

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

Université Saad DAHLAB – BLIDA 1
Faculté des Sciences
Département de Physique



MEMOIRE
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Rayonnement-Matière

Thème :

Etude de l'influence de la morphologie de surface de silicium sur la qualité de passivation durant la mesure la durée de vie des porteurs de charges électriques par QSSPC

MA-530-67-1

Réalisé par : SENNI Fatima Zohra

présenté devant jury composé de :

Président :	Dr. A. ALI MESSAOUD	MCA	USDB1
Examinateur:	Dr F.KESSOULA	MR	CRTSE
Encadreur :	Dr D. BOUHAFS .	DR	CRTSE
Co-Encadreur :	Dr L.BABA AHMED	MCB	USDB1

Blida Juin 2016

*Je dédie ce travail à la mémoire de mon défunt père qui a été
est sera toujours auprès de moi.*



*Ainsi de ma chère mère qui ne cessait de m'encourager
pour suivre mes rêves.*

Remerciements

Ce Mon travail de mémoire a été effectué au sein de l'université SAADDAHLEB Blida I (Département de physique) et la Division de Développement des Dispositifs de Conversion à Semi-conducteurs au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique _CRTSE.

*Je tiens à remercier le Directeur du centre monsieur **Dr N. GABOUZE** pour son Accueil au niveau du CRTSE, ainsi que Dr Djoudi BOUHAFS, Directeur la Division de Développement des Dispositifs de Conversion à Semi-conducteurs (DDCS).*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères et les plus particuliers Co-encadreurs **Dr Mme L. Baba Ahmed** maitre de conférence du Département de Physique Université de Blida (USDBI) d'avoir accepté l'encadrement de mon projet de Master et avoir dirigé l'ensemble de mon travail, pour leur aide, conseils et pour leur disponibilité tout au long de la période de réalisation de ce travail.*

Mes remerciements vont également au président et aux membres du jury examinateurs

*Qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail. J'exprime toute ma reconnaissance à **Mme L. MAHIOU** pour son enseignement de la partie chimie, **Mme Dr S. BELHOUSSE** pour les mesures FTIR, **Mr Si KADDOUR Riad** pour le temps qu'il a consacré afin de réussir les Recuits dans le four RTP dans des conditions optimales. Je suis très reconnaissante envers **A. KHELFANE** et **Dr M. TABLAOUI**, pour les observations par microscope optique qui m'ont été d'un grand apport dans l'interprétation des résultats. Mes remerciements vont aussi aux membres du microscope à balayage du Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée du Département de Physique de Blida qui m'ont fait un travail remarquable sur les observations de la surface et notamment les analyses EDX.*

*Tous mes remerciements à tous le personnel de **Mm Dr .O. Souad** chef de Département de Physique et tous les personnels qui m'ont aidé de près ou de loin à exécuter et finaliser ce modeste travail dans des meilleures conditions.*

Je ne saurais terminer sans adresser mes vifs remerciements à mes frères et sœurs et à toute personne qui me serait proche.

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à mes collègues : **Amel, Dr vétérinaire O. Ourida** **Mme Naima Bouzid épouse Boudienoum (CRNA)**, **Mme MELHANI Keira**, **Mr Dr MELAH Abdelhamid (CRNA)**, **Mme Dr maitre de conférence F. BOUHARKETTE**, **Dr Mr BELBACHA de UNIVERSITE HADJ LAKHER BATNA.***

SOMMAIRE

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

Recherche bibliographique sur le rôle des complexes B-O et leurs défauts dans le silicium type p destiné aux cellules solaires.

I.1 Introduction	2
I.2 Généralité sur Silicium cristallin	3
I.3 Elaboration du silicium cristallin	4
I.3.1 Technique de Czochralski(Cz).....	4
I.4 Les interactions impuretés métalliques – défauts étendus	6
I.4.1 Les défauts ponctuels intrinsèques	6
I.4.2 Les défauts ponctuels extrinsèques.....	6
I.4.3. Les interactions impuretés métalliques – défauts étendus.....	6
I.4.1.1 Les défauts étendus dans le silicium cristallin.....	6
I.5 Les mécanismes de recombinaisons dans les semi-conducteurs	7
I.5.1.1 Recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH).....	8
I.5.1.2 Recombinaison radiative.....	8
I.5.1.3 Recombinaison Auger.....	9
I.5.1.4 Recombinaison de surface.....	9
I.5.1.5 Durée de vie en volume et longueur de diffusion.....	10
I.6 Techniques de caractérisation	11
I.6.1 Technique Quasi-Steady-State Photo-Conductance (QSSPC).....	11
I.6.2 Spectrophotométrie (UV-VIS-NIR).....	13
I.6.3 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	14
I.10 Microscope électronique à balayage (MEB).....	15
Bibliographies	16

CHAPITRE II

Techniques et résultats expérimentaux.

II.1 Introduction	21
II.2. Préparation de la surface des plaquettes de silicium	22
II.3 Description des fours (RTP)	22
II.3.1 Paramètres du cycle de recuit rapide.....	24
II.4 Résultats obtenus et discussions	25
II.4.1 Observation par microscope Optique	25
II.4.2 Observation par microscopie à balayage MEB	28
II.4.3 Mesure de la durée de vie effective (τ_{eff})	29
II.4.4 Caractérisation par FTIR (Transformée de Fourier dans l'Infrarouge)	31
II.4.5 Mesure du coefficient de réflexion $R(\lambda)$	32
CONCLUSION GENERALE	36
BIBLIOGRAPHIE	39

خلاصة.

خلال بحثنا استعملنا دورة معالجة حرارية باستعمال فرن وذلك باستعمال فرن مجهز بأنبوب الكوارتز . العملية تقام تحت درجات الحرارة عالية تتراوح بين 600 و 1000 درجة مئوية هذه العملية تساعد في تخفيض نسبة العناصر المعدنية المعروفة بدورها السيئ في تقليص المسار الحر للشحنات الكهربائية مع ترك شريحة كشاهد على التجربة دون معالجة وذلك لمقارنة النتائج التجريبية حول نسبة انتشار الاكسجين و شكل سطح الشرائح كذلك مدة الحياة الشحنات الكهربائية الحرة. بعد دراسة نظرية استعرضنا به بعض ما يتعلق من تركيبة السيليسيوم . في الجزء التطبيقي قمنا بتعريض الواح السيليسيوم للأحماض في فرن الكوارتز خلال 180 ثانية تحت درجات حرارة مختلفة 600, 700, 800, 900 و 1000 درجة مئوية , لاحظنا تقليص المسار ميكرو ثانية الى غاية ميكرو ثانية 2 وذلك لأسباب كثيرة منها الروابط الشبه مستقرة الحر للشحنات الكهربائية من 262 بور - اكسجين.

Abstract.

In This study we have investigated the effect of a cycle of a Rapid Thermal Process (RTP) on the structural and optoelectric properties of Czochralski monocrystalline boron doped silicon wafers (Cz-Si). Different temperature peaks from 600 °C to 1000 °C have been used. Theoretical study during which we present some structural and electrical properties (crystalline structure, diagram of energy of bands, types of crystalline defects ... etc.) as well as the presentation of the principal characterization techniques. In the experimental part, p type <100> Cz-Si p type wafers have undergoes a rapid thermal annealing in an RTP furnace during 180 seconds at different T_{peaks} from 600 °C to 1000 °C. The electrical characterization shows a degradation of the minority carrier lifetime τ_{eff} due to several parameters; Boron-oxygen metastable defects, increases of the dislocation density generated by the heat treatment and the Vacancy-oxygen bonds like VO, VO2 and VOx.

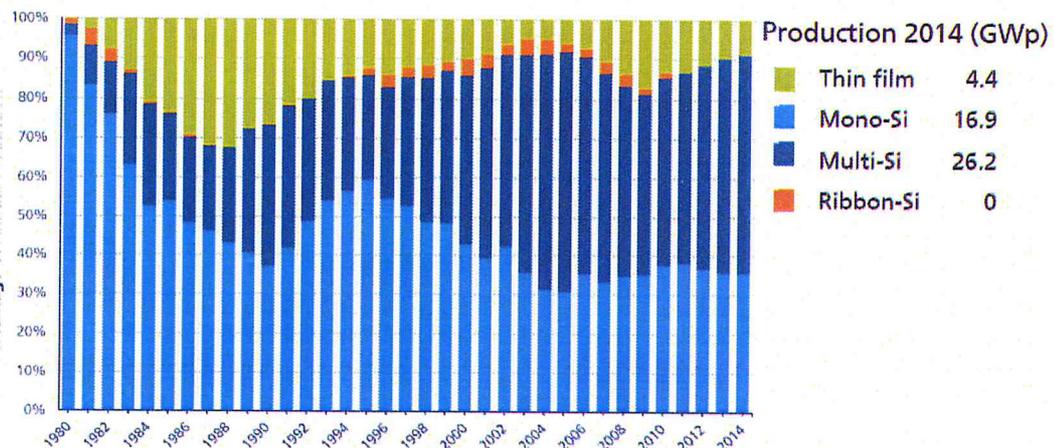
Résumé.

Dans ce projet, nous avons étudié l'effet d'un cycle de recuit thermique rapide (RTP) sur les propriétés structurales et optoélectriques des plaquettes de silicium monocristallin élaborées par la technique de tirage Czochralski (Cz-Si) dopées de bore. Différents pics de température (T_{pic}) de 600 °C à 1000 °C ont été utilisés. Nous avons mené une étude théorique ou nous présentons certaines propriétés structurelles et électriques (types de structure cristalline, diagramme d'énergie des bandes, des défauts cristallins... etc.) ainsi que la présentation des techniques de caractérisation principales. Dans la partie expérimentale, nous avons fait subir aux plaquettes de silicium Cz-Si un recuit thermique rapide dans un four RTP pendant 180 secondes à différents pic de température: de 600 °C à 1000 °C. La caractérisation électrique montre une dégradation de la durée de vie de porteur de minoritaires τ_{eff} de 262 μ Sec à 2 μ sec en raison de plusieurs paramètres ; les défauts métastables du Bore-oxygène, l'augmentation de la densité de points de défauts et dislocations générés par le traitement thermique ainsi que le rôle des liaisons de vacance-oxygène de type VO, VO2 et VOx.

INTRODUCTION GENERALE

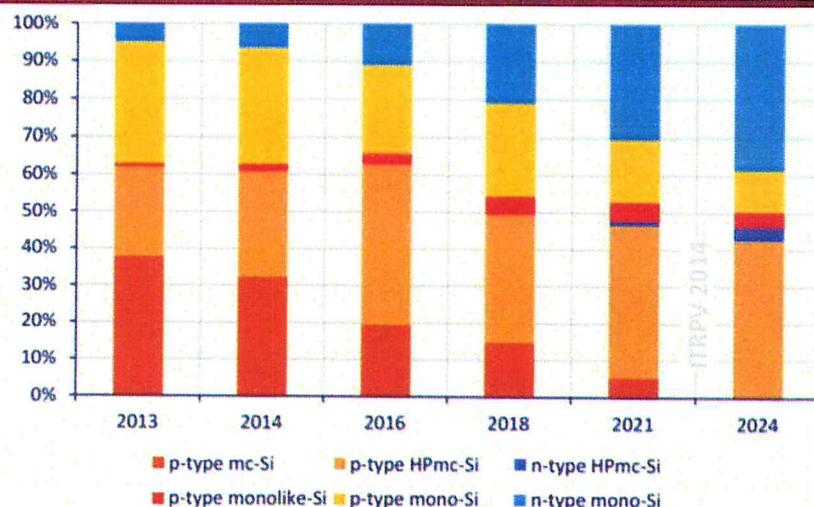
INTRODUCTION GENERALE

L'industrie photovoltaïque utilise aujourd'hui près de 90% le silicium comme matériau de base pour la fabrication des modules photovoltaïques. Depuis le début des années 90, le silicium multicristallin dopé au bore (type P) est le matériau de base le plus utilisé dans la fabrication des cellules et modules photovoltaïques de par son faible coût de revient par rapport au monocristallin. Toutefois, nous assistons ces dernières années à un regain d'intérêt pour le silicium monocristallin élaboré par la technique Czochralski (Si-Cz) qui gagne du terrain du point de vue quantité de production en GWatts annuel. La figure ci-dessous montre l'évolution de la fabrication des modules photovoltaïques avec différentes technologies et différents matériaux. Les cellules à base du Si-mc dominant avec 26 GWc et celles avec le mono avec 17 GWc. Cette tendance se poursuit avec la fabrication de cellules standards avec un émetteur homogène n⁺p avec du silicium type p et du type n. Les rendements de conversion affichés sont de l'ordre de 18-19 % pour le silicium multicristallin (Si-mc) et de 21-22 % pour le mono cristallin. D'autres structures affichent un rendement de 23 à 24% en industrie comme celle d'hétérojonctions HITet IBC (Interdigitated-Back-Connection). Ces dernières sont fabriquées à partir de plaquettes de Si-Cz type n notamment.



Evolution de la production des modules photovoltaïques en Wc par matériau et par technologie [1].

Vu les résultats de recherche et développement sur les cellules à base de silicium monocristallin et les hautes performances électriques affichées, les modules PV sont de plus en plus produits et actuellement, le Si-Cz monocristallin est en train de se rapprocher du multicristallin en terme de masse de production avec la perspective de l'égaliser à l'horizon 2018 comme le montre la figure ci-dessous avec 47% de modules.



