

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou-Bekr BELKAÏD –Tlemcen–

Département de Physique



ECOLE DOCTORALE « ENERGIES RENOUVELABLES »

UNITE DE RECHERCHE DES MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

Mémoire De Magister

Spécialité : Energies renouvelables

Sur le Thème

**Optimisation des cellules solaires
conventionnelles à base de silicium de type N**

Présenté par : YEZID Ali

Soutenu :

Devant le jury composé de :

Président : N. E. CHABANE SARI

Professeur, Université de Tlemcen

Encadreur : A. ZERGA

Maître de Conférences A, Université de Tlemcen

Examineur : K. GHAFfour

Professeur, Université de Tlemcen

Examineur : A. BENMANSOUR

Maître de Conférences A, Université de Tlemcen

Année universitaire:2010 - 2011

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

*Ce travail a été effectué dans l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER) de la faculté des sciences, sous la direction de Monsieur **A.ZERGA**, maître de conférences 'A' à l'université Abou Bekr Belkaïd-Tlemcen. Je lui exprime particulièrement toutes mes reconnaissances pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.*

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur **N. CHABANE SARI**, Professeur à l'Université Abou-bekr Belkaïd Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.*

*Je remercie sincèrement monsieur **K. GHAFFOUR**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd-Tlemcen et monsieur **A.BENMANSSOUR**, Maître de conférences 'A' à l'Université Abou Bekr Belkaïd-Tlemcen d'avoir accepté de faire partie du Jury.*

Enfin, j'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres de l'«URMER» sans oublier les étudiants.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de magister plus particulièrement :

- *A mes très chers parents, tout mon respect et affection en témoignage de leur soutien, sacrifice, patience, ainsi que pour leurs conseils et orientations dans ma vie.*
- *A mes très chers frères et mes sœurs.*
- *A toute ma famille.*
- *A tout mes enseignants.*
- *A tout mes amis.*

Yazid Ali.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I GENERALES SUR LES CELLULES SOLAIRES	
I. INTRODUCTION	3
II. RAYONNEMENT SOLAIRE.....	3
1. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire.....	3
2. Grandeurs liées à l'éclairement.....	5
III. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE	6
1. Définition de l'effet photovoltaïque.....	6
2. L'interaction photon/semiconducteur	7
3. La jonction p/n	9
IV. FONCTIONNEMENT DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE.....	11
V. SCHEMA ELECTRIQUE EQUIVALENT	13
VI. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES ET PARAMETRES DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE.....	14
VII. RENDEMENT QUANTIQUE ET REPOSE SPECTRALE	17
VIII. PERTES PHYSIQUES ET TECHNOLOGIQUES.....	18
1. Pertes physiques.....	18
2. Pertes technologiques.....	20
IX. LIMITATION DES PERTES.....	21
1. L'émetteur et la base	21
2. La texturisation de la surface.....	22
3. Les contacts face avant et face arrière.....	22
4. La passivation	22
- Passivation par neutralisation des défauts d'interface	22
- Passivation par effet de champ.....	22
X. DIFFERENTS PROCEDES D'ELABORATION DU SILICIUM	23
Propriétés Photovoltaïques de silicium.....	24
a) <i>Silicium monocristallin</i>	25
b) <i>Silicium multicristallin</i>	25
c) <i>Le silicium amorphe</i>	26
XI. TECHNIQUE CONVENTIONNELLES DE FABRICATION D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EN SILICIUM CRISTALLIN.....	26
1) Elaboration des lingots de Silicium multicristallin – exemple du POLIX.....	27
2. Découpe.....	28
3. Traitement de surface et texturisation	29
4. Formation de la jonction pn	29
5. Ouverture de la jonction	29
6. Couche antireflet (CAR) et passivation de la face avant.....	29
I. 11.7. Métallisation avant.....	29
8. Métallisation arrière.....	30
9. Co-firing : formation des contacts, passivation du volume et de la face arrière.....	30
10 Soudures et test des cellules.....	30

XII. LE COUT DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES.....	31
XIII- CONCLUSION	33
CHAPITRE II DIFFUSION DES DOPANTS DANS LE SILICIUM	
I. INTRODUCTION	34
II- PRINCIPE DE FORMATION DE L'EMETTEUR.....	35
III- PROCEDES DE DIFFUSION	36
1) A partir de sources gazeuses.....	36
2) A partir de sources liquides.....	37
3) A partir de sources solides.....	37
IV- ETUDE DES DEFAUTS PONCTUELS DANS LE SILICIUM.....	38
a) Association défaut-impureté.....	40
b) Défauts non chargés.....	40
c) Défauts chargés.....	40
d) Réactions entre défauts ponctuels.....	41
e) Concentration à l'équilibre des défauts ponctuels.....	43
f) Structure et états de charges.....	47
V- MIGRATION DES DEFAUTS.....	50
1 Mécanismes de migrations des défauts	50
2) Calculs des paramètres de la migration des défauts.....	51
3) Etats de charge des défauts.....	51
VI- DIFFUSION DES IMPURETES DANS LE SILICIUM	52
VII- MECANISMES DE DIFFUSION DANS LE SILICIUM.....	53
1) Diffusion interstitielle des impuretés.....	54
2) Diffusion substitutionnelle des impuretés.....	54
3) Fraction f_i	58
4) Calcul de la fraction f_i	59
VIII- PARAMETRES DE LA DIFFUSION DES DOPANTS DANS LE SILICIUM.....	62
1) Coefficient de diffusion intrinsèque	62
2) Etats de charges des paires dopants-défauts.....	64
IX- PHENOMENES INFLUENÇANT LA DIFFUSION	65
1) Influence de la précipitation limite des dopants – Notion de solubilité limite.....	65
2 Effets des agglomérats d'auto-interstitiels.....	67
3) Effets des agglomérats de paires dopants-défauts	69
4) Effet du fort dopage	69
5) Effet de percolation.....	70
6) Autres effets à considérer.....	72
X- ASPECT MATHEMATIQUE DE LA DIFFUSION	72
1) Flux simple - Première loi de Fick.....	73
2) Flux généralisé : Cas d'une impureté soumise à diverses forces motrices.....	76
3) Equation de transport - Seconde loi de Fick.....	77
XI- COEFFICIENT DE DIFFUSION DANS UN CRISTAL.....	79
XII- CONCLUSION	82

CHAPITRE III OPTIMISATION DES CELLULES SOLAIRES DE TYPE P

I-INTRODUCTION.....	83
II-SCHEMA DES CELLULES SOLAIRES CONVENTIONNELLES.....	83
III-OPTIMISATION DES CELLULES SOLAIRES CONVENTIONNELLES.....	84
1)-Effet de la couche anti reflet.....	86
2)-Effet de l'émetteur.....	87
3)-Effet de la base.....	89
4)-Effet de BSF.....	91
5)-Effet de passivation.....	92
6)-Caractéristique $I - V$	94
7)-Réponse spectrale.....	94
IV-CONCLUSION.....	95

CHAPITRE VI OPTIMISATION DES CELLULES SOLAIRES DE TYPE N

I- INTRODUCTION.....	96
II- SCHEMA D'UNE CELLULE SOLAIRE CONVENTIONNELLE.....	96
III- OPTIMISATION DES CELLULES SOLAIRES CONVENTIONNELLES.....	96
1)Effet de la couche anti reflet.....	98
2)Effet de l'émetteur.....	99
3)Effet de la base.....	100
4)Effet de BSF.....	102
5)Effet de passivation.....	103
IV- CARACTERISTIQUE I-V.....	105
V- REPONSE SPECTRALE.....	105
VI- COMPARAISON ENTRE LES DEUX CELLULES OPTIMISEES.....	106
VII- CONCLUSION.....	113
VII- CONCLUSION GENERALE.....	114

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

En raison du développement de l'industrie, du transport et des moyens de communication, une croissance de la consommation mondiale d'électricité a été observée pendant les dernières décennies. Cependant, la plupart de l'énergie électrique est produite par combustion de ressources non renouvelables (carbone, pétrole, gaz, nucléaire) dont le délai d'épuisement est estimé à quelques décennies.

De plus, ce type de production d'énergie est très polluant. Le développement des sources d'énergies renouvelables et non polluantes est donc d'actualité. Parmi les sources d'énergies renouvelables, on compte le vent, les flux marins et océaniques, la géothermie, le solaire (cellules photovoltaïques), etc.... Ce dernier est une source d'énergie très puissante. En effet, la puissance du rayonnement solaire au niveau du sol est d'environ 950 Watt/m^2 ^[1]. La quantité totale d'énergie solaire reçue au niveau du sol pendant une semaine dépasse l'énergie produite par les réserves mondiales de pétrole, de carbone, de gaz et d'uranium. Mais dans la plupart des cas, une conversion (transformation) de l'énergie du rayonnement solaire en électricité est nécessaire.

L'électricité photovoltaïque est obtenue par la transformation directe de la lumière du soleil en électricité, au moyen de cellules photovoltaïques. La production d'électricité photovoltaïque connaît une croissance importante depuis les années 1990-95, pour dépasser les 3500 MWc en 2010^[1] (figure 1).

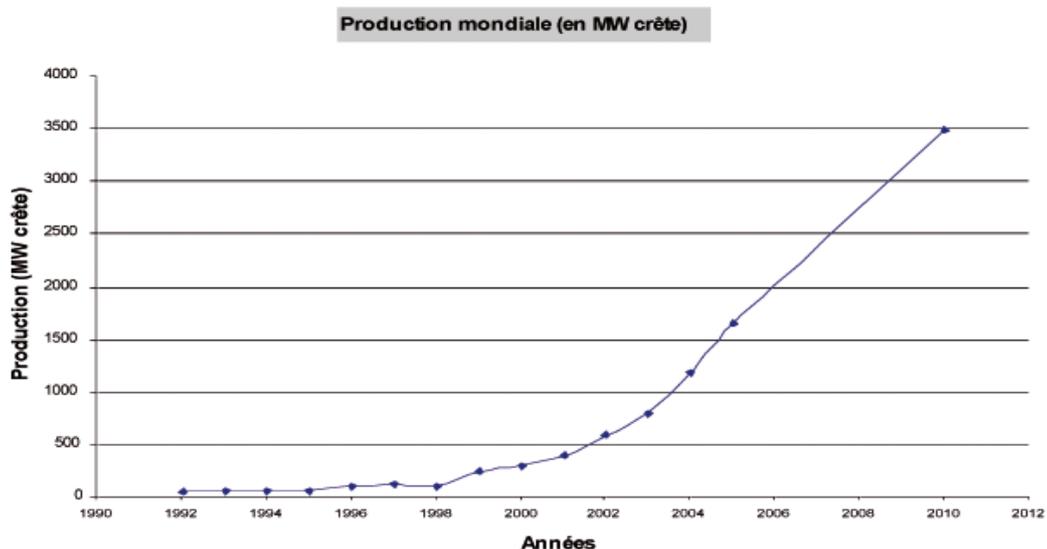


Figure 1 : Evolution de la production mondiale de cellules photovoltaïques (en MWc) ^[1].

Les projections les plus courantes prévoient un marché annuel de l'ordre de 4 GWc pour l'année 2012, et entre 9 et 21 GWc pour 2020. Pour faire face à cette croissance, la recherche dans le domaine s'oriente sur deux axes essentiels, qui peuvent sembler opposés : augmenter le rendement des cellules, tout en diminuant les coûts de production.

Le matériau le plus commercialisé dans l'industrie photovoltaïque est le silicium cristallin (abondant, facile à processeur, non toxique). Cependant, dans le coût du module, le prix du matériau intervient pour environ 50% et de nombreuses études visent donc à réduire les coûts relatifs à la préparation des substrats [2]. Parmi celles-ci, notons la récupération du silicium de type N. En effet, un lingot de silicium après sa croissance, il contient également une proportion importante sous forme de silicium de type N. Cette proportion n'est pas exploitée car le silicium de type N nécessite une diffusion bore pour former la jonction, étape du process très énergivore ($\sim 950^{\circ}\text{C}$). Devant les prix élevés du silicium de type P, l'exploitation du silicium de type N est de plus en plus recommandée car son prix est nettement plus faible. Ceci nécessite de nombreux travaux de recherche afin de lever les difficultés actuelles sur la filière du silicium de type N. Dans ce cadre, nous avons inscrit notre sujet de recherche.

Ce manuscrit se présente de la façon suivante :

- dans le premier chapitre, nous décrivons la structure et le fonctionnement des cellules photovoltaïques industrielles ainsi que les pertes physiques et technologiques limitant le rendement des cellules photovoltaïques.
- dans le second chapitre, nous exposons le phénomène de la diffusion des dopants dans le silicium (son principe, ses techniques et les effets de température, du temps, la concentration en surface et diffusion du bore et du phosphore en silicium).
- Le troisième chapitre concerne l'optimisation des cellules solaires conventionnelles à base de silicium type P en présentant les effets des différents paramètres physiques et technologiques sur le rendement de la cellule.
- Le quatrième chapitre concerne l'optimisation des cellules solaires à base de silicium type N avec une comparaison entre les performances des deux cellules optimisées.

CHAPITRE I

Généralités sur les cellules solaires

I. INTRODUCTION

Les technologies du photovoltaïque ont pendant longtemps reposé sur l'utilisation du silicium. Les années récentes voient le développement d'autres technologies plus spécifiques et plus adaptées au problème de la conversion directe de photons en électrons. Ce premier chapitre est donc destiné à constituer une base théorique et bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivants. Pour cela, nous commençons tout d'abord par une description de la cellule constituée par la jonction p/n, ou nous décrivons les différents mécanismes de transport ainsi que le phénomène d'interaction matière-rayonnement. Nous décrivons ensuite le fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium, leurs caractéristiques principales, et les pertes physiques et technologiques limitant leur rendement. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux différents procédés d'élaboration du silicium cristallin.

II. RAYONNEMENT SOLAIRE

1. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

Le développement, l'optimisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques impliquent une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée (le soleil). La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ $5800K$. Ceci conduit à un pic d'émission situé à une longueur d'onde de $0,5 \mu m$ pour une puissance d'environ $60 MW/m^2$, soit un total de $9,5 \cdot 10^{25} W$ [3]. En tenant compte de la surface apparente du soleil et de la distance entre celui-ci et la terre, cela conduit à un éclairage moyen dans l'année de $1.36 kW/m^2$ hors atmosphère.

Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborées dans les différents laboratoires du monde, il a été institué la notion d'Air Mass (AM) qui quantifie la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au zénith :

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (I.1)$$

Si le soleil est au zénith du lieu d'observation, $\theta = 0^\circ$, $AM = 1$: la notation utilisée est $AM1$. $AM0$ correspond à l'irradiance hors atmosphère, et est surtout utilisée pour prédire le comportement des cellules utilisées dans des applications spatiales. Le spectre standard le plus étudié est $AM1.5G$, (G signifiant global car il tient compte à la fois des radiations

directes et diffuses). Par opposition à $AM1.5D$ qui ne tient compte que des directes, $AM1.5G$ donne une irradiance de 970 W/m^2 , arrondie à 1 kW/m^2 .

L'intensité I_D reçue à la surface de la terre peut être calculée grâce à la formule empirique suivante [3] :

$$I_D = 1.353[(0.7)^{AM}]^{0.678} \quad (I.2)$$

Avec I_D en kW/m^2 , pour une surface perpendiculaire aux rayons incidents. Les spectres $AM0$ et $AM1.5$ sont représentés sur la figure I. 1.

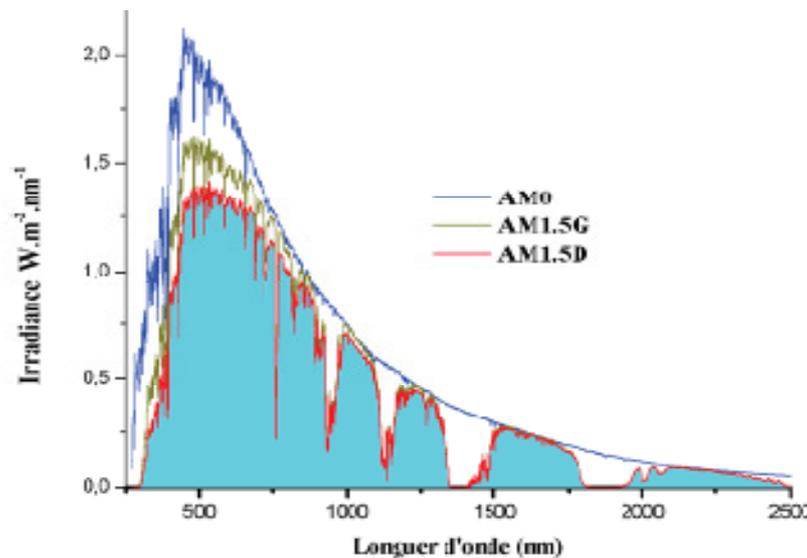


Figure I.1 : Représentation graphique des spectres $AM0$ et $AM1.5$. Le domaine spectral utile aux cellules en silicium est mis en évidence [3].

Il apparaît que la partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la terre concerne le domaine du visible et du proche infrarouge.

Les irradiances définies par le nombre AM ne tiennent toutefois pas compte de la variété des conditions climatiques, et de l'altitude du lieu. La terre présente ainsi de grandes disparités dans la répartition de la puissance solaire :

Les pays du Maghreb ont un potentiel solaire élevé. Les taux d'irradiation solaire effectués par satellites par l'Agence Spatiale Allemande (DLR), montrent des niveaux d'ensoleillement exceptionnels de l'ordre de $1200 \text{ kWh/m}^2/\text{an}$ dans le Nord du Grand Sahara. Par contre, les meilleurs taux d'irradiation solaire en Europe sont de l'ordre de $800 \text{ kWh/m}^2/\text{an}$ limités à la partie sud de l'Europe [4].

Suite à une évaluation par satellites, l'Agence Spatiale Allemande (ASA) a conclu, que l'Algérie représente le potentiel solaire le plus important de tout le bassin méditerranéen, soit: 169.000 TWh/an pour le solaire thermique, $13,9 \text{ TWh/an}$ pour le solaire photovoltaïque et 35 TWh/an pour l'éolien [5]. La répartition du potentiel solaire par région climatique au niveau du territoire algérien est présentée dans le Tableau I. 1, selon l'ensoleillement reçu annuellement[6-7].

Tableau 1: Ensoleillement reçu annuellement en Algérie par région climatique

Régions	Littoral	Hauts Plateaux	Sahara
Superficie ()	4	10	86
Ensoleillement (h/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue ($\text{kWh/m}^2/\text{an}$)	1700	1900	2650

2. Grandeurs liées à l'éclairement

a) Durée d'insolation

Les durées d'insolation sont mesurées avec des héliographes dont le seuil est de 120 W/m^2 . On notera que le nombre théorique maximal est de 4380 h (12h/jour). Attention à ne pas confondre le nombre d'heures d'ensoleillement et le nombre d'heures équivalent plein soleil, dérivé de l'irradiation globale annuelle mesurée dans le plan horizontal.

b) Irradiation

Les résultats de mesures d'éclairement intégrées dans le temps, sont en général présentés sous forme de tableaux mensuels de relevés journaliers exprimés en $[\text{kWh/m}^2]$, en $[\text{J/cm}^2]$ ou en $[\text{Langleys}]$.

c) Fraction solaire

C'est le paramètre représentatif des conditions de nébulosité du ciel. La nébulosité est le rapport entre la surface du ciel couverte par les nuages et la surface totale du ciel au-dessus du territoire correspondant. Cette notion n'étant que descriptive, on la relie à la fraction d'insolation qui est une grandeur mesurable dès qu'on connaît les durées d'insolation enregistrées par l'héliographe et qui s'en déduit par le rapport $s = S/S_0$ avec S = durée d'insolation mesurée et S_0 durée maximale d'insolation [8].

d) Rayonnement global

Le rayonnement solaire arrivant au sol a au moins deux composantes: une composante directe I et une composante diffuse D , le tout formant le rayonnement global G [8].

e) Rayonnement diffus

La composante diffuse provenant de toute la voûte céleste. Elle n'a pas d'orientation privilégiée. Elle ne peut donc être concentrée par des instruments optiques. Le rayonnement diffus est plus riche en bleu que le rayonnement global. Les photopiles étant des détecteurs sélectifs, ce point a son importance.

f) Albédo

C'est la fraction d'un rayonnement incident diffusée ou réfléchi par un obstacle. Ce terme étant généralement réservé au sol ou aux nuages, c'est une valeur moyenne de leur réflectance pour le rayonnement considéré et pour tous les angles d'incidences possibles. Par définition, le corps noir possède un albédo nul. Il faudra tenir compte de l'albédo du sol pour montagne, sur l'eau (bouées de navigation), dans les zones désertiques, ou même sur le dimensionnement d'installations solaires installées sur une surface enneigée (refuges de toitures des immeubles). Bien distinguer l'éclairement direct de l'éclairement diffus ; toujours tenir compte de l'albédo pour calculer l'éclairement global.

III. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE

1. Définition de l'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été mis en évidence pour la première fois par E. Becquerel en 1839. Il découvrit que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière. Albert Einstein expliqua le phénomène photoélectrique en 1912, mais il fallut attendre le début des années 50 pour sa mise en application pratique dans la réalisation d'une cellule photovoltaïque en silicium d'un rendement de 4,5% [9]. Nous présentons ici les mécanismes de la génération de porteurs électroniques au sein d'un semiconducteur sous l'impact de photons.

2. L'interaction photon/semiconducteur

L'écart entre les bandes de valence et de conduction, ou *gap*, représente une caractéristique fondamentale des semiconducteurs. La figure I.2 présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap. Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k , il s'agit d'un gap direct. Les transitions inter bandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives (*figure I.2. (a)*). Ceci illustre le fonctionnement des semiconducteurs binaires, tels que le GaAs, beaucoup utilisés en optoélectronique.

Dans le cas du silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron, afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon (*figure I.2. (b)*).

Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de $1,12 \text{ eV}$ à 300 K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm), mais celle du premier gap direct vaut $3,4 \text{ eV}$ (soit 365 nm).

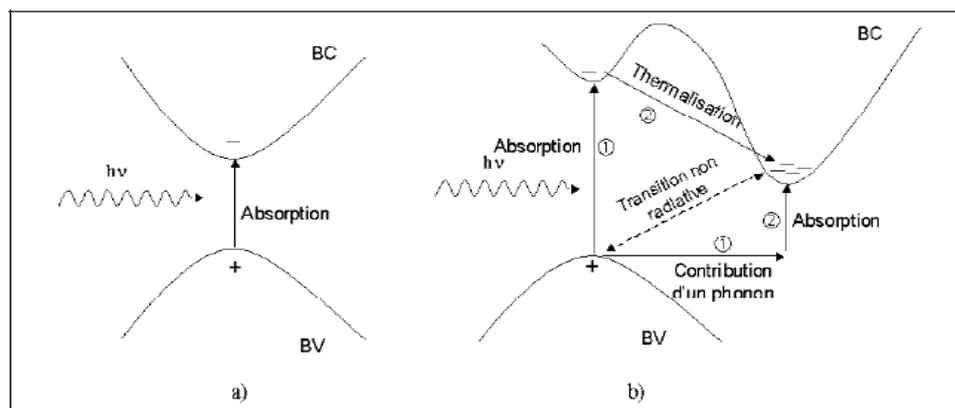


Figure I.2 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur. Le cas a) correspond à un semiconducteur à gap direct, le cas b) à un gap indirect [3].

L'interaction entre les photons et un semiconducteur se traduit par une caractéristique essentielle du matériau dans le domaine photovoltaïque : le coefficient d'absorption. Il traduit le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau en fonction de leur longueur d'onde. La figure I.3 nous donne celui du silicium. Nous constatons que pour des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm , la majorité des photons incidents est absorbée dans les 100 premiers Å du matériau.

Comme nous l'avons vu précédemment, ces transitions directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'ondes plus grandes. Il faut alors qu'un phonon au moins vienne assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction. Ceci réduit la probabilité de transition. L'augmentation de la longueur d'onde des photons entraîne donc une diminution du coefficient d'absorption. Lorsque l'énergie du photon devient inférieure à celle du gap du matériau (à l'énergie d'un phonon près), la transition n'est plus possible et le photon n'est pas absorbé.

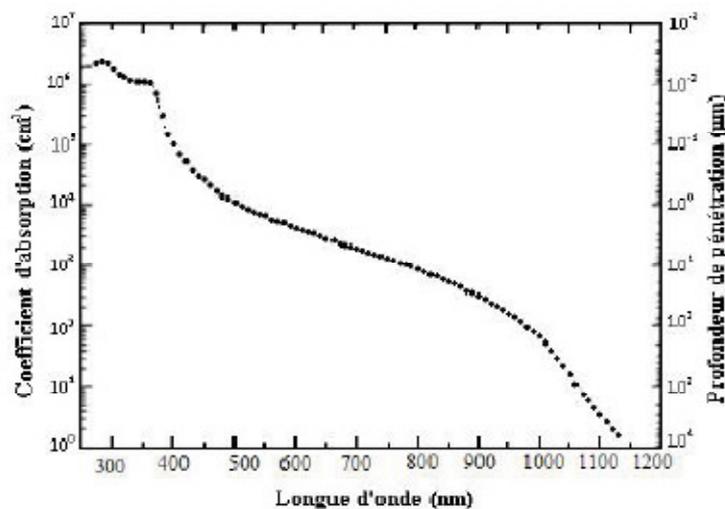


Figure I.3 : Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde [9].

L'interaction photon/électron au sein du semiconducteur se traduit finalement par la génération d'une paire électron-trou, qui modifie localement la conductivité du matériau. La cellule photovoltaïque se comportant comme un générateur, il s'agit à présent de séparer les deux types de porteurs pour éviter qu'ils ne se recombinent entre eux, et de les collecter dans un circuit électrique extérieur.

L'absorption est caractérisée par le taux de génération optique, noté G : il s'agit du taux de création de paires électron-trou (en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). Les porteurs minoritaires (électrons dans un matériau de type p et trous dans un matériau de type n) sont métastables et n'existeront, en moyenne, que pour un temps égal à la durée de vie τ des porteurs minoritaires. Cette grandeur définit la durée de vie moyenne avant que les porteurs ne se recombinent et est liée à la longueur de diffusion L_D ainsi qu'au coefficient de diffusion D du matériau par la relation :

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (I.3)$$

3. La jonction p/n

La formation d'une jonction réalisée par sur-dopage du silicium représente le principe de base de la cellule solaire. La création d'une barrière de potentiel dans le semiconducteur permet de séparer les électrons et les trous qui sont générés par l'absorption de lumière dans le matériau. Lors de la formation de la jonction, les électrons diffusent vers la zone p et les trous vers la zone n (alignement du niveau de Fermi), afin de tendre vers un équilibre thermodynamique. Le dipôle, créé aux bords de la jonction, entraîne la formation d'un champ électrique qui s'oppose à l'équilibre, à tout déplacement de charges. La polarisation de la jonction en direct permet alors de diminuer la hauteur de la barrière de potentiel et donc l'intensité de champ électrique permettant le passage de porteurs. A l'opposé, une polarisation inverse augmentera la hauteur de barrière. La relation courant-tension pour une diode idéale à l'obscurité est donnée par la relation (I. 1):

$$I_{obs} = I_0 \left(e^{\frac{qv}{nKT}} - 1 \right) \quad (I.4)$$

Avec :

I_0 : courant de saturation de la diode.

n : facteur d'idéalité de la diode

k : Constante de Boltzmann

q : charge électronique

T : Température en Kelvin

Trois équations décrivant le transport de charges dans un semiconducteur ont été données par Shockley :

Les équations des courants de conduction sous l'effet d'un champ électrique et de diffusion pour les électrons et les trous s'expriment par:

$$\vec{J}_n = qn\mu_n\vec{E} + qD_n\vec{\nabla}n \quad (I.5)$$

$$\vec{J}_p = qn\mu_p\vec{E} + qD_p\vec{\nabla}p \quad (I.6)$$

Avec :

n, p : mobilité des électrons et des trous respectivement [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

$D_{n,p}$: coefficient de diffusion des électrons et des trous respectivement [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

n : concentration d'électrons libres [cm^{-3}]

P : concentration de trous libres [cm^{-3}]

Les équations de continuité concernent les phénomènes de génération de porteurs et de recombinaison:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - R_n + \frac{1}{e} \text{div}(J_n) \quad (I.7)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - R_p + \frac{1}{e} \text{div}(J_p) \quad (I.8)$$

Avec :

$G_{n,p}$: taux de génération des électrons et des trous respectivement.

$R_{n,p}$: taux de recombinaison des électrons et des trous respectivement.

Enfin, l'équation de Poisson décrit la dépendance du champ électrique en fonction de la densité de charges et de dopants:

$$\Delta\Psi = -\frac{e}{\varepsilon}(N_d - N_a + p - n) \quad (I.9)$$

Avec :

e : potentiel électrostatique

ε : permittivité électrique

N_d : densité de donneurs ionisés [cm^{-3}]

N_a : densité d'accepteurs ionisés [cm^{-3}]

IV. FONCTIONNEMENT DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE

Une cellule PV est formée d'une jonction p-n qui permet de séparer spatialement l'électron et le trou photogénérés grâce à la variation du potentiel électrochimique au sein de la structure. Une paire électron-trou photogénérée dans la zone de charge d'espace (ZCE) est immédiatement dissociée par le champ électrique : les trous sont accélérés vers la zone p et les électrons vers la zone N, (voir Figure I.5). On a un photocourant de génération.

Dans les zones n ou p , les porteurs minoritaires photogénérés diffusent et ceux qui atteignent la ZCE (dépendant de la longueur de diffusion L_D de ces porteurs) sont propulsés vers la région dans laquelle ils deviennent majoritaires, où ils peuvent être collectés par les contacts ohmiques.

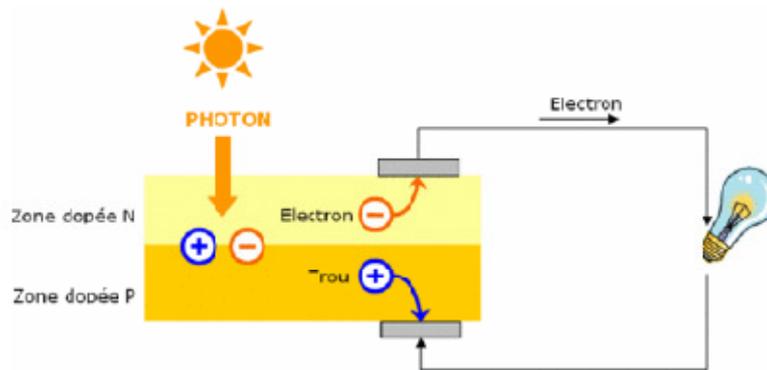


Figure I.4 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [10]

On a un photocourant de diffusion. Ces deux contributions s'ajoutent pour donner le photocourant résultant I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires proportionnel à l'intensité lumineuse. Ce courant s'oppose au courant de diode, appelé

courant d'obscurité I_{obs} , qui résulte de la polarisation du composant. Le courant résultant I est :

$$I(v) = I_{ph} - I_{obs}(v) \tag{I.10}$$

$$I_{obs} = I_0 \left(e^{\frac{qv}{nKT}} - 1 \right) \tag{I.11}$$

$$I(v) = I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{qv}{nKT}} - 1 \right) \tag{I.12}$$

Où :

q : charge élémentaire [$q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$]

K : constante de Boltzmann [$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$]

T : température [K]

V : tension aux bornes de la jonction [Volt]

I_0 est le courant de saturation en inverse de la diode. Le coefficient n est le facteur d'idéalité de la diode, fonction de la qualité de la jonction (égal à 1 si la diode est idéale et égal à 2 si la diode est entièrement gouvernée par la génération / recombinaison)

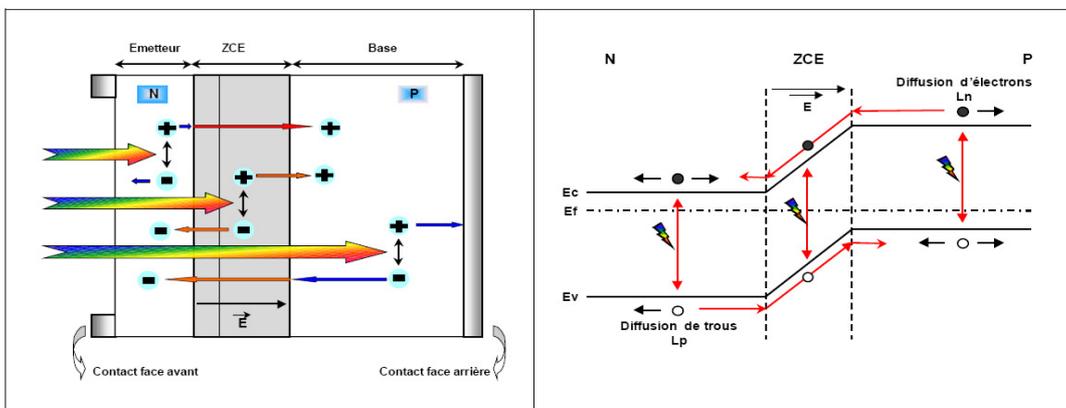


Figure I.5: Structure d'une cellule (à gauche) et son diagramme de bande (à droite) [11].

La longueur de diffusion des électrons photogénérés est plus grande que celle des trous. La base présente une épaisseur relativement grande ($\approx 250 - 300 \mu\text{m}$) et elle est donc le plus souvent de type p : elle va fournir le plus de porteurs. Afin de limiter les recombinaisons avec les porteurs majoritaires, elle est faiblement dopée (environ 10^{16} cm^{-3}). L'émetteur, de type n, est de faible épaisseur ($\approx 0.4 \mu\text{m}$) et fortement dopé ($> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) afin d'obtenir un champ électrique suffisant dans la ZCE ($\approx 0.3 \mu\text{m}$).

L'épaisseur de la cellule doit être choisie de manière à ce qu'un maximum de photons soit absorbé par le silicium, tout en tenant compte des contraintes de découpe du matériau.

Il est intéressant de noter que les cellules photovoltaïques en silicium de type n suscitent actuellement un intérêt important et que de nombreuses recherches sont menées sur ce matériau jusqu'ici sous-estimé [12].

V. SCHEMA ELECTRIQUE EQUIVALENT

L'équation I.4, correspond à un cas idéal du fonctionnement de la cellule photovoltaïque. Pour tenir compte des limitations de la cellule et calculer le courant réellement délivré sur la charge du circuit extérieur, on introduit un modèle comportant une résistance série et une résistance parallèle. Ce modèle est représenté par le schéma électrique suivant (Figure I.6) :

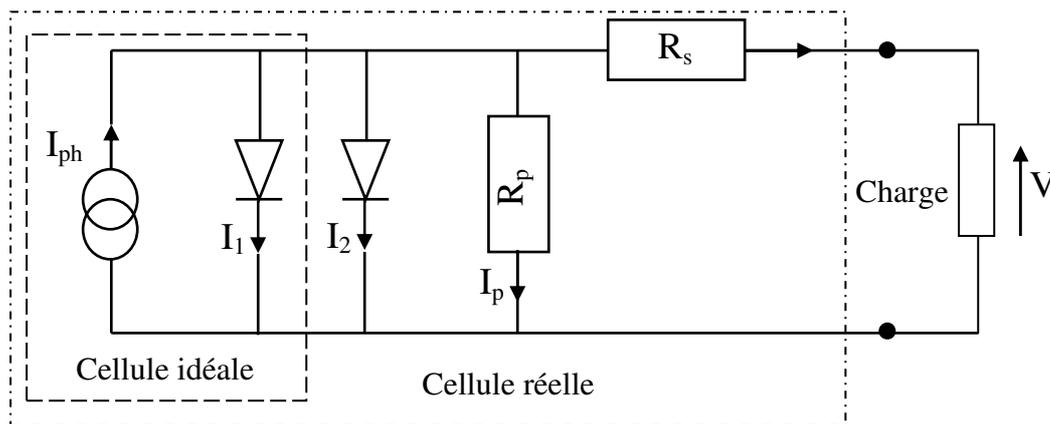


Figure I.6 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle^[10]

L'équation du courant devient :

$$I = I_1 + I_2 + I_p - I_{ph} \quad (I.13)$$

$$I = I_{01} \left(\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{n_1 kT} \right) - 1 \right) + I_{02} \left(\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{n_2 kT} \right) - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad (I.14)$$

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire est ainsi composé d'une source de courant et de deux diodes en parallèle. La source de courant modélise le

courant photogénéré I_{ph} . La première diode (facteur d'idéalité $n_1 \approx 1$) correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur. I_{01} est le courant de saturation de ce phénomène. I_{02} est le courant de génération/recombinaison dans la zone de charge d'espace. n_2 est le facteur d'idéalité de la seconde diode ($n_2 \approx 2$).

Afin de modéliser les courants de fuite existant dans la structure, la résistance parallèle R_p est ajoutée. Ces courants de fuite peuvent avoir lieu par exemple sur les bords de la cellule ou à travers l'émetteur. La résistance parallèle doit être la plus élevée possible.

La résistance série R_s modélise les pertes résistives dans la structure (base et émetteur), les résistances de contact aux interfaces métal/semiconducteur et celles du métal à proprement parler. Afin de limiter son influence sur le courant de la cellule, R_s doit être minimisée en optimisant les contacts métal/semiconducteur et en diminuant la résistivité du matériau. Un compromis est à trouver entre cette dernière et la recombinaison des porteurs : un dopage trop élevé entraîne des recombinaisons trop importantes. Les valeurs de résistivité retenues sont comprises en général entre 0.5 et 5 $\Omega \cdot cm$ pour le substrat initial.

VI. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES ET PARAMETRES DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE

La partie principale d'une cellule photovoltaïque est une jonction PN. C'est l'éclairement de cette jonction qui va générer des porteurs de charges et permettre de récupérer une puissance électrique. On distingue deux régimes de fonctionnement qui dépendent de la polarisation de la diode : la polarisation directe qui correspond au régime passant (si le potentiel appliqué est supérieur à celui de la barrière de potentiel V_0) et la polarisation inverse qui correspond au régime bloqué (figure I.7 : courbe sous obscurité). En régime passant, la barrière de potentiel est levée et les porteurs majoritaires peuvent traverser la jonction sans être bloqués, un courant apparaît. En régime bloqué, seuls les porteurs minoritaires peuvent créer un courant dans la diode car ils n'ont pas de barrière de potentiel qui les retiennent. Ce courant est le courant I_0 ou courant de saturation.

Sous éclairement :

Les photons incidents vont générer des paires électron/trou dont le comportement va différer selon la zone d'absorption :

- Dans la zone de charge d'espace (*ZCE*) engendrée par la jonction p-n, les paires électron/trou créées sont dissociées par le champ électrique. Les électrons sont accélérés puis injectés dans la zone n (émetteur) et les trous dans la zone p (base). Un courant photocourant de génération est créé ;
- Dans les zones de base et d'émetteur, les porteurs minoritaires générés (trous dans l'émetteur et électron dans la base) vont diffuser vers la *ZCE*. S'ils atteignent cette dernière avant de se recombiner, ils sont injectés dans la zone n pour les électrons et dans la zone p pour les trous et deviennent majoritaires. Un photocourant de diffusion est créé.

