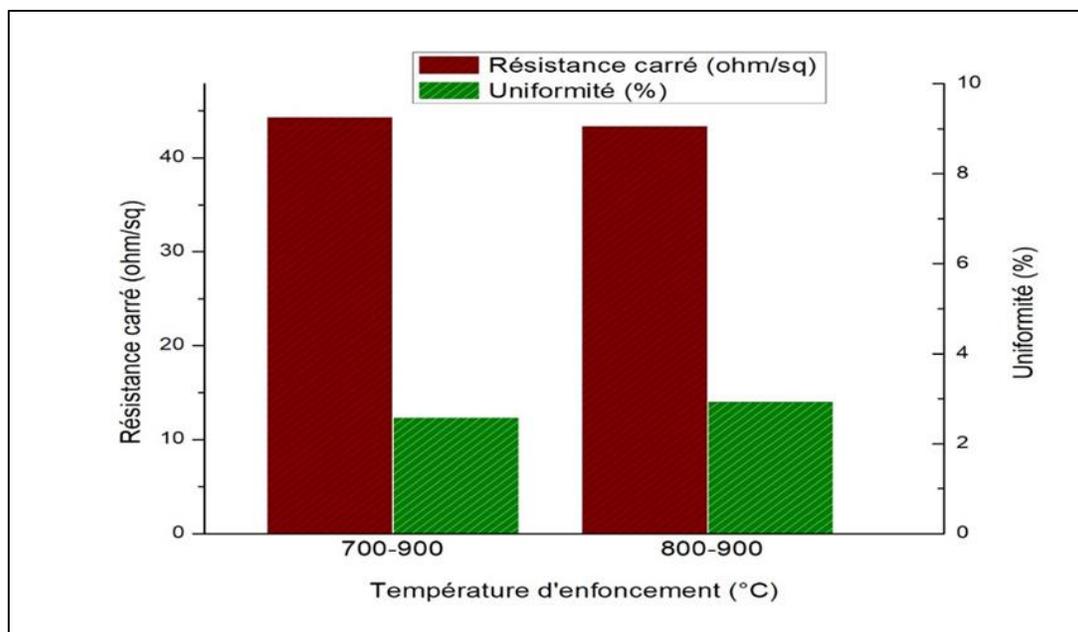


Figure IV-12 : Résistance de feuille de 4 pp et variations d'uniformité calculées en fonction de la température d'enfoncement pour BSG (700°C) et BSG (800°C) pour un temps du dépôt 10 min.

Comme on peut le voir sur la figure, la résistance carrée diminue de 44.7 à 22.4  $\Omega/\text{cm}$  à mesure que la température d'enfoncement augmente de 900°C à 950°C. Dans la figure la résistance diminue de 49 à 34  $\Omega/\text{cm}$ , à mesure que la température varie de 900°C à 950°C, Comme on peut le voir pour la résistance carrée du BSG 800 est supérieure à celle du BSG 700. Ainsi dans la figure précédant les résistances carré et l'uniformité presque le même telle que les valeurs des résistances carrées 44.34 (ohm/sq) et 43.42 (ohm/sq).

Étant donné que la résistance carrée est inversement proportionnelle à la quantité totale de bore qui est diffusé dans le silicium, en conséquence, la concentration de surface en bore sera élevée ou la jonction sera profonde, par conséquent, la diminution de la résistance en feuille pourrait s'expliquer par l'augmentation de concentration de bore ou par la plus diffusion profonde du bore dans le silicium comme cela sera confirmé et discuté plus tard par les mesures ECV et SIMS.

#### D. Mesure de concentration et la profondeur par la technique de ECV

La figure 6 illustre les profils de profondeur des porteurs de charge tels que mesurés par ECV. Les concentrations de bore de surface et de pic correspondantes ainsi que les profondeurs de jonction pour tous les émetteurs. Il est à noter que le dopage ECV les profils incluent la concentration des charges positives et négatives afin d'estimer la profondeur de jonction avec précision.

