



République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida 1

**Faculté des Sciences  
Département de physique**

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

**Option** : Physique Appliquée

**Thème:**

Étude de l'effet de recuit thermique RTP et son impact sur  
les performances des cellules solaires à base de silicium  
multicristallin dégradé par illumination (LID)

Présenté par :

**M<sup>elle</sup> TAHRAOUI Chahrazed**

**Soutenu le : 15 Juillet 2019**

*Devant le Jury :*

S. OUIR	Maitre de Conférence B	USDB1	Présidente
F. KEZZOULA	Maitre de recherche B	CRTSE	Examineur
D. BOUHAFS	Directeur de recherche	CRTSE	Encadreur
L. BABA AHMED	Maire de Conférence A	USDB1	Co-Encadreur

**Blida1-2018/2019**

# Remerciements

*En premier lieu Je remercie Dieu le tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la volonté de réaliser ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé dans la Division de Développement des Dispositifs de Conversion à Semiconducteurs au Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique CRTSE à Alger. La réalisation du présent projet de Master est le fruit d'une convention entre le CRTSE et du laboratoire de recherche FUNDAPEL, Faculté des Sciences de l'Université Saâd Dahleb de Blida.*

*Tout d'abord, Je tiens à remercier le Directeur du Centre Dr A. BENKRID pour son accueil au niveau du CRTSE.*

*Je remercie mon encadreur, Mr BOUHAFS Djoudi d'avoir accepté de diriger mon projet de Master, pour son aide, ses conseils et pour sa disponibilité tout au long de la période de réalisation de ce travail et qui m'a permis de m'initier à la recherche.*

*Je remercie mon co-encadreur Mme BABA AHMED Latefa de m'avoir aidé dans la finalisation de ce projet.*

*Je voudrais également remercier les membres du jury pour avoir accepté L'évaluation de ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques : Dr OUIR Souad pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de cette soutenance et au Dr. KEZZOULA Faouzi pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude et J'adresse mes remerciements à toutes les personnes du CRTSE que j'ai eu l'honneur de rencontrer et qui ont contribué au bon déroulement de ce travail, en particulier : Mr Si-KADDOUR Riad et Mr Amrouch Hakim.*

*Je ne saurais terminer, sans adresser mes vifs remerciements à mes chers parents, mon frère et à toutes les personnes qui me sont proches.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*En premier lieu à la personne la plus précieuse que j'ai perdue. Il a sacrifié toute sa vie pour moi: mon cher père que dieu le bénisse et qu'il soit au paradis inshallah.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère.*

*A mon cher frère, qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.*

*A tous les membres de ma famille, petits et grands.*

*A mes chers ami (e)s : Ikram, Fella, Manel, Yasmine, Maissa, Mohamed, Ghada, Soundous, Rimane qui m'ont toujours encouragés, et à qui je souhaite plus de succès*

*A tous ceux que j'aime et ce qui m'aiment.*

*Merci !*

*TAHRAOUI*

# RÉSUMÉ

## مختصر

الهدف من مشروعنا هو دراسة تدهور الخواص الكهربائية في رقائق السيليوم من النوع P تحت الإضاءة وتقليل تأثيرها باستخدام المعالجة الحرارية السريعة (RTP). سمحت لنا الدراسة الببليوغرافية بفهم آليات توليد العيوب المرتبطة بالأكسجين و البور (BO) تحت الإضاءة (LID). تُظهر التجارب التي أجريناها على رقائق السيليوم أحادية ومتعددة البلورات باستخدام إضاءة مطولة لمدة 28 ساعة تدهورًا أسرع في عمر الشحنات الكهربائية في البلورات المتعددة (Si-mc) مقارنة بالسيليوم أحادي البلورة (Si-Cz). من ناحية أخرى، فإن شدة التدهور أكثر وضوحًا في رقائق Si-Cz بسبب تركيز الأكسجين المرتفع. يُظهر التحلل الناجم عن الضوء على خلايا Si-Cz تدهورًا نسبيًا في مردودية التحويل يبلغ حوالي 1.1% مطلقًا. أما بالنسبة للشرائح الذين يعتمدون على شرائح Si-mc، يكون التدهور 0.7% مطلقًا. للتخفيف من تأثير ظاهرة LID، أجرينا علاج حراري سريع في قمم درجات الحرارة المختلفة (630°C، 650°C، 670°C). لقد وجدنا أن ملف تعريف RTP الذي يبلغ ذروته 670°C يولد أقل قيمة كثافة فعالة للعيوب المرتبطة بذرات الأكسجين والبور.

## Résumé.

L'objectif de notre projet est d'étudier la dégradation des propriétés électriques notamment la durée de vie des porteurs de charges des plaquettes de silicium de type-P sous illumination et de trouver un moyen de réduire leur effet par le biais d'un recuit thermique rapide. L'étude bibliographique nous a permis de comprendre les mécanismes de génération des défauts métastables liés au Bore-Oxygène (BO) sous illumination (LID). Les expériences que nous avons menées sur des plaquettes de silicium mono et multicristallin en utilisant une illumination continue durant 28 heures montrent une dégradation plus rapide de la durée de vie dans le multicristallin (Si-mc) que dans le monocristallin (Si-Cz). Par contre l'intensité de dégradation est plus prononcée dans les plaquettes Si-Cz à cause d'une forte concentration d'oxygène dans les plaquettes. Au niveau des cellules Si-Cz, la dégradation relative du rendement de conversion est de 1.1% en absolue. Pour les celles à base de Si-mc, la dégradation est de 0.7 % en absolue. Pour atténuer l'effet LID, nous avons procédé à des recuits thermiques rapides à différents pics de température (630°C, 650°C, 670°C). Nous avons constaté qu'un traitement thermique avec un pic de 670°C génère la plus faible valeur de densité effective de défauts liés au BO.

## Abstract.

The objective of our project is to study the degradation of electrical properties in the P-type silicon wafers under illumination and to reduce their effect using a Rapid Thermal Processing (RTP). The bibliographic study allowed us to understand the generation mechanisms of the metastable defects related to boron-oxygen (BO) under illumination (LID). The experiments we carried out on mono and multicrystalline silicon wafers using a prolonged illumination for 28 hours show a faster degradation of the electrical carrier lifetime in the multicrystalline (Si-mc) than in the single crystal (Si-Cz). On the other hand, the intensity of degradation is more pronounced in the Si-Cz wafers due to the high oxygen concentration. Light-induced-degradation experiment carried on Si-Cz cells shows a relative degradation of the conversion efficiency of about 1.1% in absolute. For those based on Si-mc, the degradation is 0.7% absolute. To mitigate the LID effect, we performed rapid thermal annealing at different temperature peaks (630 °C, 650 °C, 670 °C). We found that an RTP profile with a peak of 670 °C generates the lowest effective density value of BO-related defects.

# SOMMAIRE

## Remerciements

INTRODUCTION GENERALE .....	01
-----------------------------	----

## CHAPITRE I

### Les propriétés du Silicium mono et multicristallin type P

I.1 Introduction .....	04
I.2 Propriétés structurales et électriques du silicium.....	04
I.3 Les défauts dans le silicium .....	06
I.3.1 Les défauts structurels .....	06
a- Les Défauts ponctuels .....	06
b- Les Défauts linéaires .....	07
c- Les Défauts à trois dimensions .....	07
I.3.2 Les défauts métastables liés au bore-oxygène (BO).....	08
I.3.2.1 Quantification des complexes métastables liés au Bore-Oxygène.....	09
I.4 Techniques d'élaboration du silicium.....	09
I.4.1 Cristallisation des lingots de silicium.....	11
I.4.1.1 Silicium monocristallin.....	11
a- Procédé Czochralski (Cz ).....	11
b- Procédé de la zone flottante (Fz).....	13
I.4.1.2 Silicium multicristallin (Procédé de solidification directionnelle) .....	14
I.5 Les mécanismes de recombinaison des porteurs de charges électriques .....	15
I.5.1 Recombinaison radiative .....	16
I.5.2 Recombinaison Auger .....	16
I.5.3 Recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH) .....	17
I.5.4 Recombinaison de surface .....	18
I.6 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire de structure n <sup>+</sup> p .....	19
I.6.1 La structure de la cellule solaire photovoltaïque .....	19
I.6.2 Principe de fonctionnement .....	20
I.7 Paramètres de performances électriques d'une cellule photovoltaïque .....	21
I.7.1 Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque .....	21
I.7.2 Grandeurs caractéristiques essentielles .....	22
REFERENCES .....	24

## CHAPITRE II

### ETUDE EXPERIMENTALE DE DEGRADATION SOUS ILLUMINATION (LID) DES PERFORMANCES ELECTRIQUES DES PLAQUETTES ET CELLULES DE SILICIUM TYPE P

II.1 Introduction .....	26
II.2 Traitement chimique de surface des plaquettes de silicium mono et multicristallin .....	26
II.2.1 Préparation de la surface des plaquettes de silicium .....	26
a- Dégraissage .....	26
b- Amincissement .....	27
c- Décapage .....	27
II.3 Expérience de dégradation des performances électriques par illumination prolongée ....	27
II.3.1 Description du banc de dégradation .....	27
II.3.2 Effet du phénomène LID sur la durée de vie et calcul de la densité effective de défauts métastables liés au Bore-Oxygène.....	29
II.3.3 Analyse de la durée de vie des défauts métastables .....	31
II.4 Traitement rapide RTP à différentes pics de température .....	33
II.4.1 Introduction .....	33
II.4.2 Principe de fonctionnement de four RTP.....	34
II.4.3 Optimisation du profil de traitement thermique rapide RTP.....	34
II.4.4 Résultat obtenus sur les plaquettes traitées et non traitées par un four RTP.....	36
II.4.5 Dégradation sous illumination prolongé (LID) des plaquettes traitées par RTP.....	36
II.5 Dégradation des performances électriques des cellules solaires à base de Si-Cz et Si-mc sous illumination prolongée .....	38
II.5.1 Résultats obtenus après dégradation LID .....	39
II.5.2 Dégradation relative des performances des cellules solaires.....	40
<b>REFERENCES.....</b>	<b>43</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>44</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>47</b>

## Abréviations

PV : Photovoltaïque

Si : Silicium

SiO<sub>2</sub> : Silice

Si-mc : Silicium multicristallin

Si-Cz : silicium monocristallin élaboré par la technique Czochralski.

LID : Light Induced Degradation

BO : Bore-Oxygène

RTP : Rapid thermal processing

CTP : Conventional Thermal Processing

Ev : Energie de la bande de valence

Ec : Energie de la bande de conduction

Eg : Energie de gap

$\tau$  : Durée de vie

I<sub>ph</sub> : Courant de photo génération

I<sub>sc</sub> : Courant du court-circuit

V<sub>oc</sub>: Tension de circuit ouvert

FF: Facteur de forme

$\eta$  : Rendement de conversion

R<sub>p</sub>: Résistance parallèle.

R<sub>s</sub> : Résistance série.

FZ : Float-Zone

SoG : Solar Grade

EG: Electronic Grade

SRH: Shockley-Read-Hall

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## Introduction générale

De nos jours, les énergies renouvelables sont de plus en plus attractives représentant une alternative sûre pour les énergies conventionnelles ou fossiles dont leurs réserves diminuent et disparaîtront dans le futur. L'énergie solaire photovoltaïque (PV) est l'une des meilleures candidates des énergies renouvelables qui est inépuisable et adaptable à l'utilisation individuelle et collective. Ce gisement est disponible dans la plus part des régions du globe terrestre notamment dans notre pays avec un niveau d'ensoleillement élevé qui varie de 2500 à 3500 Watts/H/m<sup>2</sup>. Dans ce domaine, l'industrie (PV) à base de silicium a dominé le marché mondial et elle a gagné une maturité technologique ces dernières années avec la fabrication de modules de plusieurs dimensions (60 à 72 cellules) avec de nouvelles structures qui présentent des rendements de conversion et des puissances électriques de plus de 20% et de plus de 300 Watts respectivement [1,2].

Vu les résultats de recherche et développement, la filière du silicium mono et multicristallin (Si-mc) dans l'industrie de fabrication des cellules et modules photovoltaïques est prédominante à plus de 95% en 2018 [2]. Les substrats de type P dopé au bore représentent plus de 95% de la part du marché mondiale comme illustré dans la figure 1.

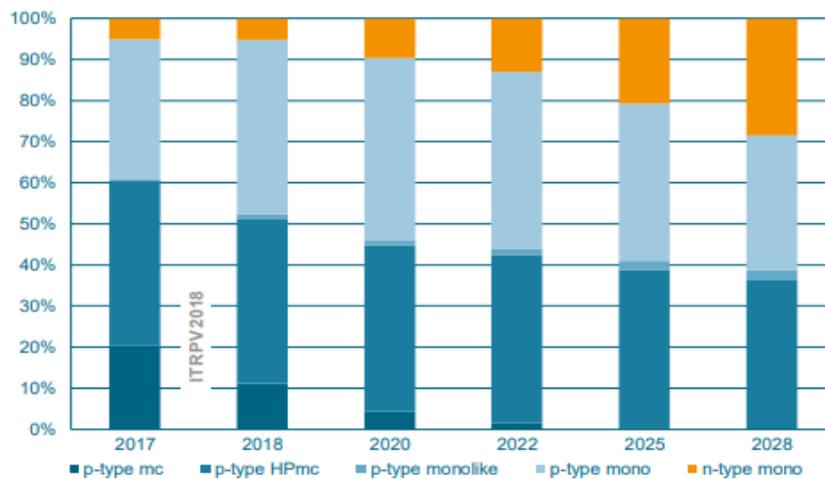


Fig. 1 : La part du type des plaquettes du silicium mono et multicristallin dans l'industrie des modules photovoltaïques ; actuelle et dans la perspective jusqu'à 2028 [2].

Toutefois, les performances électriques des cellules et modules solaires à base de silicium sont limitées par la présence de multiples défauts cristallins tels que les dislocations, les joints de grains dans le multicristallin ainsi que la présence des impuretés métalliques (Fe, Cr, ...etc.) et autres éléments tels que l'oxygène qui est présent sous forme interstitiel et en précipités avec une forte teneur ( $10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) dans le silicium monocristallin élaboré par la technique de croissance Czochralski (Si-Cz) [3]. Dans le domaine photovoltaïque les plaquettes de Si-Cz dopées au bore pour obtenir une conductivité de type-P gagnent du terrain chaque année dans la production de modules PV en utilisant notamment les nouvelles

structures de cellules à hauts rendements de conversion qui nécessitent des plaquettes avec une durée de vie des porteurs de charges élevée. Cependant, il a été constaté un phénomène de dégradation des performances électriques des cellules et modules fabriqués à base de ce matériau, après exposition prolongée à la lumière, communément appelé Light-Induced-Degradation (LID). Ce phénomène est observé aussi dans le Si-mc de type-P. Les recherches et études menés sur ce phénomène ont démontré que cette dégradation est due à la formation sous illumination des défauts métastables liés au bore-oxygène (BO) et qui sont activés une fois le matériau exposé à l'éclairement. Ce phénomène dégrade la durée de vie des porteurs de charges minoritaires dans les plaquettes de silicium, ce qui affecte le rendement de conversion photovoltaïque des cellules solaires fabriquées et la diminue de 5 à 10% durant une exposition prolongée à la lumière [4]. L'impact de ce phénomène est plus prononcé dans les plaquettes de Silicium mono élaborées par la technique Si-Cz type p dopées au bore à cause de la forte teneur en oxygène, ou l'effet LID est lié au complexes Bore-Oxygène (BO). En conséquence, la dégradation entraînera une perte de puissance des modules variant de plusieurs watts à des centaines de KW pour les grandes installations photovoltaïques. Il est donc impératif pour l'industrie PV de comprendre les mécanismes d'apparition de ce phénomène dans les plaquettes de silicium afin de les neutraliser.

L'utilisation des plaquettes type-N dopées au phosphore est l'une des solutions, mais elle présente des inconvénients à savoir : une mauvaise uniformité de la résistivité à travers les plaquettes. Durant la fabrication de la cellule et au niveau de la formation de la jonction électrique  $p^+n$  avec un dopage du bore, un budget thermique plus conséquent est dépensé. Cela est dû à la valeur du coefficient de diffusion du bore dans le silicium qui est plus faible, ce qui nécessite une grande énergie d'activation.

Une autre approche pour réduire l'effet des complexes BO, qui a été développée par des groupes de recherches en collaboration avec des industriels, est le traitement thermique rapide des plaquettes dans un four RTP (Rapid Thermal Process) avec des paramètres appropriés, un temps de procédés très court et une grande vitesse de refroidissement permettant de figer les atomes d'oxygène et la croissance d'une densité de leurs précipités réduisant ainsi la génération d'une densité importante des défauts BO.

Ce travail est constitué de deux parties, dans le premier chapitre nous avons mené une étude bibliographique sur les propriétés optoélectriques et structurelles du silicium notamment les défauts métastables liés au bore-oxygène. Une partie de ce chapitre est consacré aux techniques d'élaboration du silicium mono et multicristallin. Ensuite une attention particulière a été portée à la description des mécanismes de recombinaison des porteurs de charges électriques dans le silicium. A la fin de ce chapitre nous avons présenté la structure d'une cellule solaire photovoltaïque à base de silicium et son principe de fonctionnement avec ses principaux paramètres de performances électriques.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons la partie expérimentale que nous avons réalisée avec l'interprétation et les discussions des résultats obtenus sur : l'effet du phénomène LID, sur la durée de vie des porteur de charges dans les plaquettes mono et multicristallin sans et avec un traitement RTP ainsi que l'effet du phénomène LID sur les performances électriques des cellules solaires à base de Si-Cz et Si-mc exposées à une illumination prolongée.

## Références

- [1] Photovoltaics report, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE, Freiburg, 19 June 2018. [www.ise.fraunhofer.de](http://www.ise.fraunhofer.de)
- [2] ITRPV 2018, international technology roadmap for Photovoltaic, Ninth Edition 2018, September 2018. <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2018/>
- [3] K. Bothe et al. Prog. Photovolt: Res. Appl, 13, (2005), p.287.
- [4] Axel Herguth and Giso Hahn, Journal of Applied Physics, 108, (2010), p.114509

**CHAPITRE I**  
**LES PROPRIETES DU SILICIUM MONO ET**  
**MULTICRISTALLIN TYPE P**

## **I.1 Introduction**

Nous avons présenté dans ce chapitre la description des principes de base pour expliquer la dégradation de la durée de vie des plaquettes et les performances électriques de la cellule photovoltaïque. Il est nécessaire d'évoquer les propriétés électriques avec une description détaillée sur les mécanismes de recombinaisons des porteurs de charge électriques dans le silicium, ainsi que les propriétés structurales du silicium et la description des défauts présents dans sa structure tels que les défauts ponctuels, linéaires et les défauts à trois dimensions. Nous avons décrit brièvement les techniques d'élaboration du silicium monocristallin et multicristallin. Une attention particulière a été consacré aux défauts métastables liés au bore oxygène (BO) dans les plaquettes de silicium de type-p où nous avons montré comment la durée de vie des porteurs dans le silicium est liée au complexes BO. Enfin, nous avons présentés le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à une jonction  $n^+p$  avec le modèle qui régit les paramètres électriques tels que le courant photogénéré, le courant de court-circuit, la tension du circuit-ouvert, le facteur de forme et le rendement de conversion photovoltaïque.