Evolution de l'utilisation du silicium multicristallin et monocristallin dans le future [2]

Toutefois, le silicium monocristallin élaboré par la technique Czochralski malgré ces caractéristiques structurales et opto-électriques supérieures, présente une forte teneur en oxygène interstitiel $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, et une densité de précipités de ce dernier. Dans le domaine photovoltaïque les plaquettes de Cz-Si utilisées, sont dopées au bore pour obtenir une conductivité de type p. Toutefois, un sérieux problème au niveau de sa stabilité électrique se pose à cause de la présence des complexes Bore-Oxygène (B-O) qui réduisent la durée de vie des plaquettes [3]. Les effets néfastes des défauts relatifs aux complexes B-O est prépondérant dans le silicium de type P et spécialement dans les plaquettes de silicium mono élaborées par la technique Czochralski (CZ), à cause de la forte teneur en oxygène.

Les états électriquement inactifs deviennent actifs sous la lumière ou sous une polarisation extérieur, ils deviennent des centres de recombinaison pour les porteurs de charges [4]. Dans ce cas, les complexes B-O et les défauts qui leur sont reliés, jouent un rôle important dans la dégradation de la durée de vie des porteurs minoritaires dans les plaquettes de silicium, ce qui influe sur le rendement global de conversion photovoltaïques des cellules solaires fabriquées. La dégradation des propriétés électriques dans le silicium CZ (Si-CZ) type P lié aux complexes Bore Oxygène se manifeste par une diminution de la durée de vie des porteurs de charges électriques minoritaires notamment après l'exposition prolongée des plaquettes ou des cellules solaires à la lumière, ce qui s'appelle communément LID (Light Induced Degradation). Le traitement thermique rapide (RTP) a de nombreux avantages par rapport à un traitement thermique conventionnels, à savoir un temps de procédés très court et un budget thermique faible et économique. Cependant, les défauts peuvent être introduits au cours de la RTP par des impuretés internes tels que les dopants, l'oxygène et autres impuretés résiduelles [5]. Aussi, les défauts peuvent être affectés par le processus RTP choisi.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'évolution des propriétés structurales soit la morphologie de la surface et les propriétés opto-électriques des plaquettes de silicium Cz-Si type p au cours d'un cycle de traitement thermique rapide (RTP) avec différents pics de températures allant de 600 °C à 1000 °C.

CHAPITRE I

Recherche bibliographique sur le rôle des complexes B-O et leurs défauts dans le silicium type p destiné aux cellules solaires

I.1 Introduction

Le silicium est un élément très abondant de la croûte terrestre. Le silicium possède une structure de type « diamant ». Il n'existe pas dans la nature à l'état de corps pur. Mais on le trouve sous forme de dioxyde de silicium SiO_2 la silice silicate. C'est en 1823 qu'on a pu isoler du silicium et en 1854 ils ont réussi à obtenir du silicium cristallin. Maintenant, il est utilisé pour la fabrication des circuits intégrés et des cellules solaires photovoltaïques à partir de plaquettes de silicium de différentes qualités structurelles et électriques.

Le silicium peut prendre plusieurs structures; monocristallin, amorphe ou multicristallin, selon la technique d'élaboration. La différence entre ces matériaux réside dans leur régularité cristallographique ; le silicium monocristallin comporte des tailles de grains parfaitement ordonnées supérieures à 10 cm ; elles sont comprises entre 1 mm et quelques cm pour le multicristallin et entre 1 μm et 1 mm pour le polycristallin ; contrairement au silicium amorphe qui est complètement désordonné.

Le silicium monocristallin Cz-Si utilisé dans l'industrie photovoltaïque, contient peu de défauts cristallins et de centre de recombinaisons, ce qui permet d'obtenir de meilleurs rendements; cependant, son élaboration est très coûteuse ce qui constitue un frein à son développement industriel pour les applications photovoltaïques à grande échelle.

Dans ce chapitre, nous donnerons dans un premier lieu un rappel sur les propriétés physiques du silicium puis nous décrirons les mécanismes de recombinaison influençant la durée de vie de porteurs minoritaires.

I.2 Généralité sur Silicium cristallin.

Le silicium est un élément de la colonne IV du tableau de Mendeleïev, il est essentiel dans la technologie des cellules photovoltaïques .Sa structure cristalline est celle du diamant, néanmoins elle peut aussi être vue comme deux réseaux cubiques à faces centrées emboîtés l'un dans l'autre. Le silicium est un semi-conducteur, ses propriétés électroniques comme sa conductivité sont intimement liées à sa structure cristalline.

Dans la représentation classique d'un semiconducteur 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. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite qui dans le cas du silicium cristallin représente une énergie de 1.12 eV. [11]

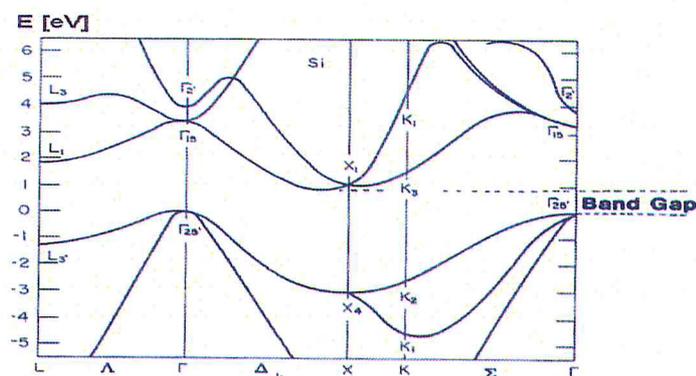


Figure I.1: Représentation de la structure de bandes d'énergie du silicium cristallin [11].

Suivant la technique d'élaboration, le silicium prend différentes formes soit au niveau caractéristiques cristallographiques ou structurales, les plus ordinaires sont : le monocristallin (Si-mono), le multi cristallin (Si-mc), le polycristallin (Si-poly) et l'amorphe (a-Si) [12].

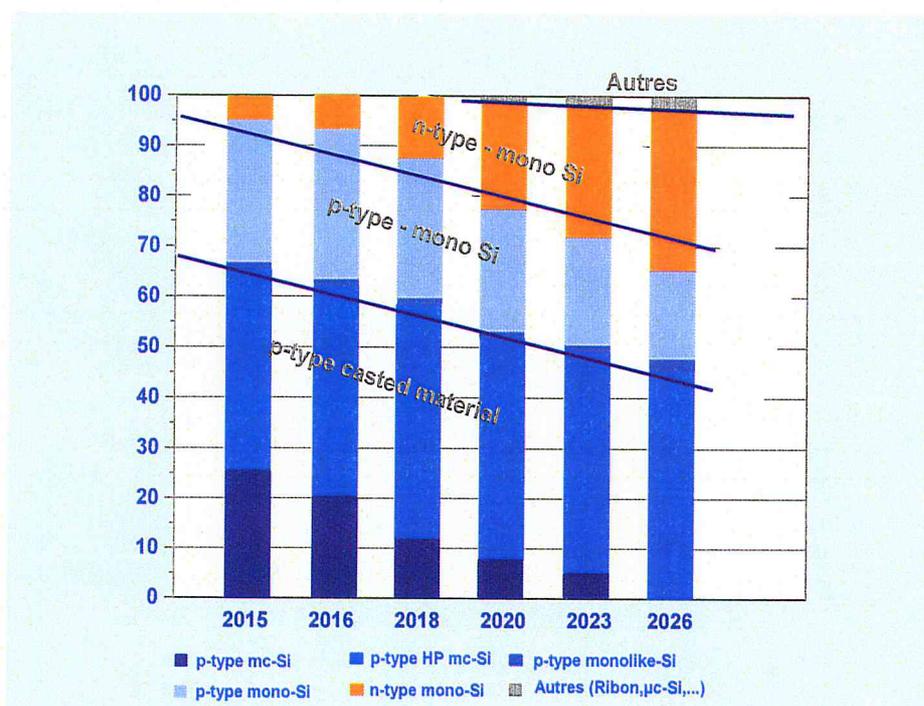


Figure I.2: Développement de la taille des cellules solaires [13].

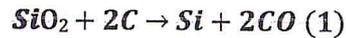
Comportant peu de défauts recombinants, le silicium monocristallin donne de meilleurs rendements, mais sa technique d'élaboration est plus coûteuse, ce qui constitue un obstacle à son développement industriel pour les applications photovoltaïques [13]. Toutefois, dans l'industrie photovoltaïque, ce matériau a rebondi ces dernières années il est devenu très concurrent au silicium multicristallin vu les rendements de conversion obtenus qui se situent entre 21 et 24 % avec des structures conventionnelles et les hétéro-structures HIT.

La figure I.2 montre un scénario de l'évolution de la production des modules photovoltaïques à base de silicium ; ce scénario prévoit la disparition des cellules à base de multicristallin à structure conventionnelle n^+p à l'horizon de l'année 2026 au profit du silicium multicristallin de haute performance de structure PERC (Passivated Emitter and Rear Cells) [14] et du monocristallin de

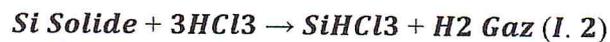
I.3 Elaboration du silicium cristallin.

Principalement le silicium dans la nature sous forme oxydée (silice, sable). Il est nécessaire de purifier le matériau pour acquérir une qualité électronique [12].

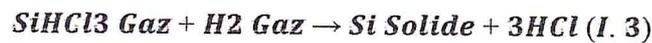
Pour faire fondre la silice, on réalise une électrolyse dans un four à arc pour atteindre une température assez élevée. La silice est mélangée à carbone:



En conséquence, on obtient un silicium à une pureté 98% ; mais pour acquérir un matériau de qualité électronique, il faut encore une démarche de purification. La purification chimique, une des méthodes consiste à faire une distillation à partir de SiHCl₃ (trichlorosilane) liquide à température ambiante :



C'est une première purification accompagner des précipités chlorés ne se mélangent pas au trichlorosilane. Puis SiHCl₃ (qui a une température d'ébullition faible: 31.8°C) [12] que les Chlorures des principales impuretés. Ce trichlorosilane purifié est ensuite réduit pour redonner du silicium [2] :



Le silicium pur obtenu (donc intrinsèque) doit maintenant comporte un double traitement à la fois d'enrichissement en matériau dopant afin d'en faire du silicium extrinsèque de type p ou n .En effet, le silicium précédemment obtenu est polycristallin, il y a nécessité de le transformer en monocristallin pour améliorer sa conductivité. Cette opération est réalisée dans un four à tirage selon la technique Czochralski [12].

I.3.1 Technique de Czochralski(CZ)

Cette technique est employée pour produire 90 % du silicium monocristallin. Un germe Monocristallin Submersion à la surface d'un bain de silicium, contenu dans un creuset en silice. Le tirage du germe se fait avec une vitesse contenue, le bain étant faiblement surchauffe. La solidification a lieu et reproduit le motif cristallin du germe. Si la vitesse de tirage et la rotation du cristal sont bien vérifiées, l'initiative produit une billette de silicium monocristallin avec une très faible densité de dislocations (<10² cm⁻²). La contamination par l'oxygène est un des points faibles de la méthode Cz. Les principaux défauts cristallographiques sont les dislocations et les fautes d'empilement localisées Sur les précipites d'oxygène [10].

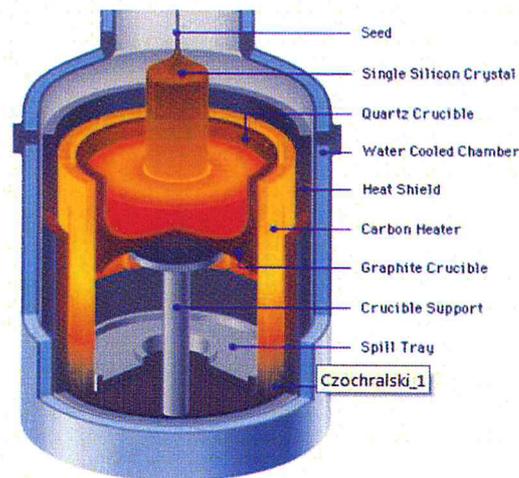


Figure I.3: Vue en coupe d'un four de cristallisation CZ [10].

La figure 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 [10].

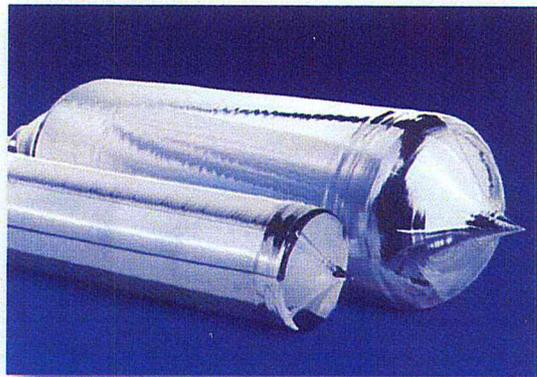


Figure I.4: lingots de silicium cristallin élaborés par la technique Czochralski [10].

Le silicium obtenu par la méthode Czochralski contient des impuretés métalliques avec des concentrations tolérées par rapport à la méthode de l'échangeur thermique (HEM). Il contient du carbone et une forte teneur en oxygène ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Cette concentration d'oxygène prend sa source dans le creuset du quartz (SiO_2) durant le cycle de tirage qui est très long et à une température élevée ($1500 \text{ }^\circ\text{C}$) favorisant la migration des atomes d'oxygène du creuset au silicium liquide. Malgré ce point faible ; ces propriétés opto-électriques assurent de hautes performances électriques pour les cellules photovoltaïques. Pour certains dispositifs électroniques, tels que les circuits-intégrés, le Si-Cz n'est pas assez pur ; pour ces applications, on utilise le silicium de la zone flottante (FZ-Si) [10]. Dans les plaquettes de silicium obtenues par cette méthode FZ, les concentrations des impuretés métalliques, la teneur en carbone et en oxygène sont très faible.

