



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 du phénomène de dégradation par  
illumination (LID) sur les propriétés électriques du silicium  
Cz type-P avec et sans couches de nitrure SiNx

**Présenté par : M<sup>elle</sup> BETTOU Selma**

**Soutenu le : 21 Octobre 2020**

*Devant le Jury :*

Z. BENAMMAR	Professeur	USDB1	Président
F. KEZZOULA	Maitre de recherche A	CRTSE	Examineur
D. BOUHAFS	Directeur de recherche	CRTSE	Encadreur
L. BABA AHMED	Maire de Conférence A	USDB1	Co-Encadreur

**Blida 1-2019/2020**

# Remerciements

*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 le laboratoire FUNDAPEL de l'université Saad Dahlab 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 mes encadreurs, Djoudi BOUHAFES Directeur de recherches au sein de la Division de Développement des Dispositifs de Conversion des Semiconducteurs (DDCS) au CRTSE et Dr. Baba Ahmed Latefa Maitre de conférence A au Département de Physique à l'Université Blida1 d'avoir accepté de diriger mon projet, pour leur aide, leurs conseils pertinents et pour leur disponibilité tout au long de la période de réalisation de ce travail dans des conditions relativement difficiles à causes de la pandémie du COVID19.*

*Je voudrais également remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques :*

*Pr. Zoubir BENAMMAR pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de cette soutenance. Le Dr. Fawzi KEZZOULA pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour avoir accepté de l'examiner et faire partie de ce jury.*

*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 du ce Travail, en particulier :*

*Mr H.AMROUCHE et Mr S. MEZGHICHE, Mr H. Cheraga, Mme H. Labeche et Mme C. Nasraoui et tout le groupe de métallisation ainsi que toutes les personnes qui ont aidé de près ou de loin à l'accomplissement du présent projet.*

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

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à*

*A ma très chère mère quoique je fasse ou que je dise je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter*

*les différents obstacles.*

*A mon très cher père qui a toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.*

*A mes deux chers frères Younes et Achraf et ma chère sœur Ilham qui sont ma source de joie et d'amour.*

*A toute ma famille pour leur soutien au long de mon parcours universitaire.*

*A mes chères amies que nous avons ensembles passé des moments inoubliables.*

*Merci*

*S. BETTOU*

# SOMMAIRE

## Remerciements

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	01
------------------------------------	----

## CHAPITRE I

### **Propriétés électriques et structurales du silicium et les mécanismes des recombinaisons et la génération des défauts métastables Bore-Oxygène**

I.1 Introduction.....	03
I.2. Propriétés électriques et structurales du silicium.....	03
I.2.1 Propriétés structurales.....	03
I.2.2 Propriétés électriques.....	04
I.2.3 Les défauts dans le silicium.....	05
a- les défauts ponctuels d'un cristal.....	05
b- Défauts linéaires.....	06
c-défauts plans.....	07
d- Défauts à trois dimensions.....	07
I.3 Les défauts métastables liés au bore-oxygène(BO) .....	07
I.3.1 Quantification des défauts métastables liés au BO.....	08
I.4 Techniques d'élaboration du silicium.....	09
I.4.1 Réduction de la silice.....	10
I.4.2 Purification silicium.....	10
I.4.3 Principales méthodes d'élaboration du silicium.....	11
I.4.3.1 Procédé de Czochralski.....	11
I.4.3.2 Procédé de la zone flottante(Fz) .....	12
I.5 Les technique de caractérisation. ....	13
I.5.1 Quasi-Steady-State Photo-Conductance (QSSPC).....	13
I.5.1.1 Les mécanismes de recombinaisons dans les semiconducteurs.....	13
I.5.2 La recombinaison des charges électriques de silicium.....	14
a) Recombinaisons intrinsèques.....	14
b) Recombinaisons extrinsèques.....	14
I.5.2.1 Recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH) .....	14
c) La recombinaison totale effective.....	15
d) La durée de vie effective.....	15
I.5.3 La Technique Quasi-Steady-State Photo-Conductance (QSSPC) .....	15
I.5.3.1 Passivation de la surface des plaquettes de silicium avant les mesures de la durée de vie. ....	16

I.5.3.2 Principe de fonctionnement.....	16
I.5.3.3 Etape de mesure de la durée de vie.....	17
I.6 La technique de transformée de Fourier (FTIR) .....	18
I.6.1 Principe de la technique.....	19
<b>REFERENCES</b> .....	20

## **CHAPITRE II**

### **ETUDE EXPERIMENTALE DE DEGRADATION SOUS ILLUMINATION (LID) DE LA DUREE DE VIE DANS LE Si-Cz EN PRESENCE D'UNE COUCHE DE NITRURE DE SILICIUM**

II. 1 Introduction.....	21
II.2 Traitement chimique de surface des plaquettes de silicium.....	21
II.2.1 Nettoyage de la surface des plaquettes de silicium.....	21
II.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.....	21
II.2.1 principe de PECVD.....	22
II.2.2 Les différents types des réacteurs PECVD.....	23
a- Réacteur de type direct.....	23
b- Réacteur de type indirect.....	23
c- Chimie de dépôt et élaboration de SiNx par PECVD.....	24
II.3 Formation de l'émetteur n <sup>+</sup> p par Diffusion de Phosphore.....	25
II.4 Expérience de dégradation des performances électriques par illumination prolongée....	26
II.4.1 Description du banc de dégradation LID.....	26
II.4.2 Effet de l'illumination sur la durée de vie $\tau_{eff}$ .....	28
II.5 Caractérisation par Transformer de Fourier FTIR.....	30
<b>REFERENCES</b> .....	33
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	34

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

L'énergie est l'un des besoins principaux de l'homme. Mais la consommation énergétique mondiale et notamment l'utilisation de l'électricité n'a cessé de croître depuis la révolution industrielle. La production de l'électricité repose essentiellement sur les énergies fossiles qui représentent environ 70 % des sources d'énergie [1]. Les sources principales d'énergie comme le pétrole, le gaz, le charbon sont de plus en plus remises en causes du fait de leur caractère non renouvelable et de leur effet néfaste sur l'environnement. Afin d'y remédier, la transition vers les énergies renouvelables hydrauliques, éolien ou solaire offre une véritable alternative aux énergies fossiles polluantes [1].

Les énergies renouvelables sont basées sur l'exploitation de plusieurs sources comme le soleil, le vent et l'eau [2]. Parmi ces énergies le photovoltaïque (PV) présente différents avantages ; un faible impact environnemental, une source d'énergie abondante et une énergie de plus en plus compétitive [3] notamment dans les régions possédant un ensoleillement important.

L'enjeu du développement du photovoltaïque est la réduction des coûts de production combiné à une amélioration de l'efficacité. L'industrie photovoltaïque utilise actuellement le silicium comme matériau de base (~92%). Ce semi-conducteur présente différents avantages ; il est abondant sur la surface du globe, il n'est pas toxique et sa technologie est bien maîtrisée grâce au développement de la microélectronique. Il est utilisé dans plusieurs formes, couches minces amorphes, substrats massifs multi et monocristallin. Ces dernières années, le silicium monocristallin de type P dopé au bore, élaboré par la technique de tirage de Czochralski (Cz) est de plus en plus utilisé dans la fabrication des modules PV.

Le substrat de silicium étant pour environ 40 % dans le prix des cellules solaires, la recherche s'est intéressée au développement d'une filière silicium bas coût de qualité photovoltaïque c'est-à-dire une qualité qui se situe entre celle très élevée du silicium utilisé dans l'industrie électronique (très pur) et celle moins exigeante du silicium utilisé dans l'industrie métallurgique (Si de qualité métallurgiques). Le silicium cristallin mono ou multi cristallin de qualité photovoltaïque est ainsi plus riche en impuretés métalliques comme le cobalt, le cuivre ou le fer, en impuretés dopantes comme le phosphore, le bore et l'oxygène. L'oxygène qui est un élément particulièrement indésirable, il est à l'origine de nombreux défauts qui influencent les propriétés des cellules photovoltaïques. Les cellules photovoltaïques sont étudiées depuis des décennies, cependant de nombreux phénomènes restent posés pour élucider leur nature et leurs mécanismes physiques [4].

En particulier, les substrats de silicium obtenus par la technique Czochralski (Si-cz) dopés au bore sont très sensibles aux phénomènes de LID «light-induced -degradation», liés à la formation des complexes de bore-oxygène (B-O) qui s'activent sous éclairage et deviennent des centres de recombinaisons pour les porteurs de charge. Ils entraînent une dégradation de la durée de vie des porteurs de charges qui se répercute sur les performances électriques des cellules dans les premiers temps de leur utilisation [4]. Cette dégradation est d'autant plus importante que les teneurs en oxygène et/ou bore sont importantes dans le substrat de silicium. Sachant que les filières standards de fabrication utilisent du silicium type P dopé au bore. Le phénomène LID est particulièrement nocif générant une dégradation de rendement de conversion de l'ordre de 8 % relativement au rendement de conversion de la cellule avant exposition [4]. Les plaquettes de silicium monocristallin obtenues par la méthode Czochralski contiennent une forte teneur en oxygène de concentration variant de  $5 \cdot 10^{17}$  à  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Les cellules fabriquées à partir de ces plaquettes Si-cz sont fortement sensibles aux effets LID [4].

L'objectif de notre projet est d'étudier la variation de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires (les électrons) dans les plaquettes de silicium monocristallin Cz de type-P soumises à une illumination prolongée avec et sans dépôt d'une couche de SiNx. Aussi, les mêmes expériences seront menées sur des plaquettes Si-Cz avec un émetteur n+p et un système de SiNx/SiO2/Silicium et une comparaison sur le degré de dégradation sous illumination sera mise en évidence par rapport à celle effectuée avec une couche de SiNx.

Dans le premier chapitre nous avons mené une étude bibliographique sur les propriétés optoélectriques et structurales de 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. Le deuxième chapitre comporte la partie expérimentale que nous avons mené sur des plaquettes de Si-Cz avec et sans couche de nitrure de silicium SiNx en mesurant la durée de vie durant une période d'illumination prolongée.

Une conclusion générale résume les résultats probants obtenus dans le cadre de ce projet.

## Références

[1] Rafik BENRABBAH. « Développement de procédés plasma pour l'élaboration et la caractérisation du silicium photovoltaïque » thèse de doctorat, avril 2015.

[2] Sylvain DEVECCHI « Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium et contact interdigités en face arrière » thèse de doctorat 2013.

[3] Vincent GUIHENEUF. « Approche multi-physique du vieillissement des matériaux pour application photovoltaïque » thèse de doctorat, octobre 2017

[4] Florent TANAY. « Étude des défauts liés à l'oxygène dans le silicium czochralski destiné aux cellules solaires photovoltaïques- influences des impuretés isovalentes » thèse de doctorat octobre 2013.



## **CHAPITRE I**

**PROPRIETES ELECTRIQUES ET STRUCTURELLES DU SILICIUM  
ET LES MECANISMES DES RECOMBINAISONS ET LA  
GENERATION DES DEFAUTS METASTABLES BORE-OXYGENE**

## I.1. Introduction

Ce premier chapitre traite les principes de base théorique afin d'expliquer la dégradation de la durée de vie des plaquettes de silicium monocristallin de type p (Si-CZ). En premier lieu, nous allons aborder les propriétés électriques et structurales du silicium ainsi que les mécanismes des recombinaisons des porteurs de charges électriques. Ensuite on va présenter et expliquer l'une des techniques d'élaboration du silicium monocristallin qui est la technique Czochralski. Enfin nous nous intéresserons aux défauts métastables liés au complexe Bore-Oxygène dans les plaquettes de Si-Cz et les mécanismes de leur formation durant l'illumination prolongée.

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

Le silicium est employé comme matériau de base dans les équipements photovoltaïques car il offre plusieurs avantages tel que son abondance dans la croûte terrestre, sa faible toxicité, ses propriétés électroniques qui peuvent être modifiées par le dopage.

### I.2.1 Propriétés structurales.

Le silicium est l'élément de groupe IV de tableau périodique, sa structure cristalline est de type cubique à face centré, chaque atome de silicium est entouré de 4 atomes voisins formant une liaison [1]. Néanmoins, elle peut aussi être vue comme deux réseaux cubiques à faces centrés emboîtés l'un dans l'autre [2]. Les liaisons entre les atomes sont de type covalents avec une distance interatomique de 2.35 Å et un paramètre de maille  $a = 5.43 \text{ \AA}$  [3].

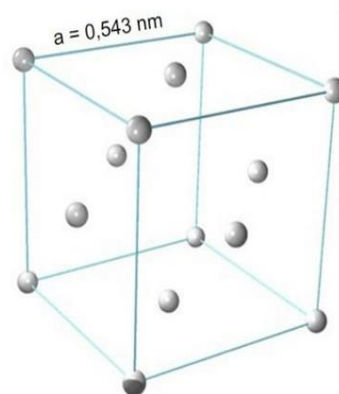


Fig.I.1 : structure cristallographique du silicium.

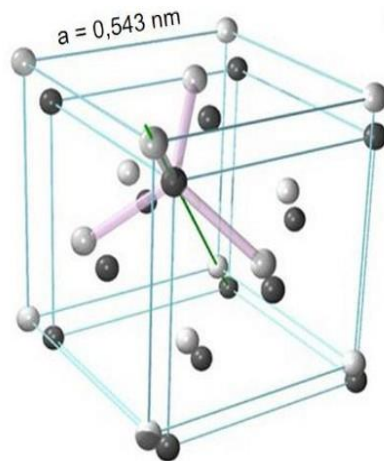


Fig.1.2 : représentation du positionnement d'un atome par rapport à ses proches voisins.

### I.2.2 Propriétés électriques

Le silicium est un semi-conducteur ayant un diagramme de bande d'énergie caractérisé par un à gap indirecte d'une valeur de 1.12 eV à la température ambiante (300 °k), ce qui signifie qu'un photon d'une longueur d'onde inférieur à 1107 nm ne pourra générer une paire électron-trou libre [4].