## **I.2 Propriétés structurales et électriques du silicium**

Malgré les propriétés optoélectroniques modestes dû à son gap d'énergie indirect avec une faible absorption dans le spectre solaire, le silicium reste le semiconducteur le plus utilisé dans le domaine de la microélectronique pour la fabrication de circuits-intégrés [1], des microprocesseurs et autres composants ainsi que dans l'industrie photovoltaïque pour la fabrication des cellules et modules solaires photovoltaïques où il domine avec plus de 90% [2]. Son utilisation massive profite d'études très poussées, ce qui a permis la maturité technologique des étapes de sa production ainsi que celles de la fabrication des composants dans la microélectronique et dans l'industrie photovoltaïque.

### **❖ Propriétés structurales :**

La structure cristalline du silicium est celle du diamant comme illustrée dans la Figure I.1. Elle peut aussi être vue comme deux réseaux cubiques à faces centrées emboîtées l'une dans l'autre. Les liaisons entre les atomes sont de type covalent avec une distance interatomique de 2.35 Å et un paramètre de maille  $a=5.43$  Å [3,4].

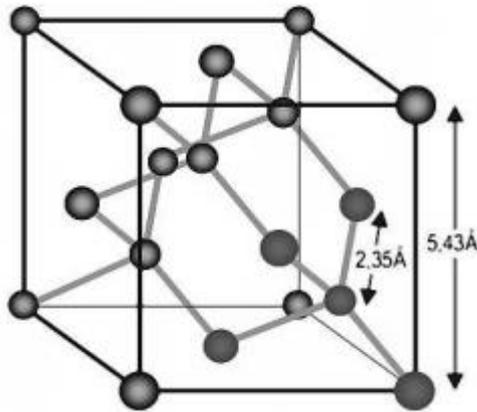


Fig. I.1 : la structure cristallographique du silicium monocristallin (Type diamant) [4].

❖ **Propriétés électriques :**

Dans la représentation classique d'un semi-conducteur en structure de bandes d'énergie, les électrons qui vont participer aux phénomènes de transport sont répartis en deux bandes : une bande de valence et une bande de conduction [5].

La bande interdite (gap) du silicium, séparant la bande de valence de la bande de conduction est égale à  $E_g=1.124$  eV. Le silicium est caractérisé par un gap indirect puisque le minimum de la bande de conduction est repéré en un point autre que le maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin [4] avec deux valeurs différentes du vecteur  $k$  comme elle le montre la figure I.2.

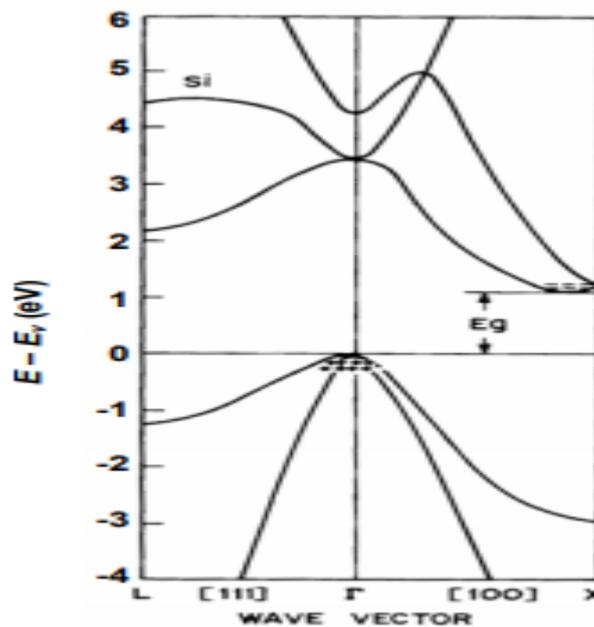


Fig. I.2 : Structure de bandes d'énergie du silicium [4].

### I.3 Les défauts dans le silicium :

Les propriétés précédentes sont celle du silicium parfait (sans défauts). Mais en réalité le silicium présente des défauts cristallographiques (joints de grains, macles, dislocations) et chimiques (oxygène, carbone, impuretés métalliques) qui influent sur les propriétés électriques et mécaniques du silicium telle que la conductivité électrique.

Il existe plusieurs sortes de défauts cristallins : défauts ponctuels, défauts linéaires, défauts plans et défauts à trois dimensions [6].

#### I.3.1 Les défauts structurels dans le silicium :

Afin d'illustrer ces défauts, nous avons utilisé la configuration cristalline parfaite et simplifiée représentée dans la figure 3 [6].

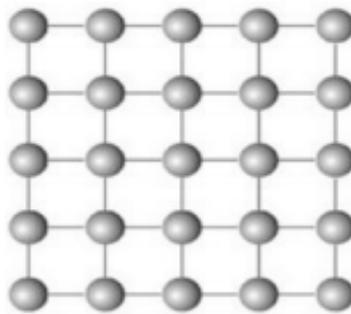


Fig. I.3 : Configuration atomique simplifiée sans défauts.

##### a- Les Défauts ponctuels :

Si un atome est manquant en un nœud du réseau cristallin, ceci donne lieu à la création d'un site lacunaire (Figure I.4). Elle permet la mobilité des atomes ou la diffusion des atomes à l'état solide. Aussi, ces défauts augmentent la résistance électrique du matériau en freinant la propagation des porteurs de charges électriques. Les lacunes diminuent la densité du cristal [6].

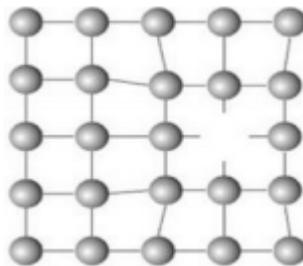


Fig. I.4 : Représentation d'une lacune et son impact dans un réseau cristallin.

Un atome additionnel occupant une place entre les sites réguliers, est appelé **interstitiel** (Figure I.5). Il peut être : **Auto-interstitiel** : atome de même nature ou **Hétéro-interstitiel** : atome de nature différente ex : les impuretés.

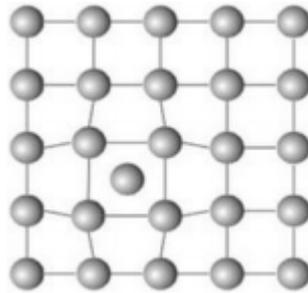


Fig. I.5 : Déformation du réseau cristallin par le rajout d'un atome interstitiel.

**b- Les Défauts linéaires :**

Les défauts linéaires concernés dans ce cas sont appelés **dislocations**. Les dislocations sont obtenues par le glissement **b** d'une partie du cristal le long d'un plan. Ils en existent deux types : la dislocation coin et la dislocation vis.

On distingue les dislocations coin, pour lesquelles **b** est perpendiculaire à la ligne de dislocation, et les dislocations vis, pour lesquelles **b** est parallèle à la ligne de dislocation.

Par comparaison à un plan parfait (Figure I.6.a), une dislocation coin apparaît comme un plan supplémentaire est inséré dans le cristal (Figure I.6.b).

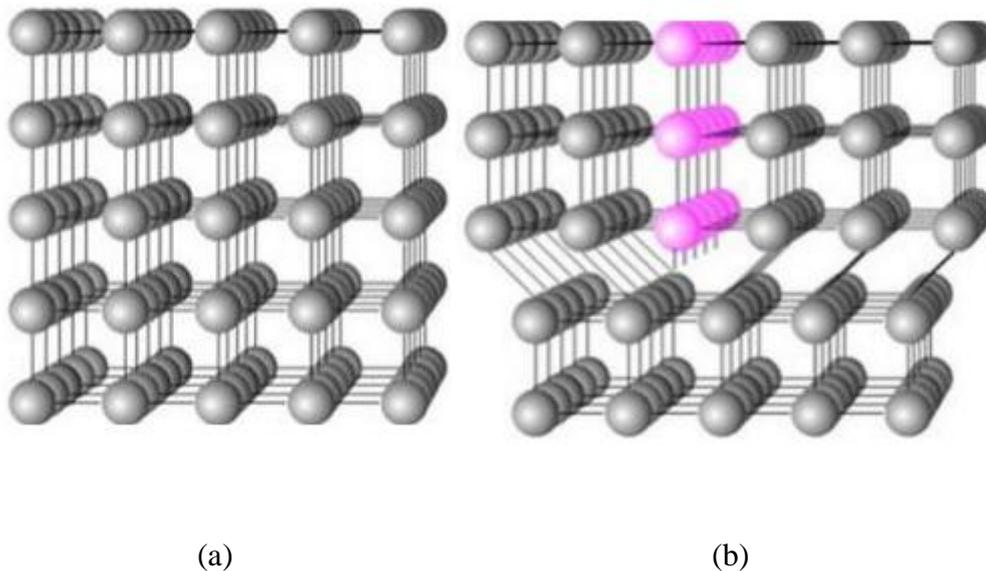


Fig. I.6 : Schéma deux de configurations cristalline : a) sans défauts de dislocation  
b) avec dislocation.

**c- Les Défauts à trois dimensions :**

**Les précipités :** Si les impuretés sont présentes dans des concentrations supérieures à leur solubilité à une température donnée, ils peuvent former des précipités. Le précipité peut germer lors de la solidification, ou du refroidissement après croissance ou pendant le traitement thermique. Les précipités formés sont généralement composés de silicium, ils

peuvent être formés dans le grain et au niveau des joints de grains. Leur taille et la distance qui les sépare ont une très grande influence sur les propriétés mécaniques et électriques du semiconducteur [6].

### I.3.2 Les défauts métastables liés au bore-oxygène (BO)

Le silicium cristallin utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques n'est pas un cristal parfait. Malgré les étapes de purification, ce matériau contient des impuretés. Celles-ci ont une forte influence sur les propriétés de transport et de recombinaison des charges libres et donc sur les performances photovoltaïques des cellules [7]. Les cellules solaires fabriquées à partir de silicium Czochralski de type p dopé au bore, souffrent d'une dégradation induite par la lumière de la durée de vie des porteurs de charge (LID, pour «Light-Induced-Degradation»), lorsque les cellules solaires sont exposées à des températures comprises entre 100°C et 200°C sous éclairage. L'un des principaux défauts responsables de cette dégradation est le défaut généré par l'oxygène dans le silicium tel que : un complexe associant le bore et l'oxygène (complexe BO) qui peut réduire l'efficacité de conversion de 10% maximum [8].

L'origine physique de cette dégradation a été récemment expliquée et elle serait liée à la diffusion sous éclairage d'un complexe associant deux atomes d'oxygène en position interstitielle  $\{O_i\}_2^{2+}$  qui serait capturé ensuite par le bore en position substitutionnelle  $\{B_s\}$  pour former le complexe  $\{B_s, O_i, O_i\}^+$ . Ce complexe se présente sous deux configurations différentes dans le silicium et il introduit pour chacune d'elle un niveau d'énergie profond dans la bande interdite. Le premier est situé à 0,41 eV et le deuxième à 0,6 eV au-dessus de la bande de valence. Cette dégradation sous éclairage est d'autant plus forte que les concentrations en bore et oxygène dissous sont élevées. Il est également important de remarquer que cette dégradation est complètement annulée par un recuit à une température supérieure à 170 °C [4].

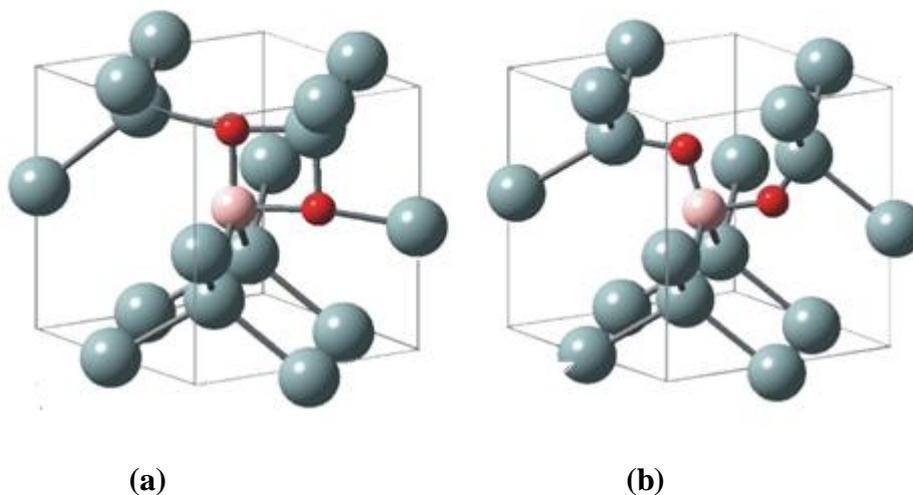


Fig. I.7 : Configuration des défauts métastables liés au complexe  $B_sO_{2i}$  dans le réseau du silicium : la forme carrée de  $B_sO_{2i}$ ,  $B_sO_{2i}^{sq}$  (a) est la forme la plus stable à l'état de charge positive et métastable à l'état de charge neutre. La forme décalée (Staggered)  $B_sO_{2i}^{st}$  (b) est la configuration la plus stable à l'état de charge neutre [9].

### I.3.2.1 Quantification des complexes métastables liés au BO

Par rapport aux défauts liés aux impuretés métalliques ou on peut calculer leur densité en atomes/cm<sup>-3</sup>, Il est pratiquement impossible d'évaluer la concentration des défauts métastables liés aux BO  $N_t$  parce que la section-efficace de capture  $\sigma_n$  de ce type de défauts reste un paramètre inconnu. En utilisant le modèle SRH, la durée de vie des porteurs affectée par la recombinaison dû aux complexes BO est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_{BO}} = \sigma_n v_{th} N_t \quad (I.1)$$

Où  $\sigma_n$  et  $v_{th}$  sont la section efficace de capture et la vitesse thermique des électrons respectivement.

Comme la durée de vie dans le silicium sous éclaircissement est sensible seulement aux défauts liés au BO, on peut définir une concentration effective  $N_t^*$  proportionnelle à la concentration des défauts BO  $N_t$  et fonction de l'inverse de la durée de vie et en fonction du temps d'éclaircissement [6].

$$N_t^* = \sigma_n v_{th} N_t = \frac{1}{\tau_t} - \frac{1}{\tau_0} \quad (I.2)$$

Où :

$\tau_0$  : est la durée de vie initiale à  $t=0$ .

$\tau_t$  : est la durée de vie après un temps (t) d'éclaircissement.

Après dégradation complète de la durée de vie  $\tau=\tau_d$  qui est atteinte après un temps de saturation. On peut lier la concentration effective  $N_t^*$  au taux de générations de la densité des défauts métastables  $R_{gen}$  avec un facteur de normalisation  $Y = N_t^* / N_{tsat}^*$ . L'équation suivante régit l'évolution de la densité effective et le taux de génération en fonction du temps d'éclaircissement t :

$$N_t^*(t) = N_{tsat}^* (1 - e^{-R_{gen} \cdot t}) \quad (I.3)$$

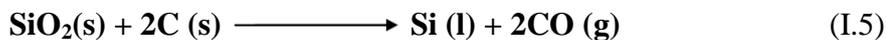
Généralement la constante  $R_{gen}$  dépend de la température et de la concentration du bore. A ce stade, l'activation thermique des complexes BO peut être décrite par :

$$R_{gen} = \kappa_0 \exp\left(-\frac{E_{gen}}{k_B T}\right) \quad (I.4)$$

Avec  $\kappa_0$  un facteur pré-exponentiel,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $E_{gen}$  l'énergie d'activation.

### I.4 Techniques d'élaboration du silicium :

Le silicium est le deuxième élément de la croûte terrestre. Il est présent sous forme de silice ( $SiO_2$ ) contenue dans le sable ou le quartz. L'obtention du silicium à partir de silice se fait par réduction de la silice par du carbone dans des fours électriques à arc [10].



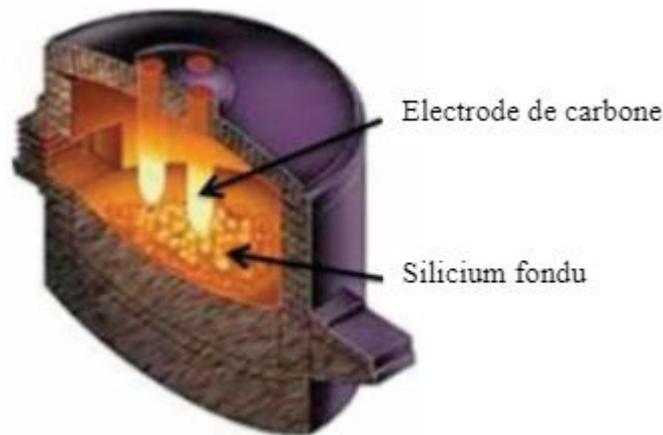
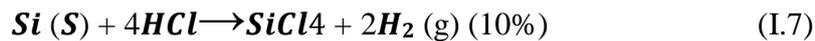
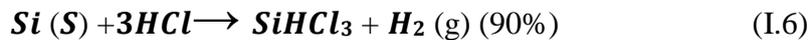
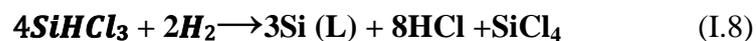


Fig. I.8 : Four à arc pour la production du silicium métallurgique  
Par carbo-réduction [10].

A la fin de cette opération on obtient le silicium métallurgique pure à 98% jusqu'à 99%. Mais pour obtenir un silicium avec moins d'impuretés, on procède à d'autre technique de purification. La plus connus est celle de "SIEMENS", qui consiste à dissoudre le silicium métallurgique solide dans de l'acide chlorhydrique (HCl) et obtenir le silicium sous forme de gaz de trichlorosilane (SiHCl<sub>3</sub>) à 90% et SiCl<sub>4</sub> à 10% :



Pour obtenir du silicium plus pur, on utilise une distillation répétée du gaz SiHCl<sub>3</sub> avec de l'hydrogène très pure pour la réduction :



Après solidification, cette opération nous donne du polysilicium (Fig I.9) qui sera utilisé dans le photovoltaïque selon son grade de pureté.