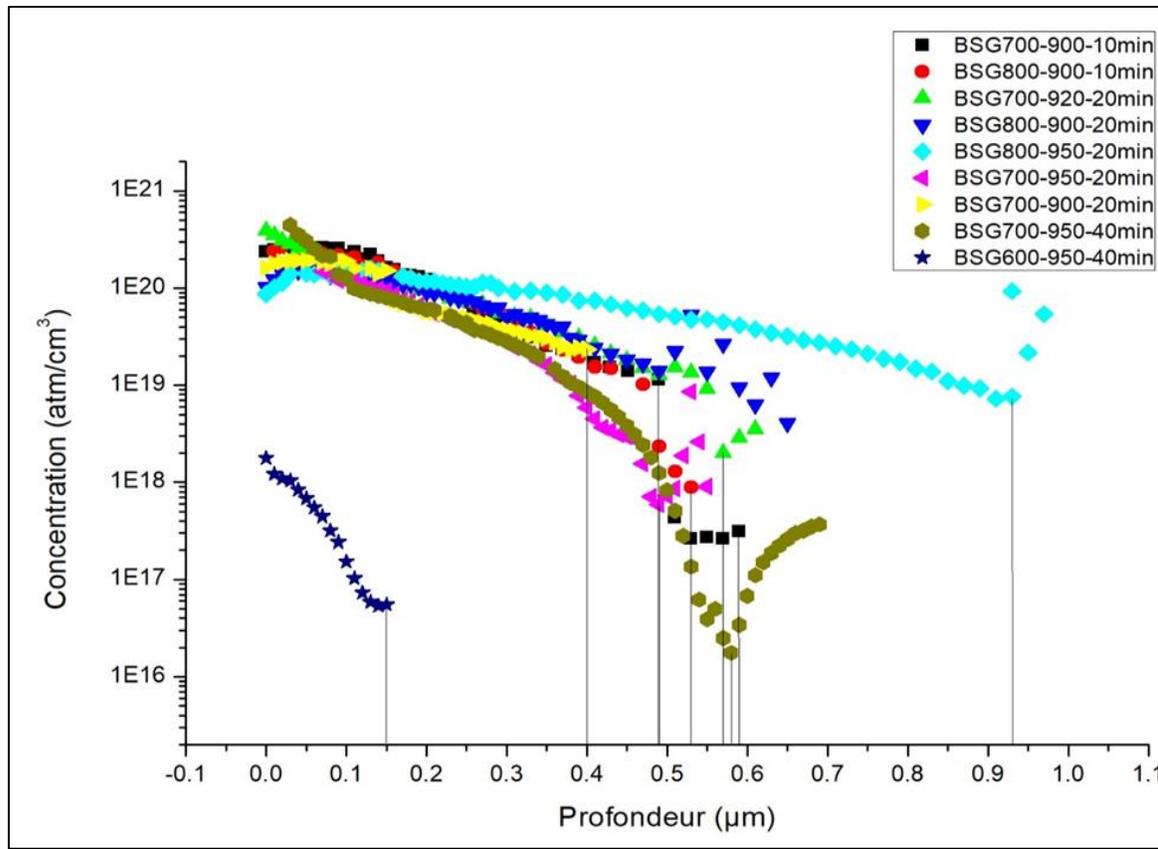


Figure IV-13 : Profils de profondeur des porteurs de charge tels que mesurés par l'ECV pour différents : température d'enfoncement. Les lignes pleines + symboles représentent les données expérimentales, les lignes pointillées verticales représentent les profondeurs

### ○ Diffusion de 40min

Après la partie de la diffusion (la plaquette BSG(600°C) reste 40min dans le four avec température de 950°C) on analyse la plaquette avec la technique de ECV qui parmi de sais la concentration de bore on fonction de la profondeur dans-t-elle, nous trouvons que la concentration plus faible 1.22E18 atomes/cm<sup>3</sup>, nous concluons qu'avec cette durée de 40min est température de 950°C la plaquette ne fonctionné pas bien alors on néglige cette plaquette avec moins durée de diffusion. Et pour BSG(700°C) la concentration de bore en fonction de la profondeur dans cette plaquette qui reste dans le four 40min avec température de 950°C est 7.52E20 atomes/cm<sup>3</sup> est cette valeur est bien. Cependant, nous voulons voir la meilleure concentration avec une température plus basse et moins de temps de diffusion.

### ○ Diffusion de 20min

#### ➤ Pour BSG(700°C)

On a changé la durée de diffusion à 20min, nous répétons le processus de vérification avec la technique ECV les plaquettes 700°C -900°C et 700°C -920°C, 700°C -950°C, émetteur formé à 900°C pendant 20 min d'exposition la concentration superficielle la plus faible et la plus faible profondeur de jonction de 1.77E20 atomes/cm<sup>3</sup> et 0,4009 µm, respectivement. Tandis que la

concentration de surface plus élevée et plus profonde jonction de  $2.03E20$  atomes/cm<sup>3</sup> et  $0,4903$   $\mu\text{m}$  ont été trouvés, respectivement, sur l'émetteur qui est formé à une température d'entraînement de  $950^\circ\text{C}$ .