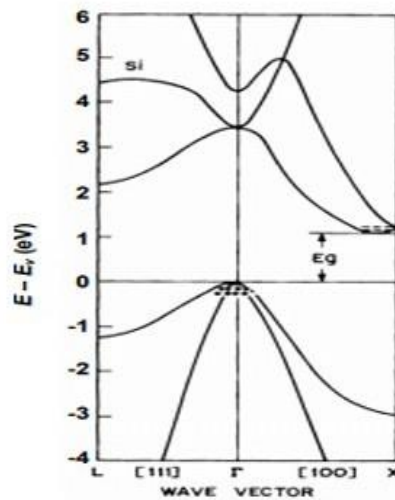


Fig.1.3 : Diagramme de bandes d'énergie du silicium.

### I.2.3 Les défauts dans le silicium

Les défauts dans le silicium cristallin, comme ceux de la plupart des cristaux, sont en générale répartis en quatre grandes familles :

- les défauts ponctuels (lacunes, atomes en solution solide d'insertion ou de substitution),
- Les défauts linéaires comme les dislocations des plans, joints de grains, défauts d'empilement et les défauts tridimensionnels telles que les précipités et les inclusions.

Ces défauts peuvent donc être de natures chimiques ou structurelles, c'est-à-dire qu'ils perturbent l'ordre parfait du réseau cristallin [5].

Afin d'illustrer ces défauts, nous avons utilisé la configuration cristalline représentée dans la figure (I.4) [1].

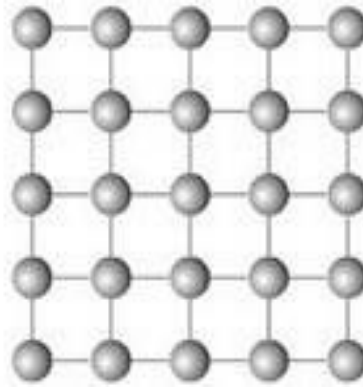


Fig.I.4 : configuration atomique simplifiée sans défauts

#### a- les défauts ponctuels d'un cristal

Si un atome est manquant en un nœud du réseau cristallin, ceci donne lieu à la création d'un site lacunaire (fig.I.5). Elle permet la mobilité des atomes ou la diffusion des atomes à l'état solide. Aussi, elle augmente la résistance électrique en freinant la propagation des électrons. Les lacunes diminuent la densité du cristal.

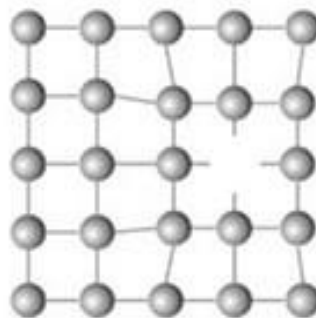


Fig.I.5 : représentation d'une lacune et son impact dans un réseau cristallin

Un atome additionnel occupant une place entre les sites réguliers est appelé interstitiel (fig.I.6). Il peut être : Auto-interstitiel (atome de même nature) ou Hétéro-interstitiel, atome de nature différente comme les impuretés.

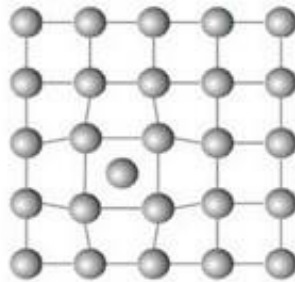


Fig.I.6 : déformation du réseau cristallin par incorporation d'un atome interstitiel

### b- Défauts linéaires

Les défauts linéaires concernés ici sont appelés dislocations. Ils en existent deux types : la dislocation coin et la dislocation vis par comparaison à un plan parfait (fig.I.7).

Une dislocation coin apparaît comme un plan supplémentaire est inséré dans le cristal. Une dislocation vis transforme l'ensemble des plans atomiques qui lui sont perpendiculaires en une rampe hélicoïdale ; lorsqu'on parcourt le circuit autour d'une dislocation, on se retrouve une marche « plus haute » ou « plus basse ». C'est le résultat d'un mouvement de cisaillement (Fig.I.7).

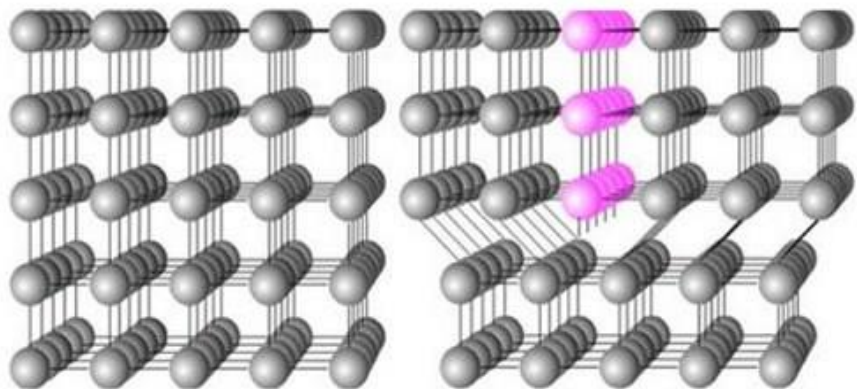


Fig.I.7 : schéma deux de configurations cristalline : a) sans défauts de dislocation, b) avec dislocation.

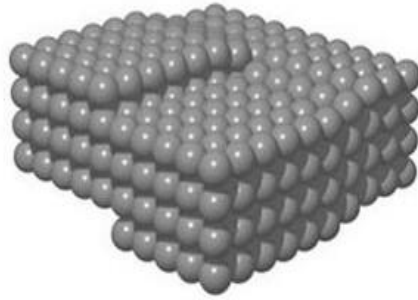


Fig. 1.8 : vue 3d d'une dislocation vis.

### c- Défauts plans

Les défauts à deux dimensions comprennent les joints de grains. Un joint de grains est par définition, la surface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat poly cristallin. En réalité c'est plutôt une région assez désorganisée, de largeur non négligeable, de l'ordre de quelques dizaines de distances interatomiques. Elle joue le rôle de barrière au mouvement des dislocations et peut en émettre dans certaines conditions. Les joints de grains sont caractérisés par une forte densité de défauts cristallins et ils sont sources de création de dislocations. Les joints de grains sont chimiquement plus actifs que les grains eux-mêmes. Cela conduit à une ségrégation des impuretés vers ces régions en raison de leur état d'énergie supérieur, ce qui les rend comme zones de piégeage pour les porteurs de charges électriques.

### d- Défauts à trois dimensions :

**Les précipités** : si les impuretés sont présentes à des concentrations supérieures à leur solubilité à une température donnée, ils peuvent former des précipités. Le précipité peut germer lors de solidification, ou durant le refroidissement après croissance ou pendant le traitement thermique. Les précipités peuvent être formés dans les grains et dans les joints de grains. La taille des précipités et la distance entre eux ont une très grande influence sur les propriétés mécaniques et électriques du semiconducteur.

## I.3 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 qui influencent les propriétés de transport des charges électriques libres via le phénomène de recombinaison et donc sur les performances des dispositifs. Les cellules solaires fabriquées à partir du silicium Cz type p dopé au bore, souffrent d'une dégradation de la durée de vie des porteurs de charges induite par la lumière. L'un des principaux défauts responsables de cette dégradation est le défaut généré par le Bore-Oxygène. Un complexe associant le bore et l'oxygène (complexe BO) peut réduire l'efficacité de conversion de 10 % maximum [3].

L'origine physique de cette dégradation a été récemment expliquée et elle serait liée à la diffusion sous éclaircissement d'un complexe associant deux atomes d'oxygène en position interstitielle  $\{O_i\}^{2+}$  qui serait capturés 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 induit 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 éclaircissement est d'autant plus forte que les concentrations en bore et oxygène dissous sont élevées [3].

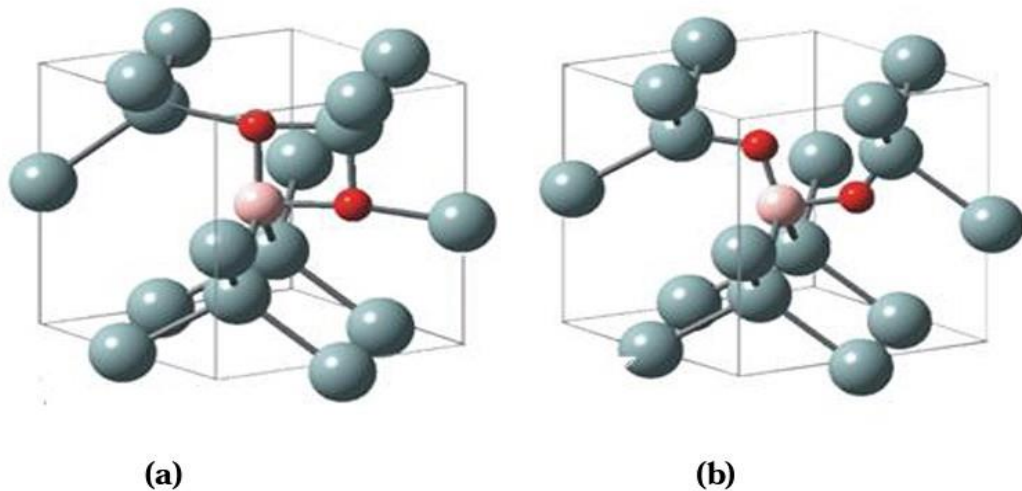


Fig.1.9 : Configuration des défauts métastables liés au complexe  $BsO_{2i}$  dans le réseau du silicium : la forme carrée de  $BsO_{2i}$  (a) est la forme la plus stable à l'état de charge positive et métastable à l'état de charge neutre. la forme décalée (staggered)  $BsO_{2i}$  (b) est la configuration la plus stable à l'état de charge neutre.

### 1.3.1 Quantification des défauts métastables liés au BO

Par rapport aux impuretés métalliques où on peut calculer leur densité en atomes/cm<sup>-3</sup>, il est pratiquement impossible d'évaluer la concentration ( $N_t$ ) des défauts métastables liés aux BO 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 complexe 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 la densité effective  $N^*t$  est proportionnelle à la

concentration des défauts  $N_t$  et fonction de l'inverse de la durée de vie et en fonction de temps d'éclairement initiale à  $t = 0$  et après un certain temps d'éclairement  $t$ .

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

Où :

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

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

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

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

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

$$R_{gen} = \kappa_0 \exp(-E_{gen}/k.T) \quad I.4$$

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

#### 1.4 Techniques d'élaboration du silicium

Aujourd'hui, plus de 99% des dispositifs électroniques utilisent le silicium comme matériau de base. Ce dernier se présente sous différentes formes ; les plus répandues étant le silicium monocristallin pour la microélectronique et le silicium mono et multicristallin dans l'industrie photovoltaïque [6].

Le silicium est le deuxième élément de la croûte terrestre [7] ; il n'existe pas à l'état pur dans la nature. Le silicium Si est donc extrait de la silice  $SiO_2$  [6] qui nécessite d'une part une opération de réduction pour obtenir Si de la silice et d'autre part une purification afin d'obtenir un matériau de qualité électronique [8].



### I.4.1 Réduction de la silice

L'obtention du silicium à partir de silice se fait par réduction de la silice par du carbone dans des fours électriques à arc à des températures assez élevées  $T > 2200\text{ °C}$  pour faire fondre la silice mélangée au carbone et la réduction se fait selon l'équation chimique :

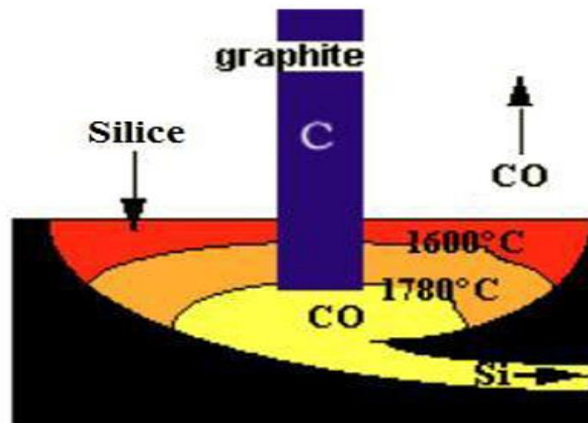
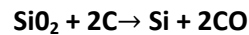
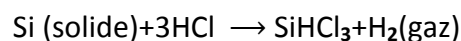


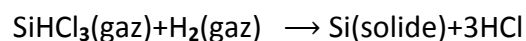
Fig.I.10 : Production du silicium métallurgique (poly-silicium) par carbo-réduction

### I.4.2 Purification silicium

La purification chimique est l'une des méthodes utilisées pour diminuer la concentration des impuretés dans le silicium. Elle consiste à faire une distillation à partir de  $\text{SiHCl}_3$  (trichlorosilane) liquide à température ambiante :



Le rendement de la réaction est égal à 99%. On a effectué une première purification car des précipités chlorés ne se mélangent pas au trichlorosilane. Puis  $\text{SiHCl}_3$  dont la température d'ébullition faible de  $31.8\text{ °C}$  est purifié par distillation fractionnée, il est plus volatil que les chlorures des principales impuretés. Ce trichlorosilane purifié est ensuite réduit pour obtenir du silicium :



Après la distillation, la teneur en impuretés est inférieure à 1ppm, le silicium est alors de qualité électronique. Le silicium pur intrinsèque obtenu doit maintenant subir un double traitement à la fois d'enrichissement en matériau dopant afin d'en faire du silicium extrinsèque de type p ou comportant une proportion d'une impureté connue et d'obtenir de plus un monocristal convenablement orienté afin de contrôler le type et le degré de sa conductivité.

### I.4.3 Principales méthodes d'élaboration du silicium

Le silicium précédemment obtenu dit poly-silicium, nécessite de le transformer en lingot monocristallin ou multicristallin. Cette opération est réalisée dans un four de tirage à partir d'un bain fondu selon plusieurs méthodes [8] :

- Procédé de Czochralski pour le monocristallin
- Procédé de solidification directionnelle pour le multicristallin.
- Procédé de la zone flottante(FZ) pour le monocristallin à très haute pureté.

Dans cette partie nous allons présenter seulement les deux techniques qui produisent le matériau silicium monocristallin qui représente le sujet de cette étude, notamment le Cz.