Afin d'obtenir du silicium d'une pureté poussée, le procédé FZ "Float-Zone" est couramment utilisé et il est basé sur la ségrégation des métaux entre l'interface de la zone solide-liquide. Le degré de pureté dépend du nombre de répétition de l'opération. Via cette technique on peut produire du silicium appelé Solar Grade (SoG) avec une pureté de 6N, soit 99,9999% [8]. L'obtention du silicium grade électronique (EG), nécessite la répétition de cette opération jusqu'à atteindre une pureté de 10N et plus.



Fig. I.9 : Poly-silicium intrinsèque obtenu après distillation et purification.

Pour obtenir les plaquettes, l'étape de croissance cristalline permet l'obtention de lingot de silicium avec l'une des techniques de tirage connue et durant laquelle le type de conductivité est déterminé selon la nature des atomes de dopage qui seront introduits durant l'étape de croissance. Le silicium type-p est obtenu avec le dopage d'atomes accepteurs tels que le Bore, et le type-n est obtenu avec le dopage d'atomes donneurs tels que le phosphore. Le niveau de dopage contrôle la valeur de résistivité obtenue  $\rho(\Omega.cm)$ . Le silicium cristallisé est ensuite découpé en briquelette puis en plaquettes en utilisant des scies à fils de diamant et de scie multi-fils [8].

#### **I.4.1 Cristallisation des lingots de silicium :**

Une fois le silicium est purifié, il est cristallisé. Plusieurs techniques de cristallisation des lingots de silicium existent selon la qualité du cristal souhaitée. On distingue deux principaux types de lingot : les lingots monocristallins (c-Si), les lingots multicristallins (mc-Si). Le choix de la technique de cristallisation sera motivé par le budget thermique et influera sur la qualité électrique des lingots réalisés [7].

##### **I.4.1.1 Silicium monocristallin**

Deux techniques permettent d'obtenir des lingots de silicium monocristallin : le procédé Cz (Czochralski) et le procédé FZ (méthode de la fusion de zone).

###### **a- Procédé Czochralski (Cz):**

Le procédé de tirage Cz a été inventé par le chimiste polonais Czochralski. Les plaquettes obtenues sont pratiquement de bonne qualité. Cependant, leur coût de fabrication reste élevé pour une application photovoltaïque terrestre. Les plaquettes permettent par la suite la réalisation de cellules avec de très bons rendements de conversion [4].

Le silicium est contenu dans un creuset en quartz ( $SiO_2$ ) puis porté jusqu'à sa température de fusion. Après avoir obtenu un bain de silicium homogène, un germe est mis en contact avec la surface. Le germe et le creuset tournent en sens opposés. Un monocristal se forme alors dans la continuité du germe et son diamètre est contrôlé par les paramètres de cristallisation (température, vitesse de tirage, vitesses de rotation du lingot et du creuset). Les dopants (bore, phosphore...) sont ajoutés initialement avec la charge de silicium pour obtenir le type de conductivité P ou N respectivement. Le principe du procédé Cz est présenté sur la Figure. I.10 [7].

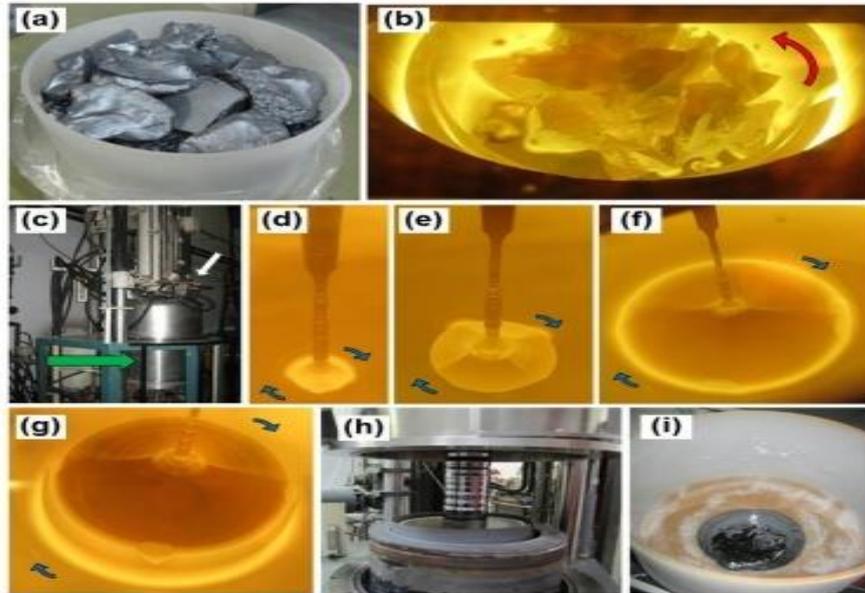


Fig. I.10 : Etapes de cristallisation d'un lingot par la technique Czochralski (Cz).

- (a) Le silicium charge est placé dans un creuset en quartz.
- (b) Le creuset est placé dans le four ; la flèche rouge indique son sens de rotation.
- (c) Vue extérieure du four Cz : la flèche verte indique l'emplacement du creuset à l'intérieur et la flèche blanche indique l'ouverture permettant la surveillance du bain de silicium.
- (d) Le germe est approché du silicium fondu ; il tourne (flèche bleue) dans le sens opposé au creuset.
- (e) et (f) Croissance du lingot.
- (g) Apparition d'arêtes sur les bords du lingot.
- (h) Ouverture du four après le refroidissement.
- (i) Reste de silicium au fond du creuset à l'issue de la cristallisation.

Cependant, les lingots de silicium obtenus par la méthode de Czochralski sont principalement contaminés par l'oxygène avec une forte concentration qui varie entre  $5 \times 10^{17}$  et  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [7].

La figure I.11 présente deux lingots de silicium obtenu par la méthode Czochralski: le premier avec un diamètre de 150 mm et le second de 200 mm de diamètre.



Fig. I.11 : lingots de silicium cristallin élaborés par la technique Czochralski.

**b-Procédé de la Zone Flottante (Fz) :**

La méthode de la Zone Flottante (Float Zone -FZ) repose sur le principe de la fusion d'une zone limitée d'un lingot de silicium à l'aide d'une bobine d'induction mobile qui se déplace tout au long de ce dernier comme le montre la figure I.12 Ceci permet de faire fondre localement le silicium. Un germe monocristallin est placé à l'une des extrémités. La bobine mobile positionnée à l'interface germe-lingot permet l'obtention d'une zone liquide de quelques centimètres d'épaisseur. Son déplacement du bas vers le haut entraîne la cristallisation du lingot monocristallin avec la même orientation que le germe. En parallèle, des gaz dopants peuvent être injectés au niveau de la zone fondue, dans le but de générer un dopage contrôlé et homogène tout au long du lingot. Du fait de l'absence de creuset et du contrôle de l'atmosphère, la concentration en oxygène interstitiel est 10 à 100 fois plus faible que dans le Si-Cz [10]. Aussi, la concentration en métaux de transition tels que les éléments 3d (Fe, Cr, Cu, Mo,...etc.), est beaucoup plus faible par rapport à celle obtenue par la technique Cz.

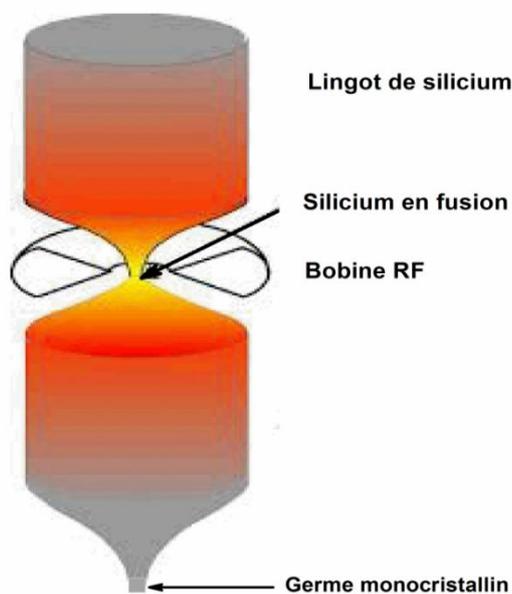


Fig. I.12 : Schéma de principe du procédé FZ.

Le principal inconvénient de ces techniques de cristallisation reste leur coût élevé. Par ailleurs, la forme circulaire des cristaux obtenus les rend peu adaptés au remplissage des modules.

#### I.4.1.2 Silicium multicristallin (Procédé de solidification directionnelle)

Le silicium multicristallin est devenu aujourd'hui la technologie la plus utilisée. A elle seule elle représente près de 50% du marché. Ces cellules sont obtenues par couplage de cristaux de silicium ce qui rend sa structure hétérogène.

##### ❖ Procédé de solidification directionnelle :

Le silicium multicristallin n'est pas idéal par rapport au silicium monocristallin, mais il est le mieux adapté à la fabrication de cellules photovoltaïques. Ce silicium permet des rendements variant de 16,5% à 22 % selon la pureté du silicium utilisé et la structures de la cellule avec des coûts de fabrication moindres que pour le monocristallin. Le lingot est cristallisé par solidification dirigée dans le but de produire une structure des grains colonnaires. La technologie du silicium multicristallin produit des lingots parallélépipédiques par refroidissement directionnel de bas en haut d'une masse de silicium en fusion dans un creuset à base de quartz pure. Dans un premier temps, la charge de silicium auquel des impuretés dopantes sont incorporées, est fondu dans un creuset en silice. Puis, la chaleur est extraite par le bas du lingot et les premiers cristaux germent sur le fond du creuset comme illustré dans la figure I.13. L'interface solide/liquide se déplace ensuite vers le haut jusqu'à la cristallisation complète. En fin de cristallisation, le lingot est taillé en éliminant 2 à 3 cm de chaque côté. La partie basse et les côtés du lingot sont généralement contaminés par diffusion du carbone venant du graphite enveloppant le creuset et la partie du haut est riches en éléments métalliques (Fe, Cr, Mn, Cu, ...etc.), résultat du mécanisme de ségrégation à l'interface liquide-solide durant la cristallisation. Enfin, les lingots cristallisés sont découpés en briques. Cette technique permet d'obtenir des lingots jusqu'à 800 kg et requiert beaucoup moins d'énergie par kilogramme de silicium que les procédés Cz et FZ [8].

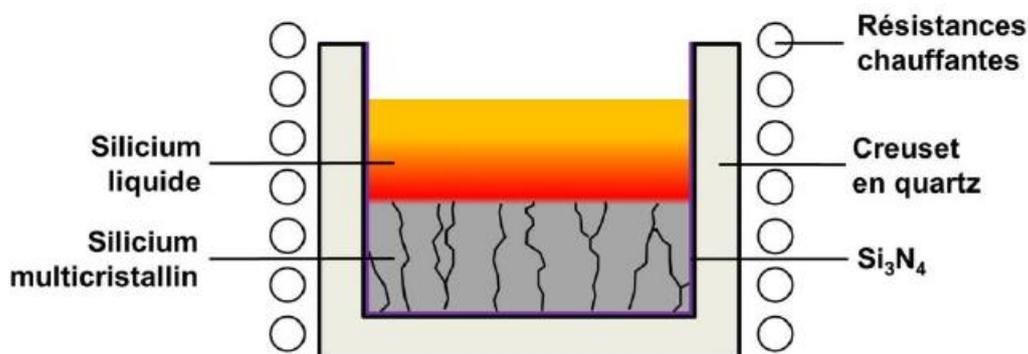


Fig. I.13 : Principe du four à solidification directionnelle (DSS) [11].

## I.5 Les mécanismes de recombinaison des porteurs de charges électriques dans le Silicium

La grandeur physique primordiale qui caractérise la recombinaison des porteurs dans un semiconducteur est la durée de vie des porteurs libres, elle représente le temps qui sépare la génération d'un porteur libre de sa recombinaison [4].

La recombinaison est l'opposé de la génération et correspond aux mécanismes conduisant à la perte de paires électron/trou, avec l'énergie excédentaire émise sous forme de phonons ou de photons. Expérimentalement, c'est la durée de vie des porteurs minoritaires  $\tau_{n,p}$  qui est mesurée ; elle correspond au temps moyen au bout duquel une paire électron-trou générée se recombine. La valeur de ce paramètre peut être déterminée, pour le silicium de type p ou n, à partir du taux de recombinaison U [12,13] :

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{U} \quad \text{Pour le silicium type P} \quad , \quad \tau_p = \frac{\Delta p}{U} \quad \text{Pour le silicium type n}$$

Où  $\Delta n$  et  $\Delta p$  est la densité d'électrons et de trous en excès. Dans notre cas, ils correspondent aux porteurs photo générés. On parle aussi de porteurs injectés. En général, le taux d'injection d'électrons  $\Delta n$  est égal à celui  $\Delta p$  des trous et le paramètre  $\Delta n$  est utilisé pour décrire le taux de porteurs minoritaires en excès des échantillons de type n et p. L'interprétation de la durée de vie n'est pas simple car il existe différents mécanismes de recombinaison intervenant simultanément en surface et en volume d'un échantillon. On définit donc une durée de vie effective  $\tau_{\text{eff}}$  en tenant compte de l'ensemble de ces mécanismes. En général, c'est cette grandeur qui est mesurée et qui sert de comparaison.

Trois principaux mécanismes permettent la recombinaison des porteurs de charge dans un semiconducteur hors équilibre thermodynamique : la recombinaison radiative, la recombinaison Auger et la recombinaison via le mécanisme de Shockley Read Hall (recombinaison SRH), comme il est illustré dans la figure I.14. Nous présenterons également la recombinaison en surface qui est un cas particulier de la recombinaison SRH.

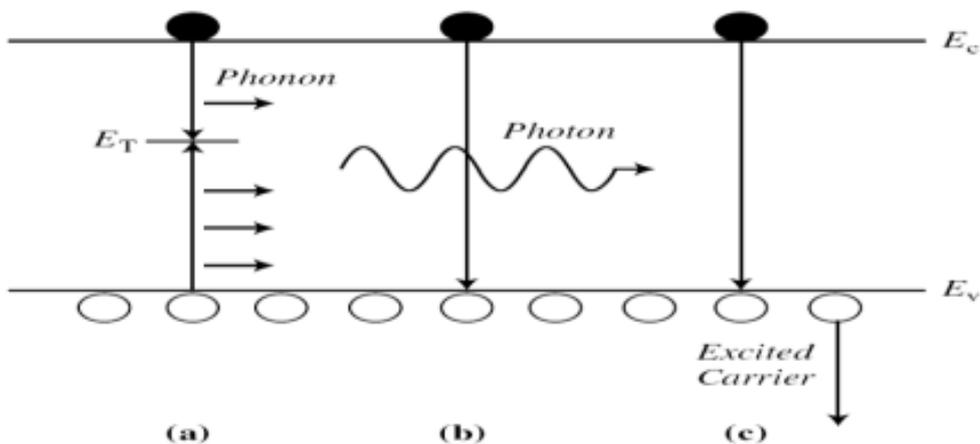


Fig. I.14 : Types de recombinaison dans un semi-conducteur type P :  
(a) SRH, (b) Radiative, (c) Auger

## I.5.1 La recombinaison radiative (Band-à-Band)

La recombinaison radiative est le mécanisme inverse de l'absorption optique. Un électron de la bande de conduction se recombine directement avec un trou de la bande de valence. L'énergie associée est libérée principalement sous la forme d'un photon. Ce photon peut à son tour être absorbé dans le matériau. On définit le taux de recombinaison radiative  $U_{rad}$  et la durée de vie  $\tau_{rad}$  associée à ce mode de recombinaison par [4] :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(p_0 + n_0 + \Delta n)} \quad (I.9)$$

Où  $p_0$  et  $n_0$  sont les concentrations respectives de trous et d'électrons à l'équilibre.  $\Delta n$  est le niveau d'injection et  $B$  le coefficient de recombinaison radiative tel que :

$$B(300k) = 4,7310 \cdot 10^{-15} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour les semiconducteurs type p :  $p_0 \approx N_A$  et  $n_0 = \frac{n_i^2}{N_A} \ll p_0$

Où  $N_A$  désigne la concentration de dopant accepteur.

De ce fait on néglige  $n_0$ , la relation (I.5) devienne :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(N_A + \Delta n)} \quad (I.10)$$

Donc la durée de vie radiative est proportionnelle à l'inverse de la densité de porteurs :

$$\tau_{rad} \propto \frac{1}{n}$$

Le photon émis possède une énergie proche de la bande interdite, il n'est donc que faiblement absorbé de manière à pouvoir sortir du semiconducteur. Ce type de recombinaison est négligé dans le silicium caractérisé par une bande indirecte.

## I.5.2 La recombinaison Auger

L'énergie libérée par la recombinaison d'un électron et d'un trou est transférée à une troisième particule, soit à un électron (e) de la bande de conduction (processus eeh) dans le silicium type-n, soit à un trou (h\_hole) de la bande de valence (processus eh\_h) dans le silicium type-p. Cette énergie est ensuite libérée dans le semi-conducteur par relaxation thermique. Selon la structure de bande du semi-conducteur, des phonons supplémentaires peuvent être impliqués dans les deux processus de recombinaison intrinsèque afin de prendre en compte la conservation de la quantité de mouvement [14]. La durée de vie Auger  $\tau_{Auger}$  diminue donc lorsque le dopage ou le niveau d'injection augmentent. Celle-ci est définie pour le silicium de type-p par [4] :

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_n (pn^2 - n_0^2 p_0)} + \frac{1}{C_p (np^2 - n_0 p_0^2)} \quad (I.11)$$

Avec les constantes  $C_n = 2.8 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $C_p = 9.9 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  les coefficients d'Auger.

Dans le cas de faible injection et pour un semiconducteur de type p, la durée de vie associée à la recombinaison Auger ne dépend que de la concentration du dopage  $N_A$  :

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_p (N_A^2)}$$

Dans le cas de forte injection ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), le taux de recombinaison Auger dépend de la densité des porteurs de charges en excès pour les deux types n et p [15], elle est donnée par :

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_a (\Delta n^2)}$$

Avec le coefficient ambipolaire  $C_a = C_n + C_p = 1.66 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### I.5.3 Recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH)

Ce mécanisme décrit les recombinaisons assistées par la présence de niveaux d'énergie dans la bande interdite, généralement introduits par les défauts cristallographiques et les impuretés métalliques (Cu, Fe, Au, ...) présentes dans le matériau et reposant sur les recombinaisons assistées par multi-phonons. Ces niveaux, appelés pièges, facilitent la recombinaison des porteurs par un mécanisme en deux étapes. Un électron de la bande de conduction va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Ensuite, une deuxième relaxation va lui permettre de se recombiner avec un trou de la bande de valence comme le montre la figure I.15 [13].