➤ **Pour BSG(800°C)**

Émetteur formé à  $900^\circ\text{C}$  pendant 20 min d'exposition la concentration superficielle la plus élevée et la plus faible profondeur de jonction de  $1.02E20$  atomes/cm<sup>3</sup> et  $0,4882$   $\mu\text{m}$ , respectivement. Tandis que la concentration de surface plus faible de  $8.68E19$  atomes/cm<sup>3</sup> et la valeur de profondeur de jonction plus élevée  $0,9296$   $\mu\text{m}$  ont été trouvés, respectivement, sur l'émetteur qui est formé à une température d'entraînement de  $950^\circ\text{C}$ .

○ **Diffusion de 10min**

La concentration de bore en fonction de la profondeur dans les plaquettes de  $700^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  respectivement  $2.38E20$  atomes/cm<sup>3</sup>,  $2.4E20$  atomes/cm<sup>3</sup> avec le temps de reste est 10min ces valeurs sont bonnes avec moins de temps et c'est ce que nous recherchions.

L'augmentation de la température d'enfoncement a conduit à des concentrations de surface et de pic de bore plus élevées ainsi qu'à une jonction plus profonde. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la limite de solubilité et de la diffusivité du bore dans le silicium avec l'augmentation de la température.

### E. Mesure de concentration et la profondeur par la technique de SIMS

La figure 7 illustre les profils de profondeur des porteurs de charge tels que mesurés par SIMS. Les concentrations de bore de surface et de pic correspondantes ainsi que les profondeurs de jonction pour certains émetteurs pour durée de la diffusion 20min.

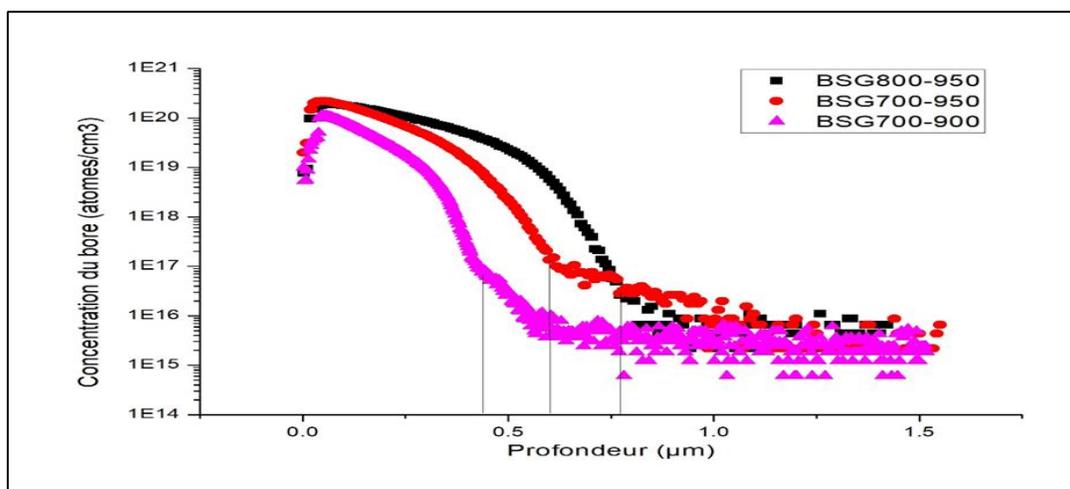


Figure IV-14 : Profils de profondeur des porteurs de charge tels que mesurés par SIMS pour différents : température d'enfoncement. Les lignes pleines + symboles représentent les données expérimentales, les lignes pointillées verticales représentent les profondeurs  $d$

➤ **Pour BSG(700°C°)**

Émetteur formé à former par la diffusion à 900°C présente la concentration de surface

la plus faible soit  $5,5370E18$  atomes/cm<sup>3</sup>, mais également, la profondeur de jonction la plus faible soit  $0,4385\mu\text{m}$ . Tandis que la diffusion menée à 950°C pendant la même période (20 min) a donné une concentration de surface et une profondeur plus élevées, elles sont respectivement :  $2,0136E19$  atomes/cm<sup>3</sup> et  $0,6061\mu\text{m}$ . Pour BSG(800°C) a donné une concentration de surface et une profondeur plus élevées ( $6,8611E18$  atomes/cm<sup>3</sup> ;  $0,7749\mu\text{m}$ ) à 900°C par rapport BSG(700°C) à 900°C.