#### I.4.3.1 Procédé de Czochralski

La croissance par procédé Czochralski, appelée croissance Cz est une technique un peu coûteuse car elle produit des lingots monocristallins avec différentes résistivités qui dépend du niveau de dopage et une forte résistance mécanique [9]. La croissance Cz se fait sous vide, les principales étapes sont [10] :

- Faire fondre dans le creuset les galets du poly-silicium en présence d'un gaz inerte comme l'Argon autour de 1500 °C.
- Stabiliser la température du bain à une température supérieure à celle de la fusion du silicium.
- Amener un germe monocristallin au contact du bain (pour faciliter la nucléation sur ces sites cristallographiques des atomes provenant du bain de silicium).
- Elever verticalement le germe à une vitesse bien définie avec une rotation autour de son axe sans casser l'interface liquide-solide.
- Refroidir lentement durant le mouvement de translation verticale pour le solidifier sans casser l'interface solide-liquide.

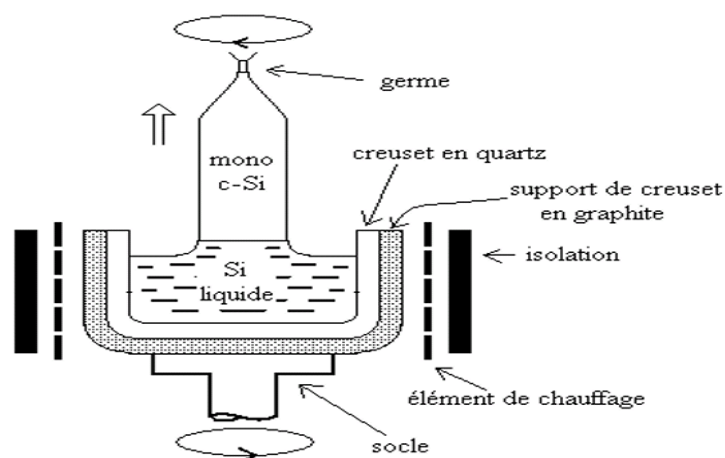


Fig.I.11 : Technique de Czochralski pour la fabrication de Si monocristallin

Lors de ces opérations, le silicium peut être soit intrinsèque soit dopé grâce à l'introduction de dopants (bore ou phosphore) dans le bain de fusion. La figure I.12 présente deux cristaux obtenus par la méthode Czochralski, le premier a un diamètre de 150 mm et le second a un diamètre de 200 mm.

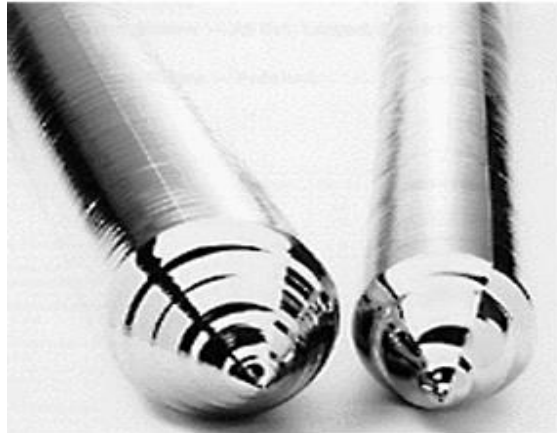


Figure1.12 : lingots de silicium monocristallin

#### I.4.3.2 Procédé de la zone flottante(Fz)

La méthode de la zone flottante permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté en comparaison avec les autres méthodes [8]. Une bobine d'induction est déplacée le long d'un lingot polycristallin ce qui permet de faire fondre localement le silicium (figure1.13). Le lingot est en contact avec un germe monocristallin possédant l'orientation cristallographique souhaitée à l'extrémité inférieure. La zone en fusion est translatée vers la partie haute du lingot. Les impuretés plus solubles dans la phase liquide se retrouvent donc regroupées à l'autre extrémité du lingot. Cette étape peut être répétée plusieurs fois afin d'améliorer la pureté du cristal. Le diamètre des lingots cristallisés par cette méthode est par contre limité (300 mm actuellement). Comme le silicium n'est pas en contact avec le creuset, il contient très peu d'impuretés, et particulièrement très peu d'oxygène (entre  $10^{15}$  et  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ). La principale impureté dans le silicium FZ est le cuivre qui provient de la spire d'induction [11].

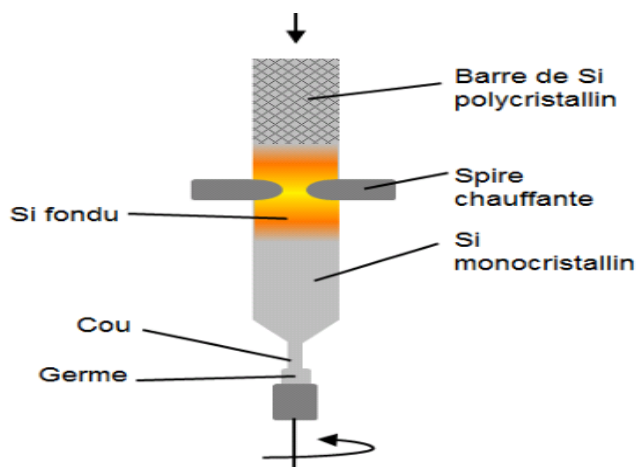


Fig.I.13 : Procédé de la zone flotante (FZ)

## I.5 Les techniques de caractérisations.

Dans ce travail, pour les expériences expérimentales réalisées, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisations électriques et optiques. Afin d'évaluer l'effet LID sur la durée de vie effective ( $\tau_{eff}$ ) des porteurs de charges minoritaires dans les plaquettes de silicium, nous avons utilisé la décroissance de la photoconductance, la QSSPC (Quasi Steady Photo-Conductance).

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

Avant de présenter la technique QSSPC et le principe de son fonctionnement, il est utile de rappeler les mécanismes de recombinaison qui régissent la durée de vie des porteurs des charges électriques dans les semiconducteurs en général. Le modèle théorique est utilisé par le banc de mesure pour déduire les valeurs de la durée de vie effectives dans les plaquettes de silicium.

#### I.5.1.1 Les mécanismes de recombinaisons dans les semiconducteurs

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

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

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{U}, \text{ pour le Si type P, } \tau_p = \frac{\Delta p}{U}, \text{ pour le Si type n} \quad (I.5)$$

Où  $\Delta n$  et  $\Delta p$  est la densité d'électrons (de trous) en excès. Dans notre cas, ils correspondent aux porteurs photo générés. On parle aussi de porteurs injectés. En général, le taux d'injection d'électrons  $\Delta n$  est égal à celui  $\Delta p$  des trous et le paramètre  $\Delta n$  est utilisé pour décrire le taux de porteurs minoritaires en excès dans 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  $\tau_{eff}$ , qui tient compte de l'ensemble de ces mécanismes. En général, c'est cette grandeur qui est mesurée et qui sert de comparaison. Nous allons aborder les trois mécanismes de recombinaison fondamentaux que sont la recombinaison *Radiative*, la recombinaison *Auger* et la recombinaison *SRH* (pour Schokley-Read-Hall) comme illustrer dans la figure 1.14 Nous présenterons également la recombinaison de *surface* qui est un cas particulier de cette dernière.

## I.5.2 La recombinaison des charges électriques de silicium

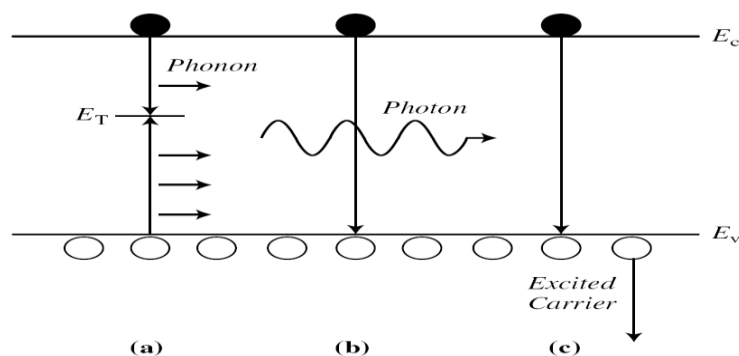
Les charges électriques dans les semi-conducteurs sont soumises à une activité de recombinaison à travers les centres de piégeages. Plusieurs mécanismes de recombinaison existent :

### a) Recombinaisons intrinsèques :

- Recombinaison radiative ( $U_{\text{Rad}}$ )
- Recombinaison Auger ( $U_{\text{AUG}}$ )

### b) Recombinaisons extrinsèques :

Ce type de mécanismes de recombinaison prend effet à travers les défauts et les impuretés type SRH dans le volume et en surface du semiconducteur, il est caractérisé par un niveau d'énergie  $E_T$  dans la bande interdite  $U_{\text{SRH}}$ . La recombinaison en surface ( $U_s$ ) est un cas particulier de la recombinaison SRH.



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

### I.5.2.1 Recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH)

Ce mécanisme concerne la recombinaison via les défauts cristallographiques et les impuretés métalliques (Cu, Fe, Au, ...etc) présentes dans le matériau et reposant sur les recombinaisons assistées par multi-phonons. Il est plus couramment appelé Shockley Read-Hall [13], [14]. 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  $\sigma_n$  ( $\text{cm}^{-3}/\text{s}$ ), des trous  $\sigma_p$  ( $\text{cm}^{-3}/\text{s}$ ) et les taux d'émission des électrons et des trous en  $e_p$  ( $\text{s}^{-1}$ ).

Ce processus de recombinaison, illustré sur la figure 1.15, fut pour la première fois explicité par Shockley, Read [12] et Hall [15]. Les recombinaisons SRH sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts (dislocations, lacunes...) au sein de la structure cristalline du silicium. Cela induit la présence de niveaux d'énergie discrets au sein du gap du matériau. Ces niveaux, appelés pièges, facilitent la recombinaison des porteurs par un mécanisme en

deux étapes. Un électron de la bande de conduction va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Ensuite, une deuxième relaxation va lui permettre de se recombiner avec un trou de la bande de valence. On définit un taux de recombinaison SRH  $U_{SRH}$  et la durée de vie associée  $\tau_{SRH}$ .

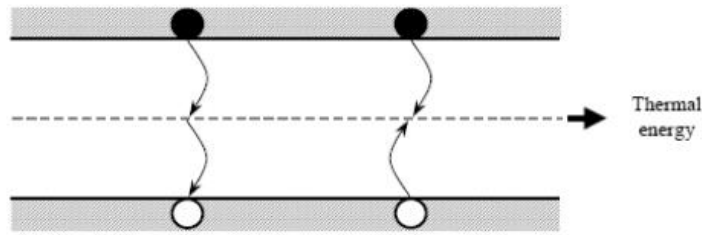


Fig.15 : Mécanisme de recombinaison SRH [4]

**c) La recombinaison totale effective :**

$$U_{eff} = U_{SRH} + U_{Rad} + U_{Auger} + U_S = \frac{\Delta n}{\tau_{eff}} = \frac{\Delta n}{\tau_{SRH}} + \frac{\Delta n}{\tau_{Rad}} + \frac{\Delta n}{\tau_{Auger}} + \frac{\Delta n}{\tau_S} \quad (1.6)$$

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 dopées ( $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) la composante Auger est négligeable.

**d) La durée de vie effective :**

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{U_{eff}} \quad (1.7)$$

En utilisant l'équation 1.2, on obtient :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_S} \quad (1.8)$$

En négligeant les composantes radiative et Auger, l'équation (8) se simplifie à :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_S} \quad (1.9)$$

### 1.5.3 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) (Figure.1.16). Cette technique est disponible au niveau de la Division de Développement des Dispositifs de Conversion à Semiconducteurs (DDCS) au Centre de recherche des technologies des semi-conducteurs

pour l'énergétique (CRTSE). Cette technique nécessite une passivation des deux faces de la plaquette du silicium pour une mesure fiable de la durée de vie.



Fig.I.16 : Photo du banc QSSPC pour la mesure de la durée de vie des prêcheurs de charges dans le silicium

### I.5.3.1 Passivation de la surface des plaquettes de silicium avant les mesures de la durée de vie.

La technique QSSPC est très sensible à l'état de surface des plaquettes de silicium. En effet, la vitesse de recombinaison en surface influe énormément sur la durée de vie effective  $\tau_{\text{eff}}$  mesurée. Pour cette raison, les deux faces de la plaquette doivent être passivées, soit par un traitement chimique ou bien par le dépôt d'une couche de nitrure de silicium hydrogéné ( $\text{SiNx:H}$ ) dans un réacteur à plasma. La technique utilisée est la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), dont le CRTSE dispose. Une autre technique de passivation chimique est utilisée durant la mesure ; en utilisant une solution d'Iode-Ethanol (IE). La plaquette est mise dans un sac de polyester contenant l'iode éthanol. Cette dernière est utilisée sur des surfaces nues sans revêtements.

### I.5.3.2 Principe de fonctionnement

Le principe de mesure repose sur la variation de la photocoductance «  $\Delta\sigma(t)$  » de l'échantillon (plaquette de silicium type p dans ce cas), résultante de la photo-génération des porteurs de charge par une source lumineuse, 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 I.17 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.

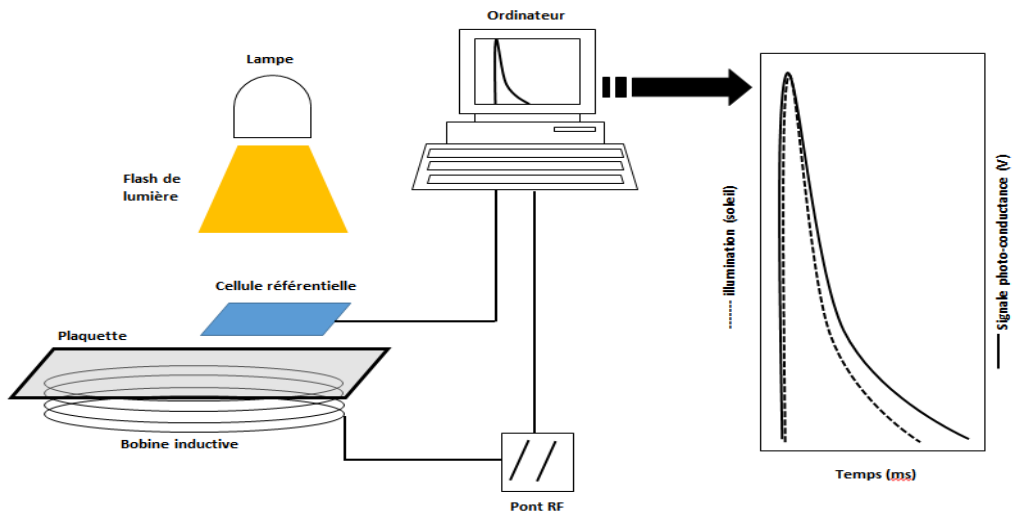


Fig.I.17 : Schéma simplifié de l'équipement de la technique QSSPC, ainsi que les signaux typiques du flash lumineux de la lampe, et celui qui décrit la photoconductance de la plaquette obtenue par la bobine inductive.