I.4 Les interactions impuretés métalliques – défauts étendus:

On décrit un défaut ponctuel comme un écart localisé à la périodicité du réseau cristallin. Localisé ; veut dire qu'il s'étend sur un volume de l'ordre de grandeur de la maille du réseau. Les défauts ponctuels sont de deux natures différentes, intrinsèques et extrinsèques [11].

I.4.1 Les défauts ponctuels intrinsèques.

Les défauts ponctuels intrinsèques ne nécessitent pas l'apport d'atomes étrangers, les principaux sont la lacune et l'auto-interstitiel. La lacune est liée à l'absence d'atome en une position où il devrait y en avoir de par la périodicité du réseau cristallin. L'auto-interstitiel est un atome de silicium en position "anormale" dans un interstice laissé par les atomes en position substitutionnelle. Ces défauts ponctuels interagissent les impuretés métalliques notamment avec les éléments caractérisés par un coefficient de diffusion faible comme le élément lourds. Ces diffuseurs lents combinés avec les défauts ponctuels favorisent la nucléation des précipités métalliques. Leur effet néfaste se manifeste durant les étapes de traitement thermique à haute température.

I.4.2 Les défauts ponctuels extrinsèques.

Les défauts ponctuels extrinsèques mettent en jeu des atomes étrangers considéré comme impuretés par rapport à ceux qui existent normalement dans le cristal. Deux types de défauts sont alors possibles. Les défauts substitutionnels, et les défauts interstitiels [11].

I.4.3. Les interactions impuretés métalliques – défauts étendus.

Avant d'interpréter la compréhension des interactions qui provient des impuretés en compagnie des défauts étendus, il est essentiel de faire le point sur les principaux défauts cristallographiques étendus fréquemment rencontrés dans le silicium cristallin. [11]

I.4.1.1 Les défauts étendus dans le silicium cristallin

Les défauts étendus dans le silicium sont similaire aux défauts ponctuels, ils sont intrinsèques ou extrinsèques. Les défauts étendus intrinsèques sont principalement les dislocations, les fautes d'empilements ou les joints de grain.

Les dislocations sont des défauts linéaires à une dimension. Elles sont le plus souvent issues d'une distorsion du réseau cristallin, créée elle-même par un glissement de certaines parties du cristal par rapport à d'autres.

Les fautes d'empilement sont des défauts bidimensionnels, résultants de l'insertion ou du retrait d'un plan dans le réseau cristallin. En général, l'origine de ces fautes d'empilement est un excès, une accumulation, suivie d'une condensation de défauts ponctuels intrinsèques. Un joint de grain est l'interface entre deux cristaux dans une structure polycristalline [11].

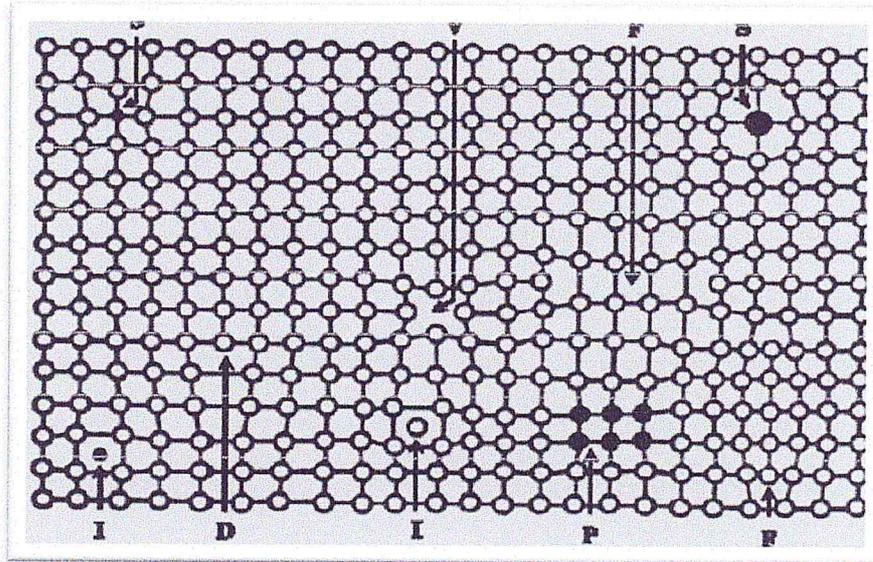


Figure I.5: Représentation schématique de quelques défauts ponctuels intrinsèques, extrinsèques et des défauts Étendus dans le réseau cristallin : I atome en position interstitielle ; S atome en position substitutionnelle ; V Lacune ; D dislocations ; F fautes d'empilement intrinsèque et extrinsèque ; P précipité de même structure [11]

I.5 Les mécanismes de recombinaisons dans les semi-conducteurs

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.

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{U}, \text{ pour le Si type P} \quad \tau_p = \frac{\Delta p}{U}, \text{ pour le Si type n} \quad (\text{I.4})$$

Où Δn et Δp représentent respectivement 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 Δn est égal à celui Δp des trous et le paramètre Δn est utilisé pour décrire le taux de porteurs minoritaires en excès dans échantillons de type n et p [11].

L'interprétation de la durée de vie n'est pas simple car il existe différents mécanismes de recombinaison intervenant simultanément en surface et en volume d'un échantillon. On définit donc une durée de vie effective τ_{eff} qui tient compte de l'ensemble de ces mécanismes. Nous allons aborder les trois mécanismes de recombinaison fondamentaux que sont la recombinaison Radiative, la recombinaison Auger et la recombinaison SRH (pour Schokley-Read-Hall) comme il est illustré dans la figure I.6.

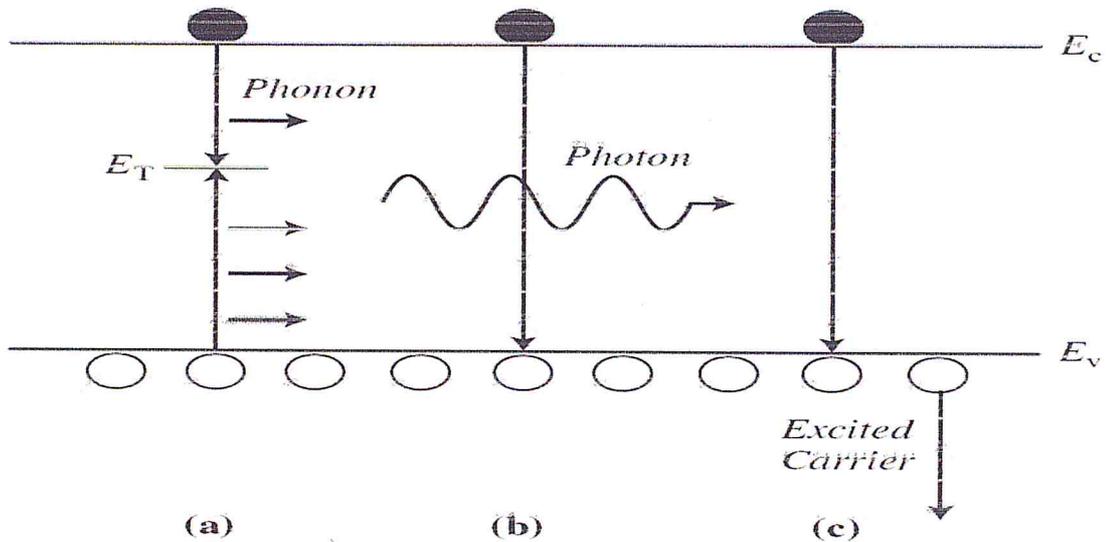


Figure I.6 : Types de recombinaison dans un semi-conducteur:(a) SRH, (b) Radiative, (c) Auger

I.5. 1.1 Recombination de Shockley-Read-Hall (SRH)

Ce mécanisme concernant la recombinaison via les défauts cristallographiques et les impuretés métalliques (Cu, Fe, Au, ...) présentes dans le matériau est reposant sur les recombinaisons assistées par multi-phonons. Il est plus couramment appelé Shockley Read-Hall. Des niveaux profonds d'énergie dans la bande interdite sont responsables de la chute de la durée de vie des porteurs, en créant des centres de recombinaison. Ils sont caractérisés par leur densité N_R et leur position énergétique E_R dans la bande interdite, leur section efficace de capture des électrons σ_n (cm^{-3}/s), des trous σ_p (cm^{-3}/s) et les taux d'émission des électrons et des trous. Ce processus de recombinaison, illustré sur la figure1.7, fut explicité par la première fois Selon Schokley, Read et Hall. [11] :

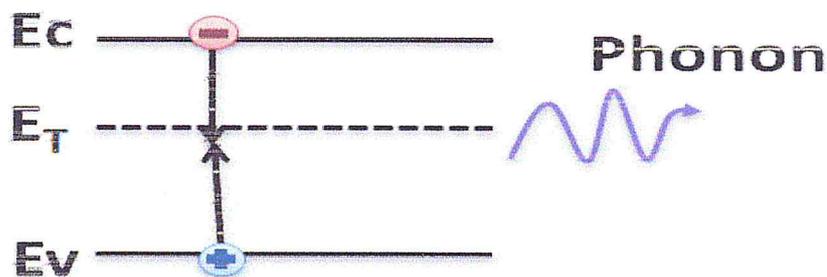


Figure 1.7: Mécanisme de recombinaison SRH.

I.5.1.2 Recombinaison radiative.

Ce mécanisme correspond à l'annihilation d'une paire électron-trou avec émission d'un photon d'énergie proche de celle du gap du matériau c'est le processus inverse de la photo génération. On définit le taux de recombinaison radiative U_{rad} et la durée de vie radiative τ_{rad} . Dans le cadre de notre étude ce type de recombinaison a été négligé.

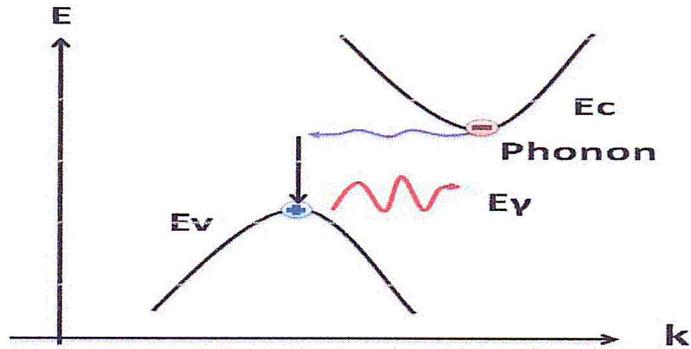


Figure I.8: Mécanisme de recombinaison radiative.

I.5.1.3 Recombinaison Auger.

La recombinaison de type Auger est décrite comme un mécanisme à trois entités, l'excès d'énergie issue de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence. Peut-être transféré à la troisième particule libre, électron ou trou ces charges sont considérées comme des particules quasi-libre, n'interagissant pas entre elle. Comme précédemment on définit un taux de recombinaison Auger U_{Auger} prenant en compte les différents mécanismes et une durée de vie Auger τ_{Auger} [11].

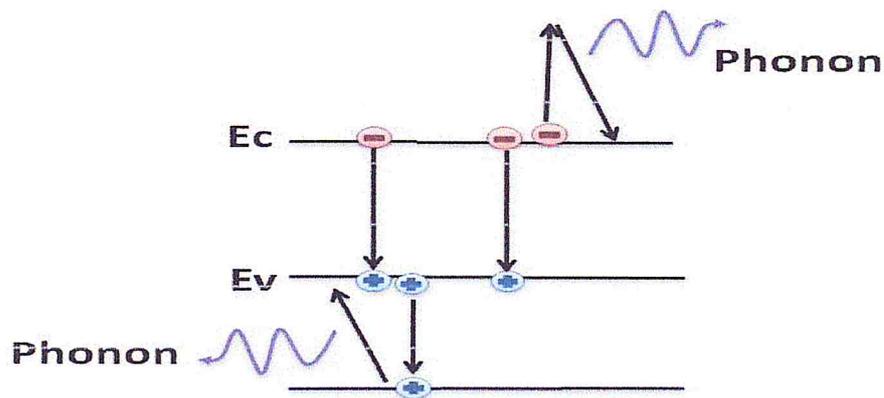


Figure I.9 : Mécanisme de recombinaison Auger. L'excès d'énergie issu de la recombinaison Peut-être transfère à un électron (a) ou à un trou (b).

1.5.1.4 Recombinaison de surface.

L'ensemble des mécanismes précédents constitue des recombinaisons ayant lieu en volume du matériau. Il faut également considérer les recombinaisons de surface, dont elle y représente une forte discontinuité de la structure cristalline du silicium. L'interruption brutale de la périodicité cristalline du silicium entraîne de nombreux défauts structuraux, introduisant dans le gap du silicium des niveaux énergétiques vont assister les phénomènes de recombinaisons. Ces défauts sont Principalement des liaisons pendantes c.-à-d. des atomes de silicium auxquels il manque une liaison covalente et qui ne sont donc pas dans la configuration électronique stable. La formation du mécanisme de recombinaison SRH peut être reformulé dans ce cas, avec la recombinaison par unité de surface plutôt que par unité de volume. La notion de vitesse de recombinaison S (exprime en cm^{-1}), elle doit être défini, par analogie avec la durée de vie, par la relation [11] :

$$U_s = S\Delta n_s \quad (1.5)$$

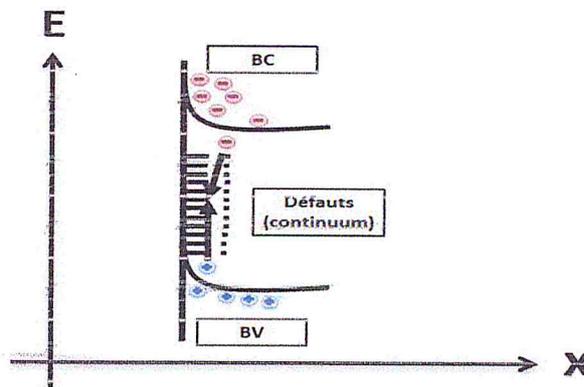


Figure I. 10 Mécanisme de recombinaison de surface.