Ces niveaux sont caractérisés par leur densité  $N_t$ , la position en énergie  $E_t$  qu'ils occupent dans la bande interdite par rapport à la bande de valence et qui sont responsables de la chute de la durée de vie des porteurs  $\tau_{SRH}$ , en créant des centres de recombinaison. Ainsi que leur section efficace de capture des électrons  $\sigma_n$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), des trous  $\sigma_p$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) qui représentent leur aptitude à capturer chacun des deux types de porteurs [4].

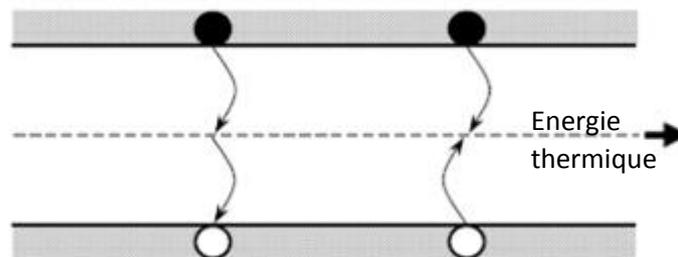


Fig. I.15 : Mécanisme de recombinaison SRH

Lorsque la densité  $N_t$  du niveau d'énergie est très inférieure au dopage  $N_A$  du matériau, la durée de vie  $\tau_{SRH}$  dans le cas du silicium type-p est définie par :

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(N_A + p_1 + \Delta n)}{N_A + \Delta n} \quad (I.12)$$

$\tau_{n0}$  et  $\tau_{p0}$  sont reliés respectivement aux sections efficaces de capture des électrons  $\sigma_n$  et des trous  $\sigma_p$  du niveau d'énergie, à sa densité  $N_t$ , et à la vitesse thermique des électrons  $v_{th}$  par :

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p N_t v_{th}} \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n N_t v_{th}} \quad (I.13)$$

Les termes statistiques  $n_1$  et  $p_1$  sont les densités respectives d'électrons et de trous lorsque le niveau de Fermi coïncide avec le niveau d'énergie. Ceux-ci sont définis par :

$$n_1 = N_c \exp\left(\frac{-E_c - E_t}{KT}\right) \quad p_1 = N_v \exp\left(\frac{-E_t - E_v}{KT}\right) \quad (I.14)$$

Où  $N_c$  et  $N_v$  sont les densités efficaces des états dans la bande de conduction  $E_c$  et de valence  $E_v$ .

### I.5.4 Recombinaison en surface

L'ensemble des mécanismes précédents constitue des recombinaisons ayant lieu en volume du matériau. Il faut également considérer les recombinaisons de surface dont le mécanisme est illustré figure I.16. La surface représente une forte discontinuité de la structure cristalline du silicium. L'interruption brutale de la périodicité du cristal entraîne de nombreux défauts structuraux, introduisant dans le gap du silicium des niveaux énergétiques qui vont assister les phénomènes de recombinaison. Ces défauts sont principalement des liaisons pendantes, c'est-à-dire des atomes de silicium auxquels il manque une liaison covalente et qui ne sont donc pas dans une configuration électronique stable. Le formalisme du mécanisme de recombinaison SRH peut être reformulé dans ce cas, avec des recombinaisons par unité de surface plutôt que par unité de volume [16].

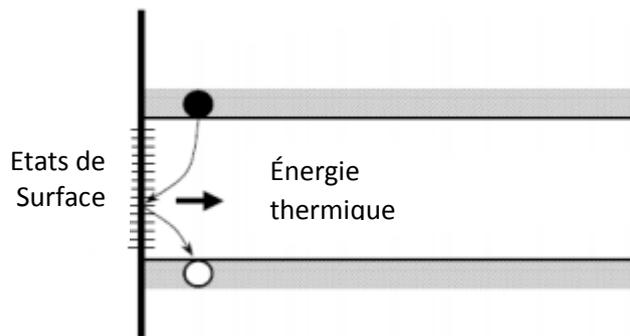


Fig. I.16 : Mécanismes de recombinaison de surface.

➤ **La recombinaison totale effective :**

$$U_{\text{eff}} = U_{\text{SRH}} + U_{\text{Rad}} + U_{\text{Auger}} + U_{\text{S}} = \frac{\Delta n}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{\Delta n}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{\Delta n}{\tau_{\text{Rad}}} + \frac{\Delta n}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{\Delta n}{\tau_{\text{S}}} \quad (\text{I.15})$$

➤ **La durée de vie effective :**

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n}{U_{\text{eff}}} \quad (\text{I.16})$$

En utilisant l'équation (I.11), on obtient :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{S}}} \quad (\text{I.17})$$

Puisque le silicium est un semiconducteur à gap indirect, la recombinaison radiative n'est pas dominante et on peut la négliger. Aussi, la recombinaison Auger est prépondérante dans les semiconducteurs fortement dopées ( $>10^{18} \text{cm}^{-3}$ ), dans les SC modérément dopés ( $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) la composante Auger est négligeable et l'équation (I.13) peut être simplifiée à [12] :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{S}}} \quad (\text{I.18})$$

## **I.6 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire de structure n<sup>+</sup>p**

### **I.6.1 La structure de la cellule solaire photovoltaïque**

La cellule photovoltaïque est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi-conducteurs par exemple le silicium, elle transforme directement l'énergie lumineuse en énergie électrique par un phénomène physique appelé l'effet photovoltaïque.

Une cellule photovoltaïque est constituée de deux différentes couches. La couche supérieure est dopée N avec des porteurs de charges libres négative (dopé avec du phosphore (P)) et la couche inférieure est dopée avec des porteurs de charges libres positives P (dopé avec du bore (B)) créant ainsi une jonction PN. Cette jonction PN crée une barrière de potentiel [17].

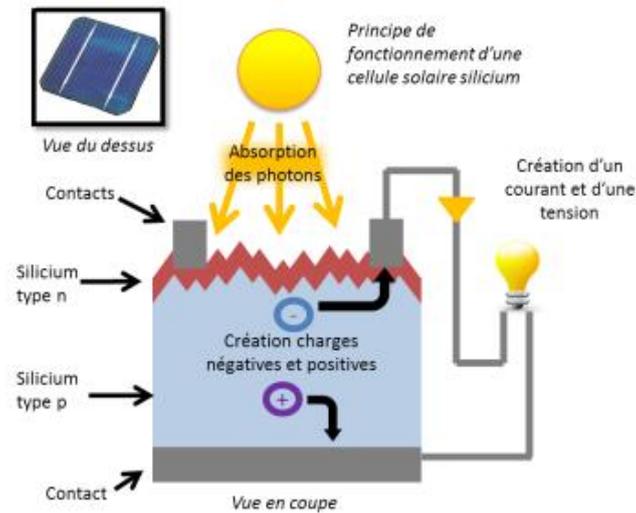


Fig. I.17 : Structure simplifiée d'une cellule solaire silicium de type p [18].

La Figure I.17 est le schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque au silicium cristallin. La structure est celle d'une diode dont la surface avant (couche n) est suffisamment étendue pour capter le maximum de rayonnement solaire. Cette couche n doit être fortement dopée pour que le contact ohmique avec la grille métallique soit de bonne qualité soit une faible résistance série. La profondeur de la jonction doit être faible, en pratique autour de  $0,3 \mu\text{m}$ , afin qu'une grande partie des photons puisse pénétrer dans le volume du matériau, de type p, appelé base de la cellule. La face avant est revêtue d'une couche antireflet servant à piéger le plus possible la lumière incidente. La grille métallique sur la face avant présente une forme particulière en forme de peigne qui réduit l'effet d'ombrage tout en permettant la collecte des porteurs. Le contact métallique arrière, le contact ohmique pleine face, doit être le meilleur possible, toujours afin de minimiser la résistance série [4].

## I.6.2 Principe de fonctionnement

La Figure I.18, qui correspond au cas d'une cellule photovoltaïque classique au silicium cristallin de type p, montre que sous éclairage, les photons provenant du soleil sont tout d'abord absorbés par la structure (1) selon un gradient d'absorption dépendant de leur longueur d'onde. Des paires électron-trou sont ensuite créées, dans la zone n, la zone p, et dans la zone de charge d'espace (ZCE) (2). Lorsque les porteurs de charge sont générés en dehors de la ZCE, la principale contribution provient du substrat de type p, ils diffusent dans le matériau et des porteurs minoritaires vont atteindre la jonction (3). Au niveau de la jonction, les porteurs minoritaires sont accélérés par le champ électrique permanent  $E$  (4). Enfin, une fois qu'ils ont rejoint l'autre partie de la cellule, ces porteurs sont collectés par les électrodes métalliques (5). L'énergie lumineuse fournie par le soleil a ainsi été transformée en énergie électrique [4].

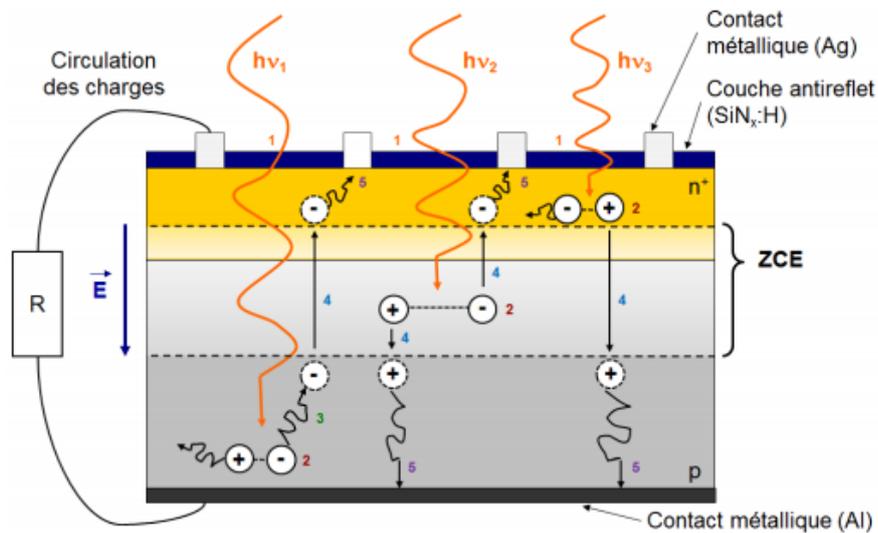


Fig. I.18 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque classique au silicium cristallin de type p [4].

## I.7 Paramètres de performances électriques d'une cellule photovoltaïque

### I.7.1 Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque

Suivant l'analogie entre le fonctionnement de la cellule photovoltaïque sous éclairage est celui d'un générateur de courant, Une cellule solaire sous éclairage peut être modélisée par un circuit électrique équivalent (Figure I.19) comprenant deux diodes  $D_1$  et  $D_2$  en parallèle [19].

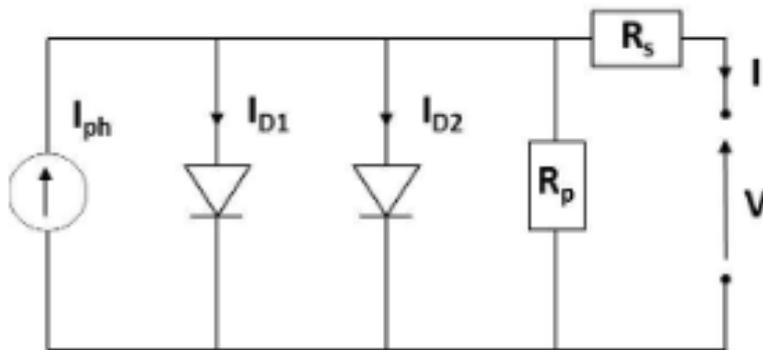


Fig. I.19 : Schéma électrique du circuit équivalent d'une cellule solaire réelle (modèle à deux diodes).

Le schéma électrique d'une cellule solaire dans ce modèle est ainsi composé :

- D'une source ou générateur de courant qui modélise le courant photogénéré  $I_{ph}$
- Deux résistances :
  - ✓ La résistance série  $R_s$  modélise les pertes résistives des différents composants de la cellule.

- ✓ La résistance parallèle  $R_p$  ou résistance de court-circuit, elle traduit les courants de fuite qui existent dans la cellule, ces courants de fuite sont dus aux défauts et impuretés dans le matériau.

➤ Deux diodes : modélisent le fonctionnement de la cellule sous obscurité et sous éclairage et traduisent principalement la prédominance d'un processus de recombinaison.

- ✓ La diode  $D_1$  (facteur d'idéalité  $\approx 1$ ) modélise les phénomènes de diffusion/recombinaisons dans les zones neutres (base et émetteur).
- ✓ La diode  $D_2$  (facteur d'idéalité  $\approx 2$ ) représente les phénomènes de génération/recombinaison et les effets tunnels dans la ZCE.

Les deux densités de courant associées à ces diodes sont définies comme suit :

$$J_{D_1(diff)} = J_{01} \left[ \exp\left(\frac{qV}{n_1KT}\right) - 1 \right] \quad J_{D_2(rec)} = J_{02} \left[ \exp\left(\frac{qV}{n_2KT}\right) - 1 \right] \quad (I.19)$$

La densité du courant totale sous éclairage  $J$ , s'exprime en fonction du photocourant  $J_{ph}$  et les pertes dû au courant d'obscurité  $J_{obs}$  et les deux résistances parallèle  $R_p$  et séries  $R_s$  par :

$$J = J_{ph} - J_{01} \left[ \exp\left(\frac{qV}{n_1KT}\right) - 1 \right] - J_{02} \left[ \exp\left(\frac{qV}{n_2KT}\right) - 1 \right] - \frac{qV + JR_s}{R_p} \quad (I.20)$$

Avec :

$I_{ph}$  : Courant de photo génération.

$J_{01}$  et  $J_{02}$  : densités de courant de saturation ( $A.cm^{-2}$ ).

$n_1$  et  $n_2$ : facteurs d'idéalité des deux diodes.

$q$  : charge élémentaire ( $q = 1.6 \times 10^{-19} C$ ).

$k_B$  : constante de Boltzmann ( $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$ ).

$T$  : température en degré K.

$V$  : Tension aux bornes de la jonction.

$I_p$  : courant de pertes résistives.

$R_p$  : Résistance parallèle.

$R_s$  : Résistance série.

## I.7.2 Grandeurs caractéristiques essentielles

La définition des paramètres d'une cellule photovoltaïque s'effectue à partir de la caractéristique courant-tension I-V. L'exemple d'une telle courbe est représenté par la figure I.20. Cette courbe est établie dans les conditions de références standards, c'est à-dire avec un niveau d'éclairage  $1 \text{ kW/m}^2$  correspondant à un spectre (AM1.5) et une température de  $25^\circ C$ . Le spectre Air-Mass 1.5 (AM1.5) représente le spectre solaire avec une densité des photons incidents par unité de temps et de surface dans l'atmosphère. Il prend en compte les pertes dû à l'absorption des photons par les molécules existants dans l'atmosphère terrestre.

On peut observer que, dans l'obscurité, la cellule solaire se comporte comme une diode. Sous éclairage, les différents paramètres caractérisant la cellule photovoltaïque peuvent être déterminés [20].

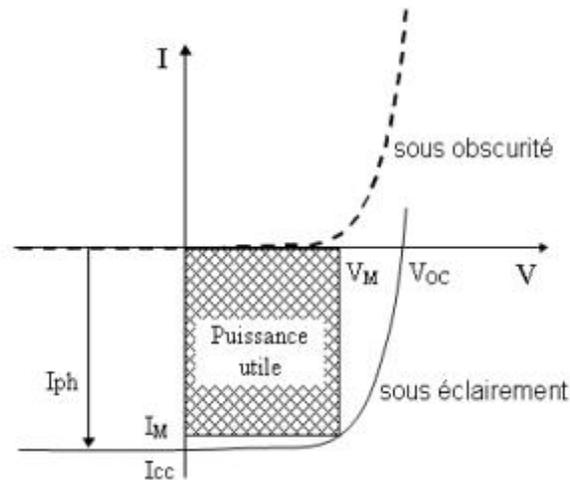


Fig. I.20 : Caractéristiques  $I = f(V)$  sous obscurité et sous éclaircissement d'une cellule solaire photovoltaïque

Les paramètres électriques de la cellule photovoltaïque sont :

- Courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ) : correspond au courant débité par la cellule quand la tension à ses bornes est nulle ( $V=0$ ) ; En pratique, ce courant est très proche du photocourant ;
- Tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) : représente la tension maximale aux bornes de la cellule quand le courant est nul ( $I=0$ ) ;
- Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale qui caractérise la performance de la cellule, soit  $P_m = I_m \cdot V_m$ .

$I_m$  et  $V_m$  : sont respectivement le courant et tension correspondants à la puissance maximale  $P_m$  fournie par la cellule.

➤ On définit les trois autres paramètres :

- ✓ Facteur de forme **FF** : il détermine la qualité électrique de la cellule :

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{cc}} \quad (I.21)$$

Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme ne peut pas être supérieur à 0.89 du fait qu'il est régi par l'équation de Boltzmann, relation exponentielle liant courant et tension.

- ✓ Le rendement de conversion : c'est le rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule et la puissance du rayonnement solaire incidente :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{incidente}} \quad (I.22)$$

- ✓ Le rendement quantique RQE externe est le rapport du nombre des paires électrons-trous photogénérés collectées par les contacts métalliques et le nombre de photons incidents pour une longueur d'onde donnée.

## Références

- [1] M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 50), Prog. Photovolt: Res. Appl. 21 June 2017. DOI: 10. 1002/pip.2909.
- [2] John T. Yates Jr. «A New Opportunity in Silicon-Based Microelectronics», Science **Vol. 279**, Issue 5349 (1998), pp. 335-336.
- [3] Warda HETATACHE, «Effet d'un recuit RTP sur la dégradation des propriétés électriques sous éclairage (LID) des plaquettes de silicium Cz type p avec et sans couche barrière de nitrure de silicium SiNx», Rapport de Master II, Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique, 2016, ALGER.
- [4] Sébastien DUBOIS, Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin : Thèse de Doctorat, UNIVERSITE Paul CEZANNE, France.
- [5] SENNI Fatima Zohra, «Etude de l'influence de la morphologie de la surface du silicium sur la qualité de passivation durant la mesure la durée de vie des porteurs de charges électriques par QSSPC», MASTER En Physique, Juin 2016.
- [6] Y. KOUHLANE, «Effet du traitement thermique rapide sur les complexes Bore Oxygène et leurs défauts reliés dans le silicium Cz type p. Rapport de confirmation», Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique, ALGER, mai 2015.
- [7] F. TANAY, «Étude des défauts liés à l'oxygène dans le silicium Czochralski destiné aux cellules solaires photovoltaïques – Influence des impuretés isovalentes. », Thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE, 2013.
- [8] Vanessa Amaral de Oliveira «ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES D'UNE NOUVELLE GENERATION DE LINGOTS DE SILICIUM PHOTOVOLTAIQUE FAITES PAR CRISTALLISATION DIRECTIONELLE » Stage et rapport, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2012.
- [9] PhD\_Bothe Karsten\_Oxygen-related trapping and recombination centres in boron-doped crystalline silicon-Bothe.
- [10] T.Schutz-Kuchly, « Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille, (2011).
- [11] Frédéric JAY, "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", Thèse de Doctorat Université Grenoble Alpes, France, 2006.
- [12] D. Bouhafs, «Mesure de la durée de vie des porteurs de charges électriques dans le silicium », Rapport interne CRTSE.
- [13] SHOCKLEY W. and READ W.T.Jr. Statistics of the Recombinations of Holes and Electron. Physical Review, 1952, vol. 87, n° 5, pp. 835-842.