Ces deux contributions s'ajoutant pour donner le photocourant de porteurs minoritaires résultant I_{ph} . Il est proportionnel essentiellement à l'intensité lumineuse.

Sous obscurité :

Le courant dans une telle structure de type jonction p-n est appelé courant d'obscurité et il a la forme suivante :

$$I_{obs} = I_0 \left(e^{\frac{qv}{nKT}} - 1 \right) \quad (I.15)$$

Avec :

q : charge élémentaire [$q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$]

K : constante de Boltzmann [$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$]

T : température [K]

V : tension aux bornes de la jonction [*Volt*]

Ce courant d'obscurité correspond au courant de diode (I_d), le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit alors :

$$I(v) = I_{ph} - I_{obs}(v) \quad (I.16)$$

Soit

$$I(v) = I_{ph} - I_s \left(e^{\frac{qv}{nKT}} - 1 \right) \quad (I.17)$$

Ainsi, dans une cellule solaire deux courants s'opposent : le courant d'éclairement et le courant d'obscurité. La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode tandis que sous éclairage la caractéristique a l'allure présentée sur la figure I.7.

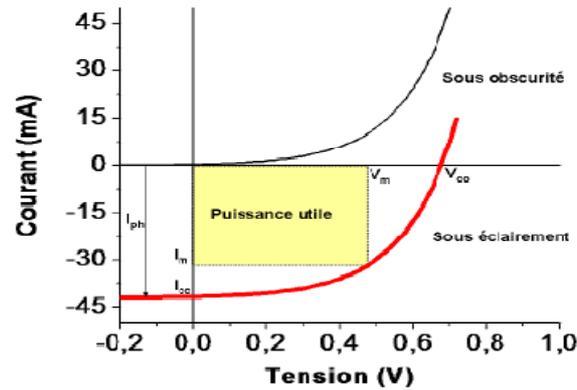


Figure I.7: Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairement et sous obscurité.

Plusieurs paramètres importants caractérisent la courbe courant-tension d'une cellule photovoltaïque :

V_{co} : tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule sous éclairement et sans circuit de charge.

I_{cc} : courant de court-circuit mesuré sous éclairement et en annulant la tension aux bornes de la cellule

I_m et V_m : courant et tension qui correspondent à la puissance maximale P_m fournie par la cellule photovoltaïque

Avec :

$$P_m = V_m I_m \quad (I.18)$$

FF : facteur de forme qui détermine la qualité électrique de la cellule.

Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme FF ne peut pas être supérieur à 0,89 du fait de la relation exponentielle liant courant et tension.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{cc}} \quad (I.19)$$

η : rendement de la cellule qui correspond au rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule et la puissance solaire incidente

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{incidente}} \quad (I.20)$$

Le facteur de forme et le rendement renseignent sur les performances globales de la structure. Pour détailler ces caractéristiques en fonction de la longueur d'onde utilisée, le rendement quantique est introduit.

VII. RENDEMENT QUANTIQUE ET REPONSE SPECTRALE

Le rendement quantique externe est le rapport du nombre de porteurs collectés sur le nombre de photons incidents d'une énergie donnée. Si chaque photon d'une longueur d'onde précise génère un porteur de charge effectivement collecté, le rendement quantique vaut l'unité. Comme nous l'avons vu précédemment, le coefficient d'absorption du silicium varie avec la longueur d'onde du rayonnement.

Les photons de faible longueur d'onde sont absorbés près de la surface (vers la zone d'émetteur) alors que ceux de forte longueur d'onde sont plus en profondeur du dispositif (au niveau de la base). On peut donc accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région constitutive de la cellule. Ainsi, ce paramètre est diminué par plusieurs facteurs : les phénomènes de recombinaison en surface et en volume y jouent une part importante. La réflexion sur la face avant et la faible longueur de diffusion des porteurs ont pour conséquence de diminuer le rendement quantique sur toute la gamme de longueurs d'onde (Figure I.9).

Le paramètre présenté ici tient compte des pertes optiques comme la réflexion ou la transmission à travers la cellule : c'est le rendement quantique externe (*EQE* pour external quantum efficiency). Le rendement quantique interne (*IQE*) tient compte des caractéristiques propres de la cellule (longueur de diffusion, recombinaisons en surface et en volume) :

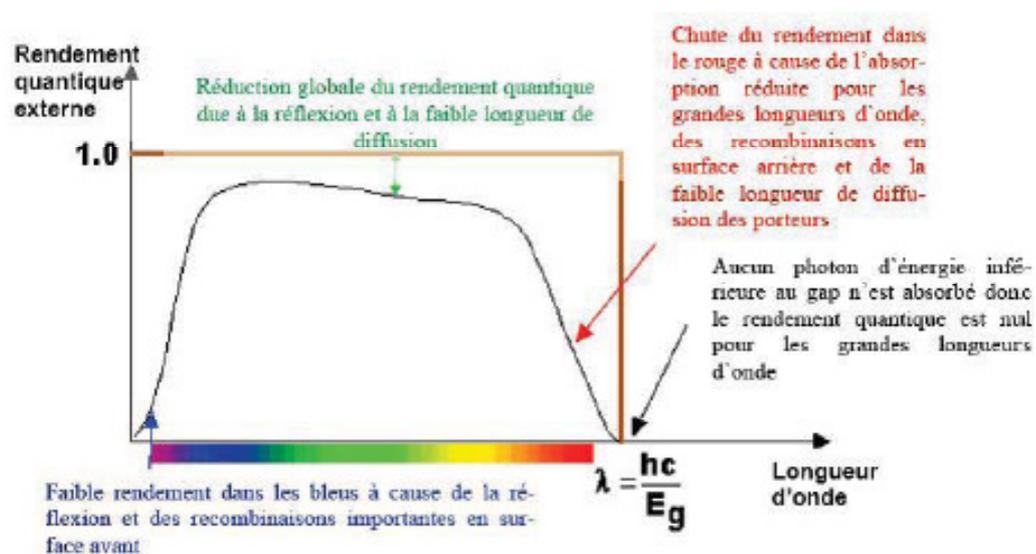


Figure I.8 : Rendement quantique externe d'une cellule photovoltaïque^[3].

La réponse spectrale (SR pour spectral response) est, de manière analogue, le rapport de l'intensité $I(\lambda)$ générée par la cellule sur la puissance incidente $P_{inc}(\lambda)$, pour chaque longueur d'onde:

$$SR = \frac{I(\lambda)}{P_{inc}} = \frac{I(\lambda)}{\Phi(\lambda) \cdot S} \quad (I.21)$$

Où $\Phi(\lambda)$ est le flux lumineux incident ($W \cdot m^{-2}$) et S est la surface de la cellule (m^2).

C'est en général cette grandeur qui est mesurée et qui permet de calculer le rendement quantique, en prenant en compte l'énergie des photons :

$$RS = \frac{q\lambda}{hc} EQE$$

VIII. PERTES PHYSIQUES ET TECHNOLOGIQUES

Le rendement de conversion photovoltaïque peut être exprimé en prenant en compte les facteurs de pertes ^[12]:

$$\eta = \frac{\int_0^{\lambda_g} P(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \frac{E_g}{E_g} \frac{\int_0^{\lambda_g} N(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \frac{qV_{oc}}{E_g} FF(1 - R) \frac{S - S_{metal}}{S} \eta_a \eta_{col} \quad (I.22)$$

Les différents facteurs de pertes, cités ci-dessous, sont dus soit aux restrictions purement physiques liées au matériau, soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication. Des choix technologiques appropriés peuvent cependant avoir des conséquences sur les limitations intrinsèques du matériau.

1. Pertes physiques

a) Pertes par les photons de grande longueur d'onde

Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semiconducteur ($\lambda > \lambda_g$) ne peuvent générer de paire électron/trou et sont donc perdus. Les mécanismes d'absorption assistée par phonons permettent néanmoins de repousser la limite inférieure de l'énergie correspondant au gap du matériau ($1.052 eV$ au lieu de $1.124 eV$ dans le cas d'une absorption assistée par un phonon dans le silicium ^[13]). Sous un éclairage $AM1.5$, ces pertes sont évaluées à 23.5% dans le cas du silicium ^[14].

b) Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons

Un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de la bande interdite, est principalement dissipé sous forme de chaleur (thermalisation – Figure I.8). Sous un éclairement de *AM1.5*, ces pertes sont évaluées à 33% de la puissance totale dans le cas du silicium^[14].

c) Facteur de tension

C'est le rapport de la tension maximale développée par la cellule (*V_{oc}*) par la tension de gap *E_g/q*. La tension aux bornes d'une cellule n'est qu'une fraction de la tension de gap à cause notamment de la chute de potentiel au niveau des contacts et de la jonction. Les meilleures valeurs obtenues de *V_{oc}* sont de l'ordre de 700 mV, pour les cellules à haut rendement.

d) Facteur de forme FF

L'équation courant-tension est régie par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle ($e^{\frac{qV}{kT}}$). La courbe *I(V)* ne peut donc avoir une forme rectangulaire et, même dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme ne peut dépasser 0.84^[15]. Ce terme dépend également et fortement des paramètres technologiques modélisés par les résistances série et parallèle.

Le rendement est donc limité par ces différents facteurs à une valeur théorique maximale. D'après les travaux de Schokley et Quiesser^[16], une limite d'environ 30% peut être démontrée, valeur qui a été affinée depuis à 29%^[17]. De nouveaux concepts, dits de IIIème génération^[18], permettraient cependant de contourner cette limite théorique en exploitant notamment les photons de hautes et basses énergies (facteurs (a) et (b)).

Comme illustré par la Figure I.8, ces deux phénomènes entraînent une chute du rendement maximal à 44% et de nombreuses recherches sont menées afin de développer des systèmes offrant une meilleure conversion énergétique. Nous n'aborderons dans ce chapitre que les cellules photovoltaïques de 1ère génération (cellules en silicium massif).

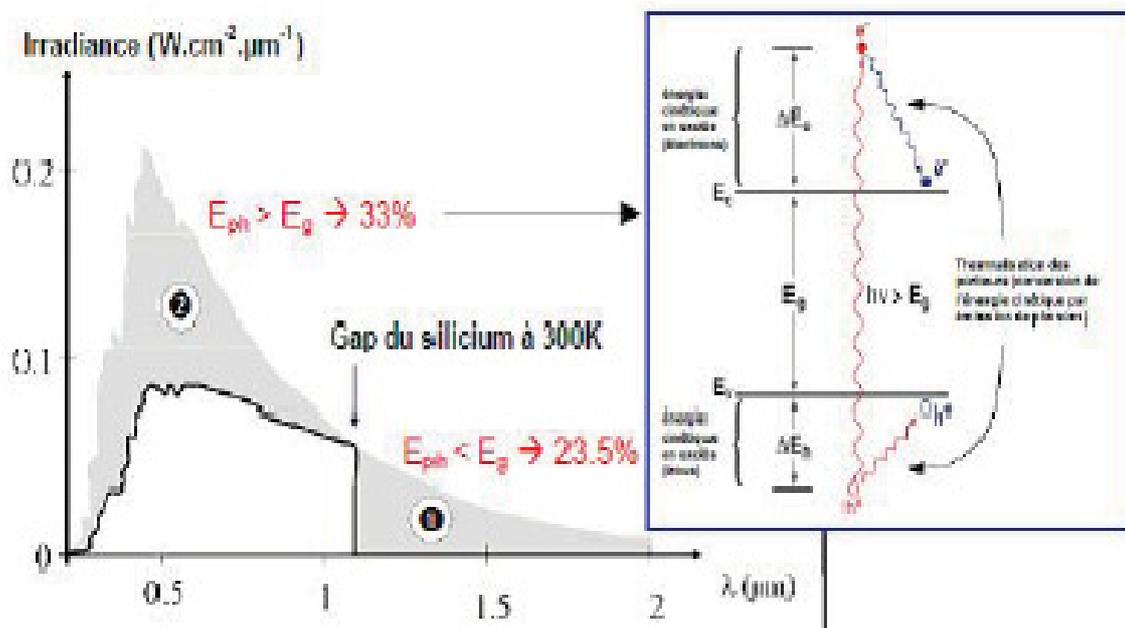


Figure I.9 : Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium. (1) Pertes des photons de grandes longueurs d'onde. (2) Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons^[12]. L'insert illustre le phénomène de thermalisation^[19].

Ces deux facteurs physiques (facteurs (a) et (b)) étant considérés comme invariables, les facteurs technologiques tels que la réflectivité et le rendement de collecte prennent alors une part importante dans l'objectif d'améliorer le rendement de la cellule solaire.

2. Pertes technologiques

a) Réflectivité

Une partie de l'énergie incidente est réfléchiée par la surface (non métallique) de la cellule. Le coefficient de réflexion R peut être optimisé par la mise en œuvre des traitements de surface adéquats et de couche antireflet.

b) Taux d'ombrage

Les contacts métalliques (de surface $S_{m\acute{e}tal}$) présents sur la face avant afin de collecter les porteurs entraînent des pertes de puissance puisqu'ils couvrent une partie de la surface S de la cellule. Le taux d'ombrage est un compromis entre les pertes dues à la couverture partielle de l'émetteur par les contacts et les pertes de facteur de forme provoquées par la résistance série, liée à la largeur de la métallisation.

c) Rendement d'absorption

A cause de l'épaisseur limitée de la cellule, une part non négligeable de photons, ayant néanmoins l'énergie requise, traverse l'épaisseur de la structure sans être absorbés. Des techniques de piégeage par réflexion sur la face arrière peuvent augmenter de manière significative l'absorption, particulièrement dans le cas des cellules minces.

d) Rendement de collecte

C'est le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photogénérés. En effet, certains porteurs se recombinaient dans le volume ou à la surface de la cellule. Ce phénomène dépend directement de la durée de vie τ des porteurs minoritaires. Par ailleurs, les recombinaisons peuvent être réduites en mettant en œuvre différents traitements, abordés plus loin dans ce rapport.

Ces différents facteurs peuvent être optimisés à l'aide de procédés technologiques utilisés lors de la fabrication des cellules photovoltaïques et détaillés dans les parties suivantes de ce chapitre.

IX. LIMITATION DES PERTES

La recherche et les techniques actuelles ont permis de réduire, parfois significativement, les pertes de rendement. La figure I.10 : représente la coupe d'une cellule photovoltaïque en silicium qui comprend les optimisations industrielles les plus courantes :

1. L'émetteur et la base

L'émetteur (dopage type N) est réalisé par dopage en surface d'un substrat de silicium de type P. La partie dopée P du substrat (c'est-à-dire la majeure partie de celui-ci sauf la surface) constitue la base. L'interface de ces deux zones est celle d'une jonction PN qui permet de dissocier les paires électron-trou créées. L'épaisseur totale de la cellule est actuellement proche de $200 \mu\text{m}$. Les trous photogénérés ayant une longueur de diffusion (L_p) plus faible que celle des électrons (L_n). En pratique, on réalise un émetteur de faible épaisseur ($0,2 - 0,3 \mu\text{m}$) mais fortement dopé ($\approx 10^{20} \text{cm}^{-3}$) et une base de plus grande épaisseur faiblement dopée ($\approx 10^{15} \text{ à } 10^{16} \text{cm}^{-3}$) [20].

Le fort dopage de l'émetteur permet de limiter la résistance du contact métal-semiconducteur (créé par la connexion entre les contacts métalliques et l'émetteur) et de créer un champ électrique suffisant au niveau de la ZCE.

2. La texturisation de la surface

La réflexion est à l'origine de pertes importantes pour la cellule. La texturisation est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. Le relief créé permet d'augmenter la surface et induit des réflexions multiples sur les facettes des pyramides^[21]. La texturisation assure ainsi le piégeage d'un maximum de lumière réduisant les pertes liées à la réflectivité. Différents procédés sont utilisés pour réaliser la texturisation : attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH, acides), texturisation mécanique, plasma ou laser. Ces méthodes peuvent faire passer la réflectivité effective de 39 % à moins de 10 %.

3. Les contacts face avant et face arrière

Les contacts constituent la structure de collecte qui récupère et envoie les porteurs photogénérés vers le circuit externe. Pour assurer efficacement cette tâche, les contacts doivent être ohmiques. De mauvais contacts, c'est à dire entraînant une forte résistance série, auront essentiellement une répercussion sur le facteur de forme de la cellule et sur le courant récupéré^[20].

4. La passivation

Sur les surfaces de la cellule, le réseau cristallin s'interrompt brutalement. Certaines liaisons électroniques du silicium sont pendantes et deviennent des centres de recombinaisons pour les porteurs de charges. A ces liaisons s'ajoutent les impuretés présentes dans le réseau cristallin et les défauts du cristal (dislocations. . .).

La passivation consiste à améliorer la qualité électronique en surface et en volume en neutralisant les sites actifs, sources de recombinaisons. Les deux mécanismes de passivation de la surface qui permettent de réduire les recombinaisons sont ^[20]:

- Passivation par neutralisation des défauts d'interface

C'est une passivation chimique des défauts de l'interface par un matériau ayant une affinité chimique forte avec le substrat (SiN, SiO₂ thermique, ...). Les atomes de ce matériau comblent les liaisons pendantes et induisent une diminution de la valeur de D_{it} (densité d'états d'interface).

- Passivation par effet de champ

La présence de charges dans certains matériaux déposés (comme dans le nitrure de silicium déposé par plasma) entraîne l'existence d'un potentiel de surface et d'une

courbure de bande au sein du silicium (on note Q_f la densité de charges fixes). Cette courbure réduit la concentration d'un des deux types de porteurs en surface et limite le taux de recombinaison entre eux. La passivation par effet de champ peut également être mise en place à l'aide d'un dopage supplémentaire. C'est ce qui est fait habituellement sur la face arrière des cellules : la barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base et la face arrière tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base et à les éloigner du bord du cristal. Ce dopage est généralement réalisé grâce aux contacts arrière à base d'aluminium qui viennent former un alliage avec le silicium lors de leur recuit. Dans ce cas, il se forme une zone dopée P⁺ sur l'ensemble de la face arrière de la cellule (on parle de BSF ou champ de surface arrière). Une bonne passivation impose d'avoir de faibles valeurs de D_{it} et de grandes valeurs de Q_f . La passivation en volume se fait essentiellement par diffusion d'hydrogène : soit par hydrogénation du substrat, soit par un recuit haute température d'une couche hydrogénée déposée au préalable ($\text{SiN}_x:\text{H}$).

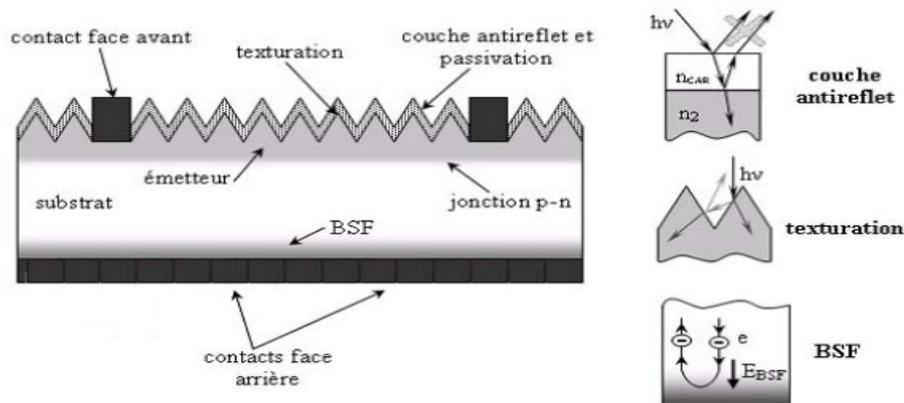


Figure I. 10: Structure d'une cellule photovoltaïque en silicium^[20].