Les valeurs de profondeur déterminées par ECV sont en bon accord avec celles déterminées par SIMS, Les résultats montrent qu'ECV est capable de caractériser la jonction p+n avec une profondeur de jonction de 10 nm, et la profondeur de jonction déterminée par ECV est en bon accord avec celle déterminée par SIMS. ECV a une bonne capacité de profilage de concentration, en particulier pour la couche supérieure. Une concentration de dopant jusqu'à  $1E20$  atomes/cm<sup>3</sup> peut être mesuré. De plus, la résolution en profondeur peut être aussi fine que  $1\mu\text{m}$ .

Le fait d'obtenir le profil de dopage ECV supérieur au profil de dopage SIMS pour le même émetteur à la même position n'ont une signification physique, puisque, comme dit précédemment, la technique SIMS mesure la concentration totale de bore tandis que, l'ECV technique ne mesure que la concentration en bore électriquement actif qui doit évidemment être moindre.

#### 4.5 Conclusion

La diffusion du bore pour la formation d'émetteurs de type P sur du silicium de type n a été étudiée pour montrer comment la variation de la température d'enfoncement peuvent influencer les caractéristiques des différents émetteurs élaborés en mesurant les résistances des feuilles et les profils de dopage au bore correspondants. De plus, la jonction plus profonde avec une surface de bore maximale et des concentrations maximales ont été obtenues sur l'émetteur qui se forme à une température d'entraînement de 950 °C. Ces résultats présentent une base de donnée importante pour toute étude ultérieure, et particulièrement en ce qui concerne la cellule solaire de type N-PERT.

## **V. Conclusion général**

Le principal objectif de ce travail est l'étude de la diffusion du bore à partir des couches BSG pour la réalisation des émetteur p+.

Dans la première partie de ce document, nous avons présenté des notions fondamentales concernant la cellule solaire photovoltaïque, le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque. Nous avons défini les pertes limitant le rendement et technologiques pour la réduction des pertes est en fin les principaux types de cellules solaires.

Dans le chapitre deuxième, nous avons apporté des notions sur la théorie de la diffusion thermique Nous avons défini les équations régissant la diffusion pour montrer l'influence des paramètres physiques et technologiques sur la diffusion. Nous avons discuté plus particulièrement sur les procédés de diffusion de bore dans le silicium de type n, nous avons présenté les notions théoriques de la diffusion thermique. Dans le chapitre troisième nous avons étudié les différents outils à utiliser dans la partie pratique, qui sont : SIMS, ECV faites nous savoir la concentration de bore avec le profondeur et MEB qui donne nous l'épaisseur d'une couche BSG, FT-IR permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et 4 point probe pour mesure de résistivité électrique d'un échantillon.

Finalement, le chapitre expérimental nous a permis de clarifier l'influence de la variation de la durée et de la température de diffusion sur les propriétés du BSG. Nous avons décrit en premier lieu le protocole expérimental. Puis nous sommes passés vers l'interprétation des résultats. L'étude en premier lieu des propriétés des couches de borosilicate glass (BSG) déposées à partir des sources préformées à des températures allant de 600 jusqu'à 850°C pendant 40 min, Il a été trouvé que l'épaisseur des couches BSG augmente de 330 nm jusqu'à 1150 nm avec l'augmentation de la température de dépôt.

En seconde lieu les mesures de la résistance carrée dans ce cas révèlent une proportionnalité inverse à la concentration en surface, un fait qui est très logique car, diminuer les porteurs de charges va réduire la conductivité du substrat, et par conséquence fait augmenter sa résistance.

Toutes les profondeurs de jonction et les concentrations de bore étaient comprises entre 0,1494 et 0,9296 m et  $1,22E18-7,52E20$  atomes  $cm^{-3}$ . De plus, la jonction plus profonde avec une surface de bore maximale et des concentrations maximales ont été obtenues sur l'émetteur qui se forme à une température d'entraînement de 950 °C.

La plus petite valeur que nous avons trouvée à une température de 600 et La plus grande valeur que nous avons trouvée à une température de 800°C.

Comme le montrent les résultats obtenus à partir du programme SIMS, nous avons remarqué qu'il existe une relation directe entre la concentration, la température et la profondeur, la diffusion de l'élément bore, lorsqu'on a fait augmenter la température de diffusion pendant un temps fixe, nous avons observé une augmentation en concentration du bore en surface, ainsi qu'en profondeur de jonction.