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.18). Pour homogénéiser l'éclairement 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 de silicium [16].

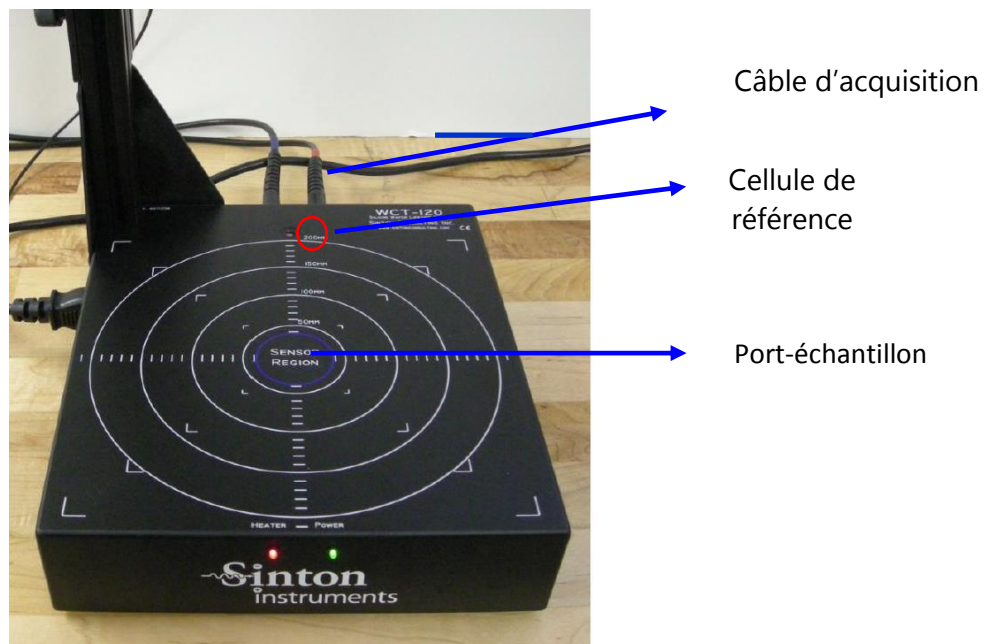


Fig.I.18 : Port – échantillon de l'instrument QSSPC avec la fenêtre de la cellule référentielle et les câbles d'acquisition du signal photogénéré.

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.5.3.3 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 I.19. 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. La lecture de  $\tau_{\text{eff}}$  se fait autour d'une densité de porteurs de charges en excès de l'ordre de  $\Delta n = 0.1 \times p_0$ . Ceci permettra de minimiser l'effet des pièges dans la zone de faible injection  $\Delta n < 10 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , qui génèrent une photoconductance supplémentaire donnant une surestimation de la valeur de la durée de vie.

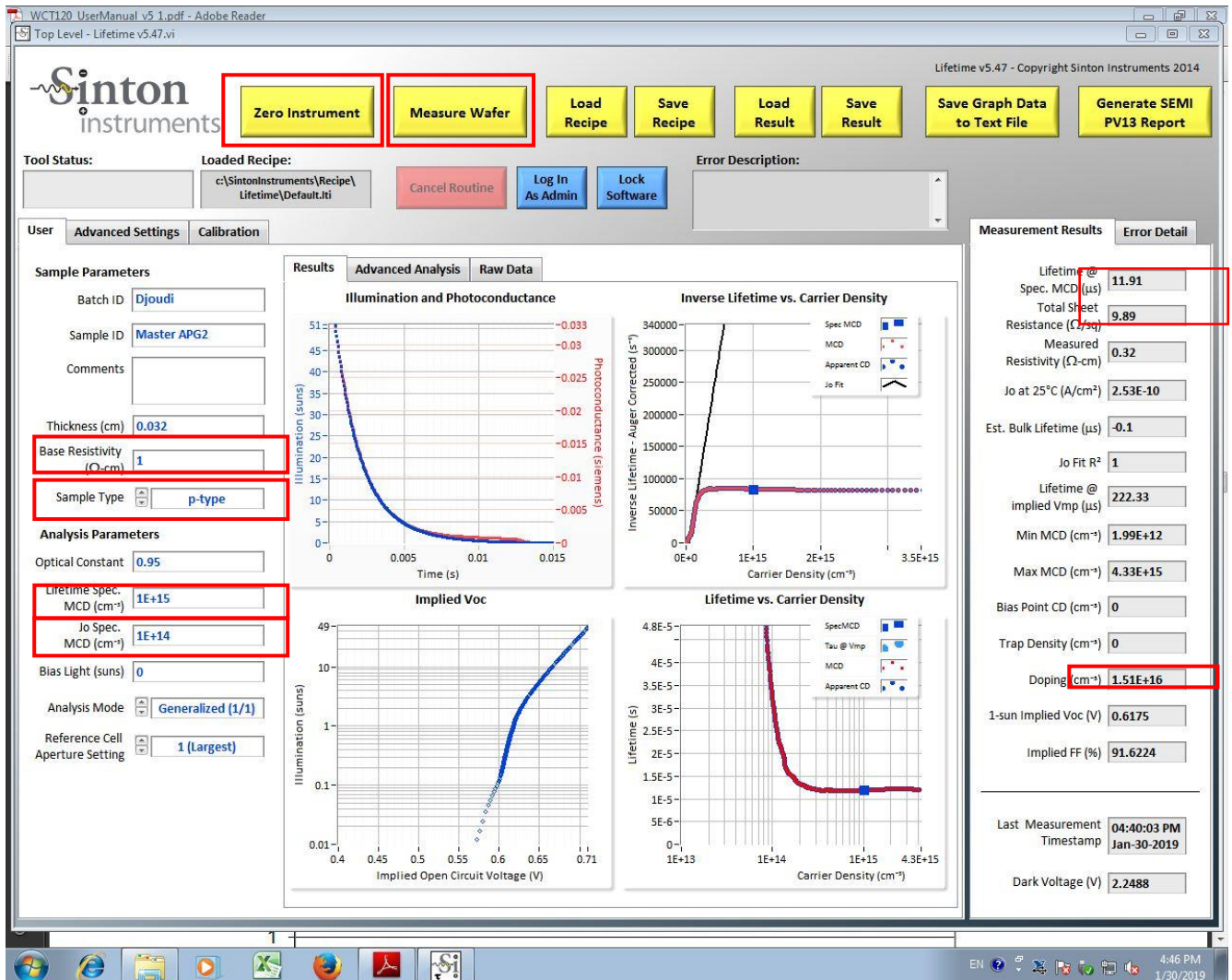


Fig.I.19 : Logiciel de pilotage de l'instrument QSSPC.

## I.6 La technique de transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR) ou (Fourier transformed infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge IR par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques dans la matière. [17]

La FTIR repose sur l'absorption de rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . Correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules [1]. Cette technique est très utilisée dans le domaine des semiconducteurs pour déterminer la concentration en oxygène interstitiel [O<sub>i</sub>] dans le volume d'une plaquette de silicium. [11]

### I.6.1 Principe de la technique

Un équipement FTIR est composé d'une source infrarouge à spectre continu qui émet un rayon lumineux. Ce dernier arrive ensuite sur un interféromètre (souvent de type de Michelson) : il atteint une lame séparatrice et se trouve divisé en deux faisceaux. Une partie du rayon lumineux est dirigée vers un miroir fixe et l'autre partie vers un miroir mobile. Ce dispositif permet de produire des interférences. A la sortie de l'interféromètre, le rayon incident est orienté vers l'échantillon à analyser. Deux configurations sont possibles : en transmission ou en réflexion. Le rayon ayant interagi avec l'échantillon est ensuite réceptionné par un détecteur, qui extrait un signal sous forme d'interférogramme. Pour terminer un traitement par transformée de Fourier permet d'obtenir un spectre d'absorption en fonction du nombre d'onde, spectre caractéristique de l'échantillon [11].

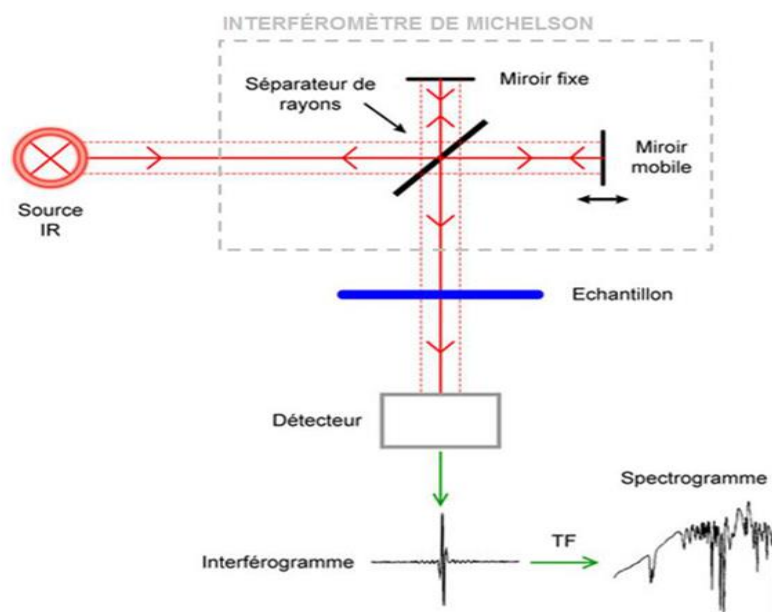


Fig.I.20 : Schéma d'un équipement FTIR

## Références

- [1] Y. KOUHLANE, « effet de traitement thermique rapide sur les complexes Bore Oxygène et leur défaut reliés dans le silicium CZ type P ». Rapport de confirmation CRTSE. ALGER 2015.
- [2] Mouni TAKKIEDDINE « étude et réalisation d'une cellule solaire à base de silicium multi cristallin type P » thèse d'ingénieur, école polytechnique de Constantine 2018.
- [3] TAHRAOUI Chahrazed « étude de l'effet thermique de recuit thermique RTP et son impact sur les performances des cellules solaires à base de silicium multi cristallin dégradé par illumination (LID) » master en physique juillet 2019.
- [4] Julien DUPUIS « élaboration et caractérisation de couches de SiOxNy:H et SiNx:H réalisées par méthode PECVD application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium » thèse de doctorat novembre 2009.
- [5] Arthur LANTREIBECQ « détermination de la nature et l'origine des défauts cristallins dans le silicium monolike » thèse de doctorat septembre 2018
- [6] BEROUIDJEL Zineb « dispositif de réalisation de couches antireflets à base de TiO2 sur le silicium monocristallin » master en physique juillet 2011.
- [7] DUBOIS Sébastien « influence des interactions impureté – défaut et impureté – impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin » thèse de doctorat 2007.
- [8] BENMEDDOUR Amor « étude et simulation numérique des contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïque » thèse de doctorat 2010.
- [9] Mattieu PAWLIK « étude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomique d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement » thèse de doctorat avril 2018.
- [10] ALLEM Hocine « étude de l'influence de la couche d'oxyde inter faciale sur les paramètres d'une cellule solaire à conversion photovoltaïque du type MIS » Magister en électronique 2009.
- [11] Florent TANAY « étude des défauts liés à l'oxygène dans le silicium czochralski destiné aux cellules solaires photovoltaïques – influences des impuretés isovalentes » e thèse de doctorat octobre 2013
- [12] 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.
- [13] R.N. Hall, "Electron hole recombination in germanium" *Phys. rev.* vol 8(n°2).387, 1952
- [14] W. Shockley, W.T. Read, "Statistics of the recombination of holes and electrons"; *Phys Rev.* 87, 835-842, 1952.
- [15] HALL R.N. Electron-Hole Recombination in Germanium. Physical Review, 1952, vol. 87, n°2, p. 387.
- [16] WCT-120 and Optional Suns-Voc User Manual V5.1 Boulder, CO, USA [www.sintoninstruments.com](http://www.sintoninstruments.com) © Sinton Instruments, 2016.
- [17] Magamou GUEYE Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), Thèse de Doctorat avril 2016, Université de Lorraine, France.

## **CHAPITRE II**

### **ETUDE EXPERIMENTALE DE DEGRADATION SOUS ILLUMINATION (LID) DE LA DUREE DE VIE DANS LE Si-Cz EN PRESENCE D'UNE COUCHE DE NITRURE DE SILICIUM**

## II. 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de dégradation de la durée de vie de porteurs de charges électriques des plaquettes de silicium Cz type p en présence d'une couche de nitrure de silicium SiNx déposée sur les deux faces par la technique de vapeur chimique assisté par décharge électrique (PECVD). Aussi, nous avons effectué des expériences LID en présence d'un émetteur n+ obtenu par diffusion de phosphore dans un four de diffusion.

Un banc LID est utilisé pour une illumination prolongée de 48 H et les durées de vie ont été mesurées périodiquement par la technique QSSPC. Aussi, nous avons mesuré par la technique de la transformée de Fourier les spectres FTIR des échantillons pour suivre l'évolution des liaisons Si-H et N-H après LID.