X. DIFFERENTS PROCEDES D'ELABORATION DU SILICIUM

La réalisation de cellules à base de silicium cristallin reste la filière la plus avancée sur le plan technologique et industriel. En effet, le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur terre sous forme de silice, parfaitement stable et non toxique. Les orientations actuelles des recherches et développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées sur le développement de nouveaux procédés de croissance de silicium.

Propriétés Photovoltaïques de silicium

Le silicium offre de nombreux avantages. Présent en abondance dans la croûte terrestre (20%), c'est un matériau non toxique. Outre ses propriétés semi-conductrices, le silicium présente un oxyde naturel SiO_2 qui trouve de nombreuses applications en micro-électronique. Enfin, il est aisé de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant dans la matrice cristalline des atomes dopants tels que le Bore (induisant un dopage de type P) ou le Phosphore (induisant un dopage de type N). D'un point de vue photovoltaïque, le seul inconvénient du silicium réside dans sa structure électronique qui présente un gap indirect, $E_g = 1.12 \text{ eV}$ à 300 K , correspondant à une longueur d'onde $\lambda_g = 1107 \text{ nm}$ (Figure I.11). Ainsi, une transition électronique entre les extrema des bandes de valence et de conduction est oblique : le vecteur d'onde de l'électron est modifié et il ne correspond donc pas exactement au maximum d'intensité du spectre solaire [21]. Par conséquent, l'absorption du rayonnement solaire par le silicium sera plus faible que celle d'un semiconducteur à gap direct comme l'arséniure de gallium GaAs.

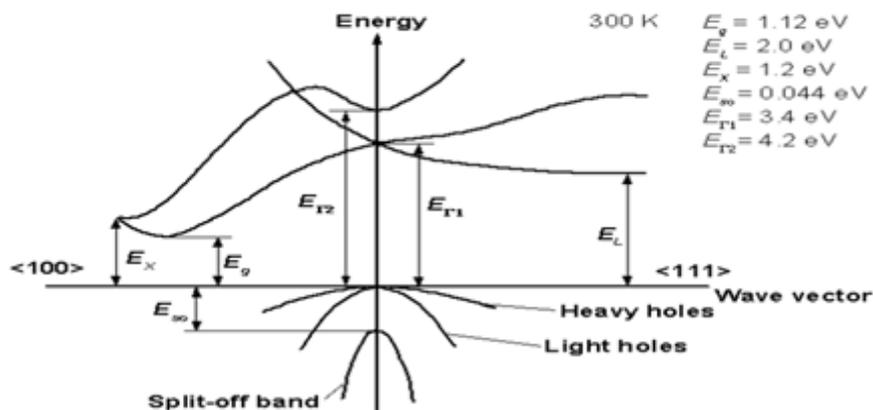


Figure I.11: structure de bande du silicium[7].

Ainsi, si l'on considère les coefficients d'absorption des matériaux semiconducteurs, l'épaisseur de silicium nécessaire pour absorber 90% du spectre solaire doit être de $100 \mu\text{m}$ contre une épaisseur de $1 \mu\text{m}$ pour l'arséniure de gallium[22]. Le silicium utilisé pour les cellules photovoltaïques doit être d'une grande pureté, quel que soit sa forme.

Les différentes formes sous lesquelles est employé le silicium dans l'industrie photovoltaïque.

a) Silicium monocristallin ^[23]

La réalisation de nombreux dispositifs commence par la production d'une matière monocristalline de grande pureté. En particulier la fabrication de puces microélectroniques nécessite des substrats monocristallins semiconducteurs, par exemple du silicium, du germanium ou de l'arséniure de gallium. Dans le cas du Silicium, la fusion de zone et le tirage en creuset (méthode de Czochralski) sont les deux méthodes utilisées couramment pour obtenir des lingots monocristallins de grande pureté, longs de plusieurs mètres et d'un diamètre allant jusqu'à 300mm ^[24-25]. On a des rendements photovoltaïques élevés, supérieurs à 20 %.

Le silicium monocristallin comporte peu de défauts recombinants et permet d'obtenir les meilleurs rendements. Cependant, son élaboration est très coûteuse, ce qui constitue un frein à son développement industriel pour les applications photovoltaïques.

b) Silicium multicristallin

Une large partie de cette étude a été menée avec comme objectif les applications aux cellules photovoltaïques industrielles en silicium multicristallin. Nous abordons donc dans ce paragraphe quelques notions élémentaires relatives à ce matériau.

A fin de réduire les coûts de production, le silicium multicristallin, moins onéreux que le silicium monocristallin, a été introduit dans l'industrie photovoltaïque à partir des années 70. Il se présente une nouvelle fois sous forme de lingots de silicium. Ce dernier étant constitué de grains d'une taille variant entre le millimètre et quelques centimètres ^[23]. Les techniques de production du silicium multicristallin sont beaucoup plus simples que celle de monocristallin donc bien moins onéreuses à mettre en œuvre. Néanmoins, la qualité de ce matériau est moins bonne à cause de la présence de joints de grains qui introduisent des zones fortement recombinantes. Ces joints sont constitués par les surfaces adjacentes de grains d'orientations cristallographiques différentes (Figure I.12) et contiennent beaucoup de liaisons pendantes. Ils ont pour effet de réduire la durée de vie globale des porteurs. En outre, ces joints de grains bloquent le flux de porteurs et sont une voie éventuelle d'un courant de fuite à travers la jonction.

On peut différencier deux types de défauts dans le silicium multicristallin : les défauts intra-granulaires, similaires à ceux rencontrés dans le silicium monocristallin, et les défauts inter-granulaires.



Figure I.12 : photo d'un substrat de silicium multicristallin^[21].

c) *Le silicium amorphe*

Le silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 1000 fois supérieur au silicium cristallin. Une fine couche de $0,3 \mu\text{m}$ est donc suffisante pour absorber l'essentiel du spectre visible ^[26]. Il est obtenu de façon simple par dépôt en phase vapeur sur des substrats économiques tels que le verre, le quartz, la céramique ou l'aluminium. La décomposition en phase vapeur du silane SiH_4 à basse température (200 à 400°C) permet de déposer du silicium amorphe hydrogéné avec une vitesse avoisinant la dizaine de nanomètres par minute.

Cependant, la grande densité de défauts du silicium amorphe (liaisons pendantes, états d'interface, structure multi-cristallin) limite son rendement de conversion, entre 5 et 6 % et des problèmes de stabilité apparaissent rapidement quand on l'expose au soleil et aux intempéries (quelques centaines d'heures) ^[23].

XI. TECHNIQUE CONVENTIONNELLES DE FABRICATION D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE EN SILICIUM CRISTALLIN

L'industrie photovoltaïque est concentrée à plus de 90% ^[4] sur l'utilisation du silicium comme matériau de base (figure I.13). Ce semiconducteur présente, en effet, différents avantages :

- Il est abondant à la surface du globe car facilement extrait à partir du sable.
- Il n'est pas toxique comme certains semiconducteurs.
- Il possède un oxyde naturel (SiO_2) présentant d'excellentes propriétés électroniques et il peut être dopé facilement (avec le phosphore ou le bore).

Ses véritables inconvénients sont :

- Gap indirect à $1,1 \text{ eV}$. Ceci entraîne une absorption du rayonnement plus faible qu'avec un matériau à gap direct : pour absorber 90% du spectre solaire, il faudra utiliser une épaisseur de $100 \mu\text{m}$ pour le silicium, alors que seulement $1 \mu\text{m}$ de GaAs suffit.
- La largeur de bande interdite du silicium fait qu'il n'est pas le mieux adapté pour capter la part optimale du spectre solaire (entre 1 et $1,7 \text{ eV}$) : le GaAs, avec une largeur de bande interdite de $1,38 \text{ eV}$, permet d'accéder à des rendements théoriques plus élevés.

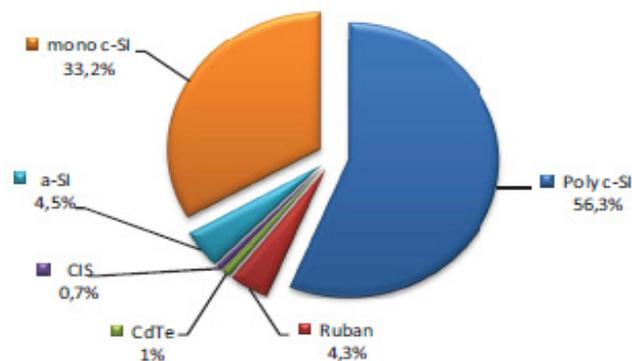


Figure I.13(13) : Utilisation des matériaux photovoltaïques en 2003 [1].

Le silicium reste cependant le matériau le plus utilisé dans le photovoltaïque (figure I.13). Outre les avantages précités, il bénéficie d'une implantation importante et durable dans l'industrie de la microélectronique.

Nous allons présenter le processus conventionnel de fabrication des cellules photovoltaïques en silicium multicristallin, qui est un compromis entre le coût de production et le rendement. Les différentes étapes sont résumées sur la Figure I.16.

Afin d'appréhender au mieux les contraintes liées au matériau, nous commençons par la méthode de fabrication du silicium multicristallin.

1) Elaboration des lingots de Silicium multicristallin – exemple du POLIX

Parmi les différents procédés de production du silicium multicristallin, nous prenons l'exemple du POLIX® développé par PHOTOWATT [27]. Cette technique est basée sur la méthode HEM (Heat Transfer Method). Le lingot est obtenu par

cristallisation orientée dans un creuset fixe en graphite soumis à un écoulement de chaleur unidirectionnel.

Le silicium est d'abord porté à fusion dans un double creuset en graphite et en silice calorifugé (Figure I.14). Afin de faciliter la récupération ultérieure du lingot et éviter la contamination du silicium par le creuset, un agent encapsulant a préalablement été ajouté. La température du bain, légèrement supérieure à la température de fusion du silicium (1420°C), est stabilisée avant de retirer la partie inférieure du creuset réfractaire. La chaleur s'évacue par cette voie entraînant une solidification dirigée verticalement. Une structure colonnaire perpendiculaire au fond du creuset est obtenue, avec des sections de grains cristallins pouvant atteindre plusieurs cm^2 . Les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires dans le matériau brut, du silicium de type p dopé à environ 10^{16} cm^{-3} au bore, sont de l'ordre de 120 à 150 μm .

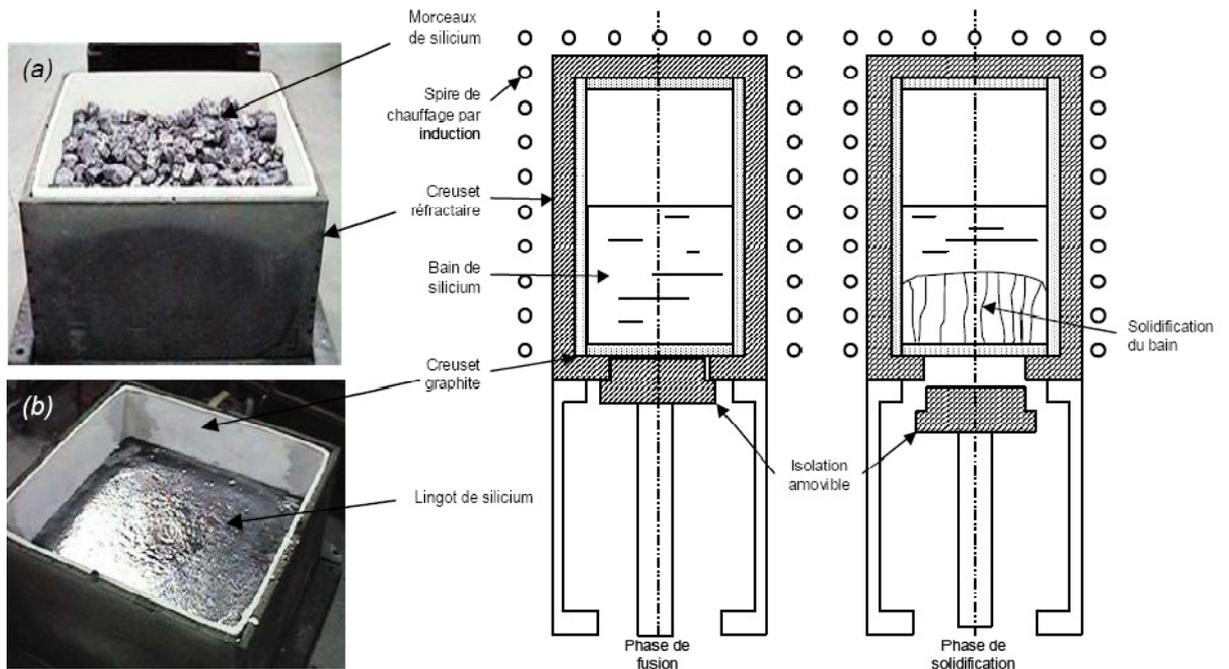


Figure I.14 : Schéma d'un four de croissance de lingot POLIX [28]. Les photos montrent le creuset avec (a) le matériau initial et (b) le lingot obtenu [27].

2. Découpe

Les lingots sont découpés en briques grâce à une scie à ruban, puis en plaques minces à l'aide d'une scie à fil. Les substrats obtenus, d'épaisseur $\sim 200 - 300 \mu\text{m}$ et de section 10×10 , 12.5×12.5 ou $15.6 \times 15.6 \text{ cm}^2$, sont ensuite nettoyés (Figure I.15.a).

3. Traitement de surface et texturisation

L'étape de sciage entraîne des dommages en profondeur à la surface des wafers, de l'ordre du rayon du fil de la scie. Un fort décapage à la soude retire la zone perturbée. Puis, l'étape de texturisation est entreprise sur les faces avant et arrière à l'aide d'une solution acide ou basique.

4. Formation de la jonction pn

Dans l'étape suivante, le substrat est placé dans un four de diffusion à environ 850°C pendant 20 minutes dans un mélange gazeux de N_2 , O_2 et de POCl_3 . Un verre au phosphore (P_2O_5) se forme sur tout le pourtour de la plaque, à partir duquel le phosphore va diffuser sur une profondeur moyenne de $0.2\ \mu\text{m}$. On procède ensuite à la désoxydation, c'est-à-dire l'élimination du verre conducteur, par acide fluorhydrique (HF à 10%). Les substrats sont ensuite rincés à l'eau désionisée.

5. Ouverture de la jonction

Les plaquettes sont superposées les unes sur les autres (~ 400 à la fois) et gravées latéralement par plasma ($\text{CF}_4 + \text{O}_2 - 15\ \text{min} - \approx 100^{\circ}\text{C}$). L'émetteur n'est ainsi plus en contact avec la face arrière de la cellule.

6. Couche antireflet (CAR) et passivation de la face avant

Le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x:\text{H}$) est ensuite déposé par PECVD afin de faire office de couche antireflet et de passivation. On peut noter également que la couche de SiN joue le rôle de barrière de diffusion contre les impuretés, réduisant le risque d'introduction, pendant les étapes ultérieures, d'impuretés métalliques pouvant court-circuiter la jonction. De plus, les contacts métalliques lors de leur recuit pénétreront moins profondément dans l'émetteur [29]. La technique PECVD [30] permet d'obtenir des vitesses de dépôt relativement élevées, à basse température ($< 400^{\circ}\text{C}$).

I. 11.7. Métallisation avant

Les contacts avant sont déposés par sérigraphie avec une pâte à l'argent au travers d'une grille. Puis, ils sont séchés dans une étuve à air à 150°C pendant un quart d'heure (Figure I.15.b).

8. Métallisation arrière

Une pâte en aluminium est ensuite déposée sur le quasi totalité de la face arrière. De même, le métal est séché dans une étuve à air à 150°C pendant un quart d'heure (Figure I.15.c).

9. Co-firing : formation des contacts, passivation du volume et de la face arrière

La cuisson simultanée des contacts « cofiring » permet de combiner la formation des contacts avant (à travers le SiN) et arrière (BSF), ainsi que les effets getter (Al) et passivation par hydrogénation (SiN). Elle se fait par cuisson rapide sous air à environ 800°C pendant quelques secondes.

10 Soudures et test des cellules

Les rubans de connexion sont ensuite soudés à température ambiante sur les faces avant et arrière. Finalement, les cellules sont testées et classifiées selon les résultats

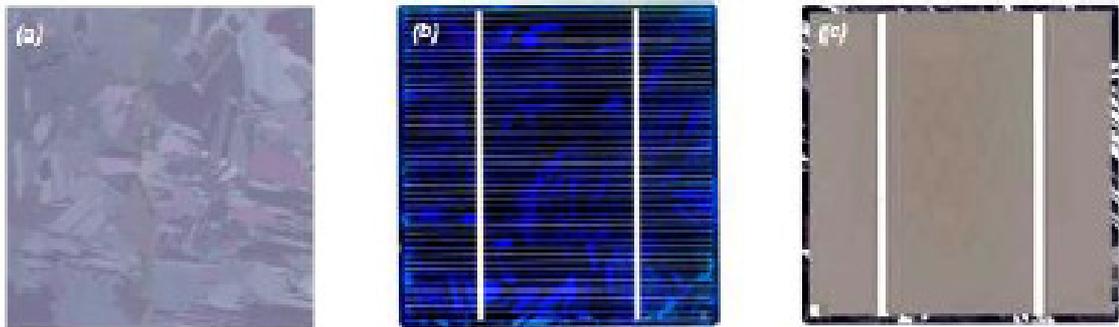


Figure I.15 : (a) Substrat de silicium multicristallin ; (b) Face avant d'une cellule photovoltaïque ; (c) Face arrière d'une cellule photovoltaïque [27].