## **Références**

- [1] ORGERET, Marc, « Les Piles solaires : Le composant et ses applications », Masson, 1985.
- [2] Zarki Abd Erazzek « transport dans les semi-conducteurs » thèse de master université larbi Ben m'hidi (Oum ELBouaghi) 2011.
- [3] RAHMAN, Md Atikur, et al, « A review on semiconductors including applications and temperature effects in semiconductors», American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS), 2014.
- [4] NGÔ, Christian et NGÔ, Hélène, « Physique des semi-conducteurs », Dunod, 2012.
- [5] ASSIA, Halouane. « Modélisation du transfert radiatif dans les strates supérieures d'un module photovoltaïque », Mémoire de Master en Génie mécanique. Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2017.
- [6] KHENFER, Riad. « Détection et isolation de défauts combinant des méthodes à base de données appliquées aux systèmes électro-énergétiques »,2018.
- [7] OULED SALEM, Mohamed. « Analyse, Modélisation et Simulation des Pertes dans un Module Photovoltaïque à Base de Silicium Monocristallin », UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM,2010.
- [8] S. M. Ait-Cheikh, « Etude, Investigation et conception d'algorithmes de commande appliqués aux systèmes photovoltaïques », Thèse de Doctorat d'état, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Algérie, 2007.
- [9] BAHTOUN, Hicham et NOUIRI, Abdelkader. « Etude des différents montages et différents branchements des panneaux solaires ». 2014.
- [10] K, Helali : « Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque : Etude Comparative », Mémoire De Magister En Electrotechnique, Université Mouloud Mammari- TIZI-OUZOU,2012.
- [11] Azzouzi Ghania, « Study of silicon solar cells performances using the impurity photovoltaic effect », Université Ferhat Abbas–Setif la Faculté des Sciences Département de Physique,2012.
- [12] MENTER AMEL, « Conception d'une cellule photoacoustique pour la mesure du rendement des cellules solaires », Université Ferhat Abbas–Setif faculté des Sciences de l'Ingénieur Département d'Electronique.
- [13] T. Baghdadli, A. Zerga et B. Benyoucef, « Optimisation du Rendement de Conversion Photovoltaïque des Cellules Solaires à base de GaAs et de Si », Revue énergies renouvelables : Valorisation,1999.
- [14] B. Mouna, « Etude des matériaux semi-conducteurs III-V Application à la conversion photovoltaïque », Thèse de Magister, Université de Batna, octobre 2007.
-

- [15] Y. Marouf, « Modélisation des cellules solaires en InGaN En utilisant Atlas Silvaco », mémoire de magister, Juin 2013.
- [16] Abdelaziz Aiiatouf, « Étude des effets des irradiations neutron sur des structures MOS, technologie N-MOS, par spectroscopie DLTS mesures capacitives », 'Université de NIETZ Spécialité : Electronique Ecole Doctorale : PROMEMA, 2 décembre 1999.
- [17] Green martin. A, « solar cell: Operating Principles, Technology and System Applications », 1982.
- [18] Benkhaled Mohamed Intitulé Etude, « modélisation et simulation de l'effet des structures de faibles dimensions sur la conversion photovoltaïque », Diplôme de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf Faculté de Génie Electrique Département d'Electronique,2019.
- [19] Bouanani, Boualem, et al, « Etude technologique et électrique des cellules solaires en couches minces à hétérojonctions ZnO/CdS/CIGS utilisant les logiciels Athena et Atlas de Silvaco »,2015.
- [20] M. A. Green, The path to 25% silicon solar cell efficiency, «History of silicon cell Evolution», Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 17,2009.
- [21] Kyung Sun Ryu, « Development of low-cost and high-efficiency commercial size n-type silicon solar cells », Georgia Institute of Technology, August 2015.
- [22] J. G. Fossum, «Physical operation of back-surface-field silicon solar cells», IEEE Transactions on Electron Devices,1977.
- [23] Knobloch J, Glunz SW, WartaW, WettlingW, Schohmann F, SchmidtW, EndrosA and MunzerKA 21%, «efficient solar cells processed from czochralski grown silicon», Proc13th European Photovoltaic Solar Energy Conf, Nice, France,1995.
- [24] SchmidtJ, «Light-induced degradation in Cz silicon solar cells Solid State Phenom»,2004.
- [25] Glunz SW, Rein S, Lee JY and WartaW, «Minority carrier lifetime degradation in boron-doped czochralski silicon», J. Appl. Phys,2001.
- [26] BotheK, SchmidtJ and HezelR, «Comprehensive analysis of the impact of boron and oxygen on the metastable defect in Cz silicon Proc», 3rd World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003.
- [27] Cousins P J and CotterJ E, «The influence of diffusion-induced dislocations on high efficiency silicon solar cells IEEE Trans»,Electron Devices,2006.
- [28] SharmaVK Outlook for, «high efficiency solar cells to be used with and without concentration Energy Convers», Manage,1995.
-