[14] Thomas Roth, «Analysis of electrically active defects in silicon for solar cells», Thèse de Doctorat, Fraunhofer Institut für Solar Energy system (ISE) Freiburg, Octobre 2008.

[15] J. Dziewior and W. Schmid, «Auger coefficients for high doped and highly excited Silicon », Appl. Phys. Lett. 31 346-348 (1977).

[16] Jean-François LELIEVRE, « Elaboration de SiNx : H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, 2007, INSA-Lyon, France.

[17] Stephane Vighetti, « Systèmes photovoltaïques raccordés au réseau : Choix et dimensionnement des étages de conversion », Thèse de PhD, Institut National Polytechnique de Grenoble -INPG, 2010.

[18] Mathieu Pawlik, «Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type p par dépôt des couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaire à haut rendement», Thèse de PhD, Ecole Centrale de Lille, 2015.

[19] Thomas Blévin, «Elaboration et caractérisation de solutions dopantes au bore innovantes par voie PECVD : application à la fabrication de cellules solaires à homojonction», Thèse de Doctorat, Lille Nord-de-France, 2015.

[20] MOUNI Takieddine, «Etude et réalisation d'une cellule solaire à base de silicium multicristallin type P», mémoire d'ingénieur, Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, Juin 2018.

**CHAPITRE II**

**ETUDE EXPERIMENTALE DE DEGRADATION SOUS  
ILLUMINATION (LID) DES PERFORMANCES  
ELECTRIQUES DES PLAQUETTES ET CELLULES DE DE  
SILICIUM TYPE P**

## **II.1 Introduction.**

Ce chapitre comporte trois parties. Dans la première, nous présenterons une étude expérimentale sur des plaquettes de silicium monocristallin Si-Cz fournies par Siltronix et multicristallin Si-mc fabriquées au CRTSE dans le but d'étudier l'effet de la dégradation induite par la lumière (LID) sur la durée de vie initiale des porteurs de charge minoritaires dans les plaquettes de silicium type P dopé au bore. La deuxième partie est consacrée au rôle du traitement thermique rapide (RTP) dans la réduction du taux de génération de la densité des défauts métastables liée au complexe Bore-Oxygène dans des plaquettes de silicium Si-Cz. Dans la troisième partie nous avons étudié l'influence de la dégradation induite par la lumière (LID) sur les performances électriques des de type de cellule solaire photovoltaïque à base de silicium monocristallin Si-mc et Si-mc.

## **II.2 Traitement chimique de surface des plaquettes de silicium monocristallin (Si-Cz) et multicristallin (Si-mc)**

### **II.2.1 Préparation de la surface des plaquettes de silicium**

Les plaquettes utilisées dans ce travail sont le silicium monocristallin (Si-Cz) et multicristallin (Si-mc) de type-p avec une résistivité  $\rho$  de 3 et de  $1\Omega.cm$  respectivement. L'épaisseur initiale de ces plaquettes est de l'ordre de  $360\mu m$ . Les plaquettes Si-Cz sont de forme ronde et celles du Si-mc sont de forme carrée avec un diamètre de 10 cm.

La surface est nettoyée avant chaque procédé dans plusieurs bains chimiques pour enlever les impuretés et les particules indésirables comme les poussières, les résines et les huiles ainsi que les défauts cristallins induits par le stress mécanique durant l'étape de la découpe des plaquettes.

Le traitement chimique que nous avons réalisé suit trois étapes, un dégraissage, un amincissement suivit d'un décapage de la couche d'oxyde du silicium ( $SiO_2$ ) formé.

L'attaque chimique que nous appliquons est la suivante :

#### **a- Dégraissage :**

Cette étape sert à éliminer les matières organiques : les graisses, les résidus de cire et les particules de poussières déposées sur la surface de l'échantillon en utilisant un bain de trichloroéthylène (TCE) à une température de  $80\text{ }^\circ C$  pendant 10 minutes suivi d'un bain d'acétone pendant 2 minutes et d'Alcool isopropylique pour 1 minute à température ambiante. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau déionisée de très haute résistivité ( $18 M\Omega$ ) et séché sous flux d'azote sec. Elle est réalisée selon la chronologie ci-dessous :

- Trichloroéthylène (TCE) :  $80\text{ }^\circ C$ , 10 minutes
- Acétone : 2 minutes à température ambiante
- Alcool isopropylique : 1 minute à température ambiante
- Rinçage EDI (Eau Déionisée) et séchage avec de l'azote

## **b- Amincissement :**

Un léger amincissement est réalisé dans un bain NaOH / H<sub>2</sub>O à une température de 80 °C pendant une durée de 10 à 12 minutes pour enlever 15 µm à 20 µm environs de chaque face. Cette étape est suivie par une neutralisation dans un bain constitué d'un volume de HCl et d'un volume de H<sub>2</sub>O qui permet de neutraliser les ions Na<sup>+</sup> issus de la première étape et qui sont néfastes à cause de leur activité de recombinaison en surface. Ce traitement est suivi d'un rinçage abondant à l'eau déionisée et d'un séchage sous flux d'azote.

A la fin de cette étape, les épaisseurs finales mesurées par un palmer digital sont de l'ordre de 320 µm pour les plaquettes multicristallines et de 340 µm pour les plaquettes monocristallines.

## **c- Décapage d'oxyde natif (SiO<sub>2</sub>):**

Avant l'utilisation des plaquettes pour les expériences LID ou bien pour les mesures de la durée de vie par la technique QSSPC, elles sont traitées afin d'enlever la couche de l'oxyde natif dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) pendant 1 minute puis rincé à l'eau déionisée et séché sous flux d'azote sec.

## **II.3 Expérience de dégradation des performances électriques par illumination prolongée**

### **II.3.1 Description du banc de dégradation LID :**

Après le traitement chimique de surface des plaquettes de silicium, nous avons mesuré la durée de vie effective initiale  $\tau_0$  des deux plaquettes monocristallin et multicristallin parla technique QSSPC (Quasi-Steady-State-Photo-Conductance). Ensuite, elles ont été exposées à une illumination sous une lampe halogène d'une puissance de 500 Watts. A l'aide d'un tuner on peut varier le niveau d'illumination de 0 à 0.5 soleils. La température des plaquettes et/ou cellules est contrôlée par le biais d'un ventilateur afin de rester dans une gamme de 40 à 50°C. La figure II.1 illustre le banc d'expérience LID (Light-Induced-Degradation) utilisé.



Fig.II.1: Photo du banc de dégradation LID par illumination de deux plaquettes de silicium Si-Cz et Si-mc.

- ✓ Durant l'expérience, cette température est mesurée régulièrement par un thermomètre infrarouge.
- ✓ Afin de réduire l'effet de recombinaison en surface des plaquettes, une passivation instantanée dans une solution d'iode-éthanol (IE) est utilisée avant chaque mesure de la durée de vie effective par le banc QSSPC. Les plaquettes sont placées dans un container en polyester fin et transparent de 30 $\mu$ m d'épaisseur comme le montre la photo ci-dessous.



- ✓ Les mesures de la durée de vie des porteurs de charges électriques sont effectuées à l'aide du banc QSSPC qui est basé sur la décroissance de la photoconductance après excitation lumineuse de l'échantillon par un flash de quelques millisecondes. La figure II.2 montre une photo du banc QSSPC. L'annexe 1 comprend plus de détail sur la technique QSSPC.



Fig.II.2: Banc de mesure de la durée de vie effective par la technique QSSPC.

### II.3.2 Effet du phénomène LID sur la durée de vie et calcul de la densité effective de défauts métastables liés au Bore-Oxygène.

Avant l'expérience de dégradation par illumination, la durée de vie effective initial ( $\tau_0$ ) à  $t=0$ , des deux plaquettes Si-Cz et Si-mc a été mesurée et les résultats obtenus sont illustrés dans la figure II.3, qui montre la variation de la durée de vie  $\tau_{\text{eff}}$  en fonction du niveau d'injection  $\Delta n$  des porteurs de charges minoritaires. Les valeurs ( $\tau_0$ ) ont été prises à un niveau d'injection  $\Delta n=0.1xP_0 \approx 0.1xN_a$ .  $N_a$  est le niveau de dopage du bore dans les plaquettes de silicium étudiées. Pour le Si-mc ;  $N_a= 1x10^{16} \text{cm}^{-3}$  et pour le Si-Cz ;  $N_a= 5.2x10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Les valeurs  $\tau_0$  8.2  $\mu\text{s}$  et 290  $\mu\text{s}$  ont été prises à des niveaux d'injection de  $1x10^{15}$  pour l'échantillon Si-mc et à  $5.2x10^{14}$  pour celui du Si-Cz. Les deux valeurs indiquent clairement que les propriétés structurales et électriques des plaquettes de silicium Cz sont beaucoup meilleures que celles du silicium multicristallin.

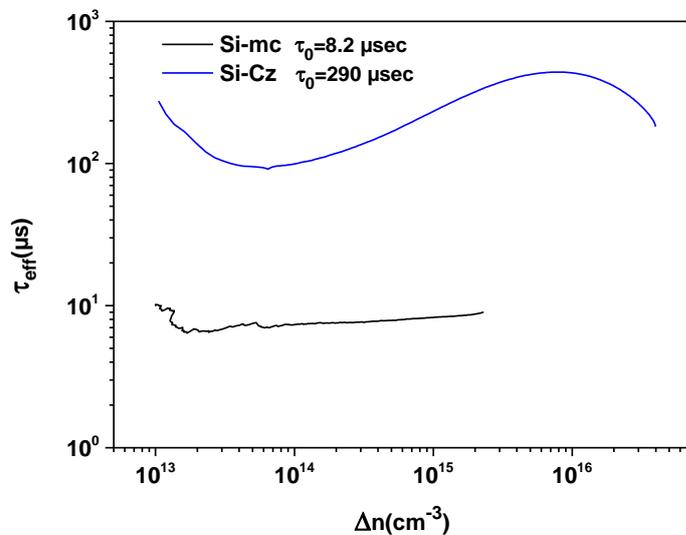
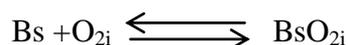


Fig.II.3: Courbes de la durée de vie effective initiale en fonction du taux d'injection  $\Delta n$  mesurée par QSSPC des plaquettes Si-Cz et mc-Si.

#### ✓ *Protocol de dégradation LID :*

En utilisant le banc de dégradation décrit ci-dessus (figure II.4), la durée de vie effective a été mesurée après chaque intervalle de temps d'illumination qui commence par de courtes durées de 20 mn jusqu'à plusieurs heures. Nous avons observé qu'une dégradation rapide de la durée de vie survient dans les premières minutes et elle continue d'une manière lente après la première heure jusqu'à atteindre une dégradation quasi-totale de la durée de vie  $\tau_d$  après 28h d'illumination avec un niveau de 0.5 soleil équivalent à 50  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . La température des plaquettes mesurée durant cette expérience varie entre 40 °C et 50 °C. Cette dégradation est le résultat de génération d'une densité de défauts métastables liés au complexes Bore-Oxygène (BO) induite par l'illumination selon le mécanisme expliqué dans le chapitre I (§ I.3.2) :



Les résultats de ces expériences obtenus sur les deux plaquettes Si-Cz et Si-mc sont représentés dans les figures II.4 et II.5. Sachant que la densité effective des défauts  $N_t^*$  est proportionnelle à l'inverse de la valeur de la durée de vie  $1/\tau$ . Nous observons que la dégradation du  $\tau_{\text{eff}}$  en fonction du temps est accompagnée d'une augmentation de la densité  $N_t^*$  jusqu'à atteindre une valeur de saturation  $N_{\text{tsat}}^*$  correspondant à la dégradation totale de la durée de vie  $\tau_d$  après 28 heures. Ces observations sont identiques dans les deux échantillons. La figure II.4, montre une chute de la durée de vie de 290  $\mu\text{s}$  à  $t=0$  jusqu'à 46  $\mu\text{s}$  à  $t= 28\text{h}$  avec des densités effective  $N_{\text{tsat}}^*$  de complexes BO de 0  $\mu\text{s}^{-1}$  à 0.018  $\mu\text{s}^{-1}$  respectivement. Le même comportement est observé sur la plaquette du Si-mc (Figure II.5), avec une dégradation moins forte par rapport à celle du Si-Cz. La durée de vie a chuté de 8.2  $\mu\text{s}$  à 6.3  $\mu\text{s}$  suivi d'une génération de défauts  $N_t^*$  de 0  $\mu\text{s}^{-1}$  à 0.035  $\mu\text{s}^{-1}$  respectivement. Malgré une concentration plus importante de bore dans les plaquettes de Si-mc qui est de  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  par rapport à celle des plaquettes Si-Cz  $5.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , l'échantillon Cz a subi une dégradation importante de la durée de vie effective  $\tau_{\text{eff}}$  de 84% et celle du Si-mc de 23%. Cette observation nous indique, que le bore n'est pas l'élément prédominant dans le mécanisme de formation de la densité des défauts métastables liés aux BO. Sachant que la concentration de l'oxygène interstitiel  $O_i$  mesurée par la technique FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est de  $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  et  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  dans le Si-Cz et le Si-mc respectivement. D'autre part, la dégradation quasi complète est observée dans les premières 4 heures pour le silicium multicristallin et jusqu'à 26 heures dans le silicium monocristallin Cz. Cela peut s'expliquer par une concentration plus importante des sites vacants (V) dans le Si-mc que dans le Si-Cz due notamment aux défauts cristallins, favorisant une cinétique rapide des  $O_{2i}$  dans le matériau et la formation de liaisons  $\text{BsO}_{2i}$ .

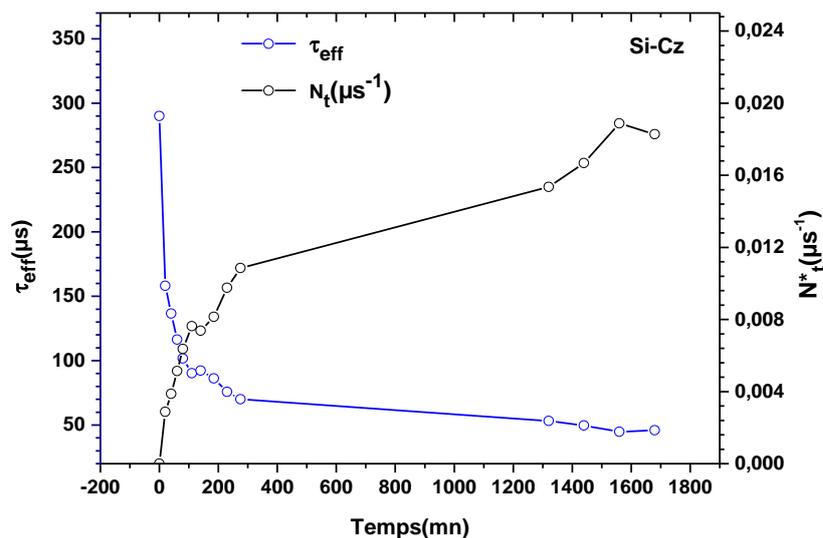


Fig.II.4 : Durée de vie effective de la porteuse mesurée et densité de défaut de BO effective  $N_t^*$  en fonction du temps d'éclairage de la plaquette Cz-Si.

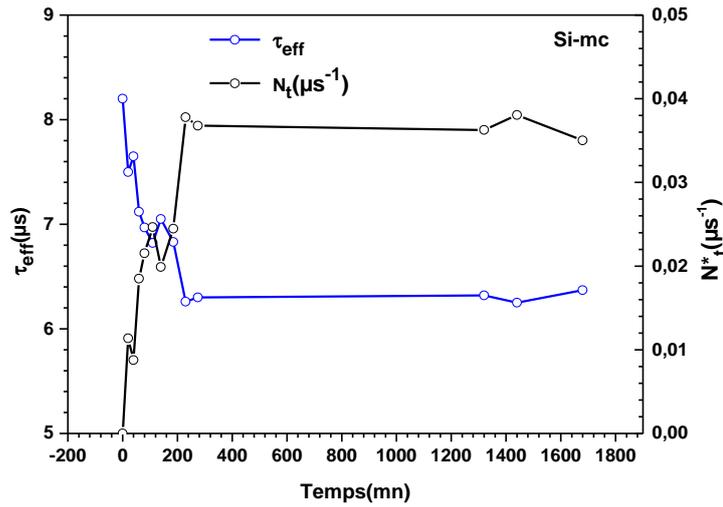


Fig.II.5: Durée de vie effective de la porteuse mesurée et densité de défaut de BO effective  $N_t^*$  en fonction du temps d'éclairage de la plaquette mc-Si.

### II.3.3 Analyse de la durée de vie $\tau_{SRH}$ liée aux défauts métastables.

Lors de l'expérience LID, les autres défauts tels que les éléments métalliques et les défauts cristallins et la qualité de la passivation de surface ne sont pas répercutés sur la durée de vie effective du substrat. La valeur de  $\tau_{eff}$  en volume, donc dominée par le mécanisme de recombinaison SRH, est le résultat des défauts métastables BO. La durée de vie  $\tau_{SRH}$  étudiée sur les plaquettes Cz-Si avant et après la dégradation de LID sur la figure II.6 est obtenue par l'inverse de la différence de la durée de vie inverse à  $t_0$  et  $t_{sat}$  correspondant à la dégradation de durée de vie effective complète  $\tau_d$ :

$$\tau_{SRH} = \left( \frac{1}{\tau_d} - \frac{1}{\tau_0} \right)^{-1} \quad (II.1)$$

Avec  $\tau_d$  la durée de vie effective après dégradation du LID et  $\tau_0$  la valeur initiale avant illumination.