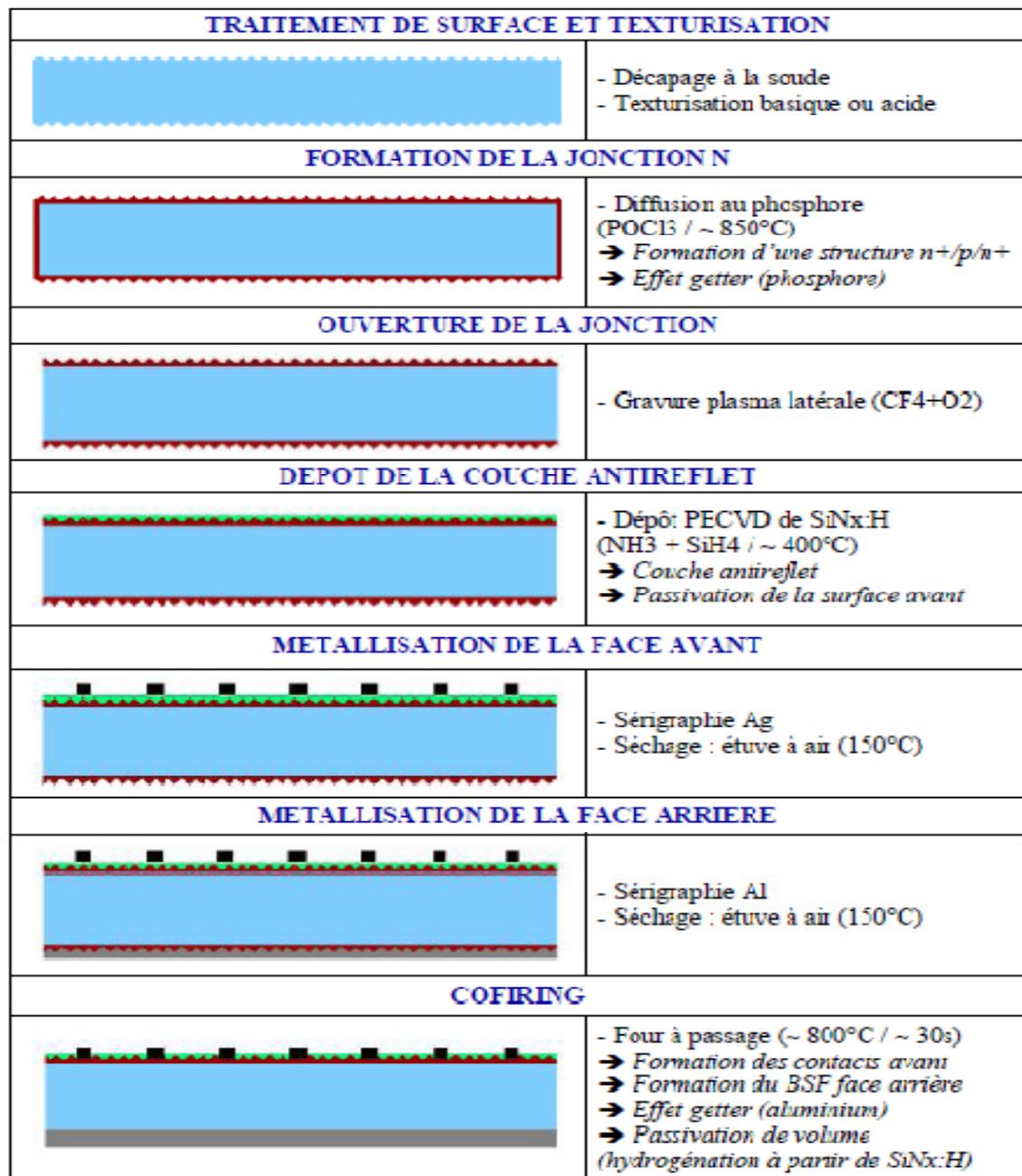


Figure I.16 : Schéma des différentes étapes de fabrication de cellules photovoltaïques en silicium multicristallin (les dimensions ne sont pas respectées) [31].

XII. LE COUT DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

En 1974, le prix d'un module photovoltaïque en silicium était de 30 \$/Wc [32], et il est actuellement de 1,3 \$/Wc [1]. A partir de ces chiffres, on voit que d'énormes progrès ont été réalisés pour réduire le coût des cellules photovoltaïques. Néanmoins, l'énergie photovoltaïque reste trop coûteuse pour pouvoir être compétitive par rapport aux énergies fossiles et nucléaires.

Pour réduire le coût des cellules photovoltaïques, différentes approches peuvent être adoptées. Tout d'abord, la taille des cellules en silicium cristallin est passée de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ à $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$ puis à $156 \times 15,6 \text{ cm}^2$ en production. Plusieurs travaux ont également été menés pour implanter les recuits rapides thermiques à toutes les étapes où des cuissons sont nécessaires lors de l'élaboration des cellules PV (émetteur, BSF, croissance de l'oxyde de passivation, recuit des contacts et des interfaces) [33]. En effet les temps de cuissons, la contamination et les coûts sont nettement réduits.

Néanmoins, les recuits thermiques rapides sont essentiellement utilisés pour la cuisson des contacts et la formation du BSF.

La figure I.17 représente la répartition du prix du module photovoltaïque constitué de cellules PV en silicium multicristallin [34].

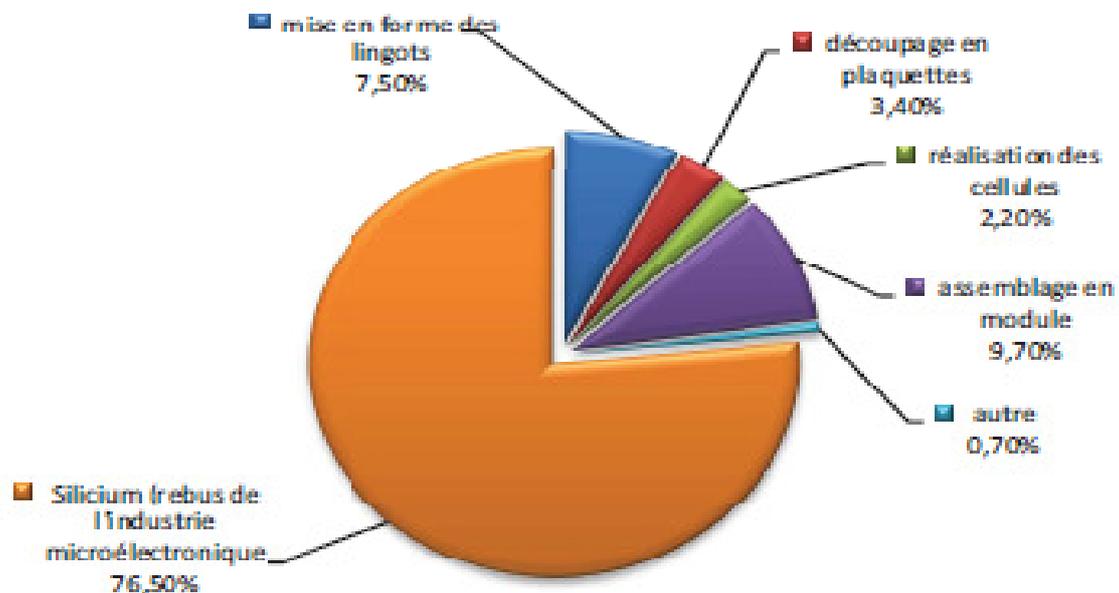


Figure I.17 : Répartition du prix du module photovoltaïque à base de silicium multicristallin [35]

Le prix des plaques de silicium (c'est à dire le prix de la matière première, de la mise en forme des lingots et de la découpe des lingots) constitue la part la plus importante du prix des cellules photovoltaïques. Il est donc clair que la réduction du coût du module nécessite de réduire le coût de l'élaboration du substrat. La méthode la plus accessible pour les industriels est la réduction de l'épaisseur des plaques de silicium tout en améliorant la passivation des surfaces et le confinement optique [35].

Il est cependant difficile de descendre en dessous de $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur des plaques de grande surface car il y a de risque de casse lors de la réalisation de la cellule.

Une autre possibilité pour réduire le prix du substrat de manière importante est la réalisation des cellules photovoltaïques sur couches minces de silicium. Cette approche est très prometteuse, mais dans ce travail on base sur la texturisation.

XIII- CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases indispensables à la compréhension du sujet. Nous avons rappelé quelques notions sur le rayonnement solaire, et son application dans le domaine photovoltaïque. Nous avons ensuite expliqué le fonctionnement des cellules photovoltaïques et leurs caractéristiques principales ainsi que les paramètres limitant leur rendement. Puis nous avons abordé les technologies réduisant les pertes optiques et en fin la technique de fabrication de la cellule photovoltaïque en silicium.

Ainsi, lorsqu'on veut optimiser les paramètres influençant les performances des cellules solaires au silicium cristallin, il est nécessaire d'identifier les paramètres qui contrôlent les propriétés électriques du matériau, ou les différents défauts et impuretés présents dans le matériau.

CHAPITRE II

Diffusion des dopants dans la silicium

I. INTRODUCTION

La formation de la jonction, comme présenté au chapitre précédent est une étape clé de la fabrication des cellules solaires. Cette étape passe nécessairement par le dopage du substrat du silicium. Suivant la quantité de dopants actifs dans le silicium vont dépendre les propriétés électriques de la cellule fabriquée. Les zones dopées sont réalisées par diffusion (entre autres) car ce procédé possède de nombreux avantages, dont son faible coût de réalisation.

En 2006, 93 % des cellules solaires ont été fabriquées avec des plaquettes de silicium, ce qui montre l'importance de ce matériau dans la fabrication des cellules solaires. Cette importance nous impose de faire une connaissance très approfondie de ce semiconducteur, quoi qu'il soit le mieux connu dans la gamme de ces composants.

Le présent chapitre donne le principal de ce qu'il faut savoir du silicium du point de vue cristallographique et électronique. Par ailleurs, vu l'importance de la diffusion de l'émetteur dans la fabrication des cellules solaires, nous donnons une description détaillée de cette technique.

La diffusion est un phénomène très général dans la nature, qui correspond à la tendance à l'étalement d'espèces, particules, atomes ou molécules grâce à une excitation énergétique apportée par la chaleur. Suivant le milieu dans lequel se déplacent ces espèces, l'étalement sera plus ou moins grand. D'une façon générale, dans la technologie des semiconducteurs le terme « diffusion » a plusieurs significations :

- Le déplacement des porteurs de charges quand les densités de charges ne sont pas uniformes (diffusion des porteurs);
- La diffusion est aussi un procédé technologique pour introduire des impuretés dans les semiconducteurs thermiquement stables (à environ de 1000°C) (diffusion des impuretés)

A température ambiante le phénomène de diffusion sera très important dans un milieu gazeux, plus faible dans un milieu liquide et pratiquement nul dans un milieu solide. Pour obtenir un phénomène de diffusion dans un solide ou un cristal (c'est le cas qui nous intéresse), la première condition nécessaire est la température auquel se trouvent les impuretés et le support de diffusion (environ de 1000°C).

Les mécanismes de diffusion dans le silicium (interstitielle et substitutionnelle), ainsi que les procédés et paramètres de diffusion sont traités dans ce qui suit. Une

description de l'aspect mathématique de la diffusion passant par les lois de Fick s'impose, pour arriver enfin, à tracer les profils de diffusion dans le silicium cristallin.

II- PRINCIPE DE FORMATION DE L'ÉMETTEUR

Dans la technologie des semiconducteurs, deux procédures de base sont utilisées pour la formation des jonctions p-n, ce sont : la diffusion de dopants et l'implantation ionique. Dans le processus de diffusion, on utilise généralement, un foyer chauffé électriquement, où un tube en quartz est utilisé. Dans la technologie des cellules solaires photovoltaïques, la température de diffusion varie entre 800°C et 1200°C.

Les plaquettes en silicium à traiter sont déposées dans la partie à température constante du four sur un plateau en quartz [36]. La température augmente d'une façon remarquable la longueur de diffusion des dopants, tout en prenant en considération d'autres facteurs.

La figure suivante décrit le principe général d'un processus de diffusion usuel. Un liquide contenant les dopants est utilisé, ainsi que des gaz de transport (oxygène et azote).

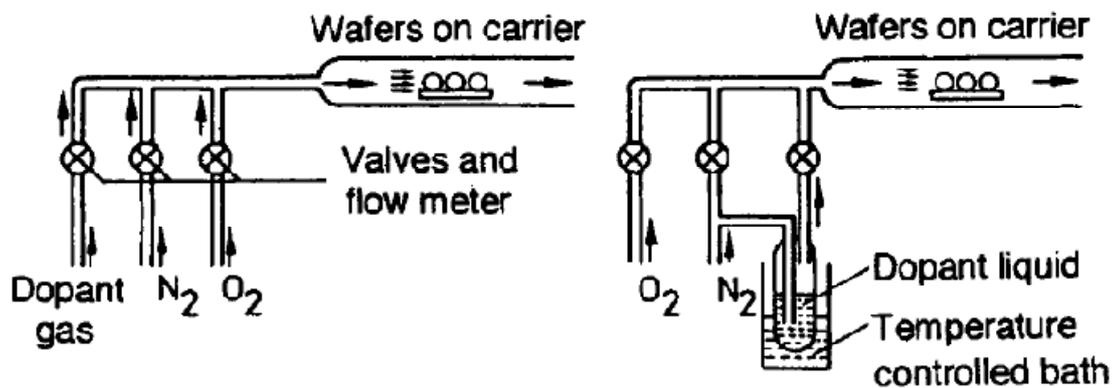
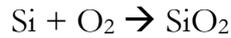


Fig.II.1 : Principe du processus de diffusion [37]

Il faut noter que les proportions de chaque élément faisant partie du processus de diffusion sont minutieusement contrôlées. Au début, les plaquettes de silicium sont dopées avec du bore (dopage p) concentré aux alentours de 10^{15} à 10^{17} cm⁻³. Ensuite l'émetteur est formé avec un dopage de type n. Le phosphore est couramment utilisé.

Le processus de diffusion à partir d'un gaz est utilisé presque exclusivement, par lequel le phosphore est introduit sous forme de phosphine (PH₃) ou d'oxychlorure de phosphore (POCl₃). Ce dernier est introduit en présence d'un gaz porteur neutre (l'azote). Aux hautes températures (environ 800°C), les gaz dopants réagissent avec la surface du silicium où l'oxygène est rajouté suivant la réaction [37] :



L'oxyde de silicium est formé à la surface, ensuite (dans le cas du PH), la réaction suivante est établie :



Le P_2O_5 formé se combine avec l'oxyde de silicium pour former un verre de phosphore « phosphorus silicate glass » liquide, qui devient par la suite la source dopante. Dans le cas de l'utilisation du POCl_3 , le processus est similaire, où un « phosphorus pentoxide » P_2O_5 est aussi créé, ainsi que la chlorite.

Des profils de concentrations sont obtenus par plusieurs méthodes de caractérisations, mettant en fonction la concentration des dopants avec la longueur de diffusion et ce en fonction d'un autre paramètre essentiel dans le processus de diffusion : le temps.

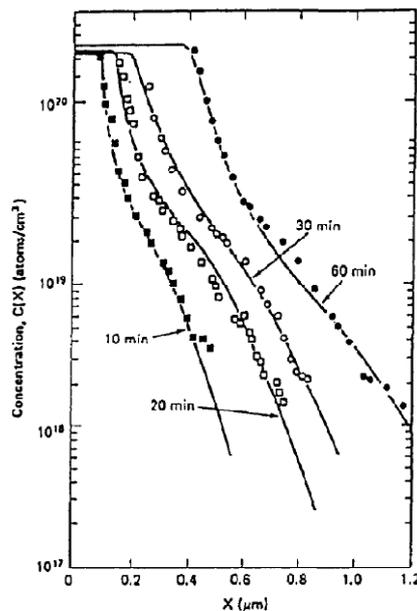


Fig.II.2 : Profils de diffusion du phosphore dans le silicium à 950°C à différents temps^[37].

III- PROCÉDES DE DIFFUSION

1) A partir de sources gazeuses

Les sources gazeuses sont les gaz tels que l'Arsine (AsH_3), la phosphine (PH_3) ou le diborane (B_2H_6). Notons qu'une circulation en permanence d'un gaz neutre (azote), permet d'éviter toute pollution par des éléments venant de l'atmosphère ambiante. Cet azote doit être très pur aussi afin de ne pas polluer le four.

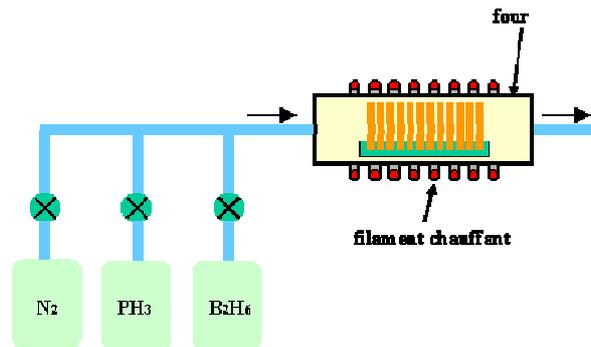


Fig.II.3 : Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses.

Les gaz dopants sont entraînés par un gaz porteur neutre, tel que l'azote^[38].

2) A partir de sources liquides

Bien qu'a priori, les gaz de dopage soient simples à mettre en œuvre, ils sont par contre très dangereux pour l'homme à même quelques ppm de concentration. On préfère donc, utiliser des sources liquides telles que POCl_3 ou BBr_3 qui sont liquides à température ambiante mais facilement vaporisées pour être introduites dans les fours de diffusion.

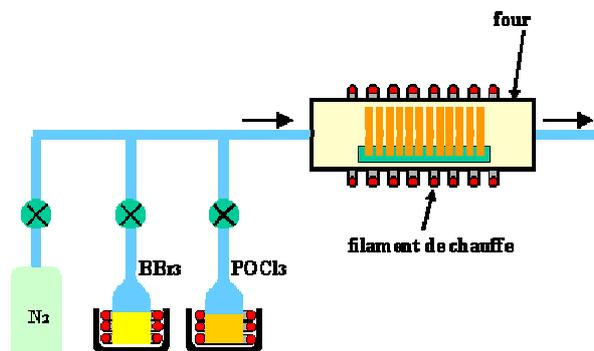


Fig.II.4 : Diffusion à partir de sources liquides.

Les ballons contenant les liquides sont chauffés pour vaporiser le liquide afin de le faire pénétrer dans le four^[38].

3) A partir de sources solides

On peut aussi utiliser des sources solides, tel que, les verres contenant les dopants : nitrure de bore ou verre dopé au phosphore P_2O_5 .

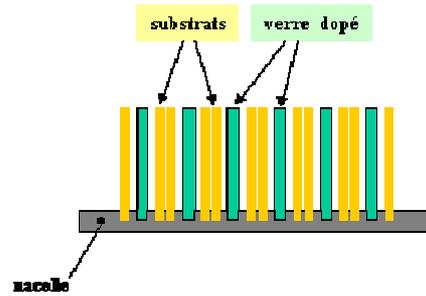


Fig.II.5 : Procédé de dopage à partir de sources solides. Les plaquettes de verre dopé permettent de réaliser un dépôt sur les substrats montés sur une nacelle (ou porte substrats) [38].

IV- ETUDE DES DEFAUTS PONCTUELS DANS LE SILICIUM

Le silicium possède une structure cubique diamant avec un paramètre de maille égal à environ 5.43 \AA . Sa densité atomique est de $5.10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$ et la distance interatomique est de 2.35 \AA . La caractéristique de ce réseau est qu'il est « ouvert », c'est-à-dire avec une faible densité atomique. Les liaisons silicium-silicium sont covalentes entraînant une faible solubilité des impuretés métalliques (de l'ordre de la ppm) sauf pour les impuretés qui font des liaisons covalentes avec les donneurs et les accepteurs. [39], [40]. Les défauts ponctuels sont de quatre types [41]:

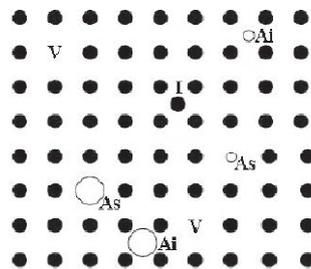


Fig.II.6 : Représentation schématique des défauts ponctuels dans un réseau carré à deux dimensions (V : lacune, I : auto-interstitiel, AI : impureté interstitielle, AS : impureté substitutionnelle) [40]

- Le premier est la lacune notée V (pour Vacancy en anglais) qui correspond à un atome manquant dans un réseau cristallin parfait. La formation d'une lacune engendre quatre liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes peuvent former de nouvelles liaisons avec les atomes voisins, entraînant des déplacements atomiques des proches voisins aussi appelés relaxation du cristal. Les lacunes peuvent se déplacer sur une longue distance avant de se recombinaison avec un auto-interstitiel, ou d'être capturés par une impureté.

- Le second est l'auto-interstitiel noté I (en anglais Self Interstitial) et qui représente un atome de silicium intercalée dans le réseau périodique du silicium. Les auto-interstitiels peuvent se déplacer sur une longue distance avant de se recombinaer avec une lacune, ou d'être capturés par une impureté.
- Le défaut ponctuel, noté A_i , est une impureté en site interstitiel. Il s'agit d'un atome étranger (différent du silicium), qui occupe un site interstitiel du réseau du silicium.
- Le défaut ponctuel, noté A_s , est une impureté en site substitutionnel. Il s'agit d'un atome étranger, prenant la place d'un atome de silicium sur un site du réseau du silicium.