- [29] Cotter J E, Guo J H, Cousins P J, Abbott M D, Chen FW and Fisher KC, «P-type versus n-type silicon wafers», prospects for high-efficiency commercial silicon solar cells IEEE Trans. Electron Devices, 2006.
- [30] LEE, Soo Hong, et al, «Advancements in n-type base crystalline silicon solar cells and their emergence in the photovoltaic industry», The scientific world journal, 2013.
- [31] [https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM5ac1\\_1.html](https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM5ac1_1.html).
- [32] Kerbiriou, Xavier, « Propriétés des défauts ponctuels natifs et induits par irradiation dans les polytypes 3C et 6H du carbure de silicium déterminées par annihilation de positons et RPE », Diss. Université d'Orléans, 2006.
- [33] O. Cojocar-miredin, « précipitation du bore dans le silicium implanté et re- distribution du bore et platine lors de l'inter-diffusion réactive dans les films minces nickel/silicium », Matière condensée, 2009.
- [34] Pelleg, Joshua, « Diffusion in ceramics. Heidelberg », Springer, 2016.
- [35] J. Philibert, « Diffusion et Transport de matière dans les solides », les éditions de physique, 1985.
- [36] F. Boucard, « modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium pour la réalisation de jonctions fines », Micro et nanotechnologies/microélectronique, strasbourg, 2003.
- [37] Peter Van Zant, «Microchip Fabrication», 5th Ed, 2004.
- [38] Diop, Ousseynou, « Défauts et diffusion dans le silicium amorphe », 2013.
- [39] Coutanson, Stéphane, « Étude du dopage laser en phases solide et liquide » : application à la formation de jonctions ultra-minces dans le silicium. Diss. Strasbourg 1, 2008.
- [40] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap5d.htm>.
- [41] Benabdellaziz Merouane, « Influence des paramètres de co-diffusion sur les paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque de type n », ENP, 2020.
- [42] Cojocar-Miredin, Oanam, « Précipitation du bore dans le silicium implanté et redistribution du bore et platine lors de l'Inter-diffusion réactive dans les films minces nickel/silicium », Diss. Université de Rouen, 2009.
- [43] Khechba Mourad, « Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier », Faculté des Sciences Exactes Université Constantine 1, Constantine, 2008.
- [44] Slaoui A, Hartiti B, Muller JC, Stuck R, Loghmarti M, Siffert P, «Rapid thermal diffusion of phosphorus into silicon from doped oxide films» 19th IEEE PVSC, 1991.
- [45] Engelhardt J, Frey A, Gloger S, Hahn G, Terheiden B, «Passivating boron silicate glasses for co-diffused high-efficiency n-type silicon solar cell application», Appl Phys Lett, 2015.
-