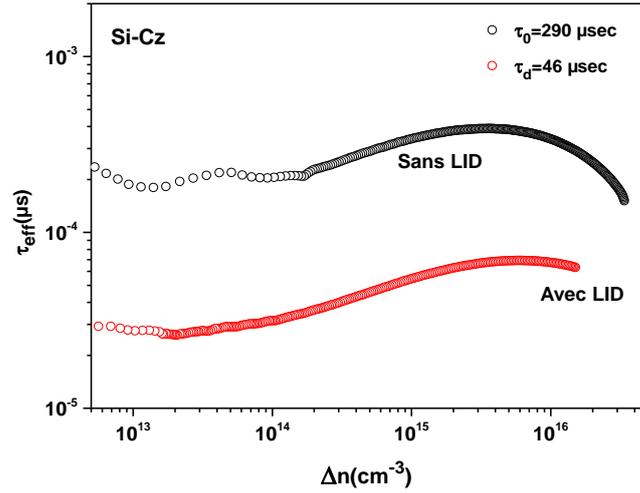


Fig.II.6: Courbes de la durée de vie effective mesurée par QSSPC sur des plaquettes Cz-Si avant et après dégradation par illumination.

Afin de simuler  $\tau_{SRH}$  dépendant du niveau d'injection à l'aide d'un modèle de défaut, nous avons utilisé l'équation standard de  $\tau_{SRH}$ :

$$\tau_{SRH} = \tau_{n0} \left[ \frac{(P_0 + P_1 + \Delta n)}{(n_0 + P_0 + \Delta n)} + k \frac{n_0 + n_1 + \Delta n}{(n_0 + P_0 + \Delta n)} \right] \quad (II.2)$$

Où  $k = \sigma_n / \sigma_p$  est le facteur de symétrie de la section efficace de capture pour les électrons et les trous et  $n_0$  et  $p_0$  sont la concentration en électrons et en trous à l'équilibre thermique. Les densités  $n_1$  et  $p_1$  sont données par les expressions:

$$n_1 = N_c \exp\left(\frac{E_t - E_c}{k_B T}\right)$$

$$p_1 = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_t}{k_B T}\right)$$

Où  $E_t$  est le niveau d'énergie du défaut dans la bande interdite et  $N_c$ ,  $N_v$  représentent les densités d'état électroniques effectives dans les bandes de conduction et de valence, respectivement.

Considérant que la passivation de la surface n'affecte pas les mesures QSSPC  $\tau_{eff}(\Delta n)$ , l'étude de la durée de vie effective dans les plaquettes Cz-Si étudiée est dominée par l'activité de recombinaison en volume. On peut observer sur la figure II.6 que l'augmentation de  $\tau_{eff}$  avec le niveau d'injection  $\Delta n$  et la forme des deux courbes avant (Noir) et après dégradation complète induite par la lumière (rouge) montre que la valeur de  $\tau_{eff}$  avant la dégradation est supérieure à celle mesurée après LID. Ceci dénote que les centres de recombinaison de défauts sont différents dans les deux cas. Nous pouvons également observer la présence de l'activité des pièges dont son effet est visible aux niveaux d'injection  $\Delta n < 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et qui est neutralisée après le LID dans la plage supérieure à  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Au niveau d'injection élevé  $\Delta n \gg N_a$ , le  $\tau_{eff}$  diminue comme le montre la figure II.6. Schmidt et Cuevas ont attribué cette augmentation de la densité des centres de recombinaison de défauts superficiels

( $E_c - E_t = 0.15$  eV) activés par l'éclairement [1], mais Rein et Glunz réfutent cette hypothèse, faisant valoir que sous injection de faible niveau d'environ  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, la composante SRH peut être simulé par le modèle à un seul défaut profond [2]. Pour mettre en évidence le rôle des défauts BO effectifs générés lors d'une exposition prolongée à la lumière dans les échantillons Cz-Si, l'étude sur la quantité  $(1/\tau_d - 1/\tau_0)$  peut nous donner des informations sur le niveau énergétique des défauts et doit être égale à  $\tau_{SRH}$  dû à la dégradation du LID. La figure II.7 illustre la durée de vie SRH (carré plein) obtenue à partir des données QSSPC mesurées en durée de vie effective en utilisant l'équation II.2. Nous observons que l'augmentation de  $\tau_{SRH}$  augmente avec la concentration de porteurs de charges et les courbes simulées avec le modèle profond utilisant l'équation II.2 (courbe rouge) a été obtenu en faisant varier le facteur de symétrie  $k$  pour obtenir le meilleur fit. Le niveau d'énergie ( $E_c - E_t$ ) a été varié également entre 0,35 et 0,85 eV. La valeur 0,45 eV avec  $k = 15$  se superpose à la courbe expérimentale de  $\tau_{SRH}$  jusqu'à  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Au-delà, le modèle à un défaut ne donne pas un fit entre les valeurs expérimentales est celles de la simulation.

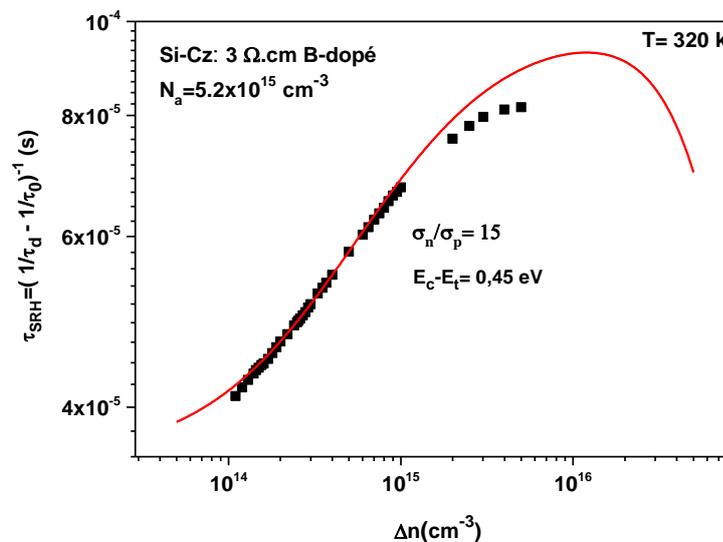


Fig.II.7 : Courbe de la durée de vie  $\tau_{SRH} (1/\tau_d - 1/\tau_0)^{-1}$  expérimentale et celle de la simulation en utilisant le modèle à un seul défaut (Courbe rouge).

## II.4 Traitement rapide RTP à différentes pics de température

### II.4.1 Introduction :

Dans cette partie, Nous avons étudié l'effet de la température sur la durée de vie des plaquettes de silicium type p monocristallin Si-Cz. Ces plaquettes ont subi un traitement thermique rapide à l'aide d'un four RTP (Rapid Thermal Process), dans le but de ralentir le mécanisme de formation des défauts métastables BO. Ceci peut diminuer l'effet LID et de préserver la durée de vie des porteurs de charges et par conséquent le rendement des cellules solaires.

Nous avons utilisés quatre plaquettes : trois plaquettes  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  ont subi un traitement thermique rapide RTP à différents pics de température 630°C, 650°C, 670°C respectivement

et une plaquette référence  $P_0$  pour faire la comparaison entre les plaquettes traitées avec un recuit RTP et la plaquette non traitée après dégradation sous illumination-LID.

#### **II.4.2 Principe de fonctionnement de four RTP :**

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

Le procédé de recuit thermique rapide consiste à chauffer des substrats de silicium durant une durée très courte variant entre  $80\mu\text{s}$  à  $120\mu\text{s}$ . Le schéma de la figure II.8 montre le four de recuit RTP à quatre zones. Le substrat de silicium est placé sur un tapis roulant. Le substrat est chauffé durant son passage dans les zones par des éléments chauffants comme des résistances. Le profil de recuit est obtenu en jouant sur la vitesse du tapis, le temps dans chaque zone et le pic de température désirée. La température du substrat est contrôlée par un système de thermocouples au niveau du four.



Fig.II.8 : Four de recuit thermique rapide (RTP) à tapis roulant.

#### **II.4.3 Optimisation du profil de traitement thermique rapide RTP.**

Une étude sur les avancées les plus pertinentes des travaux initiaux, dans la réduction de l'effet LID par traitement RTP [4-9], démontre que les différents profils thermiques utilisés précédemment suivent un schéma qui passe par quatre étapes nécessaires à l'optimisation comme illustré dans la figure II.9.

Plusieurs étapes doivent être optimisées afin d'aboutir à un résultat qui satisfait les conditions exigées d'une amélioration de la durée de vie stabilisée des plaquettes de silicium. Nous avons apporté des modifications dans les paramètres du traitement RTP du four, afin qu'ils s'adaptent parfaitement aux différents process.

Une première étape de chauffe des plaquettes jusqu'à une température de 500°C suivi d'un recuit à haute température (étape 2) pour trois différents pics de températures : 630°C, 650°C, 670°C. L'augmentation brutale de la température durant l'étape 2, crée un stress dans la structure atomique de la plaquette de silicium, des sites ou agrégats de lacunes se forment. Ces sites sont comblés par les atomes d'oxygène. Aussi, des précipités d'oxygène sont formés ou plus précisément des sites de nucléations de précipités sont formés durant l'étape 2. A noter que le phénomène de formation et de dissociation des complexes métastables se produit simultanément au cours de la hausse de température. Ceci est expliqué par la création de complexes métastables à cause de l'énergie importante dégagée dans la zone 2 et d'une dissolution des complexes par l'augmentation de la température. Un plateau de 10 à 15 secondes à 500 °C permet la croissance de la densité des précipités d'oxygène et l'augmentation de leur diamètre (étape 3). Afin de figer la composition chimique des précipités d'oxygène, un refroidissement rapide (étape 4) est appliqué, sachant que leur dissolution se fait à très haute température (>1000 °C). Il aurait été intéressant d'augmenté la vitesse de refroidissement à des valeurs supérieures, mais les limites techniques du four à tapis roulant ne le permettent pas. En conclusion, cette étape permet de réduire la concentration de l'oxygène interstitiel dans le silicium et par conséquent la formation des dimers et les défauts  $BsO_{2i}$ .

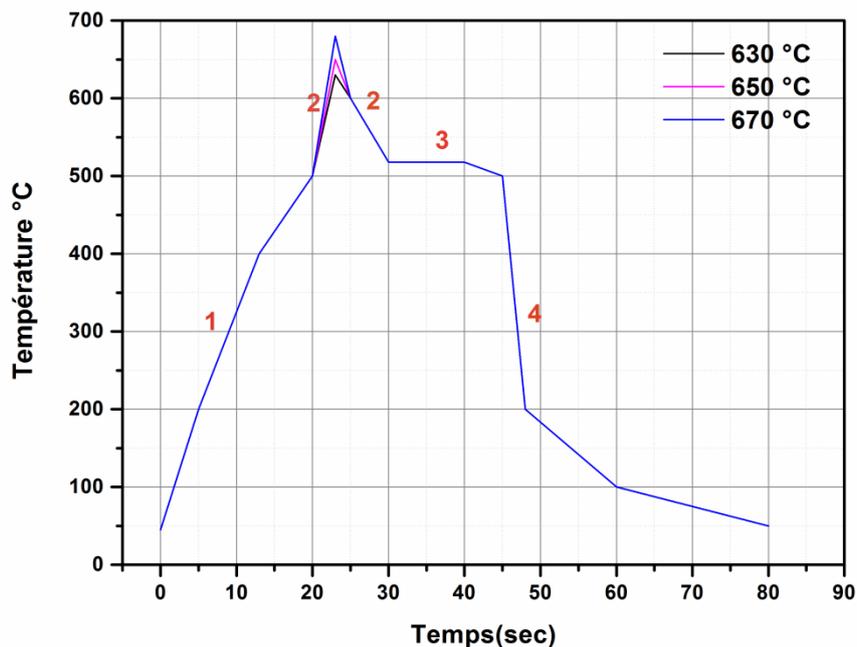


Fig.II.9: Profil RTP typique utilisé avec différents pics de température.

#### II.4.4 Résultat obtenus et interprétation.

Avant le Processus thermique RTP, nous avons mesuré la durée de vie effective initiale des plaquettes par la technique QSSPC.

Après le recuit RTP, les plaquettes sont chimiquement nettoyées avant les mesures de la durée de vie en utilisant une solution d'acide fluorhydrique à 10% pendant 5 minutes puis rincé à l'eau déionisée et séché sous flux d'azote sec.

Les résultats de la durée de vie mesurée avant et après traitement RTP à différentes pic de température sont résumés dans la figure II.10. Nous observons que le traitement thermique induit une chute de la durée de vie pour les trois plaquettes de silicium Si-Cz. Plusieurs processus sont responsables de cette dégradation :

- La diffusion des impuretés et des contaminants déjà présents ou déposés sur la surface dans le four de recuit RTP [10-12].
- L'activation électrique des impuretés dans le volume du silicium [10,12].
- Le cycle RTP induit une rugosité de la surface des plaquettes [12].

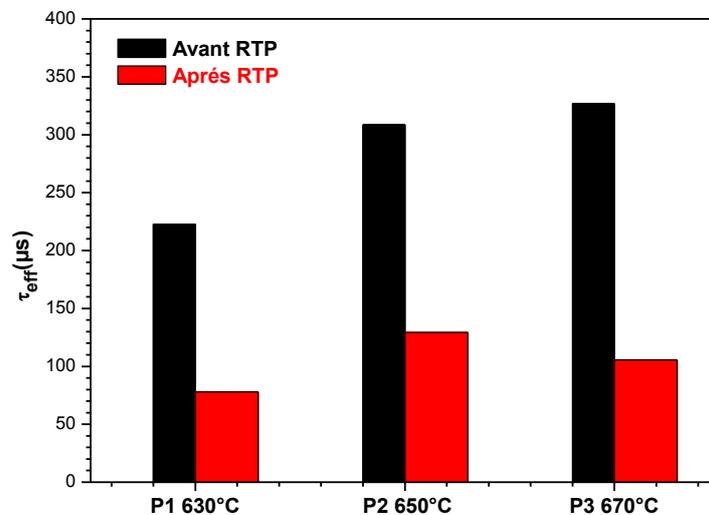


Fig.II.10: La durée de vie avant et après traitement RTP pour différentes pic de température pour les 3 plaquettes.

#### II.4.5 Dégradation sous illumination prolongée des plaquettes traitées par RTP

Les plaquettes  $P_0$ -  $P_3$  ont subi une dégradation sous éclairage en utilisant le banc LID sous température contrôlée ( $40^\circ$ - $60^\circ$ ) °C. Ensuite, nous avons mesurés la durée de vie dégradée  $\tau_d$  après 28h d'illumination. Pour la régénération de la durée de vie, les plaquettes ont été laissées sous obscurité pendant une durée de 72h à température ambiante. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure II.11. Ou  $\tau_0$  est la durée de vie effective des plaquettes avant dégradation LID,  $\tau_d$  est la durée de vie des plaquettes après dégradation sous illumination LID et  $\tau_r$  est la durée de vie mesurée après repos de 72 h sous obscurité.

Nous observons que toutes les plaquettes ont subi une dégradation après illumination mais à des taux différents. Les valeurs  $\tau_d$  des plaquettes ; P<sub>0</sub> (référence), P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub> sont 49,36, 49 et 46  $\mu\text{s}$  respectivement. Ces valeurs indiquent que la dégradation LID est beaucoup plus prononcée dans la plaquette référence P<sub>0</sub> qui n'a pas subi un traitement RTP. Ceci indique que la densité effective de défauts BO ( $N_t^*$ ) générée dans les plaquettes P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub> est plus faible que celle dans P<sub>0</sub>. Ces résultats montrent que l'effet RTP a neutralisé une concentration importante de l'oxygène interstitiel qui est figée sous forme de précipités, malgré la dégradation de la durée de vie initiale avant RTP qui est due à l'activation d'autres types de défauts dans le silicium notamment les centres de recombinaison liés aux éléments métalliques [13]. Après repos, la figure II.11, montre que la durée de vie a été légèrement régénérée dans les plaquettes P<sub>0</sub>, P<sub>1</sub> et P<sub>3</sub> et n'a pas été régénérée pour la plaquette P<sub>2</sub>. Nous avons remarqué aussi que l'effet d'augmentation de la durée de vie  $\tau_r=62 \mu\text{s}$  est la plus importante pour le pic 670°C. Ce résultat est en corrélation avec la densité de défauts  $N_t^*$  calculée après dégradation total et qui est illustré dans la figure II.12 où la plus faible valeur correspond à l'échantillon P3 traité avec un profil RTP et un pic de 670 °C.

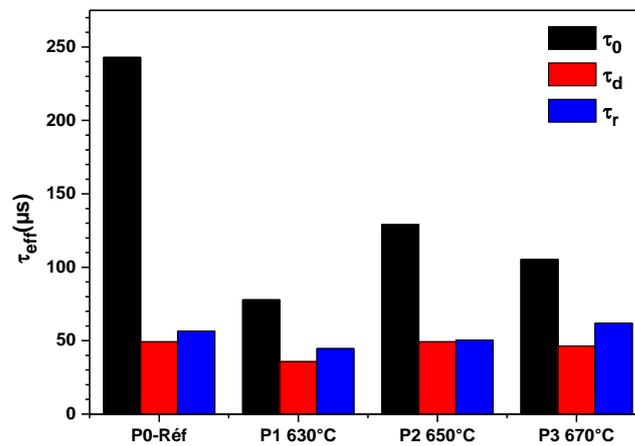


Fig.II.11: Evolution de la durée de vie effective avant et après dégradation par illumination sur des plaquettes Cz-Si traitées avec un recuit rapide RTP suivi d'un temps de régénération.

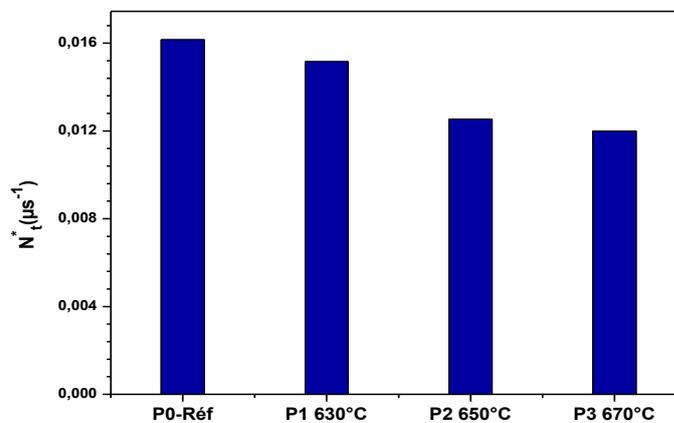


Fig.II.12 : la concentration effective de défauts  $N_t^*$  en fonction de différents pics de température

## II.5 Dégradation des performances électriques des cellules solaires à base de Si-Cz et Si-mc sous illumination prolongée.