1.5.1.5 Durée de vie en volume et longueur de diffusion

A partir des différents taux de recombinaison en volume que nous venons de décrire (SRH, Auger et radiatif), nous pouvons exprimer un taux de recombinaison en volume U_{Bulk} par [6] :

$$\tau_{Bulk} = \tau_{SRH} + \tau_{Rad} + \tau_{Auger} \quad (1.6)$$

Il permet de définir une durée de vie en volume τ volume (parfois également notée τ_{Bulk}) :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{\Delta n}{U_{Bulk}} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} \quad (1.7)$$

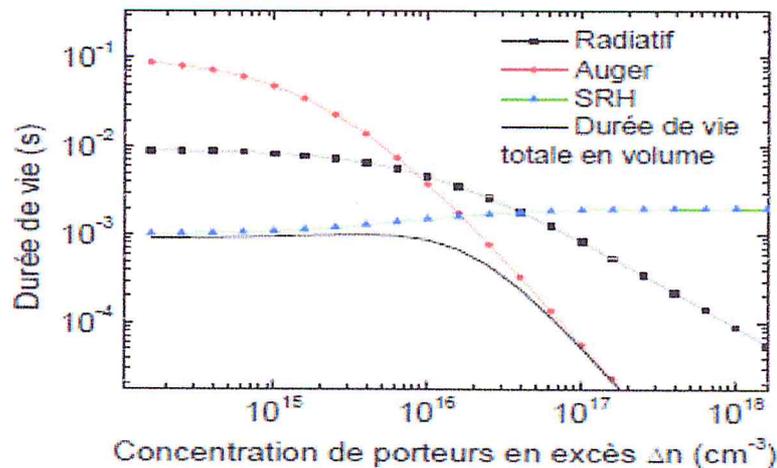


Figure I.11: Calcul théorique de l'évolution de la durée de vie SRH, Auger, radiative et totale en volume e Fonction de la concentration de porteurs en excès pour un échantillon de silicium de type p avec un dopage De 10^{16} cm^{-3} .

I.6 Techniques de caractérisation.

Dans ce travail nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation pour suivre l'évolution des paramètres structurelles, optiques et électriques avant et après le traitement des plaquettes de silicium avec un cycle de traitement thermique rapide dans un four RTP. Pour inspecter la morphologie de surface, nous avons utilisé le microscope à balayage (MEB) et le microscope optique. L'évolution de la durée de vie est mesurée par la technique de la décroissance de la photoconductance en mode quasi-stationnaire (QSSPC). Le banc de mesure FTIR (Fourier transform Infrared) est utilisé pour suivre la variation de l'oxygène dans ces formes interstitielle et précipités durant les cycles de traitement RTP. La réflexion des plaquettes de silicium, dans les grandes longueurs d'ondes (1100-1800) nm a été effectuée par un spectrophotomètre UV-VIS_IR, dans le but d'évaluer l'influence des traitements RTP sur la densité des porteurs des charges électriques libres dans les plaquettes de silicium, qui est généralement traduite par une absorption dans cette gamme spectrale.

I.6.1 Technique Quasi-Steady-State Photo-Conductance (QSSPC).

Le principe de mesure repose sur la variation de la photoconductance « $\Delta\sigma(t)$ » de l'échantillon, dans notre cas est une plaquette de silicium type p. Ce photoconductance est créée par photo-génération d'une densité de porteurs de charges électriques suite à une excitation lumineuse (un flash d'une lampe UV dans ce cas). La durée du flash de la lampe et 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 Δn 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 I.13. Leur détection se fait à l'aide d'une bobine placée en dessous du port-échantillon. Le signal sera traité par un logiciel sur la base d'un modèle théorique et la durée de vie effective est déterminée [12].



Figure I.12: Schéma de l'équipement de la technique QSSPC_CRTSE [12].

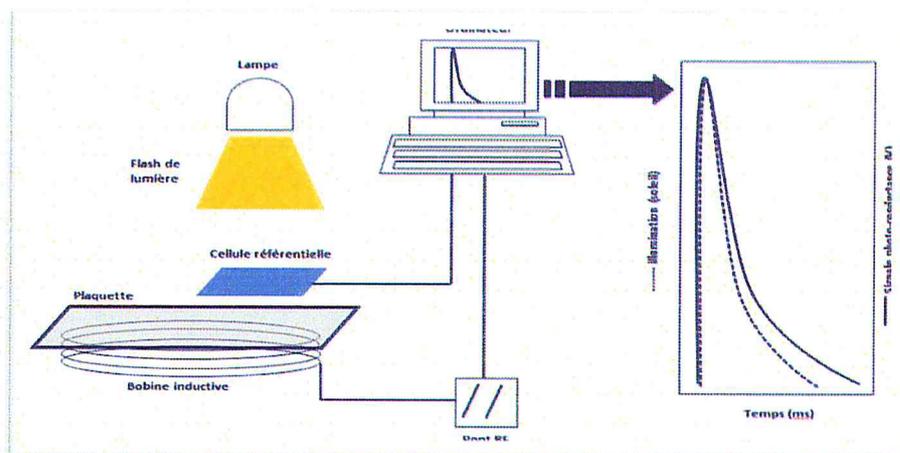


Figure I.13: Schéma simplifié de l'équipement de la technique QSSPC, ainsi que les signaux typique du flash lumineux de la lampe, et celui de la photoconductance [12].

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 I.14). Pour homogénéiser l'éclairage de l'échantillon, deux diffuseurs (plaques de quartz ou de verre) sont placés de part et d'autre du filtre infrarouge. Le rôle principal de ce dernier est d'avoir une génération uniforme en profondeur de la plaquette [12].

- ✓ Source lumineuse
- ✓ Monochromateur
- ✓ Compartiment échantillon
- ✓ Photo détecteurs

Le faisceau issu de la source est envoyé vers un monochromateur puis vers un miroir qui envoie alternativement le faisceau vers la référence puis vers l'échantillon.

Un système de miroir permet d'envoyer ces deux faisceaux vers le même capteur qui reçoit alternativement le faisceau de puissance de référence et le faisceau de puissance P transmis par l'échantillon. Le signal du capteur est alors traité par un microprocesseur qui permet d'afficher la transmittance, l'absorbance et la réflectance.

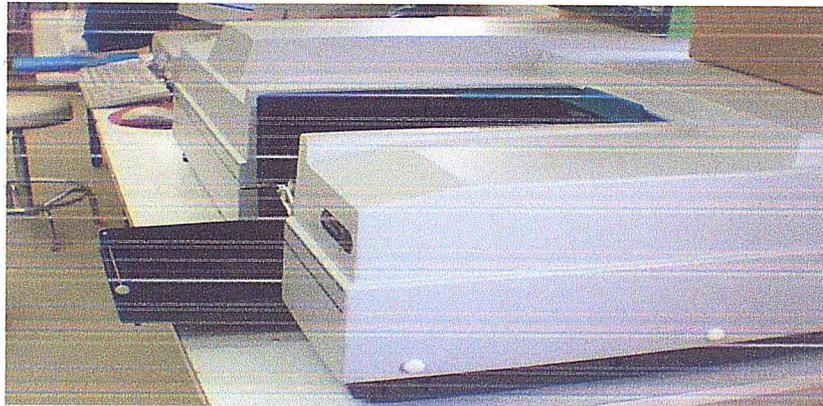


Figure I. 16: Photo du spectrophotomètre cary 500 UV-VIS_NIR CRTSE_CRTSE [12]

L'appareil est piloté par un ordinateur équipé d'un logiciel (Cary winUV) comprenant les applications suivantes :

Les mesures peuvent être effectuées en mode balayage (spectre) ou mono longueur d'onde. Les fonctions principales sont la transmission, l'absorption et la réflexion.

▪ Dimension de l'échantillon

Diamètre de l'ouverture	16 mm
Taille Min.	8 mm (w) x12 mm (h)
Taille Max.	100 mm (w) x 200 mm (h)

I.6.3 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque l'énergie (ou la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge utilisé ici varie de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (soit une Longueur d'onde variant de 2,5 à 25 μm) et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. La figure 1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

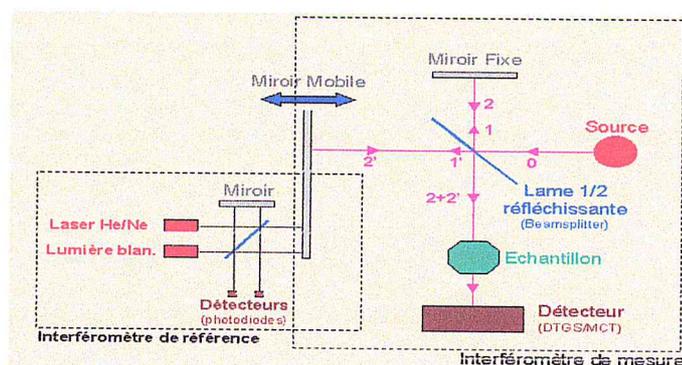


Figure I.17: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le principe des spectromètres à transformée de Fourier consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau modulé par un interféromètre de Michelson. Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau atteint un détecteur qui enregistre l'interferogramme qui représente l'intensité du signal en fonction de la différence de marche produite par les différentes positions du miroir mobile de l'interféromètre. La transformée de Fourier de ce signal fournit le spectre infrarouge en fonction du nombre d'onde. Le spectromètre utilisé dans ce travail est un modèle Nexus Thermo Nicolet équipé avec un détecteur DTGM KBr. Les spectres sont montrés en absorbance. Cela correspond à des pics caractéristiques pour chaque liaison désignant une espèce de molécule bien définie.

I.6.4 Microscope électronique à balayage (MEB).

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour l'étude de la morphologie de la surface des films déposés (rugosité de la surface), de la continuité des couches, de l'uniformité des films ainsi que de la détection des défauts tels que les fissures et les trous. Elle permet également la microanalyse d'un échantillon pour identifier et quantifier les éléments chimiques présents à sa surface.

C'est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. L'interaction électron-matière donne naissance à divers rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger. À chacun de ses phénomènes correspond un mode de fonctionnement avec une formation d'image (Fig.I.18). Le microscope à balayage utilisé dans ce travail est le FEI Quanta 650 piloté par le logiciel Field Emission Gun (FEG) (Laboratoire de la physique appliquée, Université de Blida).

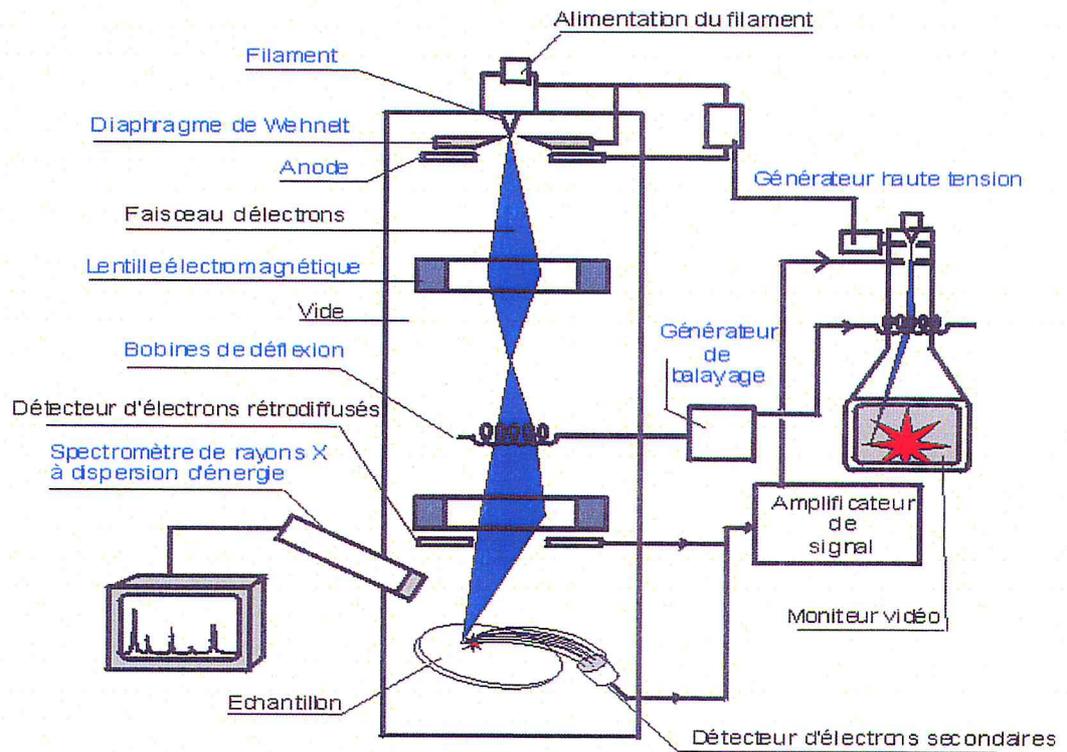


Figure I.18: Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage(MEB).

CHAPITRE II

Techniques et résultats expérimentaux.

II.1 Introduction.