## II.2 Traitement chimique de surface des plaquettes de silicium

Les plaquettes utilisées dans ce travail sont le silicium monocristallin (Si-Cz) avec une résistivité  $\rho$  de 3  $\Omega$ .cm. L'épaisseur initiale de ces plaquettes est de l'ordre de 380  $\mu$ m. La surface est nettoyée avant chaque procédé dans plusieurs bains chimiques pour enlever les défauts cristallins induits par le stress mécanique durant l'étape de la découpe des plaquettes ainsi que les impuretés et les particules indésirables (poussières, résines, huiles,...etc)

L'attaque chimique que nous avons appliquée comprend plusieurs séquences dont la première est un nettoyage minutieux :

### II.2.1 Nettoyage de la surface des plaquettes de silicium :

Le nettoyage de la surface des plaquettes de silicium débute par :

- Un Léger amincissement dans un bain NaOH : H<sub>2</sub>O à 80 °C pendant un temps de 6 à 7 minutes pour enlever 15  $\mu$ m à 20  $\mu$ m environs de chaque face.
- Une neutralisation dans un bain de HCl (1vol.): H<sub>2</sub>O (1vol.). Cette étape permet la neutralisation des ions Na<sup>+</sup> issus de la première étape et qui sont néfastes à cause de leur activité de recombinaison en surface.
- Un rinçage abondant à l'EDI. + Séchage avec un flux d'azote.

A la fin de cette étape, les épaisseurs finales mesurées par un palmer digital sont de l'ordre de 340  $\mu$ m.

### II.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma :

Inventé en 1965 par sterling et Swann, la technique PECVD fut appliquée à l'industrie photovoltaïque à partir du milieu des années 1970 pour la réalisation des cellules en silicium amorphe. Pour réaliser des dépôts de SiNx et SiON, le procédé PECVD présente plusieurs avantages par rapport à ses concurrents car elle permet d'élaborer des couches minces dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à quelques microns à basse température sur divers substrats [1].

## II.2.1 Principe de PECVD :

Les dépôts par PECVD font partie des procédés de dépôt chimique en phase vapeur (plasma Enhanced Chemical Vapor deposition ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma). Le principe de base est de déposer un matériau sur une surface exposée à une vapeur réactive. Dans le cas de la PECVD la vapeur est un plasma. Il est créé par application d'un champ électrique à un gaz confiné dans une enceinte. A partir d'électrons accélérés par le champ électrique, les molécules du gaz sont ionisées, excitées et décomposées par impact électronique, un plasma est alors créé, composé d'espèces neutres, d'ions, d'électrons et de photons. Ainsi ces espèces participent à deux types de processus [2] :

- processus homogène : réaction en volume
- processus hétérogène : adsorption et réaction en surface

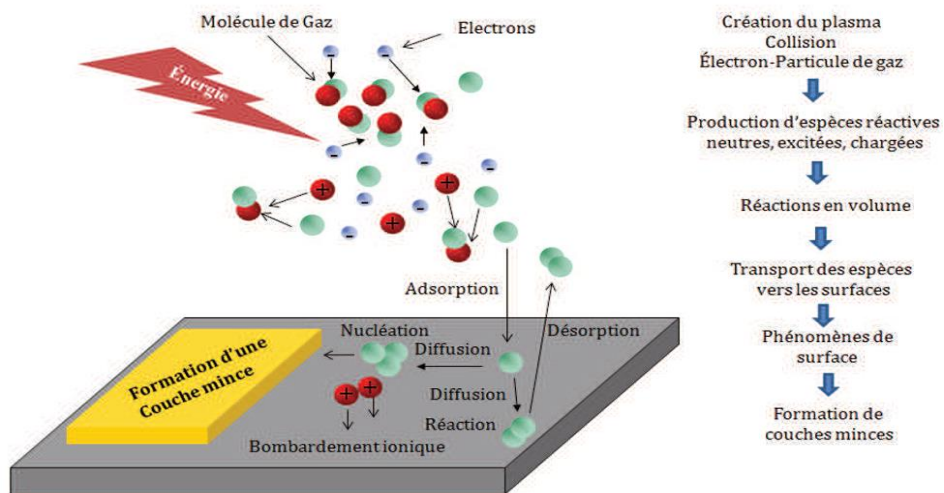


Fig.II.1 : Schéma du principe de dépôt par PECVD

Les réactions en volume dépendent de la pression, de la puissance électrique et du mélange gazeux. Ces paramètres conditionnent donc le type d'espèces créées en volume. Ces dernières sont ensuite transportées vers les surfaces et participent à la formation d'un dépôt. Nous pouvons les considérer comme les réactifs des réactions de surface.

Les réactions de surface vont dépendre de l'espèce incidente, température de surface et du bombardement ionique. Ces paramètres conditionnent les phénomènes de surface comme l'adsorption, la diffusion, la désorption, la nucléation et la coalescence. Ces phénomènes qui mènent à la formation de couches minces, vont être responsables des caractéristiques physicochimiques des films déposés. Finalement, ces paramètres externes tels que la pression, la puissance électrique, le mélange gazeux et la température de surface ont une relation avec les phénomènes menant à la formation d'une couche mince. Ces paramètres sont donc intéressants à étudier dans le but de connaître la gamme des matériaux que nous pouvons obtenir [2].

## II.2.2 Les différents types de réacteurs PECVD

Ils existent deux types de réacteur PECVD selon la création du plasma par décharge électrique : le réacteur de type direct ou le plasma est créé dans la chambre de dépôt dans laquelle le substrat se trouve et le réacteur de type indirect ou poste décharge dans lequel l'excitation des espèces gazeuses se produit en amont de la chambre de dépôt. Pour le dépôt des couches de nitrure du silicium on utilise deux gaz ; le silane ( $\text{SiH}_4$ ) et l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ), Le rapport des débits des gaz précurseurs :  $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$ , détermine les propriétés optiques comme l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption des couches  $\text{SiN}_x$  en fixant les autres paramètres tels que la fréquence, la puissance  $W$ , la température de dépôt.... La figure II.2 montre les deux différents types de réacteur par PECVD.

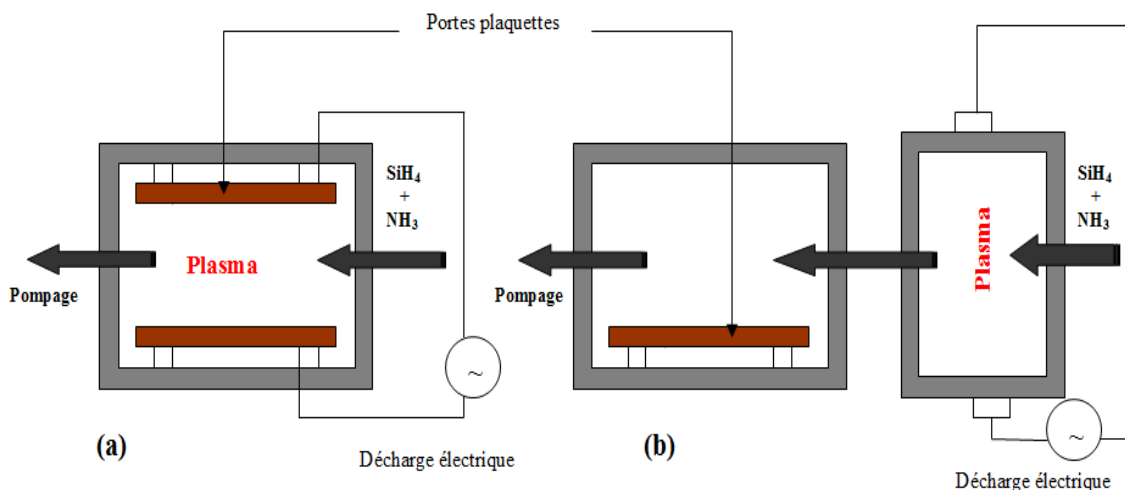


Fig.II.2: (a) Réacteur PECVD direct et (b) réacteur PECVD indirect

### a- Réacteur de type direct:

Dans ce cas, tous les gaz précurseurs sont excités par le champ électromagnétique et les substrats sont en contact avec le plasma. Le réacteur se compose de deux électrodes parallèles (l'électrode inférieure supportant l'échantillon) entre lesquelles se développe le plasma. L'échantillon est chauffé par son support, en générale en graphite. En termes de fréquences, Les réacteurs PECVD utilisent soit des générateurs à haute fréquence de 13.56 MHz ou bien à basse fréquence entre 10 et 500 KHz [3]. Celui que nous avons utilisé au CRTSE est à basse fréquence

### b- Réacteur de type indirect :

Dans ce type de réacteur, la génération du plasma de l'échantillon se fait dans une chambre séparée en amont de celle du dépôt. L'excitation du plasma peut être réalisée de différentes façons notamment à partir de micro-onde. Le plasma est créé à l'extérieur de la chambre de dépôt et les espèces réactives sont ensuite redirigées dans la chambre de dépôt de la couche

sur la surfaces de l'échantillon. En générale, le plasma décompose les molécules des gaz SiH<sub>4</sub> et NH<sub>3</sub> en espèces chimiques telles que le SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, ...etc, qui réagissent avec la surface du silicium pour former la couche SiN<sub>x</sub> riche en hydrogène [3].

Cette méthode permet d'éviter la dégradation de l'échantillon liée aux bombardements. L'avantage réside également dans le fait que la densité du plasma est plus importante, ce qui implique des vitesses de dépôt plus élevées que dans les réacteurs de type directe.

### c- Chimie de dépôt et élaboration de SiN<sub>x</sub> par PECVD :

Le dépôt chimique en phase vapeur d'un film mince de nitrure de silicium est effectué dans un réacteur PECVD selon les étapes suivantes [3] :

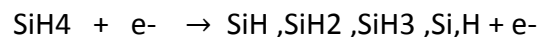
1. Transport de masse des gaz de l'entrée du réacteur jusqu'à la chambre du plasma.
2. Génération des espèces réactives (ions, électrons secondaires et radicaux) à la suite des collisions électron/molécules dans le plasma.
3. Diffusion des espèces réactives vers la surface du substrat.
4. Adsorption à la surface.
5. Réaction chimique en surface.
6. Désorption des sous-produits des réactions
7. Echappement des sous-produits des réactions.

Dans un dépôt PECVD, chaque étape doit être rigoureusement contrôlée afin d'obtenir une couche 'reproductible' d'épaisseur uniforme, de composition homogènes et de qualité optique et physicochimique désirée. Les étapes 2, 4 et 5 sont principalement responsables sur la qualité du film déposé et nécessitent une connaissance détaillée des mécanismes physicochimiques associés. Le premier mécanisme se situe dans la phase gazeuse et consiste en une décomposition de l'ammoniac NH<sub>3</sub> et du silane SiH<sub>4</sub> par collision inélastique électron/molécules. Le deuxième mécanisme se produit à la surface du substrat et conduit à la formation du film mince de nitrure de silicium [3].

Le processus de dépôt de SiN<sub>x</sub> peut être décomposé, en deux étapes [4]

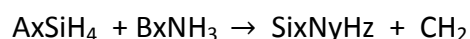
**Etape 1** : Production du plasma avec des espèces réactives nécessaires au dépôt :

La décomposition des gaz est provoquée par l'énergie cinétique des électrons du plasma générera plusieurs espèces réactives telles que décrite par les deux réactions suivantes :



**Etape 2** : Mécanisme de surface entraînant le dépôt proprement dit :

Des réactions entre les particules contenant de l'azote et de l'hydrogène résultera en un dépôt solide d'une couche amorphe de SiN<sub>x</sub>:H (Riche en hydrogène) sur la surface de la plaquette de silicium. La réaction suivante résume d'une manière très simple la formation du dépôt du film de nitrure de silicium hydrogéné [4]:





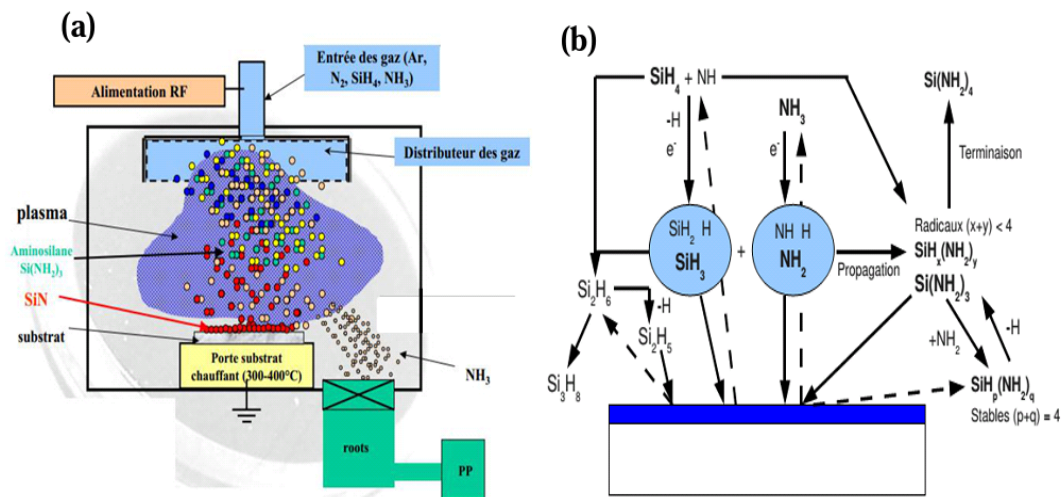


Fig.II.2: Schéma des réactions possibles dans un plasma  $\text{SiH}_4+\text{NH}_3$  qui mènent à la formation des couches  $\text{SiN}_x : \text{H}$  sur silicium (a) échelle macroscopique (b) échelle microscopique

### II.3 Formation de l'émetteur $n^+p$ par Diffusion de Phosphore.

L'émetteur  $n^+p$  est formé dans un four de diffusion à partir d'une source liquide d'oxychlorure de phosphore ( $\text{POCl}_3$ ) à des températures relativement élevées pour permettre l'immigration des atomes de phosphore dans le volume de la plaquette de silicium. Avant l'introduction des plaquettes dans le tube de quartz, il est recommandé d'effectuer une désoxydation de la surface des plaquettes par HF (10%) afin d'éliminer l'oxyde natif. Ensuite les substrats sont placés dans une nacelle en quartz qui sera introduite automatiquement dans le centre du tube.

La diffusion des atomes de phosphore dans le silicium se passe selon les séquences suivantes [5]:

- La croissance d'une couche de dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , fortement dopé en phosphore à la surface du silicium. Cette étape est réalisée à une température de  $865^\circ\text{C}$  dans une ambiance d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et d'azote ( $\text{N}_2$ ).