Ces quatre défauts constituent les briques élémentaires à partir desquelles se construisent d'autres défauts ponctuels comme la bi-lacune, ainsi que des défauts étendus comme l'agrégat ou la boucle de dislocation.

Ce qui est très important à noter est que la diffusion des dopants est intimement liée à ces défauts ponctuels et à la formation de défauts étendus. C'est pourquoi, l'étude des défauts ponctuels dans le silicium est la clef de la compréhension des propriétés de diffusion.

Toutefois, les deux principales propriétés de ces défauts qui nous intéressent plus particulièrement dans l'étude de la diffusion, sont leurs *concentrations à l'équilibre* et leurs *vitesse de migration* dans le silicium. Où, l'énergie de formation d'un défaut ponctuel va nous donner une estimation de la concentration du défaut à l'équilibre, et l'énergie de migration permet de calculer le coefficient de diffusion.

a) Association défaut-impureté

En raison de la forte interaction entre l'atome dopant et les défauts ponctuels, dans certains cas, un même défaut X (lacune ou auto-interstitiel) reste au voisinage d'un atome dopant donné A. On peut alors considérer que l'on a une "paire" défaut-impureté AX.

Nous nous intéresserons particulièrement à deux types de paires défaut-impureté, l'association d'une lacune avec une impureté (AV) et l'association d'un auto-interstitiel avec une impureté (AI).

b) Défauts non chargés

La concentration C_{X^0} de défauts non chargés (neutres), à l'équilibre (tous les flux sont nuls car ils s'équilibrent), est donnée par l'équation II-1. Cette concentration est indépendante du niveau de Fermi dans le silicium [40].

$$C_{X^0} = \theta_{X^0} C_S \exp\left(-\frac{\Delta G_{X^0}^f}{kT}\right) \quad \text{II-1}$$

θ_{X^0} : Est un coefficient du défaut dans le réseau.

$\Delta G_{X^0}^f$: L'enthalpie libre de formation du défaut neutre X^0 ,

C_S : La concentration volumique de sites disponibles dans le réseau cristallin du Silicium.

c) Défauts chargés

Les défauts ponctuels peuvent exister sous plusieurs états de charge électrique. Nous considérons en général que les auto-interstitiels peuvent avoir trois états de charge stables (I^0 , I^+ et I^-) et que les lacunes existent sous la forme de quatre états de charge (V^0 , V^- , V^{2-} , V^{2+}). Chaque espèce chargée résulte d'une réaction du type équation II-2 [42] :



Où X représente un défaut ponctuel (I , V) dans son état de charge j , e est soit un électron ($i = -1$) ou un trou ($i = +1$). On considère généralement, que les réactions mettant en jeu des électrons (ou trous) sont plus rapides que les réactions chimiques (ions). Par conséquent, l'équilibre de ces réactions est atteint beaucoup plus rapidement que pour l'ensemble des autres réactions des différents mécanismes de diffusion.

La concentration d'un défaut ponctuel chargé s'exprime à l'équilibre (équations II-3), en fonction de C_{X^0} , du niveau de Fermi et des concentrations locales des porteurs :

$$\left. \begin{aligned} C_{I^-} &= C_{I^0} \exp\left(-\frac{E_{I^-} - E_F^i}{kT}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right) \\ C_{I^+} &= C_{I^0} \exp\left(-\frac{E_{I^+} - E_F^i}{kT}\right) \left(\frac{p}{n_i}\right) \\ C_{V^-} &= C_{V^0} \exp\left(-\frac{E_{V^-} - E_F^i}{kT}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right) \\ C_{V^{2-}} &= C_{V^0} \exp\left(-\frac{E_{V^{2-}} + E_{V^-} - 2E_F^i}{kT}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \\ C_{V^{2+}} &= C_{V^0} \exp\left(-\frac{E_{V^{2+}} + E_{V^+} - 2E_F^i}{kT}\right) \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \end{aligned} \right\} \quad \text{II-3}$$

Sachant que :

$$\frac{n_i}{p} = \frac{n}{n_i} = \exp\left(\frac{\Delta E_F}{k T}\right)$$

Où E_F^i est l'énergie de Fermi intrinsèque, E^X est l'énergie du défaut ponctuel X dans le cristal, ΔE_F est la différence d'énergie de Fermi, n_i est la densité de porteurs intrinsèques, n et p sont les concentrations en porteurs libres, électrons et trous, respectivement.

Nous voyons que la concentration de défauts chargés dépend de la position du niveau de Fermi. Ce qui nous permet de conclure que la variation du niveau de Fermi entraîne la variation de la concentration globale des défauts.

d) Réactions entre défauts ponctuels

Les réactions entre défauts ponctuels peuvent être classées en quatre catégories :

- Les réactions de formation de paire ;
- Les réactions de dissociation ;
- Les réactions de changement de site ;
- Et les réactions de recombinaison.

Ces réactions dépendent de la charge du défaut et de celle du dopant. Elles peuvent être écrites en fonction des différents états de charges, à condition que la charge du dopant et celle du défaut soit compatible.

Pour les réactions de formation de paire, un dopant en site substitutionnel, A_S peut réagir avec les défauts ponctuels pour former les défauts associés : paires dopants-auto-interstitiels (équation II-4, notée IM (Intertitial Mechanism en anglais)), AI et paires dopants-lacunes (équation II-5, notée VM (Vacancy Mechanism en anglais)), AV .



Pour les réactions dissociatives, la paire dopant-défaut se dissocie pour donner un dopant en site substitutionnel (équations II-6 et II-7).



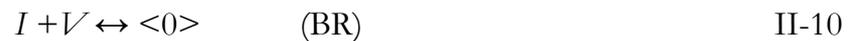
La réaction de Frank-Turnbull (FT), (équation II-6), permet la dissociation d'une paire dopant-auto-interstitiel avec une lacune pour donner un dopant en site substitutionnel.

Une autre réaction, notée *réaction de dissociation* (DM, Dissociative Mechanism en anglais), (équation II-7), permet la dissociation d'une paire dopant-lacune avec un auto-interstitiel.

Pour les *réactions de changement de site*, le dopant s'associe avec un défaut ponctuel pour changer de site (équations II-8 noté arbitrairement KI et l'équation II-9 noté KO, Kick-Out en anglais).



La dernière réaction que nous considérons, est la « *réaction de recombinaison* » (équation II-10 noté BR) entre une lacune et un auto-interstitiel qui entraîne la « réparation » du réseau cristallin. Où $\langle 0 \rangle$ est un atome de silicium sur un site du réseau cristallin.



En dehors de l'équilibre, nous avons besoin de connaître l'évolution de la concentration de défauts avec le temps. Les réactions nous permettent de calculer les concentrations de défauts en fonction du temps si on connaît les concentrations initiales.

On définit, alors des taux de réaction, qui sont, de façon générale, des termes cinétiques de génération-recombinaison, (G-R), de chacune des réactions hors équilibre écrites précédemment (équations II-11). K^f et K^r sont les coefficients des réactions dans les sens direct et inverse des équations de réaction considérée précédemment.

$$\left. \begin{aligned} (G - R)_{IM} &= K_{IM}^f \cdot C_I \cdot C_{A_S} - K_{IM}^r \cdot C_{A_I} \\ (G - R)_{VM} &= K_{VM}^f \cdot C_V \cdot C_{A_S} - K_{VM}^r \cdot C_{A_V} \\ (G - R)_{IT} &= K_{IT}^f \cdot C_V \cdot C_{A_I} - K_{IT}^r \cdot C_{A_S} \\ (G - R)_{DM} &= K_{DM}^f \cdot C_I \cdot C_{A_V} - K_{DM}^r \cdot C_{A_S} \\ (G - R)_{KI} &= K_{KI}^f \cdot V \cdot A_i - K_{KI}^r \cdot A_S \\ (G - R)_{KO} &= K_{KO}^f \cdot I \cdot A_S - K_{KO}^r \cdot A_i \\ (G - R)_{BR} &= K_{BR} \cdot (C_I \cdot C_V - K_I^* \cdot C_V^*) \end{aligned} \right\} \quad \text{II-11}$$

Où C est la concentration de l'espèce en indice, C^* est la concentration de l'espèce en indice à l'équilibre thermodynamique, K^f et K^r sont les coefficients des réactions définis en indice dans les sens direct et inverse respectivement, K_{BR} est le coefficient de génération-recombinaison de la recombinaison des défauts ponctuels I et V.

A l'équilibre $(G - R) = 0$ et le rapport K_r/K_f est constant. On retrouve donc les équations d'équilibre II-3.

e) Concentration à l'équilibre des défauts ponctuels

Selon la thermodynamique statistique, pour une température donnée différente de 0K, il existe une concentration non nulle de défauts ponctuels en équilibre thermodynamique. Cette configuration reflète le fait que le cristal est dans un état qui minimise son énergie libre de Gibbs¹.

Toujours d'après les résultats issus de la thermodynamique [43 - 44], la concentration à l'équilibre d'un défaut ponctuel X peut s'exprimer par :

$$[X]^{eq} = C_{Xo} \exp\left(-\frac{\Delta G_X^f}{k T}\right) \quad \text{II-12}$$

$$\text{Où :} \quad \Delta G_X^f = \Delta H_X^f - T \Delta S_X^f \quad \text{II-13}$$

Qui est une relation issue de la thermodynamique.

Donc :

$$[X]^{eq} = \theta_X C_{Si} \exp\left(\frac{\Delta S_X^f}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_X^f}{k T}\right) \quad \text{II-14}$$

Où ΔG_X^f est l'enthalpie libre de formation du défaut X, appelée aussi « énergie de formation » ou énergie d'activation E^f du défaut, C_{Si} est le nombre de sites disponibles dans le réseau cristallin du silicium, H_X^f est l'enthalpie de formation du défaut X, correspondant à l'énergie nécessaire pour enlever le défaut et le replacer à la surface. S_X^f est l'entropie de désordre associée à la vibration du réseau et non à la configuration du défaut. θ_X est le nombre de degrés de liberté du défaut dans le site cristallin.

Beaucoup de travaux expérimentaux et théoriques ont permis d'évaluer les concentrations à l'équilibre des défauts intrinsèques du silicium, dont voici quelques résultats qu'on a pu réunir :

i) Cas de la lacune

Deux voies existent pour évaluer l'énergie de formation de la lacune neutre. La première consiste à utiliser les calculs théoriques avec, comme condition nécessaire, une très bonne connaissance des phénomènes physiques rentrant en jeu dans les interactions atomiques et électroniques.

¹ L'enthalpie libre de Gibbs (G) a été introduite par Willard Gibbs. Elle est associée au second principe de la thermodynamique, qui stipule que toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie. (source : www.wikipedia.org).

La seconde est expérimentale, en utilisant des techniques de caractérisations directes ou indirectes des défauts. (EPR, DLTS, ENDOR ‘Electron-Nuclear DOuble Resonance’)^[39].

Le calcul ou l’estimation de l’énergie de formation d’un défaut exigent à la fois la connaissance de son enthalpie et entropie de formation (H_f) et (S_f), respectivement. Ces paramètres sont encore très mal connus pour les semiconducteurs.

Le tableau suivant regroupe quelques valeurs issues de calculs théoriques ou de résultats expérimentaux. On peut remarquer facilement une grande différence dans les mesures :

Référence en littérature	Enthalpie de formation de la lacune H_f (eV)	
	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales
C.Z. Wang and al (1991)	4.11	
Talid Sinno and al (1996)	2.5	
Peter E and al (1993)	4.1	
H. Bracht and al (1994)		2.0
L. Colombo and al (1996)	3.97	
S.K. Estreicher (2000)	4.0	

Tableau III.1 : Valeurs théoriques et expérimentales des enthalpies de formation de la lacune issues de la littérature ^[39].

La formation de défauts entraîne une augmentation de l’entropie du cristal. Une partie de cette entropie est liée au désordre de configuration (S_d) et exprime le nombre de configurations possibles pour distribuer n défauts dans N sites cristallins :

$$S_d = k \ln \left(\frac{N!}{(N-n)!n!} \right) \quad \text{II-15}$$

D’une façon générale, on peut dire que l’augmentation de l’entropie de formation de la lacune, peut être plus grande lorsque les déplacements atomiques autour du défaut deviennent importants comme pour le silicium.

Talid Sinno and al. dans « Atomistic simulation of point defects in silicon at high temperature. Appl. Phys. Lett., 68(21), 3028 (1996) » annoncent que S_f est comprise entre 1.6k et 6k (k est la constante de Boltzmann), alors que Dimitris Maroudas and al. dans

« Calculation of thermodynamic and transport properties of intrinsic point defects in silicon ». Phys. Rev. B, 47, 15562 (1993) ont donné une valeur de 2.46k.

D'autre part, les énergies de formation des lacunes sont comprises entre 3.5eV et 3.7 eV [39]. Les estimations de la concentration à l'équilibre de la lacune dans le silicium sont en revanche plus dispersées (fig.II.8).

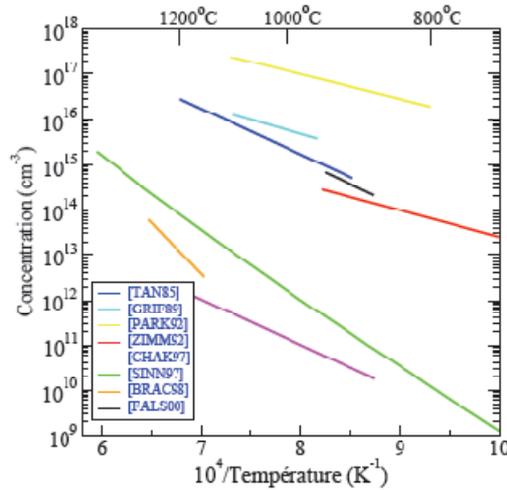


Fig.II.7 : Estimation de la concentration à l'équilibre des lacunes dans le silicium [39].

ii) Cas de l'interstitiel

Le cas de l'auto-interstitiel de silicium est plus complexe, car on doit considérer une énergie de formation pour chacune des multiples configurations possibles décrites précédemment.

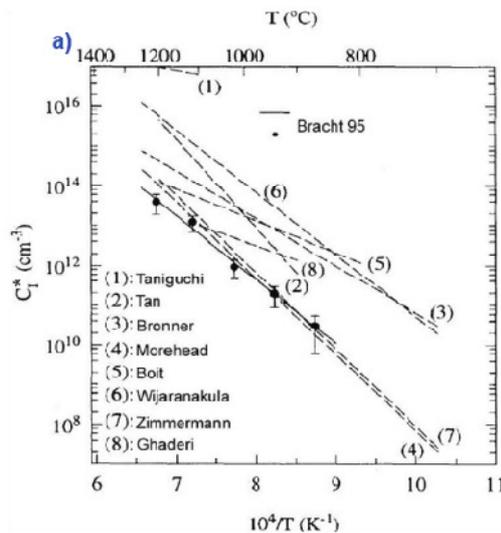


Fig.II.8 : Estimation de la concentration à l'équilibre des interstitiels dans le silicium. [45].

iii) Répartition selon l'état de charge

Il est important de connaître quelle est la répartition de chacun des états de charge pour une population donnée de défauts. En effet :

- En dessous de la solubilité limite et à la température où se réalise la diffusion, tous les atomes de dopants sont ionisés. Les défauts, ayant un état de charge opposé à celui du dopant, vont subir une attraction coulombienne alors que les défauts de même signe que le dopant vont être repoussés par la force électrostatique. De plus, l'état de charge du défaut va introduire une distorsion locale dans le réseau du silicium qui pourra affecter son affinité avec l'atome dopant.
- Lorsque la concentration du dopant dépasse la concentration intrinsèque de porteur n_i , à la température du recuit, la concentration des porteurs libres est alors déterminée par la concentration locale du dopant. La répartition de la population des défauts ponctuels par état de charge est alors affectée par ce passage à des conditions extrinsèques.
- Les échanges électroniques étant considérés comme beaucoup plus rapides par rapport aux processus de diffusion, alors, même dans les conditions hors équilibre, nous pourrions considérer la population relative pour les différents états de charges en équilibre local.

f) Structure et états de charges

i) Cas de la lacune

La lacune dans le silicium constitue sans doute le défaut le plus simple et peut-être le mieux connu. En effet, pour former une lacune, quatre liaisons doivent être brisées avec les atomes voisins immédiats de l'atome déplacé. Ces liaisons pendantes peuvent former de nouvelles liaisons entre elles, entraînant des déplacements atomiques des proches voisins aussi appelés relaxation du défaut. Les liaisons nouvellement formées et les déplacements atomiques qui y sont associés, dépendent de l'état de charge de la lacune, c'est à dire du nombre d'électrons participant aux liaisons.

Dans le cas du silicium, la lacune possède cinq différents états de charge, présentant pour la plupart de fortes distorsions appelées distorsions de Jahn-Teller. Chaque fois qu'un électron est ajouté à la liaison, le défaut subit une relaxation afin de

maintenir les électrons éloignés les uns des autres et minimiser leur répulsion électrostatique tout en optimisant leur interaction attractive avec les noyaux atomiques au voisinage de la lacune.

Ce phénomène est l'idée essentielle de la distorsion dite de Jahn-Teller [39], qui lie la structure géométrique à la structure électronique des défauts. Les distorsions ont pour effet de réduire la symétrie des défauts et de lever la dégénérescence des niveaux électroniques accessibles aux électrons de la lacune, on peut identifier les états de charge des défauts par résonance paramagnétique électronique (EPR).

La *lacune doublement ionisée positivement* (V^{2+}), ne présente aucune distorsion et possède donc la symétrie la plus élevée. Elle présente un niveau donneur à 0.13eV au-dessus de la bande de valence dans le diagramme de bandes du silicium.

La *lacune simplement ionisée positivement* (V^+), subit une distorsion tétragonale (atomes voisins liés deux par deux) qui a pour effet de réduire la symétrie tout en séparant en deux le niveau électronique excité. La lacune positive est un centre de type U-négatif, c'est à dire que les deux niveaux e_v^+ et e_v^{++} sont inversés dans la bande interdite. Son niveau se situe à 0.03 eV au-dessus de la bande de valence.

La *lacune simplement ionisée négativement* (V^-), subit une distorsion trigonale supplémentaire (liaison avec 3 atomes), ce qui a pour effet de diviser davantage les niveaux électroniques. Par ailleurs, ce type de lacune peut accepter un électron supplémentaire et former une lacune divisée. Dans ce cas, un atome de la maille se déplace à mi-chemin entre les sites atomiques, permettant ainsi que des liens soient formés entre les six voisins immédiats et ainsi que les électrons soient plus adéquatement distribués.