Comme nous l'avons constaté dans le chapitre I, les propriétés électriques du silicium sont régies par plusieurs mécanismes de recombinaison en surface et en volume. Le phénomène de recombinaison est lié aux défauts cristallins comme les liaisons pendantes, les impuretés... Au niveau de la surface, ces défauts constituent ce qu'on appelle une densité des états d'interface D_{it} , qui sont caractérisés dans la statistique de Shokley-Read-Hall (SRH), par leur niveau d'énergie dans le gap avec leur section efficace de capture ($\sigma_{n,p}$). Ces pièges d'interface réduisent sensiblement la collection du courant photogénéré. Dans le volume, la densité de défauts cristallins, les impuretés métalliques et les centres de recombinaison de défauts métastables dus au Bore Oxygène (BO) dans le silicium type p dopé au bore, représentent une source de dégradation des propriétés structurelles et électriques du matériau. Durant les étapes de fabrication des cellules solaires à base de silicium monocristallin type p élaboré par la technique Czochralski, les plaquettes sont soumises à des traitements thermiques répétés et à des températures relativement élevées. Ces étapes consistent à former la jonction électrique n+p (850-900) °C, l'oxydation (900 °C), le recuit des contacts métallique (800 °C). Le profil de recuit thermique utilisé altère souvent les paramètres physiques des plaquettes traitées, tel que la durée de vie des porteurs de charge et les performances électriques des cellules fabriquées.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'effet du cycle de traitement rapide (RTP) sur la structure de la surface des plaquettes de silicium Cz monocristallines et sur les propriétés optiques et électriques tel que la durée de vie τ_n .

II.2 Préparation de la surface des plaquettes de silicium

La surface de silicium doit être propre avant son introduction dans l'enceinte du four pour effectuer le traitement thermique rapide. En effet, la surface est nettoyée dans plusieurs bains chimiques pour enlever les impuretés et les particules indésirables telles que les poussières, les résines et les huiles qui sont des produits résiduels de l'étape de découpe. L'attaque chimique que nous appliquons est la suivante :

- Tricoroéthylène : 80 °C, 10 minutes
- Acétone : 2 minutes à température ambiante
- Alcool isopropylique : 1 minute à température ambiante
- Rinçage dans de l'eau désionisée (EDI) et séchage avec de l'azote
- Légère amincissement dans un bain NaOH / H₂O pour enlever 15 à 20 µm environs de chaque face.
- Neutralisation dans un bain de HCl / H₂O.
- Rinçage abondant EDI. + Séchage avec un flux d'azote.

Après le recuit RTP, les plaquettes sont chimiquement nettoyées avant les caractérisations prévues :

- HF (10%) : 3 minutes
- Rinçage EDI et séchage avec de l'azote

Avant les mesures de la durée de vie et pour réduire la vitesse de recombinaison en surface, les plaquettes sont nettoyées selon le protocole du Piranha-etch dont les séquences sont :

- HF (10%) : 1 à 2 minutes
- H₂SO₄ / H₂O₂ à 80 °C pendant 15 minutes (formation d'une couche d'oxydes SiO₂)
- Décapage de SiO₂ dans un bain HF (10%) durant 1 à 3 minutes.

II.3 Description du four (RTP).

Les recuits rapides sont réalisés au moyen d'un four RTP qui fonctionne sous atmosphère contrôlée. Les différentes parties constituant ce four sont :

- Une chambre de traitement munie d'un système de chargement/ déchargement de la plaquette et d'un système de refroidissement de l'ensemble.
- Un système de chauffage muni d'une batterie de 21 lampes en quartz tungstène- halogène. Elles sont disposées en haut (10 lampes) et en bas (11) de la chambre de quartz dans le réacteur. Leur émission atteint le substrat à travers un système de deux hublots entre lesquels s'écoule le circuit secondaire d'eau (pour le refroidissement).

Le chauffage de la plaquette est obtenu par l'absorption du rayonnement infrarouge. L'admission des gaz N_2 , O_2 ou l'Ar dans la chambre de quartz se fait par des conduits placés à l'arrière du bâti du four. Dans notre cas nous avons utilisé une ambiance inerte sous azote.

- Un système de pompage de la chambre, un système de distribution des gaz et un ensemble de capteurs permettant le contrôle des divers paramètres d'utilisation.

Pour contrôler la température dans l'enceinte, le four est équipé d'un thermocouple utilisé dans le cas où $T \leq 700^\circ C$ et d'un pyromètre (Photodétecteur PbS $2.7 \mu m$) pour des températures élevées qui est refroidit par un circuit d'eau glacée séparé. La figure II.1 montre un schéma de l'enceinte du four RTP utilisé dans ce travail avec les différentes parties sensibles. La figure II.2-a et II.2-b montre des photos réelles du four Accuthrmo AW610 et du port-substrat de quartz.

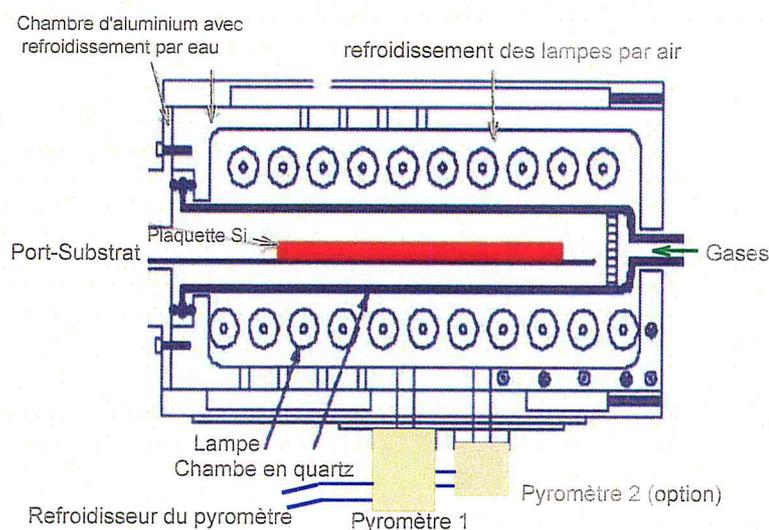


Figure II.1 : Schéma du four de RTP utilisé dans ce travail.

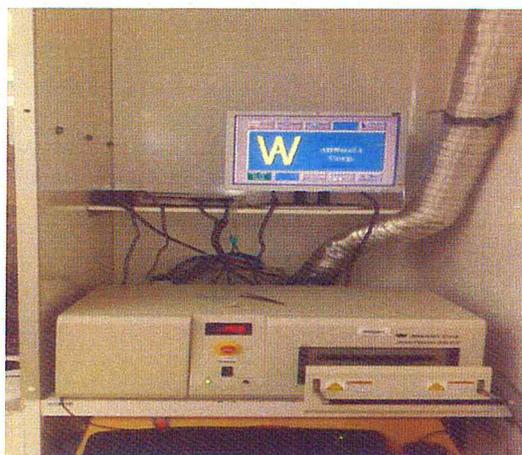


Fig.II.2-a : Photo du four de RTP AW610.

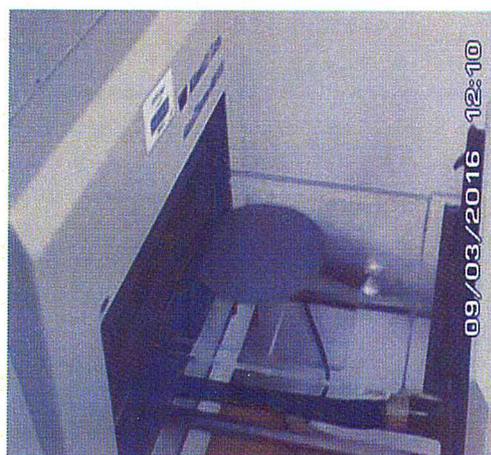


Figure II.2-b : Support en quartz de la plaquette.

II.3.1 Paramètres du cycle de recuit rapide.

Notre étude a été réalisée sur des plaquettes de silicium monocristallin Cz de type P <100> avec une résistivité de (1±3 Ω.cm). Nous avons soumis nos plaquettes à différents traitements thermiques. (04) échantillons ont été préparé en même temps 30sec, une plaquette subi un recuit pendant environ 55sec, a une température de 600°C ; 700°C ; 800°C ; 900°C et 1000 °C respectivement, selon le profil présenter dans le tableau (II.3). Et Pour assurer que le cycle (RTP) ce fait son interruption nous avons procédés des issues sur d'autre plaquettes de silicium identique.

Après le Process thermique nous avons mesure de la durée de vie effective par la technique QSSPC ; et procédé une caractérisation avec le microscope à balayage MEB et le microscope Optique.

➤ **Remarque.**

Durant la manipule, nous avons rencontré des difficultés pour obtenir des mesures de recuit correcte, on particulier le recuit de 1000°C dont nous avons observé un écart jusqu'au 988°C .Alors nous avons remonté le temps de montée (Ram-up) jusqu'à 55 sec au lieu de 30 sec dans les procédés précédents. pour y arrivée à un recuit de 998°C ; ce qui reste négligeable.

Paramètres du Process RTP

PROFIL N° 1				
ETAPES	TEMPERATURE(C°)	TEMPS (sec)	N2 (l/mn)	O2 (l/mn)
Purge	30	150	2	/
Montée	500 <u>400 °C pour le pic de 600°C</u>	30 55 pour le pic de 1000 °C	2	/
Plateau	500	20	2	
Tpic	600, 700, 800, 900, 1000	30	2	/
Refroidissement	500	30	2	/
Plateau	500	20	2	/
Refroidissement	400	20	2	
Refroidissement	300	20	2	/

Tableau II.3 : Paramètres des cycles de recuit RTP.

La figure II.3, montre l'allure d'un profil de recuit typique RTP représentant la variation de la température en fonction de la durée de recuit. Pour ce cycle la montée débute à partir d'une température initiale T_0 (préalablement fixée), pendant une durée t_m (temps de montée). Le palier est atteint à la température T_{cons} (température de consigne) et sa durée est de X minutes, considéré comme étant la durée effective du recuit. La descente permet de revenir à la température initiale T_0 , sa durée est t_d (temps de descente), pour ce cycle les vitesses de montée et de descente sont identiques d'où $t_m = t_d$. Afin de mieux contrôler le cycle de recuit, il faut savoir distinguer la durée réelle t du recuit et la durée effective X qui tient compte des temps de montée et de descente.

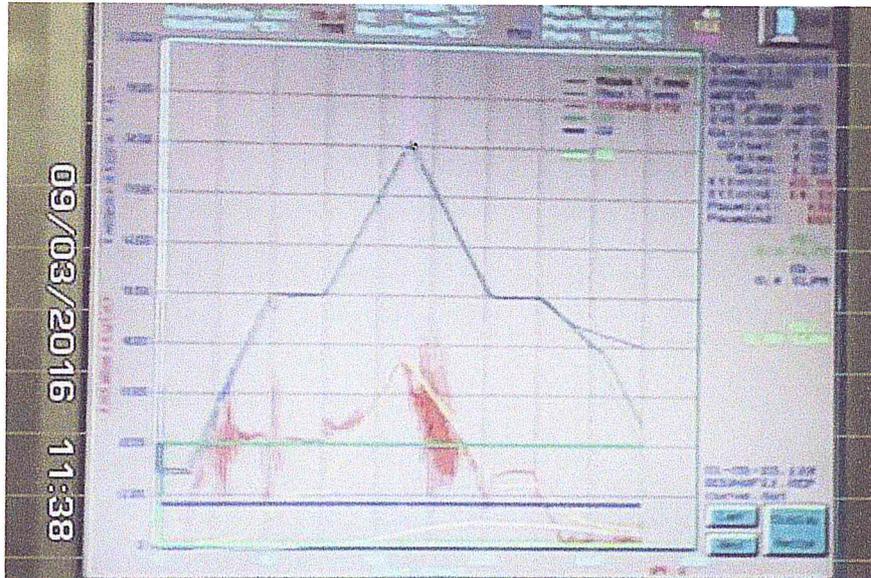


Figure II.3: Profil en temps réel d'un cycle RTP après exécution d'un recuit rapide.

II.4 Résultats obtenus et discussions.

Dans notre travail, il s'agit d'effectuer des recuits thermiques à haute température. Deux types de plaquettes ont été utilisées ayant subi un recuit thermique rapide RTP. Dans les deux cas nous avons gardé une plaquette référence sans aucun traitement thermique, pour pouvoir comparer les propriétés structurales, optiques et électriques avec les échantillons traités avec des cycles RTP.

- Plaquettes Cz-Si as-cut.
- Plaquettes Cz-Si poli mécanique des deux faces.

II.4.1 Observation par microscope Optique.

Après le recuit thermique RTP, les plaquettes ont été caractérisées par un microscope optique (Euromex-Oxion-range), pour l'examen de la morphologie de surface. Les observations obtenues sont illustrées dans la figure II.4 qui montre que la morphologie de la surface n'a pas subi de modification dans sa structure après recuit thermique rapide même à 1000 °C. Ces constatations concernent les plaquettes de silicium as-cut qui présentent une certaine rugosité.