- [46] A. Mennad, « Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, Unité de Développement des Equipements Solaires », UDES Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER 42004, Tipaza, Algeria, 28 Décembre 2015.
- [47] T. N. INTEREST, «The End of the Nuclear Renaissance»,2012.
- [48] Tanvir NB, Keding R, Rothhardt P, Meier S, Wolf A, Reinecke H, Biro D, «Codiffusion sources and barriers for the assembly of back-contact back-junction solar cells», IEEE J. Photovoltaics 2015.
- [49] Schiele Y, Book F, Demberger C, Jiang K, Hahn G,«Co-diffused APCVD boron rear emitter with selectively etched-back FSF for industrial n-type Si solar cells»,29th EUPVSEC,2014.
- [50] Mok KRC, Vlooswijk AHG, Mohammadi V, Nanver LK,«Effects of annealing on chemical-vapor deposited pureB layers. ECS Journal of Solid State Science and Technology»,2013.
- [51] Kurachi I, Yoshioka k, «Investigation of boron solid-phase diffusion from BSG film deposited by AP-CVD for solar cell application»,27th EUPVSEC,2012.
- [52] Fallisch A, Wagenmann D, Keding R, Trogus D, Hofmann M, Rentsch J et al, « Analysis of phosphorus-doped silicon oxide layers deposited by means of PECVD as a dopant source in diffusion processes»,IEEE J Photovoltaics,2012.
- [53] Rothhardt, Philip, Carsten Demberger, Andreas Wolf, and Daniel Biro, «Co-diffusion from APCVD BSG and POCl<sub>3</sub> for industrial n-type solar cells», *Energy Procedia*,2013.
- [54] Wehmeier N, Lim B, Merkle A, Tempez A, Legendre S, Wagner H et al, «PECVD BSG diffusion sources for simplified high-efficiency nPERT BJ and BJBC solar cells»,IEEE J Photovoltaics,2016.
- [55] Frey A, Engelhardt J, Fritz S, Gloger S, Hahn G, Terheiden B, «n-type bi-facial solar cells with boron emitters from doped PECVD layers», 29th EUPVSEC,2014.
- [56] Gloger S, Herguth A, Engelhardt J, Hahn G, Terheiden B. A, «3-in-1 doping process for interdigitated back contact solar cells exploiting the understanding of co-diffused dopant profiles by use of PECVD borosilicate glass in a phosphorus diffusion», Prog Photovolt: Res Appl,2016.
- [57] Joris Libal and Radovan Kopecek ,« Bifacial Photovoltaics Technology, applications and economics»,The Institution of Engineering and Technology,2018.
- [58] Cabal R, Grange B, Bounaas L, Monna R, Plassat N, Pihan E, Veschetti Y, « 20% PERT technology adapted to n-type mono-like silicon: simplified process and narrowed cell efficiency distribution», 29th EUPVSEC,2014.
- [59] M. HANDALA,«Contribution à la caractérisation des polymères soumis à des décharges couronne», 2012
- [60] «Thermo Fisher Scientific, Scanning Electron Microscopy Working Principle Nearly everything you need to know about SEM», 2019.
-

- [61] Touaa Zaza, « Caractérisation par Microscope à Force Atomique des nanoagrégats d'argent métallique formés sur substrat de silicium et sur des couches minces d'alumine », Université Oran 1, Sciences de la matière (SM) Physique, Option : Spectroscopie des matériaux solides, 2006
- [62] Hassen Aroui, Johannes Orphal and Fridolin Kwabia Tchana (2012), «Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Measurement of Spectral Line Profiles, Fourier Transform - Materials Analysis», Dr Salih Salih (Ed.), InTech,2012.
- [63] Bouanaka, Fouzi, « Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique muticanaux d'un plasma basse pression »,2008.
- [64] Bograh, Alfred,«Effets des anions inorganiques, des polyamines, et du cholestérol sur les structures secondaires des protéines du photosystème II», PhD diss., Université du Québec à Trois-Rivières, 1998.
- [65] Bouzaki Mohammed Moustapha et Loucif Ismail,«Calcul de la densité d'hydrogène confinée dans des couches de nitrure de silicium hydrogéné SiN», Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2010
- [66] Dieter\_k\_schroder, «semiconductor material and device characterization», arizona,2006.
- [67] Tewfik Baghdadli, « Etude des propriétés structurales et électroniques de nouveaux matériaux à base d'alliages III-N pour l'optoélectronique », Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2009.
- [68] Hou, T.C. and Lynch, J.P, «Electrical impedance tomographic methods for sensing strain fields and crack damage in cementitious structures», Journal of intelligent Material Systems and Structures, 2009
- [69] Andoh, Marc Alain, « Caractérisation de la distribution du courant électrique dans l'anode de carbone », PhD diss., Université du Québec à Chicoutimi, 2017.
- [70] El Robrini Ferial et Nadi Chabrazed, « Effet de la temperature et de la duree de diffusion du bore dans le silicium de type P sur les proprietes de B-BSF », CRTSE,2020
- [71] <https://www.anu.edu.au>
- [72] <https://probion.fr/ecv-en>
- [73] Basaran, Engin, «The MBE growth and electrical characterisation of high resolution doped Si/GeSi structures», Diss. University of Warwick, 1995.
- [74] Yakovlev, George, et al,«Electrochemical capacitance-voltage profiling of nonuniformly doped GaAs heterostructures with SQWs and MQWs for LED applications», Turkish Journal of Physics 2018.
- [75] Sreejith K. P. & Saima Cherukat, «Electrochemical Capacitance Voltage (ECV) Dopant Profiler», In2018 4th IEEE International Conference on Emerging Electronics (ICEE) 2018.
- [76] <https://www.eag.com>.
-

[77] <https://serc.carleton.edu>.

[78] López Fernández, Francisco, «Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS): principles and applications», Capítol del llibre: Handbook of instrumental techniques for materials, chemical and biosciences research, Centres Científics i Tecnològics. Universitat de Barcelona, Barcelona, 2012.