La dégradation des performances électriques des cellules solaires à base de silicium a été effectuée sur deux types de cellules, l'une à base de silicium multicristallin Si-mc et l'autre à base de silicium monocristallin Si-Cz. Les deux cellules ont été exposées à un éclairage prolongé sous une lampe halogène avec une puissance équivalente à 0.5 soleils (Banc LID figure II.13). La température est contrôlée durant l'expérience et elle varie entre 40°C et 60°C. Les performances électriques de deux cellules solaires au silicium ont été mesurées initialement à  $t=0$  en utilisant un simulateur solaire et les mesures ont été faites sous conditions standards (STC) ; 25 °C avec un spectre AM1.5. La figure II.14 représente une photo de cellule solaire Si-mc durant la mesure de la caractéristique courant-Tension (I-V) par le simulateur solaire qui sera décrit dans l'annexe.



Fig.II.13: Photo du banc de dégradation LID par illumination de deux cellules de silicium Si-Cz et Si-mc.

La caractérisation des courbes I-V des deux cellules Si-Cz et Si-mc a été effectuée après chaque intervalle de temps d'illumination qui commence par de courtes durées de 30 min jusqu'à 27h, afin d'atteindre une dégradation totale des paramètres de performances électriques des cellules, liée aux défauts BO après illumination prolongée (LID).

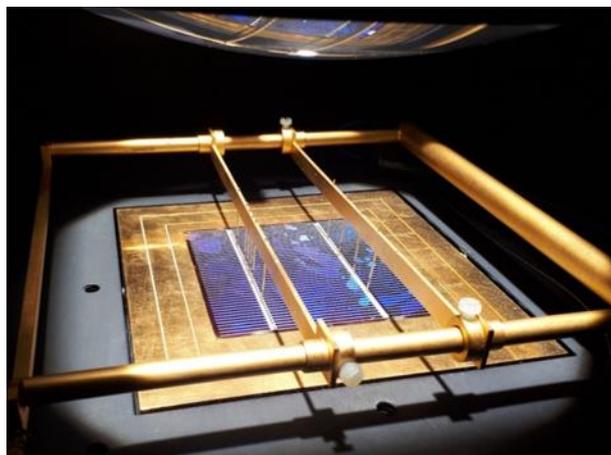


Fig.II.14: Cellule solaire Si-mc durant la mesure de la caractéristique courant-Tension (I-V) par le simulateur solaire

### II.5.1 Résultats obtenus après dégradation LID

Le tableau n°1 illustre les performances électriques des cellules avant et après dégradation sous illumination. La cellule à base de Si-Cz présente une tension initiale de circuit-ouvert  $V_{oc}$  de 601mV et un courant de court-circuit  $I_{cc}$  de 3.09 A. Nous observons que tous les paramètres électriques, excepter le facteur de forme de la cellule monocristalline ont subi une dégradation durant la durée d'illumination notamment le  $I_{sc}$  qui a diminué de 0.23A. Quant à la tension du circuit-ouvert  $V_{oc}$  elle a chuté de 7mV. Ceci a conduit à la dégradation du rendement de conversion photovoltaïque de la cellule solaire de 13.5% à 12.4%, soit une diminution de 1.1% en absolue.

Temps (h)	$V_{oc}$ (mV)	$I_{cc}$ (A)	FF	$\eta$ (%)	P(W)
0	601	3.09	72.94	13.5	1.35
0.5	598	3.05	73	13.3	1.33
1	597	3.06	72.9	13.3	1.33
2	596	3	72.8	13	1.3
3	596	2.99	72.7	13	1.3
4	596	2.99	73	13	1.3
23	594	2.88	72.8	12.4	1.24
25	594	2.86	72.6	12.4	1.24
27	594	2.86	73.2	12.4	1.24

Tableau II.1: Variation des paramètres électriques de la cellule Si-Cz en fonction du temps d'éclairement.

Le tableau n°2 montre les résultats obtenus sur la cellule Si-mc qui a subit la même expérience que celle du Si-Cz. Cette cellule présente une tension  $V_{oc}$  et un courant  $I_{cc}$  initiales de 597mV de 2.5A respectivement. Nous observons que la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  et le courant de court-circuit présentent une légère variation en fonction du temps d'illumination cependant le facteur de forme n'a pas été trop affecté par l'éclairement prolongé.

Temps(h)	V <sub>oc</sub> (mv)	I <sub>cc</sub> (A)	FF	η(%)	P(W)
0	597	2.5	74.2	11.1	1.11
0.5	597	2.49	74.1	11	1.1
1	597	2.5	74.1	11	1.1
2	596	2.49	74.3	11.1	1.11
3	596	2.46	74.2	10.9	1.09
4	595	2.44	74.2	10.8	1.08
23	597	2.44	74.1	10.8	1.08
25	594	2.36	74.2	10.4	1.04
27	594	2.36	74.3	10.4	1.04

Tableau II.2: Variation des paramètres électriques de la cellule Si-mc en fonction du temps d'éclairement.

La dégradation du V<sub>oc</sub> et du I<sub>sc</sub> a conduit à une diminution du rendement de conversion de 0.7% en absolue, moins que celle mesurée sur la cellule Si-Cz égal à 1.1 %. Ce résultat est en parfaite corrélation avec la dégradation de la durée de vie des plaquettes Si-Cz par rapport à celles mesurées sur des plaquettes Si-mc après LID durant 28 heures. Il faut noter que pour les deux cellules, la dégradation quasi complète a été atteinte à t = 25 h.

### II.5.2 Dégradation relative des performances des cellules solaires.

Afin de faire la comparaison entre la cellule au silicium monocristallin Si-Cz et la cellule au silicium multicristallin Si-mc, nous présentons dans les figures II.15, II.16 et II.17, la dégradation relative des paramètres de performances électriques (V<sub>oc</sub>, I<sub>cc</sub>, η) en fonction du temps d'illumination pour les deux cellules Si-Cz et Si-mc.

La figure II.15 montre la variation de la tension de circuit-ouvert V<sub>oc</sub> (mV) en fonction du temps d'éclairement. Nous constatons une dégradation pour les deux cellules, mais la cellule Si-Cz se dégrade plus rapidement dans les deux premières heures que dans la cellule Si-mc. Une chute de 1% de sa valeur initiale dans les quatre premières heures et elle a continué à se dégrader de manière lente jusqu'à la dégradation de presque 2% après 25h. Sur la même cellule, le courant I<sub>sc</sub> a subi une dégradation relative de 7.5 % comme le montre la figure II.16. La dégradation relative du rendement de conversion après 27h est de 8.1% (Fig.II.17).

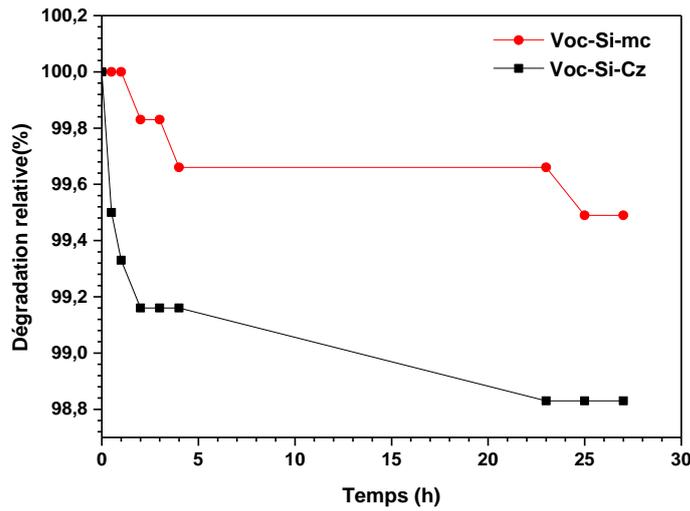


Fig.II.15: Dégradation relative de la tension du circuit-ouvert  $V_{oc}$  après expérience LID durant 27 heures.

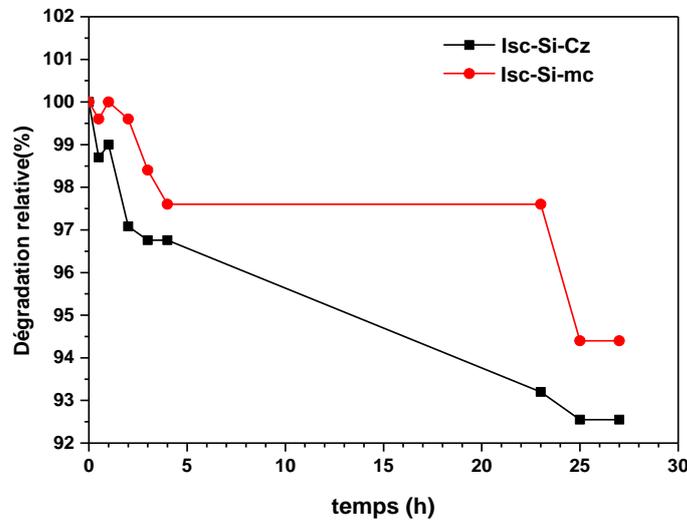


Fig.II.16: Dégradation relative du courant de court-circuit  $I_{cc}$  après expérience LID durant 27 heures.

Pour la cellule au silicium multicristallin elle présente une dégradation dans les premières 4h suivie d'une stabilisation jusqu'à 23h et une deuxième dégradation jusqu'à la saturation après 27h d'éclairement. Le même comportement est observé pour le courant de court-circuit  $I_{cc}$  et la dégradation relative du rendement de conversion de la cellule et de 6.3%. En conclusion, cette étude montre que les performances électriques de la cellule à base de silicium monocristallin sont plus affectées par le phénomène LID que celles de la cellule à base de silicium multicristallin. L'origine physique de cette dégradation est liée à la génération, sous éclairage, des défauts métastables liés au BO. La densité de défauts actifs BO dans le Si-Cz est plus importante que dans le Si-mc. Cela est dû en partie à la concentration importante et la forte teneur en oxygène issue du procédé de fabrication du silicium par la technique Cz.

Malgré une concentration du bore plus importante dans les cellules Si-mc qui est de l'ordre de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , moindre que celle du Si-Cz qui est de  $5.23 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , les défauts actifs liés aux complexes sont plus importants dans le Cz et le rôle de l'oxygène dans le mécanisme de formation de ce type de défauts est prépondérant.

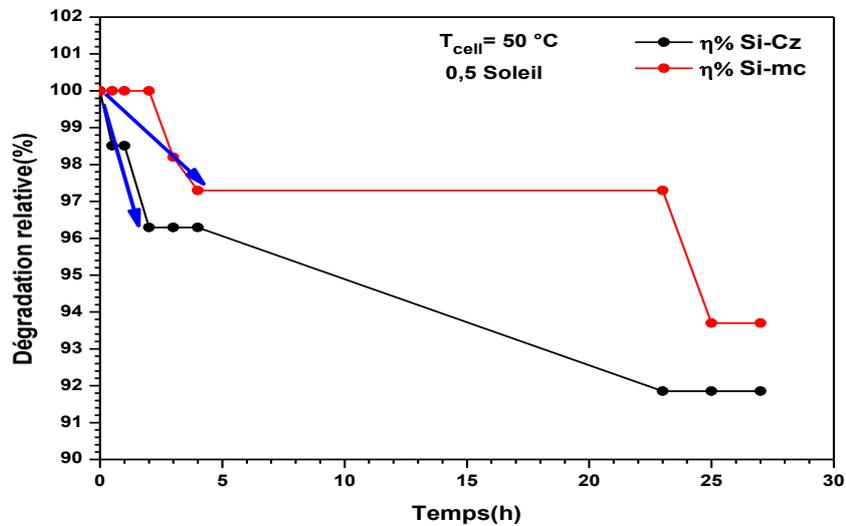


Fig.II.17 : Dégradation relative du rendement de conversion des cellules Si-Cz et Si-mc après expérience LID durant 27 heures.

## References

- [1] J. Schmidt and A. Cuevas, *Journal of Applied Physics*, vol.86, n°6, (1999), pp.3175-3180.
- [2] S. Rein and S. W. Glunz, *Applied Physics Letter*, Vol.82 n°7, (2003) pp.1054-1056.
- [3] Y. KOUHLANE, «Effet du traitement thermique rapide sur les complexes Bore Oxygène et leurs défauts reliés dans le silicium Cz type p», Rapport de confirmation Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l’Energétique, Mai 2015, ALGER.
- [4] N. E. Grant, F. E. Rougieux, D. Macdonald, J. Bullock, Y. Wan, *J. Appl. Phys.* 117, 055711, 2015.
- [5] S. Peters, Thèse de PhD, (University of Konstanz, Germany). 2004.
- [6] S. Wilking, S. Ebert, A. Herguth, G. Hahn, *Journal of Applied Physics*, 114 (19), 2013.
- [7] S. Wilking, A. Herguth, G. Hahn, *Journal of Applied Physics*, 113(19) 2013.
- [8] S. Wilking, A. Herguth, G. Hahn, *Journal of Applied Physics*, 113(19) 2013.
- [9] D. C. Walter, B. Lim, K. Bothe, V. V. Voronkov, R. Falster, J. Schmidt, *Applied Physics Letters* 104, 042111, 2014.
- [10] J.L. Youn, Thèse de PhD, Albert-Ludwigs-Universität , Süd-Korea, 2003.
- [11] A. Poggi, E. Susi, M.A. Butturi, M.C. Carotta, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 3, 1994.
- [12] A. Castaldini, D. Cavalcoli, A. Cavallini, D. Jones, V. Palermo, E. Susi, *Jour. Electro. Soci.*, 149 (12) G633-G637, 2002.
- [13] D. Macdonald, P. Rosenits, and P. N. K. Deenapanray, *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 22 (2007) pp.163–167

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## Conclusion générale

Actuellement l'industrie photovoltaïque utilise plus de 95% de plaquettes de silicium cristallin de type-P dopé au Bore. Toutes-fois, il a été observé une dégradation des performances électriques des cellules et modules photovoltaïques après exposition prolongée à la lumière. Ce phénomène est appelé communément LID (Light-Induced-Degradation). Les études menées dans ce domaine ont révélé que les défauts métastables liés au Bore-Oxygène (BO) sont responsable de cette dégradation. Pour cette raison, l'étude des défauts liés au BO dans le silicium constitue un axe de recherche important pour l'industrie photovoltaïque (PV) afin de réduire les pertes en puissance qui se chiffre en plusieurs KWs selon la dimension des champs PV.

L'objectif de notre projet est de comprendre les mécanismes de génération de ces défauts sous illumination dans les plaquettes de silicium de type-P et de trouver un moyen de réduire leur effet par le biais d'un recuit thermique rapide.

Dans le chapitre I, nous avons étudié les propriétés structurales et électriques du silicium, ainsi que les principaux défauts cristallins présents dans ce matériau. Une investigation approfondie des défauts métastables liés au complexe bore-oxygène (BO) nous a permis de comprendre le mécanisme de leur formation et le phénomène de dégradation de la durée de vie des plaquettes de silicium après une exposition prolongée à la lumière, notamment pour les plaquettes de silicium obtenues par la technique de Czochralski. L'origine physique de cette dégradation a été récemment expliquée par l'activation des défauts BO selon le processus de diffusion sous éclairage d'un complexe associant deux atomes d'oxygène en position interstitielle  $\{O_i\}_2^{2+}$  qui serait capturé ensuite par le bore en position substitutionnelle  $\{B_s\}^-$  pour former le complexe  $\{B_s, O_i, O_i\}^+$ . Ce complexe se présente sous deux formes différentes dans le silicium : la forme carrée (Square) et la forme décalée (Staggered). Nous avons abordé les méthodes d'élaboration de silicium monocristallin et multicristallin, et par cette étude nous avons appris que le silicium monocristallin type-P dopé au bore élaboré par la technique Czochralski est plus riche en oxygène que le silicium multicristallin élaboré par la technique de solidification directionnelle.

Nous avons décrit aussi les divers mécanismes de recombinaison des porteurs de charges dans le silicium. Dans cette étude nous avons constaté que la recombinaison dans le silicium est dominée par la recombinaison en volume de type SRH et la recombinaison en surface, la recombinaison radiative et la recombinaison Auger étant négligeables, ce qui implique que la durée de vie effective de porteurs est essentiellement limitée par ces deux mécanismes de recombinaison. Nous avons terminé ce chapitre en abordant le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à base de silicium et le modèle théorique qui régit les paramètres de performances électriques essentiels.

Dans le chapitre II, nous avons mené une étude expérimentale sur des plaquettes et des cellules photovoltaïques à base de silicium monocristallin et multicristallin de type-P dopé au bore.

Initialement, nous avons réalisé un montage du banc LID avec une lampe halogène de 0.5 soleil, pour l'étude du phénomène de dégradation de la durée de vie des porteurs de charge électrique dans des plaquettes de silicium multicristallin et Cz par illumination prolongée pendant une durée de 28h.

A l'aide d'un banc QSSPC nous avons mesuré la variation de la durée de vie en fonction du taux d'injection  $\Delta n$  avant et après LID. Nous avons constaté une chute de la durée de vie pour les deux plaquettes de silicium monocristallin Si-Cz et multicristallin Si-mc de 244  $\mu s$  et 1.9  $\mu s$  respectivement. Nous avons observé que le taux de génération des défauts  $N_t$  dans les plaquettes de silicium multicristallin a été beaucoup plus rapide que dans les plaquettes Cz. D'autre part, l'échantillon Cz a subi une dégradation importante de la durée de vie effective  $\tau_{eff}$  par rapport à l'échantillon multicristallin malgré une concentration plus importante de bore dans les plaquettes de Si-mc qui est de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  par rapport à celle du Si-Cz égale à  $5.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Cette remarque nous indique, que l'oxygène est un facteur prépondérant dans la formation du complexe BO plus que le bore. Sachant que la concentration de l'oxygène interstitiel  $O_i$  est de  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dans le Si-Cz et le Si-mc respectivement. D'autre part, nous avons remarqué aussi que le silicium multicristallin a subi une dégradation quasi complète dans les premières 4 heures et jusqu'à 26 heures pour le silicium monocristallin Cz. Cela peut s'expliquer par une concentration plus importante des sites vacants (V) dans le Si-mc que dans le Si-Cz due notamment aux défauts cristallins, favorisant une cinétique rapide des  $O_{2i}$  dans le matériau et la formation des complexes  $BsO_{2i}$ . Ensuite, nous avons étudié la durée de vie  $\tau_{SRH}$  liée aux défauts métastables en fonction de taux d'injection  $\Delta n$  sur des plaquettes Si-Cz, qui est obtenue par l'inverse de la différence de la durée de vie inverse à  $t_0$  et  $t_{sat}$  correspondant à la dégradation de durée de vie effective complète  $\tau_d$ . Nous avons observé que la valeur de  $\tau_{eff}$  avant la dégradation est supérieure à celle mesurée après LID. Un effet de pièges (traps) est observé à un niveau d'injection  $\Delta n < 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  avant LID est disparaît pratiquement à  $\Delta n > 2 \times 10^{13}$ . Nous avons pu déterminer, en utilisant le modèle SRH à un seul défaut, l'énergie des défauts BO dans la bande interdite qui  $E_c - E_t = 0.45 \text{ eV}$ .