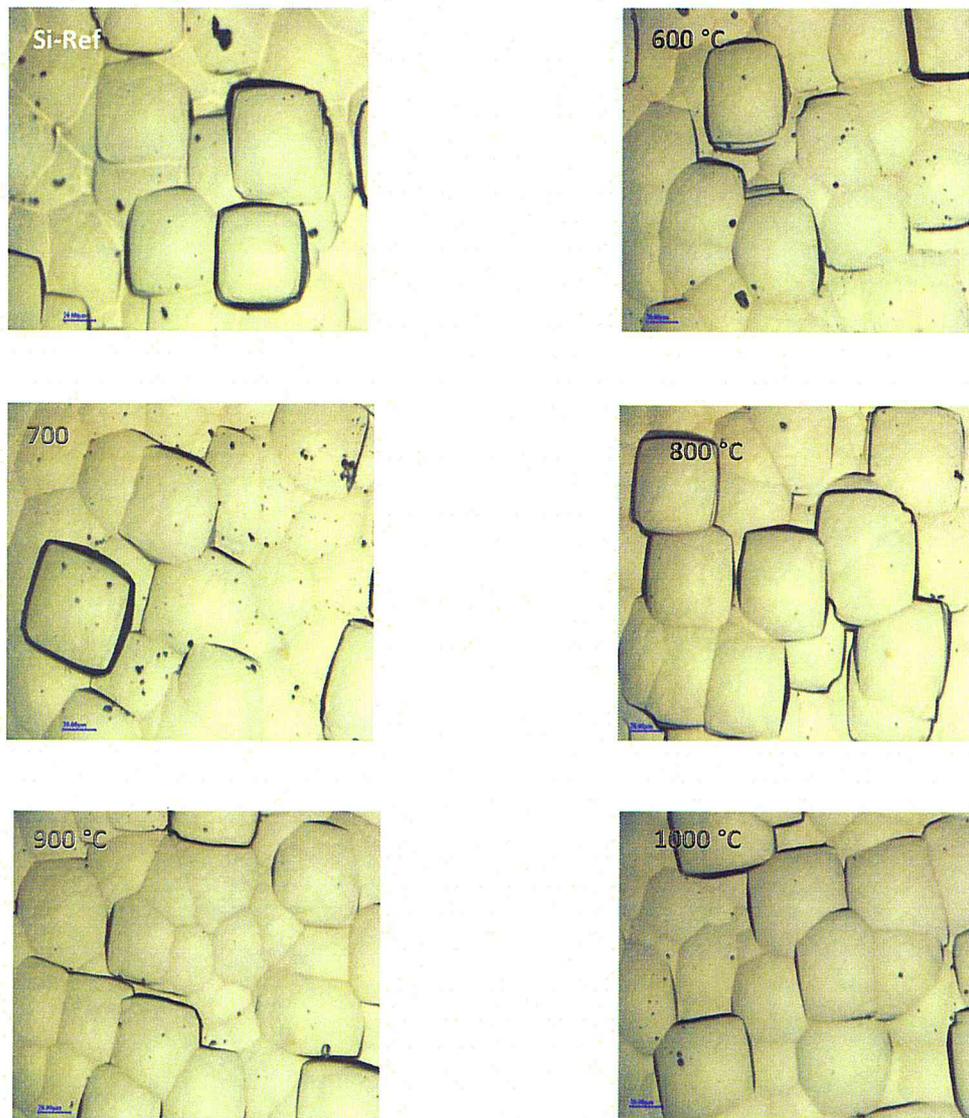


Figure II.4 : Images de la surface des plaquettes Cz-Si as-cut avant et après recuit RTP à différents pics de température (600 ÷ 1000) °C.

La même expérience a été menée sur des paquettes du même type (Cz-Si type P) poli mécaniques sur les deux faces. Trois cycles RTP ont été effectués avec des températures pics de 800, 900 et 1000 °C. Le choix de la température pic à partir de 800 est basé sur des expériences antérieurs qui ont montré que la surface n'est pas altérée à des températures inférieures.

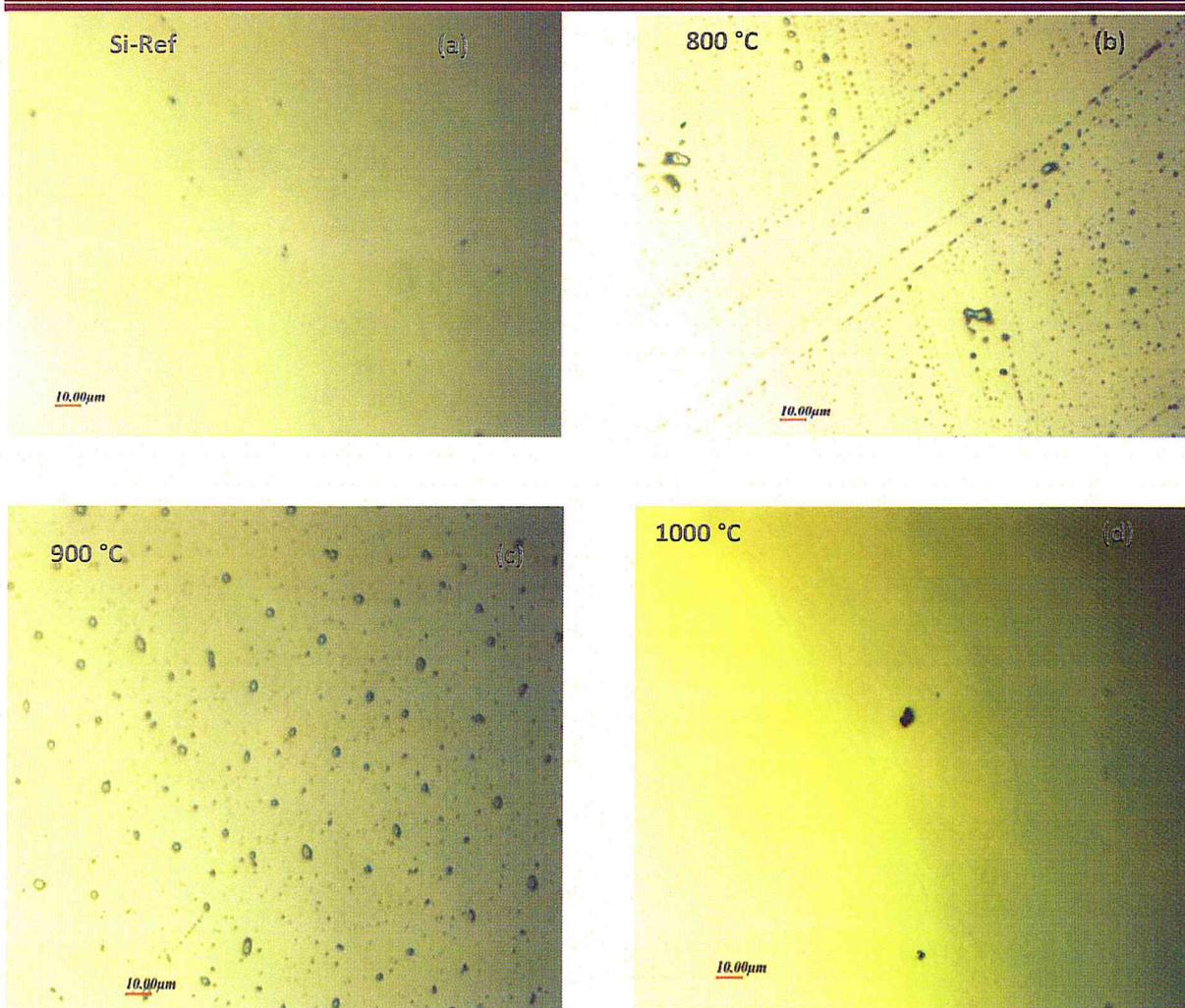


Figure II.5 : Images de la surface des plaquettes Cz-Si poli mécanique avant et après recuit RTP à différents pics de température (800 ÷ 1000) °C.

La figure II.5 montre les résultats de caractérisation de la morphologie de la surface par microscope optique des plaquettes Cz-Si poli mécanique des deux faces. L'effet du traitement rapide RTP est constaté sur la structure de la surface poli mécanique des trois échantillons, avec des pics de 800, 900 et 1000°C. Par rapport à celle de la plaquette référence, nous observons l'apparition des pores à 800 °C et à 900 °C. Des contaminants sont aussi observés dont l'origine est l'enceinte en quartz du four RTP. Des effets similaires des recuits RTP sur la structure de la surface des plaquettes de Cz-Si ont été observés par des travaux antérieurs [13-15], après un recuit thermique rapide. Les plaquettes traitées avec un cycle RTP à une température pic de 1000 °C présente une déformation et l'apparition des îlots comme le montrent les images MEB (fig.II.5-b). Ceci est un indicateur que la température réelle en surface durant ce cycle de recuit dépasse largement les 1000 °C mesurée dans l'enceinte du four.

II.4.2 Observation par microscopie à balayage MEB.

Dans notre étude, nous avons utilisé les images topographiques pour observer l'état de cristallisation des plaquettes de silicium Cz type p après recuit thermique au moyen d'un microscope électronique à balayage de type FEIQUANTA650, permettant un grossissement de 20000 fois sous une tension d'accélération de 30 KV, disponible à l'Université de Blida. Sur les figures II-6-a et II.6.b, nous présentons les images de la surface obtenue par observation MEB réalisée sur des échantillons de silicium poli mécanique ayant subi un recuit RTP recuit avec Tpic de 800°C et de 900 °C pendant une durée de 180 sec. Les figures II.6-a et II.6-b, présentent des surfaces avec des défauts ponctuels (fig.II.6-a) et des défauts ressemblant à des précipités d'oxygène de forme octaédral (fig.II.6-b) [16]. Aussi, nous constatons que la surface contient des particules dus à une contamination de l'enceinte du four RTP. En effet, une analyse EDX a été faite pour connaître la composition chimique de ces dernières. Les spectres EDX illustrés dans la figure II.7 révèlent que la surface a été contaminée par l'aluminium. Une partie des autres éléments oxygène (O), carbone (C) et bore (B) présents sont propres aux plaquettes du silicium Cz-Si. Pour l'oxygène et le carbone, une fraction est contenue dans les particules contaminants, mais elle est difficile à quantifier. La cause de cette contamination vient de la chambre du quartz du four qui est utilisé souvent pour les recuits RTP simultanés des contacts métalliques des cellules solaires fabriquées, ce qui explique la provenance notamment de l'aluminium.

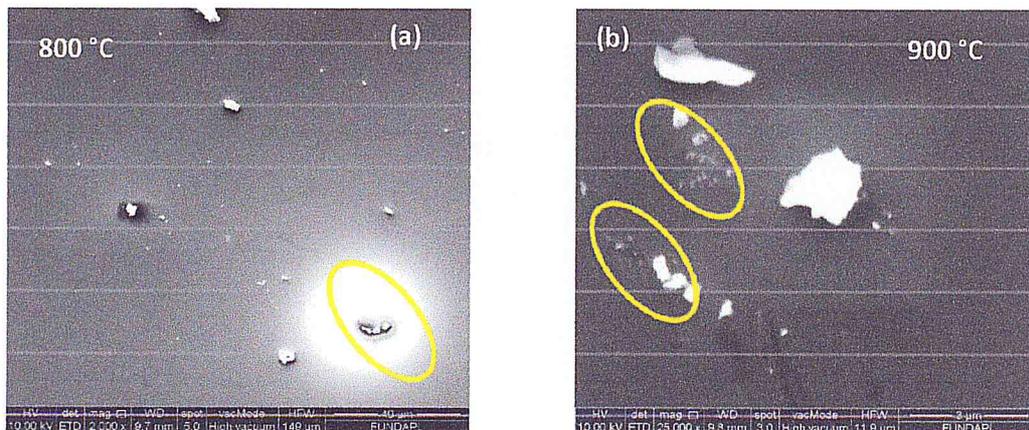


Figure II.6: Images de la surface des plaquettes Cz-Si poli mécanique après recuit RTP à différents pics de température 800 (a) et 900 °C.

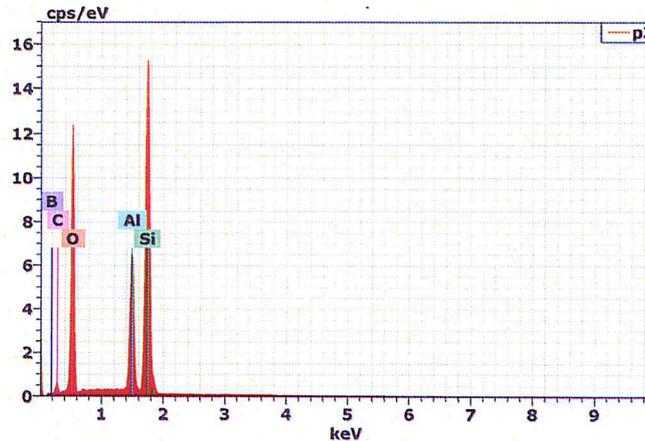


Figure II.7: Spectres EDX des particules observées par MEB sur la surfaces des échantillons P3 et P4.

II.4.3 Mesure de la durée de vie effective (τ_{eff}).

Les résultats de mesure de la durée de vie effective τ_{eff} des porteurs en fonction du taux d'injection Δn des plaquettes Cz-Si as-cut traitées avec un recuit RTP de différents pic sont donnés dans la figure II.8. Une plaquette référence est utilisée pour pouvoir comparer les effets du recuit rapide sur les différentes propriétés du silicium. Avant les mesures, la surface des plaquettes a subi un traitement chimique Piranha-etch suivi d'une immersion dans de l'iode-éthanol durant les mesures (En instantané). Nous constatons que la plaquette référence présente durée de vie de 262 μsec avec un taux d'injection des porteurs de $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Pour les plaquettes traitées thermiquement avec différents pic, nous observons une dégradation de la durée de vie jusqu'à 2 μsec avec le recuit rapide à 1000 °C et une forte décroissance du MCD à $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Ce dernier paramètre indique une dégradation du matériau en surface et dans le volume de la plaquette du silicium. Pour s'assurer de ce fait, nous avons décapé chimiquement 20 μm de chaque face et nous avons refait les mesures qui ont donné les mêmes valeurs confirmant la dégradation en surface et en volume des plaquettes. Toutefois, dans les observations de la surface par microscope optique, nous n'avons pas décelé des déformations structurales importantes. En utilisant le modèle théorique régissant la durée de vie apparente en fonction du taux d'injection et des différents centre de recombinaison, nous avons procédé à un fit des résultats expérimentaux obtenus $\tau_{eff}(\Delta n)$ avec les courbes théoriques, les résultats du fit sont illustrés dans la figure II.9. Cela, nous a permis de calculer la vitesse de recombinaison en surface SRV et la densité des centres de recombinaison N_r , et leur évolution avec la valeur du pic de température. Les résultats du fit sont illustrés dans le tableau II.2. Nous constatons que les recuits RTP ≤ 700 °C, affectent sensiblement la vitesse de recombinaison en surface et la densité des centres de recombinaison N_r . A partir de cette plage de températures, les valeurs SRV passent de 23 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ à 1000 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et la densité des centres de recombinaison atteint les $6.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, soit sept fois l'ordre de grandeur de la valeur initiale dans la plaquette référence.

fit des résultats expérimentaux obtenus $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ avec les courbes théoriques, les résultats du fit sont illustrés dans la figure II.7. Cela, nous a permis de calculer la vitesse de recombinaison en surface SRV et la densité des centres de recombinaison N_r , et leur évolution avec la valeur du pic de température. Les résultats du fit sont illustrés dans le tableau II.2.