[79] <https://www.lucideon.com>.

[80] ACKER, Jörg, KOSCHWITZ, Tim, MEINEL, Birgit, et al, «HF/HNO<sub>3</sub> etching of the saw damage. Energy Procedia », 2013, vol. 38, p. 223-233.

[81] JAY, Frédéric, «Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïques à haut rendement – Cas du silicium mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l’oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium», Génie des procédés. Grenoble : Université Grenoble Alpes, 2016.

[82] <https://pv-manufacturing.org/solar-cell-manufacturing/saw-damage-etching/>

[83] BENABDELLAZIZ Merouane, BRITEL El Hocine, «Influence des paramètres de co-diffusion sur les paramètres électriques d’une cellule photovoltaïque de type n», Ecole Nationale Polytechnique, 2020.

[84] CADY, W. A. et VARADARAJAN, M. RCA, «clean replacement. Journal of the Electrochemical Society», 1996.

[85] REINHARDT, Karen et KERN, Werner (ed.), «Handbook of silicon wafer cleaning technology», William Andrew, 2018.

[86] GLUNZ, S. W., BENICK, J., BIRO, D., et al, «n-type silicon-enabling efficiencies > 20% in industrial production», In : 2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. IEEE, 2010.

[87] GEERLIGS, Lambert Johan et MACDONALD, Daniel, «Base doping and recombination activity of impurities in crystalline silicon solar cells», Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2004.

[88] ZHAO, Jianhua et WANG, Aihua, «Rear emitter n-type passivated emitter, rear totally diffused silicon solar cell structure. Applied physics letters», 2006.

[89] J. Mayer, «Current and future cost of photovoltaics», Agora Energiewende, 2015.

[90] «The 7th edition of the international technology roadmap for photovoltaic», ITRPV, 2016.

---

- [91] HFischer and W. Pschunder, «Investigation of photon and thermal induced changes in silicon solar cells», in *Proceedings of the 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Palo Alto, 1973.
- [91] D. Macdonald and L. Geerligs, «Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon», *Applied Physics Letters*, vol. 85, 2004.
- [92] Kim C, Park S, Do Kim Y, Park H, Kim S, Kim H, Lee H-S and Kim D, «Thin Solid Films», 2014.
- [93] El Amrani A, Boucheham A, Belkacem Y, Boufenik R and Boudaa M, «Acta Phys. Pol. A», 2017.
- [94] Singha B and Solanki C S *Mater. Sci.*, «Semicond. Process», 2017.
- [95] Wehmeier N, Lim B, Nowack A, Schmidt J, Dullweber T and Brendel R, «Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters», 2016.
- [96] Hou C, Jia R, Tao K, Jiang S, Zhang P, Sun H, Liu S, Peng M and Zheng X J, «Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: a critical review», 2018.
- [97] Untila G, Kost T, Chebotareva A, Stepanov A, Zaks M, Sitnikov A and Solodukha, «Passivation of boron-doped p+-Si emitters in the (p+ nn+) Si solar cell structure with AlOx grown by ultrasonic spray pyrolysis», 2013.
- [98] KERP, Harald, KIM, Steve, LAGO, Rosa, *et al.*, «Development of screen printable contacts for p+ emitters in bifacial solar cells», *Proc. 21st EU PVSEC Dresden*, 2006.
- [99] Xiangdong Xu, Liangchang Zhang, Long Huang, Qiong He, Taijun Fan, Zhuo Yang, Yadong Jiang, Zhanping Li, «A comparison of structures and properties of SiNx and SiOx films prepared by PECVD, *Journal of Non-Crystalline Solids*», Volume 358, Issue 1, 2012,
- [100] M.G. Hussein, these de doctorat, «Optimization of PECVD boron-phosphorus doped silicon oxynitride for low-loss optical waveguides», Enschede, The Netherlands, 2007
- [101] Zhifeng Hao, Jin Zhang, Yahong Wu, Jian Yu, Lin Yu, «Synthesis and thermal stability properties of boron-doped silicone resin», *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014.
- [102] W. Kern, «*RCA Rev*», 1971.
- [103] W. A. Pliskin, ed. by H. R. Huff and R. R. Burgess, «in *Semiconductor Silicon*», ed. by H. R. Huff and R. R. Burgess, Electrochemical Society, Pennington, 1973.
- [104] J. Wong, «A review of infrared spectroscopic studies of vapour deposited dielectric glass films on silicon», *J. Electron. Mater.* 5, 1976.
-