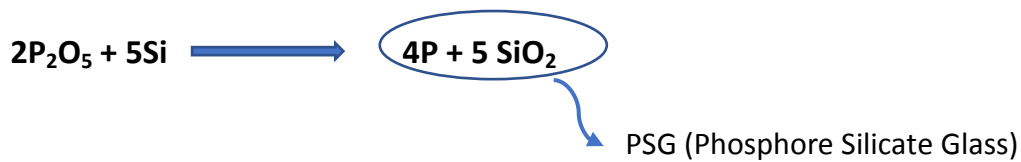
Durant cette étape les molécules  $\text{P}_2\text{O}_5$  se forment dans la couche d'oxyde selon la réaction chimique suivante :



- La seconde étape dite étape de redistribution, consiste à diffuser le  $\text{P}_2\text{O}_5$  en volume afin de former la jonction  $n^+p$ . Pendant cette étape les atomes de phosphore migrent dans la plaquette pour former une jonction  $n^+$ . A la fin de cette étape, une couche d'oxyde riche en phosphore -Phosphore Silicate Glass- (PSG) est formée. Elle sera découpée par de l'acide fluorhydrique HF (10%) pendant une minute.

Notons que la formation de la jonction dépend de la température, du temps et des flux des gaz utilisés dans le tube durant le process.

Durant l'étape de redistribution les atomes de phosphore se libèrent selon la réaction suivante :



La figure II.3 schématise le procédé de diffusion et les paramètres technologiques qui influent les caractéristiques de l'émetteur, en utilisant le four SEMCO au niveau du CRTSE.

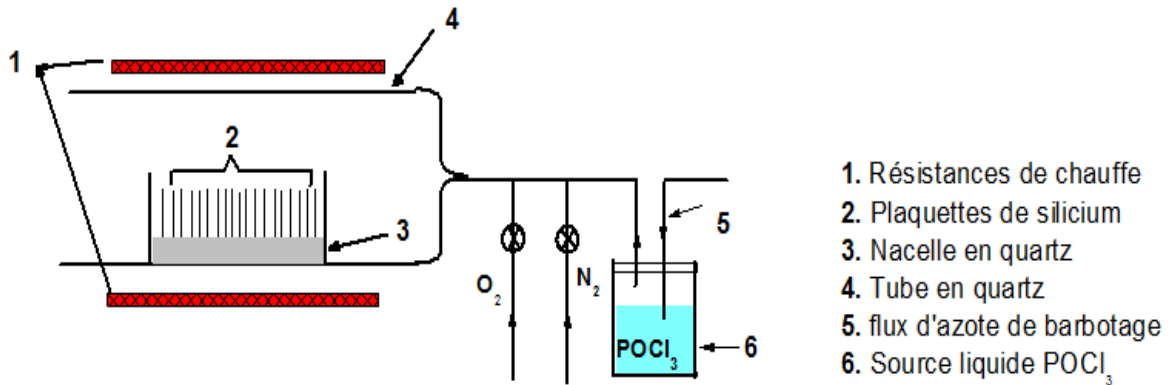


Fig.II.3 : Diffusion du phosphore à partir d'une source liquide POCl<sub>3</sub>.

Des émetteurs n+ sur des plaquettes de silicium Cz type-p ont été élaborés par diffusion de phosphore et ils sont caractérisés par une résistivité superficielle de 35 Ω/□. Sur ces mêmes plaquettes nous avons déposé des couches SiNx et une couche de passivation par oxydation thermique pour pouvoir constater l'effet de la couche SiO<sub>2</sub>.

## II.4 Expérience de dégradation des performances électriques par illumination prolongée

### II.4.1 Description du banc de dégradation LID

Après le traitement chimique de surface des plaquettes de silicium, la formation de l'émetteur n+ et le dépôt de couches de SiNx sur des plaques de Si-Cz type p, nous avons mesuré la durée de vie effective initiale  $\tau_0$  par la technique QSSPC, avant de procéder aux expériences LID en utilisant l'illumination avec une lampe halogène d'une puissance de 500 Watts. Le niveau d'illumination peut varier de 0 à 0.5 soleils. La température des plaquettes est contrôlée par un ventilateur, en dissipant la chaleur générée afin de rester dans une gamme de 40 à 60°C pour éviter de provoquer une régénération de la durée de vie qui prend effet à des températures supérieures à 65°C [6-9]. Un deuxième phénomène de dégradation appelé CID (Carrier-Induced Degradation) dû aux impuretés métalliques et à leurs composés ainsi que le phénomène de régénération à des températures supérieures ou égale à 75 °C et plus [10-12]. La figure II.4 illustre le banc d'expérience LID utilisé. Quatre plaquettes ont subi une illumination prolongée durant 50 heures sans interruption à 0.5 soleils en maintenant la température des plaquettes entre 50 et 60 °C par un ventilateur qui dissipe la chaleur générée par le flux de lumière. La durée de vie effective de chaque plaquette a été mesurée dans les premiers temps à des intervalles réduits de l'ordre de quelques minutes, ensuite chaque heure.

Durant l'expérience, cette température est mesurée régulièrement par un thermomètre infrarouge.

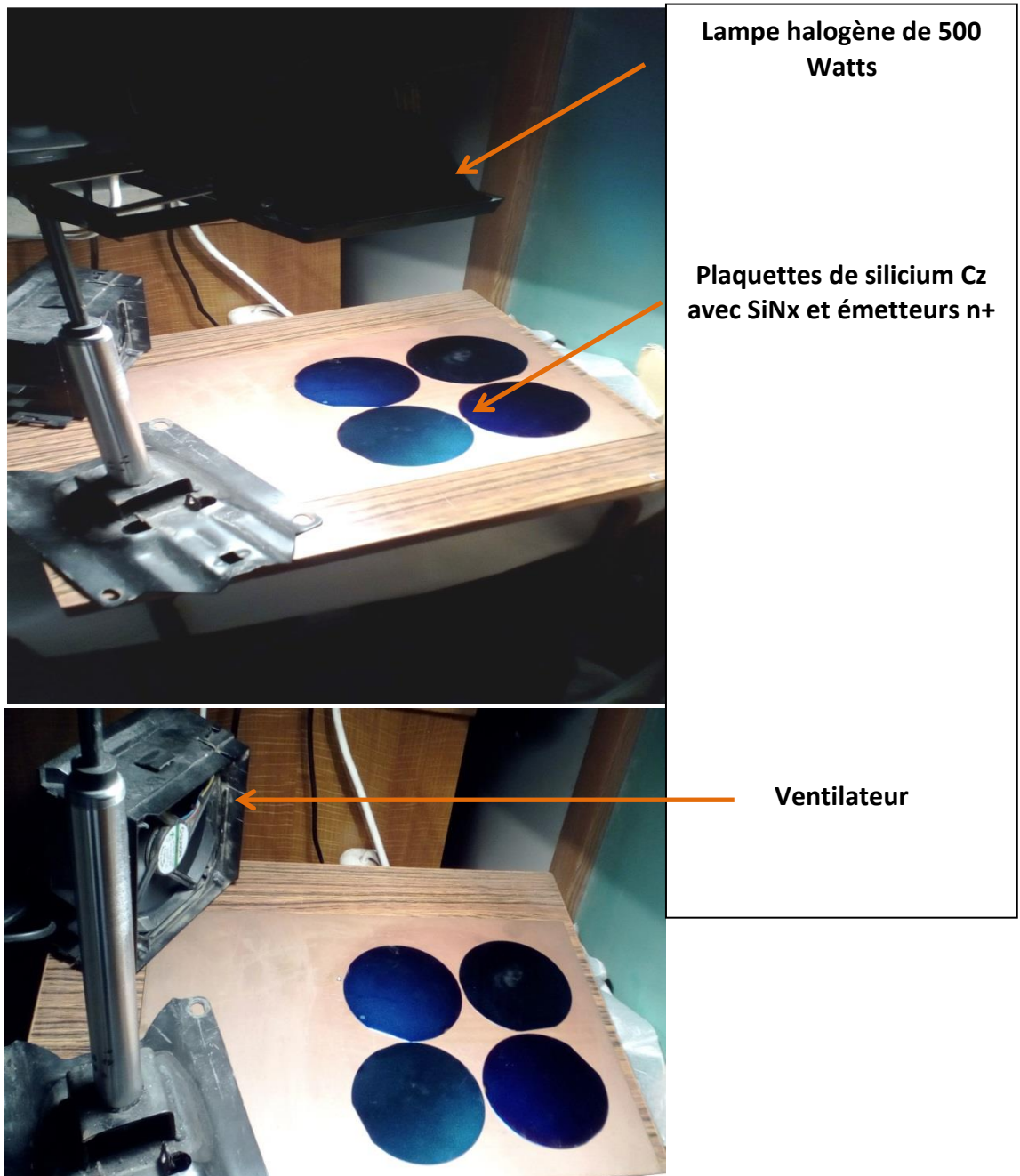


Fig.II.4 : Photo du banc de dégradation LID par illumination des plaquettes de silicium Si-Cz.

Les plaques Cz2, Cz5 ont subi un dépôt d'une couche de SiNx par PECVD de 80 nm d'épaisseur. L'échantillon Cz5 contient un émetteur n+.

La plaquette Cz6 et Cz7, ont subi une oxydation thermique à 900 °C pour déposer une couche de SiO<sub>2</sub> de 10 nm suivie d'un dépôt d'une couche de SiNx de 80 nm d'épaisseur par PECVD.

## II.4.2 Effet de l'illumination sur la durée de vie $\tau_{\text{eff}}$ .

Avant l'expérience de dégradation par illumination, la durée de vie effective ( $\tau_0$ ) initial à  $t=0$ , des plaquettes Si-Cz a été mesurée. Les valeurs  $\tau_{\text{eff}}$  ont été prises à un niveau d'injection  $\Delta n = 0.1 \times P_0 \approx 0.1 \times N_a$ .  $N_a$  est le niveau de dopage du bore dans les plaquettes de silicium étudiées. La résistivité mesurée est de  $\rho=2.7 \Omega \cdot \text{cm}$  qui correspond à un niveau de dopage du bore de  $N_a = 6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Les figures II.5 et II.6 illustre la durée de vie effective mesurée sur les plaquettes Cz2 et Cz5 avec SiNx ainsi que sur Cz6 et Cz7 avec SiNx/SiO<sub>2</sub> avant et après dégradation (LID) complète durant 50 heures respectivement. La lecture de  $\tau_{\text{eff}}$  s'est faite à  $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ .

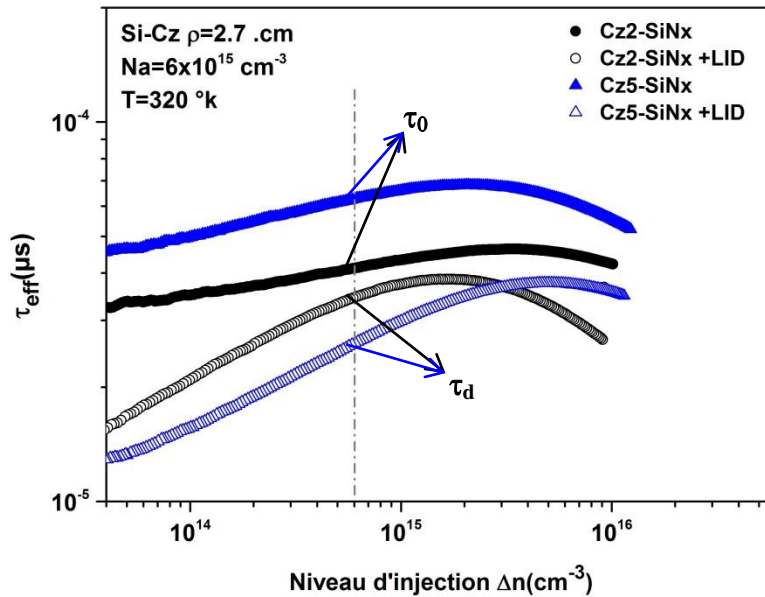


Fig.II.5 : Durée de vie effective initiale et finale après dégradation complète par LID durant 50 H des plaquettes Cz2 et Cz5

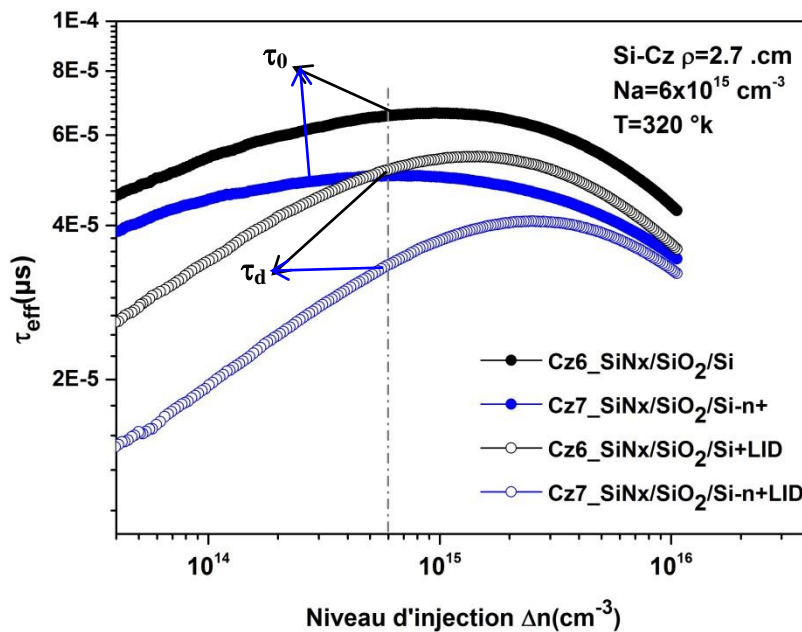


Fig.II.6 : Durée de vie effective initiale et finale après dégradation complète par LID durant 50 H des plaquettes Cz6 et Cz7

Les figures II.5 et II.6 montrent une dégradation de la durée de vie effective après 50H d'illumination en utilisant le banc LID illustré dans la figure II.4. La durée de vie  $\tau_{sat} = \tau_d$  correspondante est de 34  $\mu\text{sec}$  et 26  $\mu\text{sec}$  pour les échantillons Cz2 et Cz5 respectivement avec une couche de SiNx. Nous constatons que la dégradation est plus prononcée en présence de l'émetteurs n+ (Cz5), alors que la valeur initiale était de 62  $\mu\text{sec}$ . Pour les échantillons avec un système bicouches SiNxSiO<sub>2</sub> (Fig.II.6), nous observons une dégradation de la durée de vie effective plus importante dans l'échantillon Cz7 avec un émetteur n+. Ceci est probablement dû à la dégradation de la qualité de passivation de la couche du SiO<sub>2</sub> et l'activité de recombinaison dans le volume de l'émetteur.