Nous constatons que les recuits RTP ≤ 700 °C, n'affecte pas sensiblement la vitesse de recombinaison en surface et la densité des centres de recombinaison N_r . A partir de ces pics de températures, les valeurs SRV passent de 23 cm.s^{-1} à 1000 cm.s^{-1} et la densité des centres de recombinaison atteint les $6.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, soit sept fois l'ordre de grandeur de la valeur initiale dans la plaquette référence.

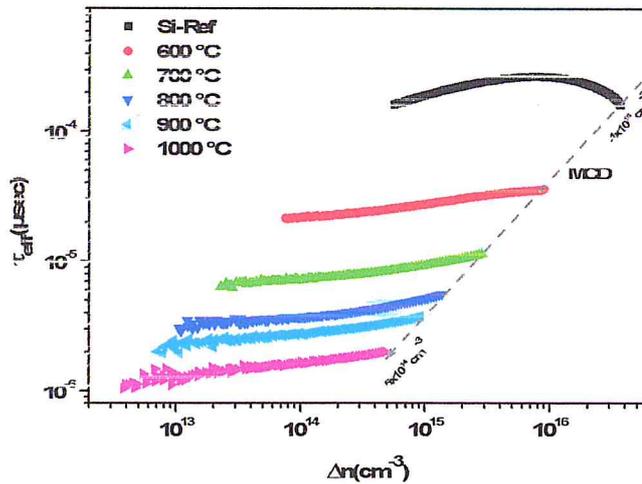


Figure II.8 : Courbes de la durée de vie effective τ_{eff} en fonction du taux d'injection des porteurs Δn sans et avec recuit thermique rapide à différents pic de température (600÷1000) °C.

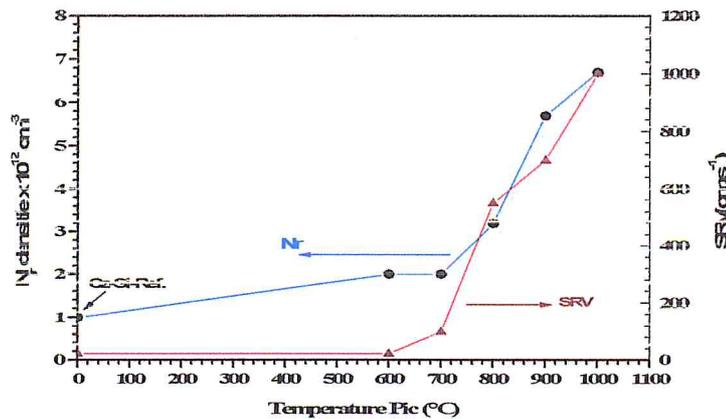


Figure II.9 : La vitesse de recombinaison en surface SRV et la densité des centres de recombinaison calculé à partir de fit des τ_{eff} mesuré par QSSPC en utilisant le modèle de la durée de vie apparente (τ_{app}).

Le tableau ci- dessous résume l'évolution de la durée de vie effectif et le τ_{eff} et densité de charge d'injection maximal MCD (cm^{-3}) après le recuit thermique.

ID. Echantillon	Température Pic (°C)	MCD (cm ⁻³)	τ_{eff} (µsec)	SRV cm.s ⁻¹	Nr (cm ⁻³) x10 ¹²
Si-Ref.	---	4x10 ¹⁶	262	23	1.0
P ₁	600	8.8x10 ¹⁵	36	23	2.0
P ₂	700	2.8x10 ¹⁵	12	100	2.0
P ₃	800	1x10 ¹⁵	5.4	550	3.2
P ₄	900	9.8x10 ¹⁴	3.8	700	5.7
P ₅	1000	5x10 ¹⁴	2.0	1000	6.7

Tableau II.2 : Valeurs des paramètres physiques SRV et Nr calculées à partir du fit des résultats expérimentaux de la durée de vie effective.

La dégradation de la durée de vie τ_{eff} de 262 µsec sans recuit à 2 µsec à $T_{\text{pic}}=1000$ °C et l'augmentation sensible de la densité des centres de recombinaison N_r de 1×10^{12} cm⁻³ à 6.7×10^{12} cm⁻³, indiquant que des défauts neutres ont été réactivé par le recuit RTP dans le volume des plaquettes du silicium. La variation de la vitesse de recombinaison en surface de 23 à 10^3 cm.s⁻¹, n'influe pas énormément sur la valeur de τ_{eff} telles que illustrées dans le tableau II.2. De plus, la chute du taux d'injection maximal (MCD), indique une forte dégradation de la qualité électrique du matériau durant les cycles de recuits rapides subi par les plaquettes [17,18]. La source de cette dégradation est difficile à cerner puisque plusieurs facteurs et phénomènes rentre en jeux. Mais les plus probables sont liés à l'activation électrique de défauts métastables relatifs à la présence de l'oxygène dans toutes ces formes dans les plaquettes du silicium CZ-Si. En effet, la dissociation des complexes métastables du Bore Oxygène (BO) conduit à une dégradation de la durée de vie dans le volume de la plaquette (τ_b). Ce comportement est observé après un recuit rapide sur des plaquettes de silicium dopées au bore et dont la concentration est importante [19,20]. A partir de 900 °C, les précipités d'oxygène (Op) commencent une dissolution partielle, ce qui favorise l'augmentation de défauts de type vacance-Oxygène ; VO et VO₂ et généralement VO_x [21, 22].

II.4.4 Caractérisation par FTIR (Transformée de Fourier dans l'Infrarouge).

Nous avons effectué des caractérisations par le banc de mesure du Transformé de Fourier FTIR pour observer l'évolution des liaisons relatives à l'oxygène interstitiel (Oi), ces précipités et d'autres formes de VO_x. La figure II.10 montre les spectres FTIR enregistrés sur les échantillons étudiés dans une gamme spectrale de nombre d'onde 400⁻¹ à 1600 cm⁻¹. Le pic de Oi est visible à 1107 cm. Jusqu'à 800 °C la concentration de l'oxygène interstitiel est stable et elle augmente à 900 °C et 1000 °C indiquant une dissolution partielle de ces précipités Op localisés à 960 cm⁻¹. La forme dilaté et élargie du pic 900 ° et à 1000 °C confirme cette thèse. Cela conduit à la formation de défauts électriquement actives du à la croissance de centres de recombinaison de type VO, VO₂ et VO₃ [23]. En principe ces défauts génèrent ce qu'on appelle les donneurs thermique (TD) et les doubles donneurs thermique (TDD). Elles sont généralement neutralisées à des températures inférieures à 700 °C. Mais ils existent d'autres types comme les nouveaux donneurs thermiques NTD qui peuvent êtres actives à des températures supérieures avoisinant les 800 °C [23].

Les dimers O_i_2 observés dans la gamme $(555\div 560) \text{ cm}^{-1}$, dont leur concentration diminue même à $900 \text{ }^\circ\text{C}$, augmente d'une façon sensible dans les échantillons ayant subi un recuit à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (fig.II.10). L'association de ces dimers avec le bore sous forme $Bs-Oi_2$ est exclue à des températures élevées. Donc sa présence individuel, nous le considérons comme des donneurs potentiels électriquement actives, ce qui les rend comme des centres de recombinaison potentiellement actifs et néfaste pour la durée de vie des porteurs de charges τ_{eff} . En plus des défauts liés à l'oxygène comme les métastables BO , les recuits RTP à haute température génèrent aussi une densité de dislocations que ne peut pas être négligée et qui joue un rôle de centres de piégeage de porteurs libres [24,25].

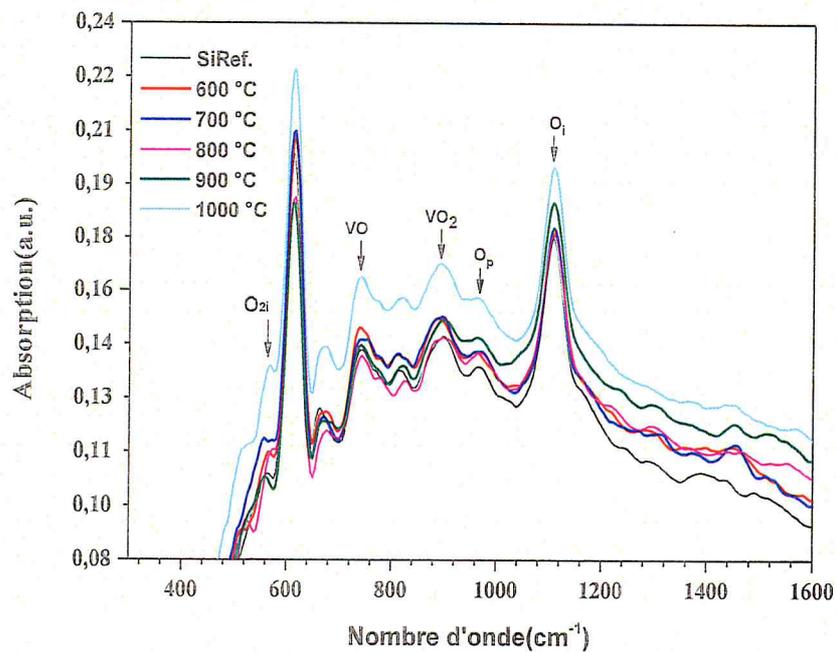


Figure II.10 : spectres FTIR montrant l'évolution de l'oxygène dans le CZ-Si avant et après recuit RTP à différents pic $(600\div 1000) \text{ }^\circ\text{C}$.

II.4.5 mesure du coefficient de réflexion $R(\lambda)$.

Afin d'examiner l'existence des donneurs thermiques et d'autres centres de piégeage des porteurs de charges électriques minoritaires dans les plaquettes Cz-Si traitées par un recuit thermique rapide, nous avons eu recours à la mesure du coefficient de réflexion des échantillons étudiés dans la gamme spectrale des grandes longueurs d'ondes $(1100\div 1800) \text{ nm}$ correspondant à des photons non énergétiques $(1.1\div 0.7) \text{ eV}$ respectivement. Sachant que le coefficient d'absorption total dans le silicium est donné par [26]:

$$a_{\text{total}} = a_{\text{bandgap}} + a_{\text{porteur libre}} + a_{\text{réseau}}$$

Les propriétés radiatives du silicium sont fortement tributaires de la longueur d'onde et de la température. La variation est due à trois mécanismes d'absorption du semiconducteur. Absorption du rayonnement par la bande interdite (bandgap), par les porteurs de charges libres et les mécanismes d'absorption du réseau cristallin (photon-phonons) [26]. L'absorption du bandgap se produit quand l'énergie des photons est utilisée pour déplacer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Ce mécanisme est possible uniquement lorsque l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de la bande interdite du silicium ; par conséquent, il est dominant aux longueurs d'onde relativement courtes (< 1100 nm à température ambiante). Dans l'absorption de porteurs libres, l'énergie absorbée est utilisée pour déplacer un électron à un niveau énergétique plus élevé au sein de la bande de conduction. Ce mécanisme domine dans la région infrarouge du spectre $\sim 1 \div 3$ μm . Le mécanisme d'absorption du réseau cristallin photon-phonon est effectif pour des longueurs d'ondes $\lambda > 6\mu\text{m}$. Cela nous permet de conclure que la chute de la réflexion mesurée (fig.II.11) est dû à la composante $\alpha_{\text{porteur libre}}$. La figure II.11 nous renseigne que la densité Δn des porteurs de charges libres augmente sensiblement après un recuit RTP à $T_{\text{pic}}=600$ °C résultat de la formation des donneurs thermiques liés à l'oxygène [27-29]. La diminution de $R(\lambda)$ est due en fait à l'augmentation de l'absorption des photons par les porteurs de charges libérés par les donneurs thermiques. Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la température pic avec un Δn_{max} à $T_{\text{pic}}=700$ °C. A 800 °C, la réflexion augmente légèrement traduisant un fléchissement de l'absorption $\alpha_{\text{porteur libre}}$, qu'on peut interpréter par la neutralisation d'une partie de la densité des défauts liés à l'oxygène que ce soit les nouveaux donneurs NTD ou les dimers Oi_2 , puis le phénomène de l'augmentation de $\alpha_{\text{porteur libre}}$ résultat d'une densité supplémentaire Δn des porteurs libres dans les échantillons Cz-Si traités à 900 °C et 1000°C, sans passer la valeur Δn_{max} atteint à 800 °C. Ce comportement signifie qu'une densité de dislocations de type D1, D2, D3 et D4 [30] associées aux atomes d'oxygène sont responsables créent après 800 °C. La bande conventionnellement étiquetée D1, qui apparaît désormais comme la bande « D1 », est caractérisée par des énergies plus élevées avec l'augmentation de la densité de dislocations et correspond à l'énergie conventionnellement attribuée dans la littérature à la ligne D1 (0,807 eV) [31]. Cela nous renseigne que le phénomène de création et d'annihilation des donneurs thermiques dans le silicium riche en oxygène, comme c'est le cas du Cz-Si avec 10^{18} cm^{-3} est très complexes.