La concentration relative de ces 5 différents états de charges, dépend de la position du niveau de Fermi. La figure suivante rassemble les différents niveaux de la lacune :

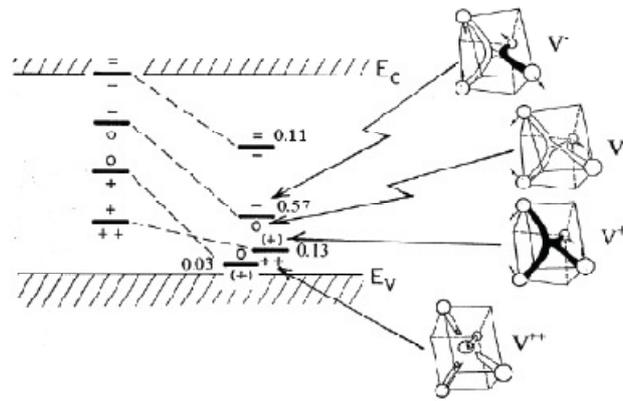


Fig.II.9 : Positions des différents niveaux de la lacune dans la bande interdite du silicium avant et après la relaxation de Jahn-Teller [39].

ii) Cas de l'interstitiel

L'auto-interstitiel (ou simplement interstitiel) est le deuxième défaut ponctuel dans le silicium. Les techniques standards pour l'étude des défauts, comme la résonance paramagnétique des électrons (EPR), les positrons ou bien la spectroscopie des niveaux profonds (DLTS) n'ont pu que très difficilement mettre en évidence la signature directe d'un interstitiel et il en a été déduit que les auto-interstitiels pouvaient migrer avec une forte mobilité même à très basse température [39]. Les auto-interstitiels peuvent donc se déplacer sur une longue distance avant de se recombiner avec une lacune, ou d'être capturés par une impureté. Muskashev et al. [46] ont affirmé avoir pu observer directement l'auto-interstitiel par DLTS et EPR. Les deux spectres obtenus ont été appelés respectivement E1 et AA12. Le niveau DLTS-E1 se situe à $E_c - 0.39\text{eV}$ et est observé dans du silicium de type p après une irradiation. Le niveau E1 apparaît aussi bien dans du Si-Czochralski (CZ) que du Si-Floating Zone (FZ) et ne semble pas dépendre du type d'accepteur présent, ce qui laisserait supposer que ce défaut est intrinsèque.

Les prédictions par calculs peuvent dans ce cas, apporter les différentes structures métastables possibles pour l'interstitiel. Ainsi, les différentes configurations possibles sont représentées sur les figures suivantes et appelées :

- (X) pour l'interstitiel divisé selon la direction [110] (de symétrie C_{2v}).
- (S) pour l'interstitiel divisé selon la direction [100] (de symétrie D_{2d}).
- (T) pour la position tétragonale de l'interstitiel (de symétrie T_d).
- (H) pour la position hexagonale de l'interstitiel (de symétrie D_{3d}).
- (B) pour la position lien centrée de l'interstitiel.

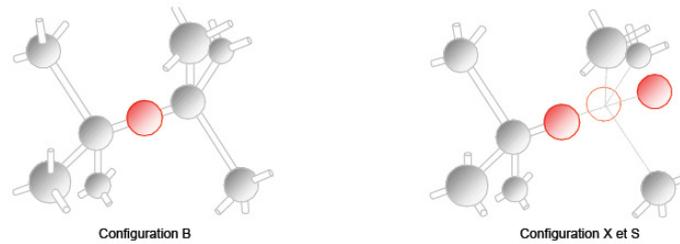


Fig.II.10 : Configuration de l'interstitiel de silicium en position lien centré et divisé [39]

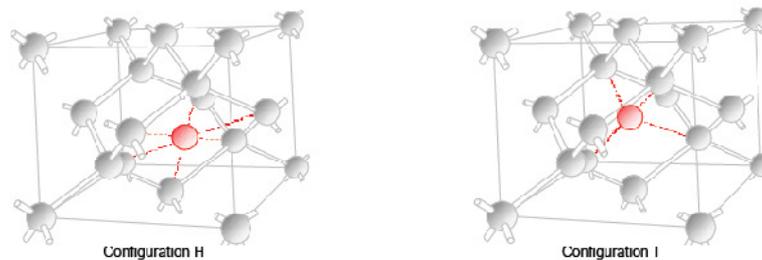


Fig.II.11 : Deux sites interstitiels. À gauche : le site hexagonal et à droite le site tétragonal [39]

On peut distinguer deux groupes de configurations : les configurations X, et S, et la configuration B où l'atome de silicium en position interstitielle est inséré dans une des liaisons atomiques déjà existantes, ce qui a pour effet d'induire une plus forte contrainte et donc une plus large relaxation des atomes voisins.

Pour les configurations hexagonales et tétragonales, l'auto-interstitiel est situé dans une région à faible densité électronique et donc a de plus faibles interactions avec les autres atomes du cristal. La relaxation induite sur les autres atomes voisins n'est que marginale et est due le plus souvent au transfert de charge entre l'interstitiel et les différentes liaisons.

Les différents états de charge de l'auto-interstitiel dans le silicium sont cinq états qui ont pu être estimés allant de l'interstitiel doublement positif I^{++} à l'état doublement négatif I^{--} .

V- MIGRATION DES DEFAUTS

1 Mécanismes de migrations des défauts

La structure et les énergies de formation des auto-interstitiels et des lacunes vont nous permettre de mieux comprendre les mécanismes et les chemins de migration des défauts dans le silicium.

D'un point de vue général, lorsqu'un défaut migre d'un site stable s_1 vers un autre site stable s_2 équivalent, il doit franchir une barrière énergétique notée ΔG_m .

La figure suivante illustre ce passage en représentant la variation de son enthalpie libre de Gibbs G en fonction de la position dans l'espace du défaut au cours du saut élémentaire :

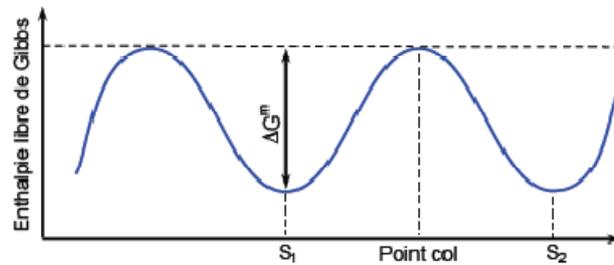


Fig.II.12 : Schéma de principe illustrant la migration d'une particule et la notion de l'énergie d'activation^[37]

Si on considère qu'au cours de son déplacement l'espèce diffusante ou le défaut saute d'un site stable à un autre avec une fréquence ν , cette barrière énergétique que doit franchir le défaut est également l'énergie d'activation de ν , notée Q :

On obtient alors ^[39,47] :

$$\nu = \nu_0 \exp(-Q/kT) \quad \text{II-16}$$

De même :

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta G^m/kT) \quad \text{II-17}$$

Avec :

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T \Delta S^m \quad \text{II-18}$$

L'enthalpie libre de Gibbs (G) du cristal est minimale lorsque l'on se situe sur un site stable (situation d'équilibre thermodynamique). A cause de l'agitation thermique, l'atome vibre avec une fréquence ν_0 proche de la fréquence de Debye du cristal (qui de l'ordre de 10^{13} s^{-1} pour le silicium) ^[47]. Ce déplacement s'accompagne obligatoirement d'une déformation du réseau cristallin et donc d'une augmentation de G .

A cause de l'agitation thermique, la particule peut franchir la barrière de potentiel appelée énergie de migration E_m ou ΔG_m et qui représente la différence d'enthalpie libre de Gibbs du cristal entre sa valeur au point col et celle à l'équilibre.

La relation liant la fréquence de saut avec le coefficient de diffusion est donnée par :

$$D = g a^2 \nu \quad \text{II-19}$$

Ou :

$$D = D_0 \exp(-\Delta G^m/kT) \quad \text{II-20}$$

Avec :
$$D_0 = g a^2 \nu_0$$

Où a est la longueur du saut élémentaire ($a=2.35 \text{ \AA}$ pour le silicium) et g est un facteur géométrique pour le type de cristal considéré.

2) Calculs des paramètres de la migration des défauts

La détermination des paramètres de la migration est souvent plus délicate car l'estimation de l'énergie de migration, ou de la barrière énergétique à franchir pour effectuer un saut élémentaire, nécessite la connaissance des différentes configurations et chemins de migration possibles.

Clack and Ackland ^[48] ont pu déterminer les chemins utilisés par l'auto-interstitiel lors de sa migration par la simulation de dynamique moléculaire sans pour autant dégager de mécanismes simples.

Lee and al. ^[49] ont examiné les différents chemins possibles à partir de calculs statiques. Ils obtiennent une enthalpie d'activation pour l'autodiffusion la plus basse dans le cas de l'état de charge neutre aux alentours de 4.24 eV en accord avec les valeurs expérimentales comprises entre 4.1 et 5.1 eV ^[50].

L'énergie de migration obtenue par Sinno ^[51] est de 0.96 eV pour les interstitiels et de 0.46 eV pour les lacunes, valeur très proche des 0.43 eV obtenue par Maroudas ^[52].

3) Etats de charge des défauts

Pour un défaut donné, chaque état de charge doit avoir un coefficient d'énergie libre de migration qui est fonction de la position du niveau de Fermi. Par exemple, des récents travaux réalisés par Sharp et al. ^[53] ont montré que la diffusivité de I^+ , qui migre entre des sites interstitiels tétraonaux, dépend de E_f , alors que l'état neutre de I est indépendant de E_f .

D'autre part, des expériences menées par Watkins et al. ^[54] utilisant la résonance paramagnétique des électrons (EPR) et la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS) ont montré que l'énergie de migration de la lacune était dépendante de l'état de charge, ainsi l'énergie d'activation de migration de la lacune $V^=$, V^0 et V^{++} est estimée respectivement à $0.18 \pm 0.02 \text{ eV}$, $0.45 \pm 0.04 \text{ eV}$ et $0.32 \pm 0.02 \text{ eV}$. Cependant, il est difficile d'extrapoler ces résultats pour des températures élevées et en général on ne retient qu'une expression simplifiée de la dépendance en E_f de la diffusivité pour les différents états de charge.

VI- DIFFUSION DES IMPURETES DANS LE SILICIUM

Le silicium intrinsèque (dépourvu de toutes impuretés susceptibles de modifier la densité des porteurs) a sa bande de valence presque totalement pleine et sa bande de conduction presque totalement vide. Dans cet état, on peut affirmer qu'à température ambiante, il est presque un isolant [55].

Compte tenu des propriétés électriques nécessaires à la conception d'une jonction, il n'est pas utilisable en l'état. C'est pourquoi on a recours à une étape technologique indispensable à la conception des composants électroniques : Le dopage.

Le procédé de dopage consiste en l'introduction contrôlée au mieux, d'impuretés (qui sont les éléments dopants) dans le silicium. Ces éléments vont introduire des porteurs libres qui vont pouvoir « sauter » entre les états localisés.

Les dopants sont de deux natures :

- *Donneurs* : ils sont alors responsables de l'apparition de charges négatives excédentaires (des électrons e^-). Il y a ionisation de l'élément dopant en raison du fait qu'il a donné un électron dans le réseau par agitation thermique.
- *Accepteurs* : ils sont alors responsables de l'apparition de charges positives excédentaires (des trous h^+). Il y a ionisation de l'élément dopant en raison du fait qu'il a accepté un électron dans le réseau par agitation thermique.

Dans le cas du silicium, qui est situé dans la colonne IV de la classification périodique des éléments, les éléments dopants sont (à titre d'exemple) :

Type	Accepteurs	Donneurs
Colonne	III	V
Les plus fréquemment utilisés	Bore et Aluminium	Phosphore et Arsenic

Tableau II.2 : Les éléments dopant du silicium

Toute fois, le mécanisme conjoint ou relatif au dopage d'impuretés (donneurs ou accepteurs) est celui dit de « *diffusion* ». Examinons de plus près ce phénomène.

Les mécanismes mis en jeu lors de la diffusion dans un cristal vont dépendre de la nature du cristal et de celle de l'espèce diffusante. On peut noter que les atomes constituant le cristal peuvent eux-mêmes diffuser ; on parlera alors de mécanisme d'autodiffusion. L'autodiffusion est importante puisqu'elle permet notamment de créer des lacunes dans le réseau cristallin.

On peut aussi retenir que : la diffusion de dopants est proportionnelle à la concentration de défauts qui lui sert de véhicule [47].

Les mécanismes de la diffusion sont liés aussi à la position d'équilibre de l'impureté dans le réseau cristallin. Cette impureté peut en effet être à l'équilibre en site *substitutionnel* (à la place d'un atome du réseau) ou en site *interstitiel* (entre les atomes du réseau).

Suivant la position d'équilibre, on distingue les impuretés substitutionnelles, dont le site stable est un site du réseau cristallin de la matrice, et les impuretés interstitielles, dont le site stable se situe entre les sites du réseau (dans un interstice entre les atomes de la matrice) [47].

VII- MECANISMES DE DIFFUSION DANS LE SILICIUM

L'idée d'utiliser des techniques de diffusion pour changer la conductivité dans le silicium a été divulguée pour la première fois, dans un brevet déposé en 1952 par William Gardner PFANN. La diffusion des impuretés d'une région de forte concentration vers une région de concentration plus faible est une propriété physique de base résultant du mouvement brownien des atomes [55]. La diffusion consiste en un transport des atomes à travers le réseau cristallin. C'est un phénomène thermodynamique consécutif à l'augmentation de l'entropie du système qui est du à la nécessité d'uniformiser les variables thermodynamiques.

En effet, en raison de la différence de concentration, les atomes excédentaires sont déplacés à l'intérieur du solide par le biais d'un gradient de potentiel chimique qui tend à s'uniformiser. Le paramètre qui caractérise la capacité d'un atome à se déplacer dans le matériau est appelé « coefficient de diffusion » ou diffusivité. La diffusion thermique des dopants va modifier leur répartition dans le matériau soumis à de hautes températures.

La diffusion des dopants n'est possible que par un couplage avec un défaut ponctuel intrinsèque du silicium. Ces couplages donnent lieu à des mécanismes complexes de diffusion que nous allons maintenant les présenter.

1) Diffusion interstitielle des impuretés

Il s'agit du mécanisme le plus simple, illustré sur la figure (II.13), au cours duquel l'impureté "saute" de proche en proche de site interstitiel en site interstitiel et peut ainsi parcourir aisément des distances importantes. Ce mécanisme conduit donc à des coefficients de diffusion élevés.

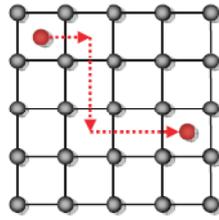


Fig.II.13 : Diffusion interstitielle simple (en rouge impureté) [55].

Dans le silicium, les éléments légers (H, He, ...) et les métaux de transition de la 4^{ème} ligne de la classification périodique (Ti, V, Cr, etc...) se comportent suivant ce schéma. Il faut néanmoins signaler que la diffusion interstitielle directe est souvent ralentie par des interactions de l'espèce diffusante avec les autres impuretés présentes (en particulier les dopants) conduisant à la formation de complexes plus ou moins stables et à une réduction importante du coefficient de diffusion effectif.

2) Diffusion substitutionnelle des impuretés

Elles mettent en jeu deux types de mécanismes de diffusion :

a- Le mécanisme lacunaire

Dans ce mécanisme, il ne peut y avoir de diffusion que lorsqu'une lacune arrive au voisinage d'une impureté substitutionnelle, les sites peuvent alors s'échanger :

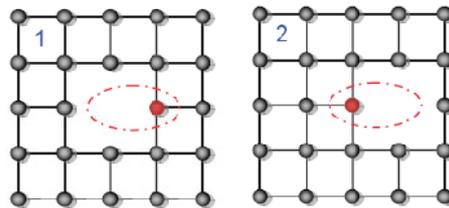


Fig. II.14 : Diffusion lacunaire [55]

Dans le cas général, après échange des sites, la lacune peut alors s'éloigner de l'impureté par échange de site avec les atomes de Silicium, et l'impureté doit attendre de voir passer une autre lacune pour continuer à diffuser. Mais il peut arriver, du fait d'une forte liaison entre l'impureté et la lacune, que ces deux dernières forment une paire et diffusent ainsi ensemble, c'est une explication des phénomènes de diffusions accélérées qui ont pu être observés expérimentalement.

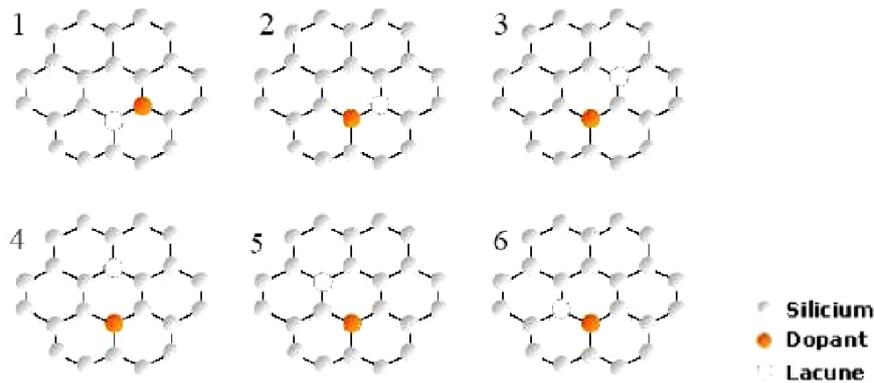


Fig.II.15 : Explication de la migration d'un dopant selon le mécanisme lacunaire dans le silicium. [40]

L'impureté ne peut diffuser donc, que si une lacune se présente en position de premier voisin. La diffusion s'effectue par échange de sites entre l'impureté et la lacune. Dans le cas du silicium, la lacune va rester liée à l'impureté et c'est le complexe dopant-lacune qui va diffuser dans le réseau cristallin.

Le mécanisme de diffusion par paire dopant-lacune fut décrit pour la première fois par Masayuki Yoshida puis plus tard par Fair et Tsai [39].

En effet, le processus ne se suffira pas d'un simple échange de position, mais en raison de la forte énergie de liaison existante entre la lacune et le dopant. Cette lacune se déplacera le long de l'hexagone pour revenir de l'autre côté du dopant et ainsi recommencer un cycle. Ce mécanisme de diffusion permet de plus longues distances de migration que via le simple échange de site mais surtout le flux de dopant qui en résulte se dirige dans la même direction que le flux de lacune. Alors que dans le cas du mécanisme d'échange mutuel, le flux de lacune est opposé au flux de dopant. On peut résumer ce mécanisme par la réaction suivante :



Avec X_S représentant une impureté dopante située sur un site substitutionnel. V symbolise une lacune qui vient former une paire dopant-lacune pour diffuser. La réaction s'effectuant dans les deux sens, elle correspond aussi à la dissociation de la paire.

Xie et al. [39] ont réalisé des calculs théoriques pour estimer l'énergie de migration de la paire Arsenic-Lacune (fig. II.16). D'après leurs calculs, la barrière énergétique pour que l'arsenic et la lacune échangent leurs positions est de 0.55 eV. La lacune doit ensuite franchir des barrières de potentiel de 0.92, 0.35 puis enfin 0.23 eV afin de passer respectivement en position de deuxième, troisième voisin puis en position de deuxième

voisin. L'énergie de migration du complexe entier As-V est estimé donc à 1.19 eV et l'énergie de liaison du complexe est de : $E_b = 1.21\text{eV}$.

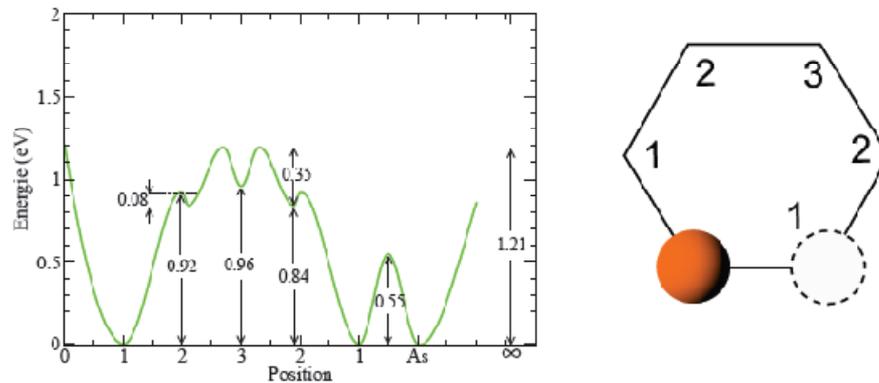


Fig. II.16 : Diagramme de l'énergie potentielle pour la paire As-V en fonction de la séparation de l'atome d'arsenic et de la lacune [39].