Durant les expériences de dégradation par illumination, la durée de vie effective de chaque plaquette a été mesurée à partir de  $t = 0$  jusqu'à  $t = t_{sat}$  qui correspond à la dégradation totale  $\tau_d$ . Les mesures ont été effectuées à des intervalles rapprochées comme le montre la figure II.7, puis à des intervalles espacés de 1 à 2 heures à la fin de l'expérience. Nous avons observé une dégradation rapide de la durée de vie 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  $\tau_d$  à  $t = 20$  h avec une très lente dégradation jusqu'à 50 h. L'échantillon Cz6 avec un dépôt de SiNx/SiO<sub>2</sub> présente une dégradation moindre et parfois une régénération caractérisée par une augmentation de la durée de vie qui peut être expliquée par le rôle de l'hydrogène dans la passivation des défauts métastables B<sub>s</sub>O<sub>2i</sub> et la présence du SiO<sub>2</sub> qui empêche une partie des atomes d'hydrogène de s'exo-diffusé de l'échantillon. Cet effet positif est atténué en présence de l'émetteur n+ à cause d'une activité de recombinaison importante.

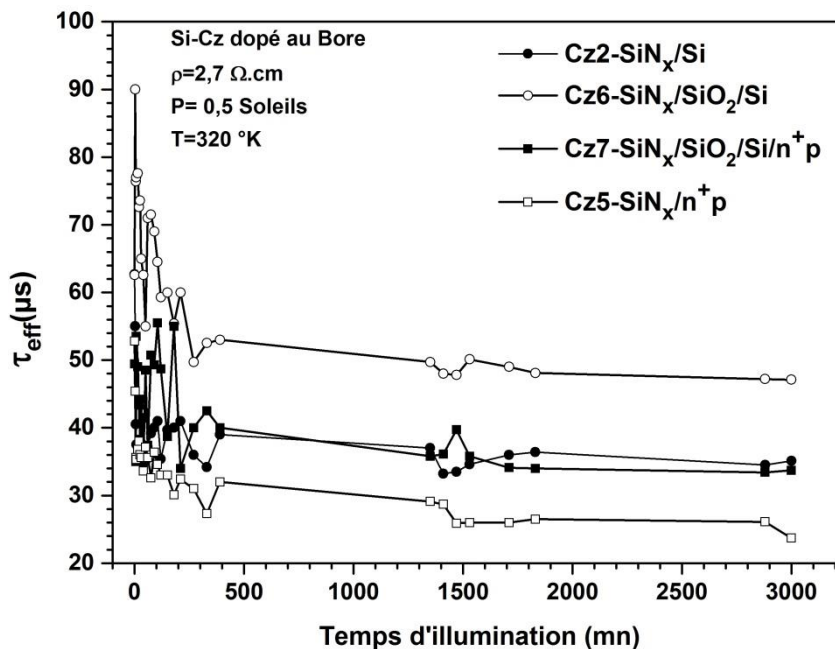


Fig.II.7: Durée de vie effective mesurée et la densité effective en fonction du temps d'illumination des plaquettes Si-Cz avec SiNx et SiNx.SiO2 durant 50 H.

En utilisant l'équation II. Nous avons calculé la concentration effective  $N_t^*$  générée durant l'expérience LID dans les deux échantillons Cz2 et Cz6 avec SiNx et SiNx/SiO<sub>2</sub> respectivement. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure II.8. Nous observons une corrélation entre la valeur de la durée de vie et la concentration effective  $N_t^*$  des défauts BO générés durant l'illumination dans les deux cas avec un revêtement de SiNx et SiNx/SiO<sub>2</sub>. En se rapprochant de la région de saturation (Dégradation complète), la durée de vie de l'échantillon avec SiNx/SiO<sub>2</sub> est moins élevée que celle de la plaquette avec SiNx. Cela se traduit par une concentration  $N_t^*$  beaucoup moindre (Courbe —○—) par rapport à celle obtenue avec SiNx (Courbe —●—). Ce résultat peut être expliqué par le degré de passivation des défauts BO par hydrogène en présence d'une couche de SiO<sub>2</sub>, voir même le ralentissement de leur formation durant l'éclairage prolongé. Le même comportement est observé sur les échantillons Cz5 et Cz7 avec émetteur avec plus de dégradation due à l'activité dans le volume de l'émetteur.

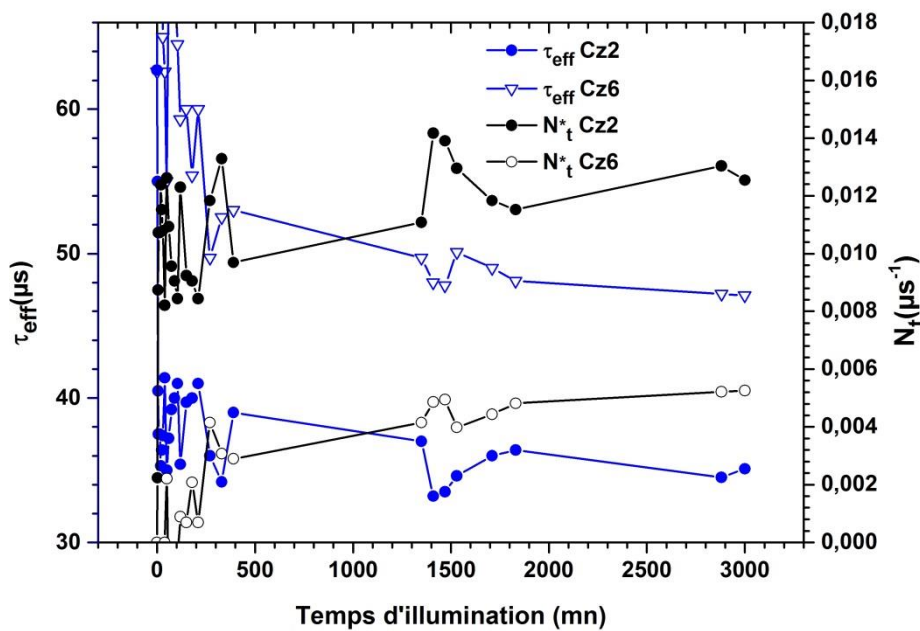


Fig.II.8: Durée de vie effective mesurée et la densité effective en fonction du temps d'illumination des plaquettes Si-Cz avec SiNx et SiNx.SiO<sub>2</sub> durant 50 H.

## II.5 Caractérisation par Transformer de Fourier FTIR.

De plus, les échantillons ont été caractérisés optiquement par FTIR, à température ambiante, en utilisant un spectrophotomètre infrarouge ThermoNicolet disponible au niveau du CRTSE. La gamme spectrale en nombre d'onde, varie de 400 à 4000  $cm^{-3}$ . Par cette caractérisation notre but est de suivre l'évolution des liaisons Si-H et N-H dans les quatre échantillons ayant subi une dégradation LID. Les résultats de caractérisation sont représentés dans les figures II.9 et II.10, pour les liaisons Si-H et N-H.

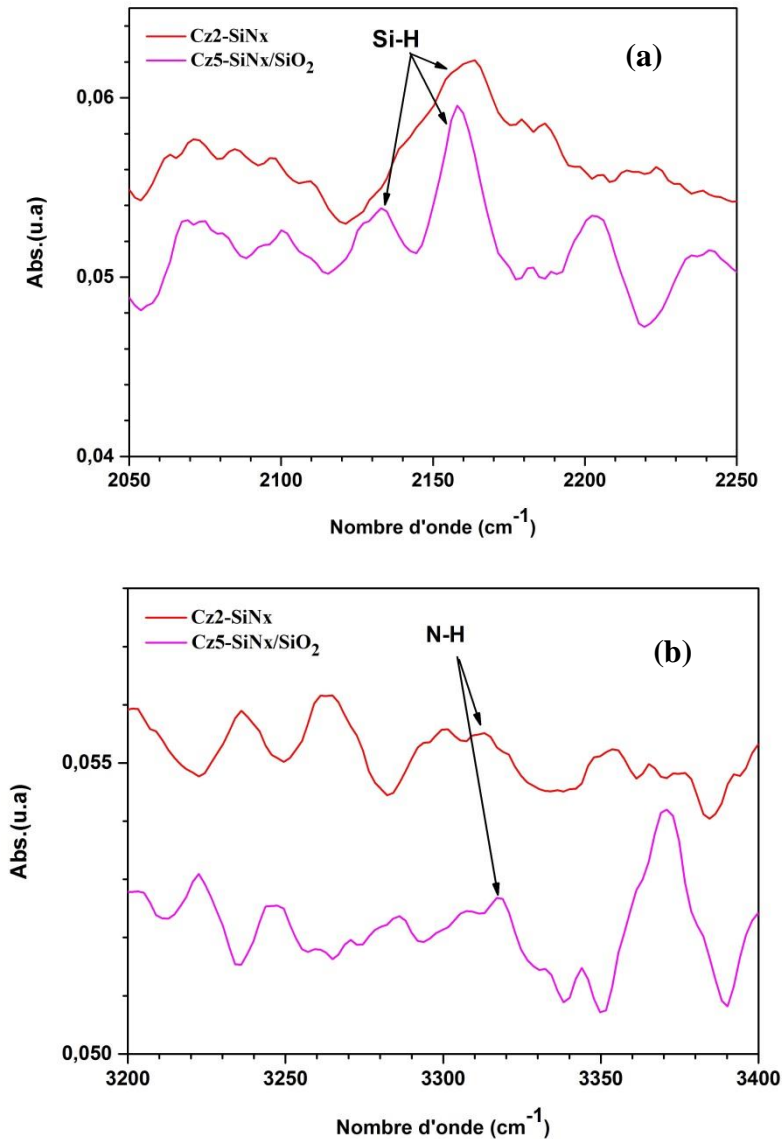


Fig.II.9 : Spectres d'absorption FTIR des couches SiN<sub>x</sub>/Si avec et sans jonction n+ relatifs aux liaisons Si-H (a) et N-H (b).

Nous constatons après analyses des spectres FTIR des pics relatifs aux structures SiN<sub>x</sub>/Si et SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/si avec émetteur n+ que les liaisons Si-H (Spectre a), leur concentration a diminué en présence de la couche SiO<sub>2</sub> et de l'émetteur n+. Ceci peut être expliqué par l'emprisonnement de l'hydrogène dans le volume de la plaquette et la formation d'autres liaisons avec le bore, probablement avec les métaux de transition existant dans le silicium et favorisant la formation des liaisons P-N. La même constatation est observée avec les liaisons N-H (Spectre b).

Pour pouvoir évaluer l'effet de la présence de l'émetteur n+, nous avons tracé les spectres FTIR des plaquettes Cz6 et Cz7 avec SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> en présence d'un émetteur sur l'échantillon Cz7. Nous observons qu'une bonne quantité des liaisons Si-H a disparu dans l'échantillon Cz7 indiquant la formation d'autres complexes avec d'autres atomes tels que le bore et la présence du phosphore favorise la formation des liaisons P-N et P-O au détriment des liaisons N-H et Si-H tel que rapporté par M. G. Hussein et al. [13]. Ceci donne lieu à des concentrations d'hydrogène libre dans le volume qui s'associe à d'autres atomes. Une étude plus approfondie permettra d'identifier les liaisons formées.

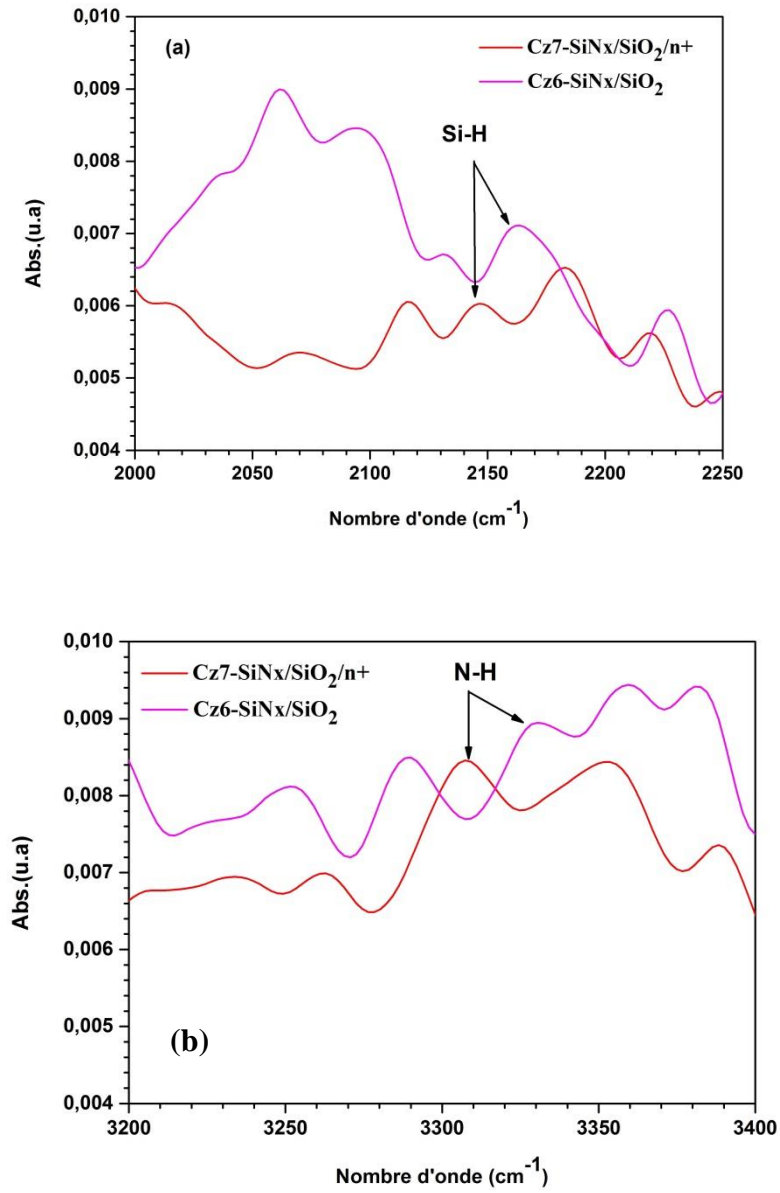


Fig.II.10: Spectres d'absorption FTIR des couches SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si avec et sans jonction n+ relatifs aux liaisons Si-H **(a)** et N-H **(b)**.