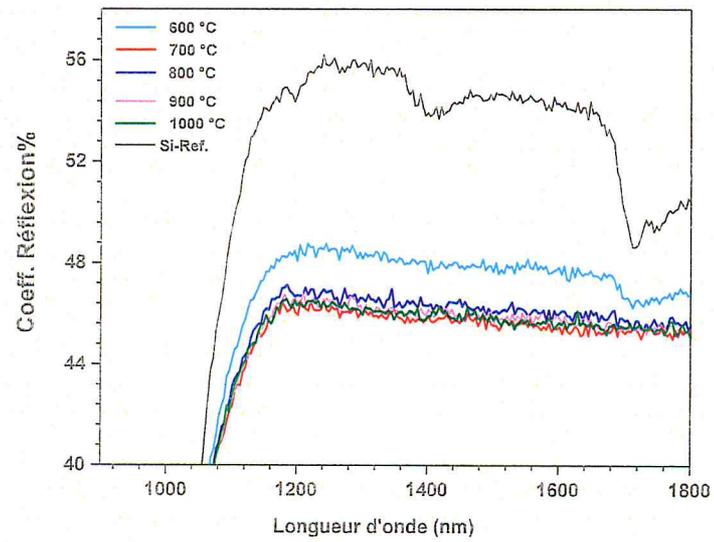


Figure II.11: Variation du coefficient de réflexion $R(\lambda)$ en fonction de la température pic du cycle de traitement thermique rapide.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le silicium multicristallin dopé au bore (type P) est le matériau de base le plus utilisé dans la fabrication des cellules et modules photovoltaïques de par son faible coût de revient par rapport au monocristallin. Toutefois le silicium monocristallin élaboré par la technique Czochralski gagne du terrain ces dernières années, surtout dans la fabrication des cellules de différentes structures avec de très hauts rendements. Pour ces raisons, les objectifs du présent projet se sont portés sur la variation des propriétés structurales des plaquettes de silicium Cz-Si type p telle que la morphologie de la surface et les propriétés optiques et électriques en fonction des traitements thermiques à différents pics de températures. Dans cette étude nous avons utilisé un cycle de traitement thermique rapide (RTP) avec différents pics de températures variant de 600 °C à 1000 °C. Une plaquette de silicium Cz sans aucun traitement a servi comme référence pour pouvoir comparer l'évolution des propriétés en fonction des cycles RTP appliqués ainsi que la variation des grandeurs physiques tels que la durée de vie effective τ_{eff} , la morphologie de la surface, la concentration de l'oxygène interstitiel O_i . Après une étude théorique durant laquelle nous avons présenté quelques propriétés structurales (structure cristalline, diagramme d'énergie de bandes, types de défauts cristallin,... etc.) du silicium élaboré par la technique Czochralski et dopé au bore ainsi que la présentation des principales techniques de caractérisation, nous avons mené une étude expérimentale sur des plaquettes de silicium monocristallin Cz de type P <100> avec une résistivité de (1÷3 Ω .cm). Nous avons soumis nos plaquettes à différents traitements thermiques rapide dans un four RTP avec des pics de température de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C et 1000 °C. Après les traitements RTP, un nettoyage chimique a été appliqué pour avoir une surface propre avant de procéder aux différentes caractérisations. Nous avons constaté que la morphologie de la surface n'a pas subi de modification dans sa structure après recuit thermique rapide même à 1000 °C. Ces constatations concernent les plaquettes de silicium as-cut qui présentent une certaine rugosité. Par contre, sur des plaquettes poli-mécanique (miroir), nous avons observé l'apparition des pores et des déformations structurales (dislocations) entre 800 °C et 1000 °C. Aussi des contaminants métallique tels que l'aluminium, sont détectés sur la surface des échantillons traités. L'origine de cette contamination est la chambre de quartz du four RTP. Ceci est confirmé par les spectres EDX après analyse de la composition des particules observées par MEB sur la surface des échantillons étudiés. Il s'agit de particules d'aluminium évaporées sur la surface des plaquettes durant le cycle RTP. La durée de vie effective τ_{eff} des porteurs de charges électriques en fonction du taux d'injection Δn des plaquettes Cz-Si as-cut traitées avec un recuit RTP à différents pic a été mesurée par la technique QSSPC. Une dégradation du τ_{eff} est observée passant de 262 μsec à 2 μsec avec le cycle RTP de 1000 °C. Cette dégradation est due à plusieurs facteurs notamment aux défauts métastables Bore-Oxygène et aussi à d'autres types de dislocations générées par le traitement thermique. En utilisant le modèle théorique régissant la durée de vie apparente en fonction du taux d'injection, nous avons au fit des résultats expérimentaux τ_{eff} , ce qui nous a permis de calculer la vitesse de recombinaison en surface SRV et la densité des centres de recombinaison N_r ainsi que leur évolution avec la

Conclusion Générale

valeur du pic de température. Nous avons constaté que les recuits RTP ≤ 700 °C, n'affectent ni la vitesse de recombinaison en surface ni la densité des centres de recombinaison N_r . Les valeurs SRV passent de 23 cm.s^{-1} à 1000 cm.s^{-1} et la densité des centres de recombinaison de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, à $6.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, soit sept fois l'ordre de grandeur de la valeur initiale dans la plaquette référence. Ceci montre que les propriétés structurales, optiques et électriques sont fortement altérées par les cycles RTP subi par les plaquettes Cz-Si. Les caractérisations FTIR ont montré clairement la présence d'une densité de dimers O_{i2} ainsi que des liaisons VO et VO_2 , qui jouent le rôle de centre de piégeages et de donneurs thermiques d'électrons. Cet aspect reste à investiguer vue sa complexité, puisque les types de donneurs thermiques (TD, TDD et NTD) sont neutralisés à des températures inférieures à 800 °C. Nous pouvons aussi corrélérer cette dégradation, spécialement électrique, avec les valeurs du taux d'injection des porteurs des charges électriques maximum (MCD) qui est passé de $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Un autre aspect que cette étude a révélé, est l'augmentation de la densité des porteurs de charges libres Δn en fonction des traitements thermiques effectués. La caractérisation du coefficient de réflexion dans la gamme des grandes longueurs d'ondes ($1.2 \div 1.8$) μm montre une diminution des valeurs $R(\lambda)$ qui est due en fait à l'augmentation de l'absorption des photons par les porteurs de charges libres. La source de ces charges peut provenir des donneurs thermiques ou bien d'autres formes de défauts tels que les VO_x . Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la température pic avec un Δn_{max} à $T_{\text{pic}}=700$ °C. A 800 °C, la réflexion augmente légèrement traduisant un fléchissement de l'absorption $\alpha_{\text{porteur libre}}$, qu'on peut interpréter par la neutralisation d'une partie de la densité des défauts liés à l'oxygène que ce soit les nouveaux donneurs NTD ou les dimers O_{i2} . Dans les échantillons Cz-Si traités à 900 °C et à 1000 °C, le coefficient d'absorption $\alpha_{\text{porteur libre}}$ augmente légèrement, indiquant une libération d'une densité supplémentaire des porteurs libres Δn , sans pour autant dépasser la valeur Δn_{max} atteinte à 800 °C.

Cette étude nous a permis de voir l'effet néfaste du cycle RTP sur les propriétés du silicium monocristallin type p, notamment le rôle du pic de température. Cela, va nous aider à optimiser des cycles RTP adapté aux différentes étapes technologiques rentrant dans la fabrication des cellules solaires photovoltaïques à base de silicium, afin de préserver les performances électriques du dispositif final.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] Bruno Burger & al., Photovoltaic Report, Fraunhofer Institute for Solar Energy System, Freiburg, Mars 2016.
- [2] ITRPV report, International Technology Roadmap for Photovoltaic 2013 Results, 5th Edition, March 2014
- [3] K. Bothe et al., Prog. Photovolt: Res. Appl, 13, (2005), p.287.
- [4] B. Damiani, K. Nakayashiki, D.S. Kim, V. Yelundur, S. Ostapenko, I. Tarasov et al., Proc. of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka (2003), p. 927.
- [5] Axel Herguth and Giso Hahn, Journal of Applied Physics, 108, (2010), p.114509
- [6] Mesure de durée de vie de porteurs minoritaires dans les structures semi conductrices de bases dimensionnalité, thèse docteur (Mehdi DAANOUNE) docteur de l'université de Grenoble, 2006
- [7] Etude par simulation numérique de l'effet des défauts dans cellule solaire N/P en silicium cristallin Mémoire de Master présenté par (LAKHDARI Rahma) université de BISKRA
- [8] VDMA, International Technology Road Map for Photovoltaic, 7th Edition-Mars 2016
- [9] Sven Wasmer, Johannes Greulich, Hannes Höffler, Jonas Haunschild, Matthias Demant, Stefan Rein, 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 14-18 September 2015, Hamburg, Allemagne
- [10] Vanessa AMARAL DE OLIVIER, "Etude des propriétés électriques et cristallographiques d'une nouvelle génération de lingots de silicium photovoltaïque faites par cristallisation directionnelle": stage et rapport réalisée par Institut national des sciences appliquées de Lyon du 13 Fév. au 10 Aout 2012.
- [11] 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.
- [12] Rapports internes QSSPC-Spectrophotomètre-FTIR-RTP_ CRTSE
- [13] A. Castaldini, D. Cavalcoli, A. Cavallini, D. Jones, V. Palermo and E. Susi, Journal of The Electrochemical Society, 149 149 (12), G633-G637 (2002).
- [14] Jeffrey P. Hebb, Klavs F. Jensen, and Jack Thomas, IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING, VOL. 11, NO. 4, NOVEMBER 1998
- [15] Yuguo Tao, Sergey Varlamov, Oliver Kunz, ZiO uyang, Johnson Wonga, Thomas Soderstroma, Michael Wolf, Renate Egan, Solar Energy Materials & Solar Cells 101 (2012) 186–192
- [16] Dawid Kot, Thèse de Docotorat, "Influence of vacancies introduced by RTA on the nucleation, size, morphology, and gettering efficiency of oxygen precipitates in silicon wafers", Université de Cottbus (Juin 2013), Allemagne.
- [17] K. Bothe , R. Krain , R. Brendel , R. Falster and R. Sinton, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, 6-10 September 2010
- [18] Y. Kouhlane, D. Bouhafs, R. Si-kaddour, R. Boufnik, N. Khelifati, A. Boucheham, 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2015, Hamburg, Germany.
- [19] J. Schmidt, A.G. Aberle and R. Hezel, Investigation of Carrier Lifetime Instabilities in Cz-grown Silicon, Proc. 26th IEEE PVSC, Anaheim 1997, 13

- [20] S. Rein, S. Diez, R. Falster and S.W. Glunz, Quantitative Correlation of the Metastable Defect in Cz-Silicon with Different Impurities, Proc. 3rd WCPEC, Osaka 2003, 1048
- [21] E. P. Neustroev, S. A. Smagulova, I. V. Antonova, and L. N. Safronov, Semiconductors, Vol. 38, No. 7, 2004, pp. 758–762
- [22] Besma Moumni, Abdelkadr Ben Jaballah, Selma Aouida, Brahim Bessaïs, World Journal of Condensed Matter Physics, 2012, 2, 165-170
- [23] E. N. Sgourou, T. Angeletos, A. Chroneos and C. A. Londos, J. Mater Electron, Vol.27, (2016) pp. 2054-2061
- [24] S. Öberg, C. Ewels, R. Jones, T. Hallberg, J. Lindström, L. Murin and P. R. Briddon, “First Stage of Oxygen Aggregation in Silicon: The Oxygen Dimer,” Physical Review Letter, Vol. 81, No.14, 1998, pp. 2930-2933.
- [25] S. Binetti, S. Pizzini, E. Leoni, and R. Somaschini, Optical properties of oxygen precipitates and dislocations in silicon, Journal of Applied Physics Vol. 92, n°5, 2002
- [26] Haruna Tada, “Novel Microelectromechanical Systems (MEMS) for the Study of Thin Film Properties and Measurement of Temperatures During Thermal Processing”, Master Thesis, TUFTS UNIVERSITY, 1999, Medford, Massachusetts, Etats Unis.
- [27] S. Binetti, A. Le Donne, M. Acciarri, Solar Energy Materials & Solar Cells 86 (2005) 11–18
- [28] A.R. Abramson, “Effect of Doping Level During Rapid Thermal Processing of Multilayer Structures,” J. Mater. Res., Vol.14, No. 6, pp. 2402-2410, 1999.
- [29] W. Gotz, G. Pensl, W. Zulehner, R. C. Newman, and S. A. Mc-Quaid. Thermal donor formation and annihilation at temperatures above 500 °C in Czochralski-grown Si. Journal of Applied Physics, Vol.84 (1998) P3561
- [30] S. Binetti, A. Le Donne, A. Sassella, “Photoluminescence and infrared spectroscopy for the study of defects in silicon for photovoltaic applications”, Solar Energy Materials & Solar Cells 130 (2014) 696–703
- [31] S. Pizzini, E. Leoni, S. Binetti, M. Acciarri, A. Le Donne and B. Pichaud, Solid State Phenomena, Vols. 95-96 (2004) pp. 273-282