Afin de neutraliser l'effet LID nous avons procédé à des recuits thermiques rapides à différents pics de température (630°C, 650°C, 680°C). Nous avons constaté qu'un traitement thermique avec un pic de 680°C correspond à la plus faible valeur de densité de défauts effective  $N_t^*$ . Dans un deuxième temps, nous avons réalisé la même expérience LID sur des cellules à base de silicium monocristallin et multicristallin. Cette expérience montre que les performances électriques de la cellule à base de silicium monocristallin sont plus affectées par le phénomène LID que celles de la cellule à base de silicium multicristallin. Au niveau des cellules Si-Cz, la dégradation du rendement de conversion photovoltaïque de la cellule solaire de 13.5 % à 12.4 %, soit une diminution de 1.1 % en absolue. Pour les cellules à base de silicium multicristallin, la dégradation du rendement de conversion est de 0.7 % en absolue,

moins que celle mesurée sur la cellule Si-Cz (1.1%). Ce résultat est en parfaite corrélation avec la dégradation de la durée de vie des plaquettes Si-Cz par rapport à celles mesurées sur des plaquettes Si-mc après LID.

**Perspectives :**

Après les observations et les conclusions de cette étude, il est important de continuer à optimiser le profil de traitement thermique rapide qui donne la densité effective la plus faibles des défauts métastables BO et de fabriquer des cellules solaires à base de ces plaquettes traitées et étudier leur niveau de la dégradation par LID, afin d'évaluer l'efficacité du traitement RTP.

## **ANNEXE**

# TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans notre travail, nous avons utilisés trois techniques de caractérisation telles que la technique de la décroissance de la photoconductance en mode quasi-stationnaire (QSSPC) pour suivre l'évolution de la durée de vie des plaquettes de silicium monocristallin et multicristallin avant et après une dégradation par illumination prolongée. Pour les mesures de la résistivité des plaquettes afin de déterminer la concentration de dopage, nous avons utilisé un banc automatique des quatre pointes. Nous avons aussi utilisé un simulateur solaire, sous conditions standards pour la caractérisation des performances électriques des cellules solaires courant-tension (I-V) durant l'expérience LID.

Ces techniques sont disponibles au niveau du Centre de recherche des technologies des semiconducteurs pour l'énergétique (CRTSE).

## I. La Technique Quasi-Steady-State Photo-Conductance (QSSPC)

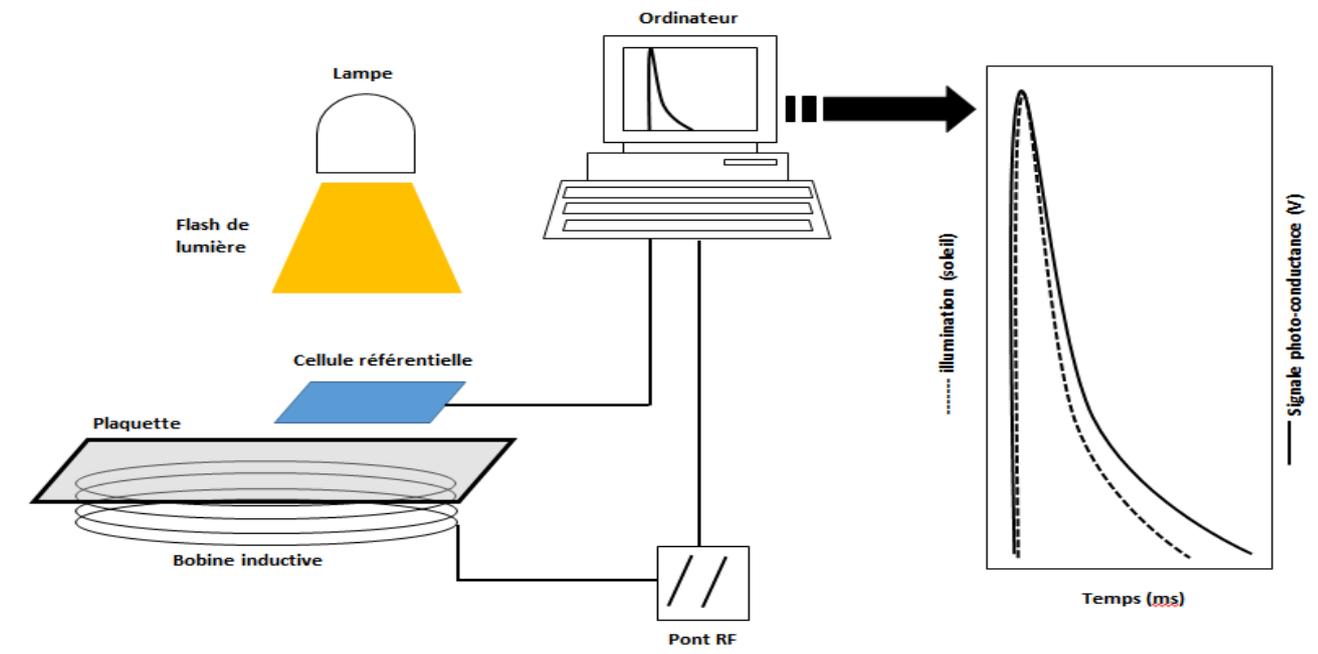
La mesure de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires dans les matériaux semiconducteurs peut être effectuée par différentes techniques. L'une des plus courantes est la QSSPC (Quasi-Steady-State Photo-Conductance) représentée par la Photo de la figure 1.



**Fig.1** : Photo du banc de la technique de mesure de la durée de vie effective  $\tau_{\text{eff}}$  QSSPC

## I.1 Principe de fonctionnement

Le principe de mesure repose sur la variation de la photoconductance «  $\Delta\sigma(t)$  » de l'échantillon qui dans notre cas est une plaquette de silicium type-p, résultante de la photogénération des porteurs de charges par une source lumineuse d'une lampe UV. La durée du flash de la lampe est de 2 à 5 millisecondes, ce qui donne la nature stationnaire ou quasi-stationnaire du phénomène de génération indépendamment du temps. Pour cette raison la génération des porteurs en excès  $\Delta n$  est uniforme et constante dans le volume de la plaquette. La densité des porteurs photogénérés crée un courant électrique par induction qui sera collecté par un système d'acquisition comme le montre la figure 2. Leur détection se fait à l'aide d'une bobine placée en dessous du port-échantillon figure 3. Le signal sera traité par un logiciel sur la base d'un modèle théorique qui permet de déterminer la durée de vie effective.



**Fig.2:** Schéma simplifié de l'équipement de la technique QSSPC, ainsi que les signaux typique Du flash lumineux de la lampe, et celui qui décrit la photoconductance de la plaquette obtenue par la bobine.

La variation avec le temps de l'intensité de la pulsation de la lumière envoyée par la lampe UV est mesurée par une cellule de référence placée au voisinage de l'échantillon (Figure 2). Pour homogénéiser l'éclairage de l'échantillon, deux diffuseurs constitués de plaques de quartz ou de verre, sont placés de part et d'autre du filtre infrarouge. Le rôle principal de ce filtre est d'avoir une génération uniforme en profondeur de la plaquette.

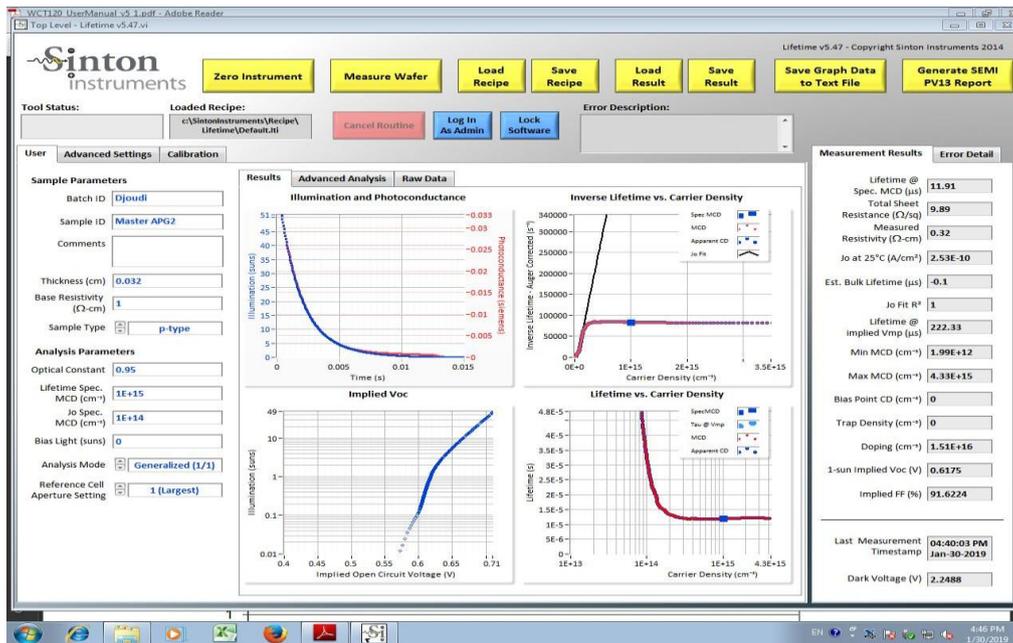


**Fig.3** : Port –échantillon de l’instrument QSSPC avec la fenêtre de la cellule référence et les câble d’acquisition du signal photogénéré.

La recombinaison dans le silicium est indirecte et non radiative. L’effet des centres de recombinaison engendrés généralement par les impuretés, ainsi que l’effet des centres de piégeages sont dus principalement aux dislocations.

### **I.2 Etape de mesure de la durée de vie :**

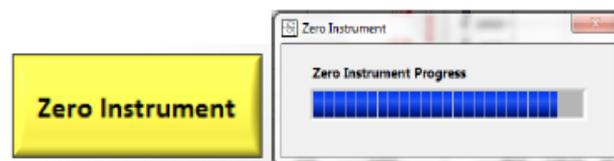
L’instrument QSSPC est piloté par ordinateur via un logiciel, dont la fenêtre principale est un fichier Excel comme le montre la figure 4. Dans ce fichier on trouve les principaux paramètres à régler avant de lancer la mesure de la durée de vie d’une plaquette de silicium.



**Fig.4** : Logiciel de pilotage de l'instrument QSSPC.

### I.3 Calibration de l'instrument avant les mesures

Après le lancement du logiciel sur l'ordinateur, il faut faire une calibration de l'instrument en cliquant sur le bouton (Zéro Instrument) et on attend jusqu'à ce que la courbe du signal se stabilise et l'opération se termine. La figure 5 montre cette étape de calibration qui se fait avant la pose de la plaquette à mesurer.



**Fig.5** : Calibration de l'instrument de mesure QSSPC

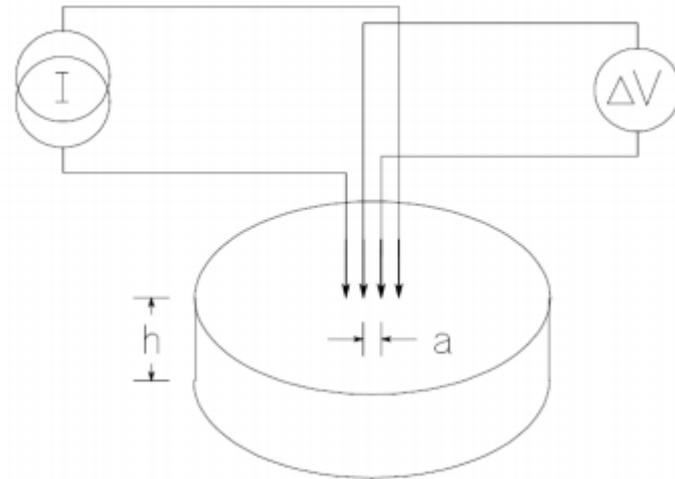
### I.4 Réglage des paramètres de mesure

Avant de lancer la mesure il faut procéder aux ajustements des paramètres suivants :

- L'identification de l'échantillon (sample Name)
- L'épaisseur de la plaquette (width) en cm: ex : 0.03 cm.
- La constante optique (Optical Constant) « sans unité » : ce paramètre dépend de l'épaisseur de la plaquette et de l'épaisseur de la couche d'oxyde recouvrant sa surface.
- La résistivité (Resistivity) en « Ohm-cm » ; elle est égale à un dans notre travail.
- Le mode de mesure (Analysis type) : il s'agit de choisir le mode QSS (quasi stationnaire) ou bien le mode transitoire. Dans ce dernier cas, on doit régler la durée du flash à quelques centaines de nanosecondes (200 à 500 nsec.).

## II Technique de mesure de la résistivité par un banc des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est l'une des méthodes dédiée à la mesure de la résistivité ( $\rho$ ) d'une couche conductrice ou semi-conductrice d'une épaisseur  $h$ . Le rapport  $\rho/h$  caractérise la résistance carrée de la surface d'une cellule solaire, on le note  $R_{\square}$  (résistance carrée), et elle s'exprime en Ohms, tandis que  $\rho$  s'exprime en Ohms.cm. Le principe de la technique de mesurer la résistance en utilisant la méthode des quatre pointes est basé sur l'injection d'un courant  $I$  et la mesure d'une variation de tension  $\Delta V$  (Fig.6).



**Fig.6** : Schéma du banc de la technique à quatre pointes pour la mesure de la résistivité

Pour calculer la résistivité de la plaquette, il existe deux cas selon l'épaisseur de l'échantillon :

Premier cas :

$$\diamond h \ll a \quad \longrightarrow \quad \rho = \frac{\pi}{\ln(2)} h \left( \frac{\Delta V}{I} \right)$$

Second cas :

$$\diamond h \gg a \quad \longrightarrow \quad \rho = 2\pi a \left( \frac{\Delta V}{I} \right)$$

Avec :

$h$  : épaisseur de la plaquette (normalement entre 300-350  $\mu\text{m}$ )

$a$  : distance entre les pointes (1mm)

La résistance carrée est donnée par :

- $R_{\square} = \frac{\pi}{\ln(2)} \left( \frac{\Delta v}{I} \right)$  avec  $\frac{\pi}{\ln(2)} = 4.532$

La résistivité de la plaquette type p est calculée en mesurant la résistance surfacique  $R_{\square}$  par le banc des quatre pointes et ensuite l'équation suivante :

$$\rho = R_{\square} * h (\Omega. \text{cm})$$

L'épaisseur de la plaquette  $h$ , est mesurée par un palmer digital (figure.7). L'ordre des épaisseurs est autour de 320  $\mu\text{m}$ . Les résistivités des plaquettes utilisées varient entre (1-3)  $\Omega.\text{cm}$ .



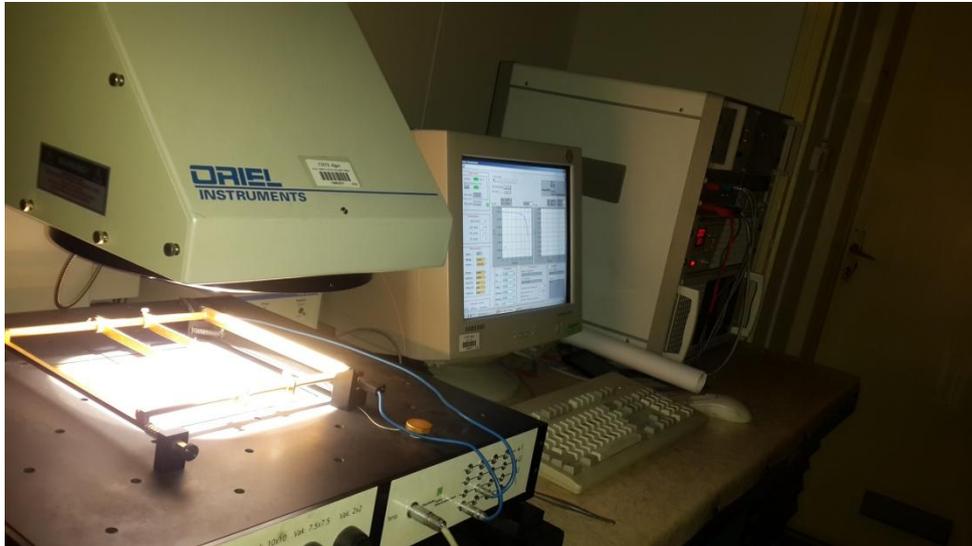
**Fig.7** : photo d'un palmer digital.

### **III.3 Mesure des performances électriques sous illumination par simulateur solaire**

La mesure des performances électriques courant-tension (I-V) des cellules solaires se fait à l'aide d'un simulateur solaire dans le laboratoire. Le simulateur comporte une partie optique (Lampe et lentilles), port-échantillons ou support des cellules solaires, et une partie électronique avec un système d'acquisition des données et un logiciel comportant le modèle adéquat. Il est doté d'un générateur de puissance et d'un système de refroidissement pour assurer des mesures dans les conditions standards (1000  $\text{W}/\text{m}^2$ , 25  $^{\circ}\text{C}$ ). Le simulateur que nous avons utilisé illustré dans la figure III.8, peut effectuer des mesures I-V sous illumination sur des cellules de 2 à 20 cm de diamètre avec un niveau d'illumination variable selon le but d'utilisation. Durant la mesure, la lampe produit un faisceau lumineux avec une tâche uniformisée par le système de lentilles. Un réflecteur ellipsoïdal est utilisé pour collecter la lumière de la lampe et le focaliser uniformément sur la cellule. La cellule est polarisée en appliquant une tension directe variable de tout au long de la mesure et la lecture de la tension délivrée par la cellule se fait à travers la charge qui est dans ce cas une résistance, ce qui permet ensuite d'estimer le courant et les autres paramètres caractérisant les performances de la cellule tels que le facteur de forme FF et rendement de conversion  $\eta$  en utilisant le modèle théorique à deux diodes.

- **Support de la cellule :**

Pour que notre cellule soit stable, le support est doté d'un système de vide. Au-dessus, il y a des pointes métalliques avec une fine couche d'or pour assurer une bonne collection du courant. Elles sont fixées sur deux tiges.



**Fig.8** : Photo de simulateur solaire pendant la caractérisation des performances électriques courant-tension d'une cellule solaire sous condition standards.