## Références

- [1] Julien DUPUIS « élaboration et caractérisation de couches de SiNx :H réalisées par méthode PECVD :application à la face arrières des cellules photovoltaïques en silicium » thèse de doctorat Novembre 2009.
- [2] Raphaël COZZOLINO « étude de couches minces organométalliques déposées par procédé plasma basse pression à partir de Zirconium Tert Butoxide : application aux traitements antireflets » thèse de doctorat Mars 2012.
- [3] SAHOUANE Nordine « élaboration, modélisation et caractérisation des cellules solaires de type III éme génération dotées de couches Antireflets à indice Graduel ».
- [4] MOUNI Takeddine « Réduction de la réflexion de la surface du silicium par dépôt de couches de Nitrure de Silicium SiNx par PECVD : Application aux cellules solaires » mémoire de master Juin 2018.
- [5] D. Bouhafs, " Contribution au développement de cellules solaires au silicium multicristallin par gettering au phosphore et atomisation d'émulsions dopantes Thèse de doctorat, Université Boumerdès, Avril 2009.
- [6] S. Wilking, C. Beckh, S. Ebert, A. Herguth, G. Hahn, Influence of bound hydrogen states on BOREgeneration kinetics and consequences for high-speed regeneration processes, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 131 (2014) 2-8.
- [7] K. Lee, M. Kim, J. Lim, J. Ahn, M. Hwang, E. Cho, Natural recovery from LID: Regeneration Under field conditions, *Proceedings of the 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2015*, pp. 1835-1837.
- [8] A. Herguth, G. Hahn, Kinetics of the boron-oxygen related defect in theory and experiment, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 114509.
- [9] A. Herguth, G. Schubert, M. Käs, G. Hahn, Investigations on the long time behavior of the metastable boron-oxygen complex in crystalline silicon, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16 (2008) 135-140.
- [10] K. Ramspeck, S. Zimmermann, H. Nagel, A. Metz, Y. Gassenbauer, B. Brikmann, A. Seidl, Light induced degradation of rear passivated mc-Si solar cells, in: *Proceedings of the 27th EUPVSEC, Frankfurt, Germany 2012*, pp. 861-865.
- [11] F. Fertig, K. Krauß, S. Rein, Light-induced degradation of PECVD aluminium oxide passivated silicon solar cells, *Phys. Status Solidi RRL* (2014) 1-6.
- [12] Friederike Kersten a,b,n, Peter Engelhart a, Hans-Christoph Ploigt a, Andrey Stekolnikov a, Thomas Lindner a, Florian Stenzel a, Matthias Bartzsch a, Andy Szpeth a, Kai Petter a, Johannes Heitmann b, Jörg W. Müller, Degradation of multicrystalline silicon solar cells and modules after illumination at elevated temperature, Vol.142, November 2015, Pages 83-86.
- [13] M. G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, and A. Driessen, " Reduction of hydrogen-induced optical losses of plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride by phosphorus doping and heat treatment", *Journal of Applied Physics* 101, 023517 (2007)

## **CONCLUSION GENERALE**

## 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 MWs selon la dimension des champs PV.

L'objectif de ce projet est d'étudier la variation de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires (les électrons) dans les plaquettes de silicium monocristallin Cz de type-P soumises à une illumination prolongée avec et sans dépôt d'une couche de SiNx. Aussi, les mêmes expériences seront menées sur des plaquettes Si-Cz avec un émetteur n+p et un système de SiO<sub>2</sub>/SiNx/Silicium et une comparaison sur le degré de dégradation sous illumination sera mise en évidence par rapport à celle effectuée avec une couche de SiNx.

Dans le chapitre I, nous avons étudié les propriétés structurales et électriques du silicium, ainsi que les principaux défauts cristallins présents dans le silicium monocristallin élaboré par la technique de croissance cristalline de Czochralski (Cz). Les aspects liés aux mécanismes de recombinaisons de porteurs de charges ont été abordés. Une étude sur les 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. L'origine physique de cette dégradation a été récemment expliquée par l'activation des défauts BO selon le processus de formation d'un complexe BsO<sub>i2</sub> associant deux atomes d'oxygène en position interstitielle {Oi}2 2+ et un atome de bore en position substitutionnelle (Bs). Nous avons terminé ce chapitre en abordant les principales techniques de caractérisation que nous avons utilisé comme la décroissance de la photoconductance en mode quasi-stationnaire

(QSSPC) pour mesurer la durée de vie effective des porteurs minoritaires  $\tau_{\text{eff}}$ , et le Transformée de Fourier (FTIR), pour suivre l'évolution des liaisons d'hydrogène dans les structures étudiées après illumination prolongée.

Dans le chapitre II, nous avons revu les techniques de dépôt des couches SiNx en phase vapeur assisté par décharge électrique (PECVD) ainsi que la technique de diffusion du phosphore dans le silicium pour former l'émetteur n+. Ensuite, une étude expérimentale sur des plaquettes à base de silicium Cz de type-P dopé au bore a été réalisée. Un banc LID avec une lampe halogène de 0.5 soleil a été utilisé, pour l'étude du phénomène de dégradation de la durée de vie des porteurs de charge électrique sous illumination prolongée pendant une durée de 50h. Durant l'expérience, la température des plaquettes est contrôlée par un ventilateur, en dissipant la chaleur générée afin de les maintenir dans une gamme de 40 à 60°C pour éviter une régénération de la durée de vie. Quatre plaquettes avec et sans émetteur n+ avec un revêtement de SiNx et SiNx/SiO<sub>2</sub> ont subi l'expérience LID. 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 constatons que la dégradation est plus prononcée sur les plaquettes avec une couche de SiNx en présence de l'émetteurs n+. De même pour les échantillons avec un système bicouches SiNx/SiO<sub>2</sub>, nous observons une dégradation de la durée de vie effective plus importante dans l'échantillon avec un émetteur n+. Ceci est probablement dû à la dégradation de la qualité de passivation de la couche du SiO<sub>2</sub> et l'activité de recombinaison dans le volume de l'émetteur.

La concentration effective  $N_t^*$  des défauts métastables BO générée durant l'expérience LID dans les échantillons a été calculée. Nous observons une corrélation entre la valeur de la durée de vie et la concentration effective  $N_t^*$  des défauts BO générés durant l'illumination dans les deux cas : avec un revêtement SiNx et celui de SiNx/SiO<sub>2</sub>. En se rapprochant de la région de saturation (Dégradation complète), la durée de vie de l'échantillon avec SiNx/SiO<sub>2</sub> est plus élevée que celle de la plaquette avec SiNx. Cela se traduit par une concentration  $N_t^*$  beaucoup moindre par rapport à celle obtenue avec SiNx. Ce résultat peut être expliqué par le degré de passivation des défauts BO par hydrogène en présence d'une couche de SiO<sub>2</sub>, voir même le ralentissement de leur formation durant l'éclairage prolongé.

Afin d'observer l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électriques des plaquettes avec revêtement SiNx et SiNx/SiO<sub>2</sub> sur les plaquettes Si-Cz étudié nous avons utilisé la technique de transformée de Fourier le FTIR, notre but est de suivre l'évolution des liaisons Si-H et N-H dans les quatre échantillons ayant subi une dégradation LID.

Nous constatons après analyses des spectres FTIR et des pics relatifs aux structures SiNx/Si et SiNx/SiO<sub>2</sub>/si avec émetteur n+ que les liaisons Si-H, leur concentration a diminué en présence de la couche SiO<sub>2</sub> et de l'émetteur n+. Ceci peut être expliqué par l'emprisonnement de l'hydrogène dans le volume de la plaquette et la formation d'autres liaisons avec le bore, probablement avec les métaux de transition existant dans le silicium et favorisant la formation des liaisons P-N. Les spectres FTIR étudiés montrent qu'une fraction des liaisons Si-H a disparu dans les échantillons, notamment ceux avec émetteur indiquant la formation d'autres complexes avec d'autres atomes et la présence du phosphore favorise la formation des liaisons P-N et P-O au détriment des liaisons N-H et Si-H. Ceci donne lieu à des concentrations d'hydrogène libre dans le volume des plaquettes de silicium.

#### **Perspectives :**

Une étude plus approfondie en utilisant la technique FTIR est nécessaire pour confirmer les résultats obtenus et permettre ainsi d'identifier les liaisons formées. La caractérisation FTIR à des basses températures (5-12) K est idéale pour faire apparaître ces liaisons et les défauts relatifs.

## مختصر

الهدف من مشروعنا هو دراسة تدهور الخواص الكهربائية ، ولا سيما عمر حاملات الشحنة في رقائق السيليكون أحادية البلورية من النوع P التي طورتها تقنية سحب Cz. تم طلاء سطح الرقائق المستخدمة بطبقات من نيتريد السيليكون  $\text{SiN}_x$  وأكسيد السيليكون  $\text{SiO}_2$  مع أو بدون باعثة n+. يحدث هذا التحلل تحت الإضاءة لمدة 50 ساعة. سمحت لنا الدراسة الببليوغرافية بفهم الآليات الكامنة وراء توليد عيوب غير مستقرة مرتبطة بالأكسجين و البورون (BO) تحت الإضاءة (LID). أظهرت التجارب التي أجريناها على رقائق السيليكون أحادية ومتعددة البلورات باستخدام الإضاءة المستمرة لمدة 50 ساعة أن تدهور LID أكثر صلة بالرقائق ذات الباعثة n+ في كلتا الحالتين  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$  و  $\text{SiN}_x$ . ويرجع ذلك إلى نشاط إعادة التركيب المكثف في حجم الباعثة n وتكوين روابط P-N. يُظهر التركيز الفعال  $N_t^*$  لعيوب BO الثابتة المتولدة ارتباطاً بين قيمة عمر حاملات الشحنة الأقلية  $\tau_{eff}$  والتركيز الفعال  $N_t^*$  لعيوب BO المتولدة في كلتا الحالتين: مع طلاء  $\text{SiN}_x$  و  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ . أظهرت تحليلات FTIR والقمم المتعلقة بروابط Si-H انخفاضاً في تركيزها بوجود طبقة  $\text{SiO}_2$  والباعثة n. يمكن تفسير ذلك من خلال انحباس الهيدروجين في حجم الرقائق وتكوين روابط أخرى مع البورون وربما مع المعادن الانتقالية. تُظهر أطياف FTIR التي تمت دراستها أن جزءاً من روابط Si-H اختفى في العينات ، لا سيما تلك التي تحتوي على الباعثة، يشير إلى تكوين روابط أخرى مع ذرات أخرى ووجود الفوسفور يفضل تكوين روابط P-N على حساب روابط N-H و Si-H.

## 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 monocristallin de type-P élaboré par la technique de tirage Cz. La surface des plaquettes utilisées a été revêtue de couches de nitrure de silicium  $\text{SiN}_x$  et d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  avec ou sans émetteur n+. Les expériences que nous avons menées sur des plaquettes de silicium monocristallin en utilisant une illumination continue durant 50H montrent que la dégradation LID est plus pertinente dans les plaquettes avec émetteur n+ dans les deux cas  $\text{SiN}_x$  et  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ . Ceci est dû à l'activité de recombinaison intense dans le volume de l'émetteur et la formation d'une fraction de P-N. La concentration effective  $N_t^*$  des défauts métastables BO générée montre une corrélation entre la valeur de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires  $\tau_{eff}$  et la concentration effective  $N_t^*$  des défauts BO générés dans les deux cas : avec un revêtement  $\text{SiN}_x$  et celui de  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ . Les analyses FTIR des pics relatifs aux liaisons Si-H ont montré une diminution de leur concentration en présence de la couche  $\text{SiO}_2$  et de l'émetteur n+. Ceci peut être expliqué par l'emprisonnement de l'hydrogène dans le volume de la plaquette et la formation d'autres liaisons avec le bore et probablement avec les métaux de transition. Les spectres FTIR étudiés montrent qu'une fraction des liaisons Si-H a disparu dans les échantillons, notamment ceux avec émetteur indiquant la formation d'autres complexes avec d'autres atomes et la présence du phosphore favorise la formation des liaisons P-N au détriment des liaisons N-H et Si-H.

## Abstract.

The objective of our project is to study the degradation of electrical properties, in particular the lifetime of charge carriers in P-type monocrystalline silicon wafers developed by the Cz pulling technique. The surface of the wafers used was coated with silicon nitride  $\text{SiN}_x$  and silicon oxide  $\text{SiO}_2$  layers with or without an n + emitter. This degradation takes place under illumination (LID) over a period of 50 hours. The literature study has enabled us to understand the mechanisms of the generation of metastable defects linked to Boron Oxygen (BO) under illumination. The experiments that we have carried out on monocrystalline silicon wafers using continuous illumination for 50 hours show that LID degradation is more relevant in wafers with n+ emitter in both cases  $\text{SiN}_x$  and  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ . This is due to the intense recombination activity in the emitter volume and the formation of a P-N fraction. The metastable BO defects generated shows a correlation between the value of the lifetime of the minority charge carrier's  $\tau_{eff}$  degradation and the effective concentration  $N_t^*$  of the BO defects generated in both cases: with a  $\text{SiN}_x$  coating and that of  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ . FTIR analyzes of peaks related to Si-H bonds showed a decrease in their concentration in the presence of the  $\text{SiO}_2$  layer and the n + emitter. This can be explained by the trapping of hydrogen in the volume of the wafer and the formation of other bonds with boron and possibly with the transition metals. The FTIR spectra studied show that a fraction of the N-H bonds disappeared in the samples with an emitter indicating the formation of other complexes with other atoms of phosphorus favors the formation of P-N bonds to the detriment of N-H and Si-H bonds.