Cette énergie de liaison est proche de la valeur 1.20 eV obtenue expérimentalement par Hirata et al. [cité dans 39] et de 1.23 eV obtenue théoriquement par Nicholas et al. [cité dans 39].

b- Le mécanisme de diffusion assisté par les auto-interstitiels

Ce mécanisme est illustré sur la figure (II.17) : En (1), deux atomes de silicium se partagent un seul site du réseau c'est un « auto-interstitiel dissocié ». En (2), si cet « auto-interstitiel dissocié » s'approche d'une impureté substitutionnelle, il peut y avoir interaction, et formation d'une impureté interstitielle sous la forme d'un « interstitiel mixte dissocié » qui peut diffuser sur de longues distances comme si on avait la diffusion d'une « paire » impureté / auto-interstitiel.

Après un saut en (3), (ou plusieurs), l'interstitiel mixte se dissocie en (4) pour reformer un « auto-interstitiel dissocié ».

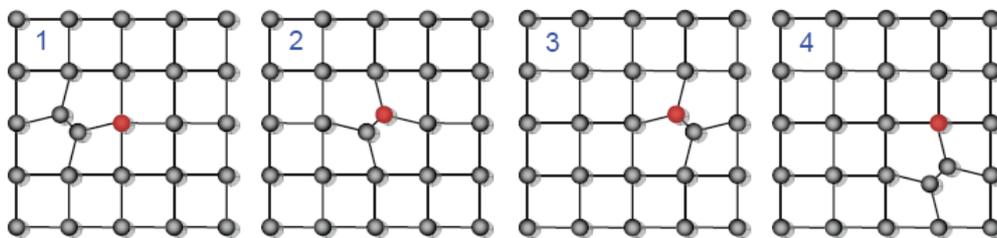


Fig. II.17 : Diffusion assistée par les auto-interstitiels [55].

En fait, dans le vrai réseau du silicium à trois dimensions, l'interstitiel mixte (l'impureté interstitielle) peut effectuer plusieurs sauts et donc diffuser sur de longues

distances, avant de se dissocier. Tout se passe alors comme si on avait la diffusion d'une paire : impureté/auto-interstitiel.

Les impuretés dont le site stable est substitutionnel, mais qui ont une probabilité non négligeable de se trouver en site interstitiel où elles diffusent très rapidement, sont régies par les mécanismes dit « dissociatifs », qui sont au nombre de deux :

i) Le mécanisme « Frank-Turnbull »

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



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

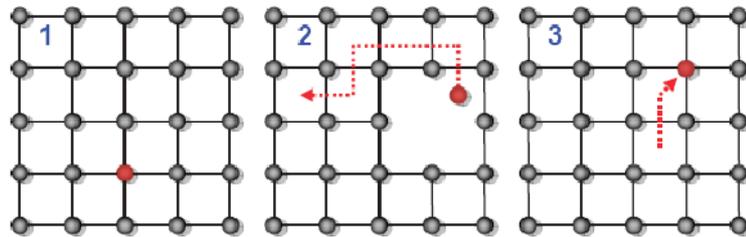


Fig.II.18 : Mécanismes de diffusion « Frank-Turnbull » [39].

ii) Le mécanisme « kick-out »

Ce mécanisme met en jeu l'éjection d'une impureté substitutionnelle par un auto-interstitiel ce qui a pour conséquence la formation d'une impureté interstitielle, la réaction inverse permet le retour de l'impureté en site substitutionnel :



Avec I un auto-interstitiel.

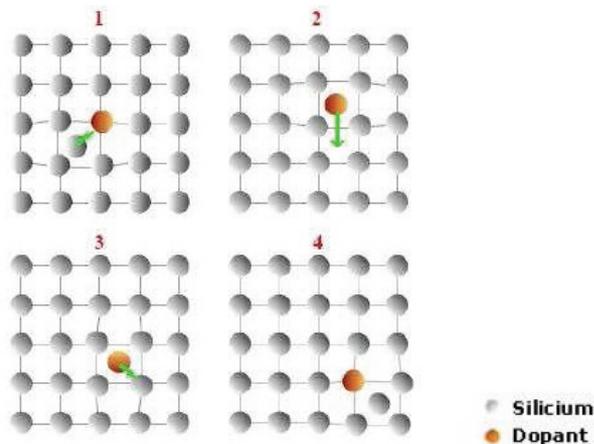


Fig.II.19 : Mécanisme de diffusion « kick-out » [40].

3) Fraction f_i

Nous avons vu que la diffusion d'un atome dopant, ne peut se faire sans se coupler avec un défaut ponctuel du silicium. La contribution relative pour un dopant donné, de chacun des deux mécanismes lacunaire et interstitiel, est une propriété fondamentale qui permet de prévoir le comportement d'un dopant lors des procédés de fabrication où la présence de l'une ou l'autre des populations de défauts ponctuels peut être favorisée.

Le coefficient de diffusion effectif D_A du dopant A peut s'écrire comme la somme des coefficients de diffusion pour chacune des différentes contributions [39-40]:

$$D_A = \sum_X d_{AX} \frac{C_{AX}}{C_A^{tot}} \quad \text{II-24}$$

Où X est l'un des types de défauts ponctuels. C_{AX} et d_{AX} représentent respectivement, la concentration et le coefficient de diffusion de la paire AX . C_A^{tot} est la concentration totale de dopants. On peut définir la proportion d'un des mécanismes utilisés dans la diffusion du dopant en utilisant des coefficients f_X définis comme [40]:

$$f_X = \frac{d_{AX} \left(\frac{C_{AX}^{eq}}{C_A^{eq}} \right)}{D_A^{eq}} \quad \text{II-25}$$

Ainsi, on peut définir, en considérant uniquement les mécanismes lacunaire et interstitiel, le rapport entre le coefficient de diffusion effectif D_A hors équilibre et le coefficient de diffusion à l'équilibre thermodynamique des défauts D_A^{eq} .

Ce rapport reflète l'accélération ou le ralentissement de la diffusion du dopant observé lors de recuits hors équilibre par exemple, comparée à la diffusion à l'équilibre :

$$\frac{D_A}{D_A^{eq}} = f_I \frac{C_{AI}}{C_{AI}^{eq}} + f_V \frac{C_{AV}}{C_{AV}^{eq}} \quad \text{II-26}$$

Avec : $f_I + f_V = 1 \quad \text{II-27}$

Les valeurs de f_i sont définies pour le silicium intrinsèque, pour une charge donnée. Elles varient avec le dopage. Les deux cas extrêmes, pour la diffusion par paire dopant-défaut, ont alors pour signification :

Valeur de f_I	Valeur de f_V	Mécanisme de diffusion
1	0	Interstitiel
0	1	Lacunaire

Tableau II.3 : Valeurs extrêmes de la fraction f_i [40].

La contribution relative pour un dopant donné, de chacun des deux mécanismes (lacunaire et interstitiel) devient alors une propriété fondamentale qui permet de prévoir le comportement d'un dopant lors de procédés de fabrication où la présence de l'une ou l'autre des populations de défauts ponctuels est favorisée.

Avant d'exposer les différentes expériences qui ont permis d'extraire ces coefficients des différentes contributions pour chacun des dopants [56], il est nécessaire de rappeler quelques définitions.

Tout d'abord, nous pouvons écrire le coefficient de diffusion effectif D_A du dopant A comme la somme des coefficients de diffusion pour chacune des différentes contributions.

$$D_A = \sum_X d_{AX} \frac{[AX]}{[A]^{tot}} \quad \text{II-28}$$

Où X est l'un des types de défauts ponctuels. $[AX]$ et d_{AX} représentent la concentration et le coefficient de diffusion de la paire AX. $[A]^{tot}$ est la concentration totale de dopant.

On définit par le coefficient f_X la proportion d'un des mécanismes utilisé dans la diffusion du dopant :

$$f_X \triangleq \frac{d_{AX} \left(\frac{[AX]^{eq}}{[A]^{tot}} \right)}{D_A^{eq}} \quad \text{II-29}$$

Ainsi, on obtient, en considérant uniquement les mécanismes lacunaire et interstitiel, le rapport entre le coefficient de diffusion effectif D_A et le coefficient de diffusion à l'équilibre D_A^{eq} . Ce rapport correspond à l'accélération ou au ralentissement de la diffusion du dopant comparée à la diffusion à l'équilibre :

$$\frac{D_A}{D_A^{eq}} = f_I \frac{[AI]}{[AI]^{eq}} + f_V \frac{[AV]}{[AV]^{eq}} \quad \text{II-30}$$

4) Calcul de la fraction f_I

Elle est déterminée expérimentalement. Nous allons présenter un exemple pour le calcul de f_I de quelques principaux dopants. Donnons quelques caractéristiques essentielles liées à l'ambiance gazeuse lors d'un recuit [39].

Lorsqu'un recuit oxydant est réalisé, la diffusion des dopants est perturbée par la génération et la formation de défauts d'empilement induits par l'oxydation (oxidation stacking faults, OSF). Ces défauts que l'on peut observer par microscopie électronique à transmission TEM à la surface de l'échantillon ont été identifiés comme étant de nature interstitielle.

Le recuit oxydant va en effet injecter des interstitiels dans le silicium et favoriser ainsi la diffusion des dopants utilisant majoritairement le mécanisme interstitiel et ralentir la diffusion des dopants migrant préférentiellement via un mécanisme lacunaire [57].

Par contre, la nitruration du silicium réalisée dans une ambiance de NH_3 donne un effet opposé à l'oxydation en termes de diffusion des dopants et de formation de défauts d'empilement. Les défauts d'empilement vont, dans ce cas, se dissoudre plus rapidement, à cause de la présence d'une sursaturation lacunaire et donc d'une sous-saturation en interstitiel. Ainsi les dopants présentant une diffusion où le mécanisme dominant est plutôt interstitiel seront retardés tandis que ceux présentant un f_V proche de l'unité subiront une accélération de la diffusion.

Ural et al. [58] ont utilisé les propriétés concernant l'ambiance gazeuse du recuit. Par ce biais, ils ont pu déterminer la contribution de chacun des deux mécanismes (lacunaire ou interstitiel) dans la diffusion des dopants. Partant d'un même profil de concentration, ils ont réalisé pour les quatre principaux dopants, trois différents recuits : sous ambiance neutre, sous NH_3 et sous O_2 . Leurs résultats à 1000°C sont rassemblés dans la figure qui suit :

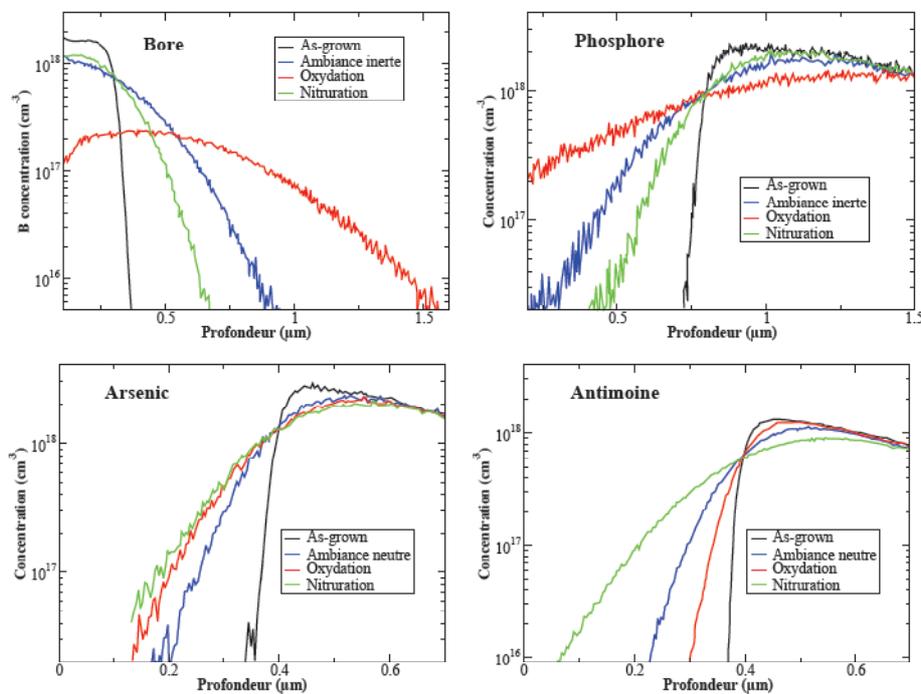


Fig.II.20 : Différence de comportement du bore, du phosphore, de l'arsenic, et de l'antimoine au cours de recuits sous différentes ambiances gazeuses à 1000°C pendant 5 heures. [39]

On a depuis longtemps observé lors de recuits sous ambiance oxydante une forte accélération de la diffusion du bore, du phosphore et de l'arsenic par rapport à la diffusion dans des conditions intrinsèques. Ce phénomène est appelé l'OEED (*Oxidation Enhanced Diffusion*). Le degré d'accélération par rapport à la diffusion intrinsèque dépend principalement de trois facteurs qui sont *l'espèce dopante* (B>P>>As), le *temps de diffusion* et *l'orientation cristalline* du silicium. Cette accélération de la diffusion du bore et du phosphore en présence d'une sursaturation en interstitiels traduit le fait que ces dopants utilisent majoritairement le mécanisme de couplage avec un interstitiel pour diffuser. A l'inverse, lors du recuit sous NH₃ la diffusion du bore et du phosphore est ralentie. Elle est accélérée dans le cas de l'antimoine. Finalement, Ural et al. obtiennent les différentes valeurs de f_i pour les quatre principaux dopants :

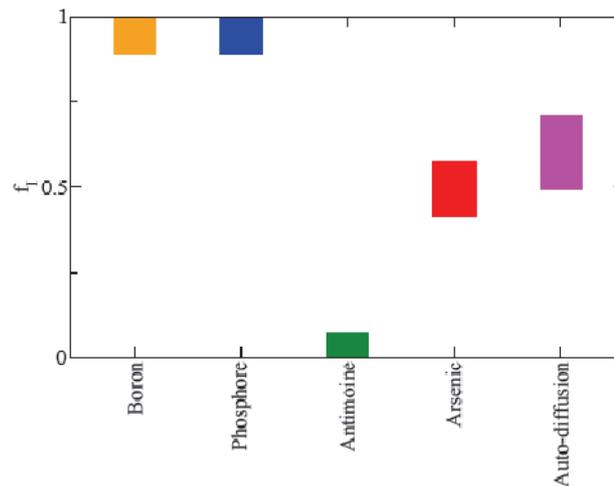


Fig. II.21: Estimation des coefficients f_i pour le bore, le phosphore, l'antimoine, l'arsenic et dans le cas de l'autodiffusion du silicium [58].

Il est important de remarquer qu'en dépit du fait que les dopants ont des f_i très différents, ils utilisent les deux mécanismes pour diffuser. Ainsi, la modélisation de la diffusion de chacun de ces dopants ne demandera pas de changement dans les équations mais simplement un réajustement dans les différents paramètres à intégrer dans le modèle à choisir.

VIII- PARAMETRES DE LA DIFFUSION DES DOPANTS DANS LE SILICIUM

Il existe, un nombre restreint de variables physiques caractérisant la diffusion d'un dopant. En premier lieu vient le *coefficient de diffusion intrinsèque*. Ce paramètre détermine la diffusion du dopant lorsque la concentration totale de dopant est située en dessous de la

concentration intrinsèque de porteurs libres n_i . Nous avons décrit les deux mécanismes atomiques de migration des dopants via la formation de paires dopant-défaut. Un dopant n'utilise pas dans la même proportion de l'un ou l'autre des mécanismes.

Le bore et le phosphore utilisent préférentiellement le mécanisme interstitiel alors que l'antimoine migre plutôt via un mécanisme lacunaire.

1) Coefficient de diffusion intrinsèque

La diffusion des dopants dans le silicium par pré-dépôt peut se faire sous de nombreuses conditions différentes. Le profil final de dopant ayant diffusé dans le silicium est fortement conditionné par les paramètres technologiques liés à la surface. On obtient, par exemple, des profils très différents lorsque la concentration de surface est faible ou très forte. Dans tous les cas, le paramètre important responsable de l'accélération ou du ralentissement de la diffusion des dopants, est la concentration locale de défauts ponctuels incorporés lors de la diffusion du dopant.

La figure (II.22) représente, pour le phosphore, des profils de concentration issus d'un dopage par pré-dépôt obtenus en faisant varier la concentration de surface :

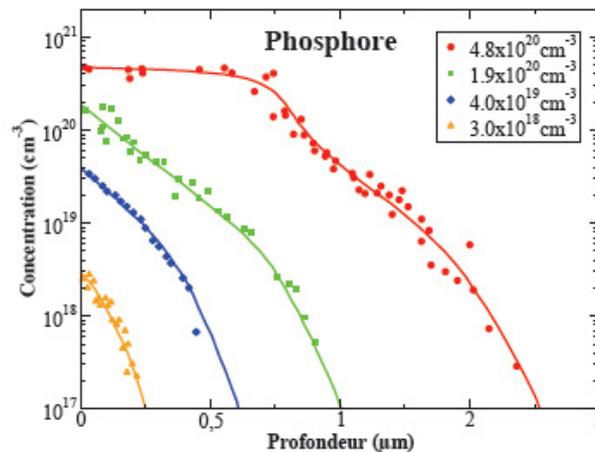


Fig.II.22 : Profils de pré-dépôt de phosphore à 900°C pour plusieurs concentrations de surface [39]

Lorsque la concentration de dopant est en dessous de la concentration intrinsèque de porteurs n_i , le profil de concentration du dopant résultant d'un pré-dépôt est alors directement donné par une distribution analytique calculée à partir de l'équation de Fick et en utilisant un coefficient de diffusion constant. Cette distribution est donnée par :

$$C(x, t) = C^{surf} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad \text{II-31}$$

Dans l'équation (II-31), le coefficient de diffusion D_i obtenu dans ces conditions est appelé le *coefficient de diffusion intrinsèque* et est utilisé comme point de référence dans les

différents calculs de la diffusion. On retrouve effectivement sur la figure (II.22) avec une concentration de surface de 3.10^{18}cm^{-3} inférieure à la concentration intrinsèque du silicium (n_i (à $T=900^\circ\text{C}$)= 4.10^{18}cm^{-3}), le comportement décrit par l'équation (II-31). Cependant, pour une concentration supérieure à la concentration intrinsèque, le profil de phosphore obtenu s'écarte fortement de cette distribution.

On remarque notamment dans le cas des pré-dépôts de phosphore, une inflexion dans les profils où la concentration de surface dépasse $1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$. L'explication de cette inflexion dans les profils de pré-dépôts de phosphore a été apportée par Yoshida et al. [59]. Expérimentalement, le coefficient de diffusion intrinsèque est déterminé dans des conditions de recuits sous ambiance neutre, en évitant soigneusement divers effets tels que les contraintes thermiques, ou la contamination de surface.

Pour chacune des espèces diffusantes dans le silicium, D_i peut se mettre sous la forme d'une relation d'Arrhenius :

$$D_i = D_{i0} \exp\left(-\frac{Q_A}{kT}\right) \quad \text{II-32}$$

Où D_{i0} est considéré comme une constante et est appelé le facteur de fréquence ou le facteur d'entropie car il est relié à la fréquence de saut atomique du dopant (déjà discutée plus haut) ainsi qu'à l'entropie générée.

Dans le tableau suivant, on présente les différents coefficients D_i cités dans la littérature :

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

Tableau II.4 : Valeurs de D_i selon plusieurs références pour différents dopants (d'après [39])

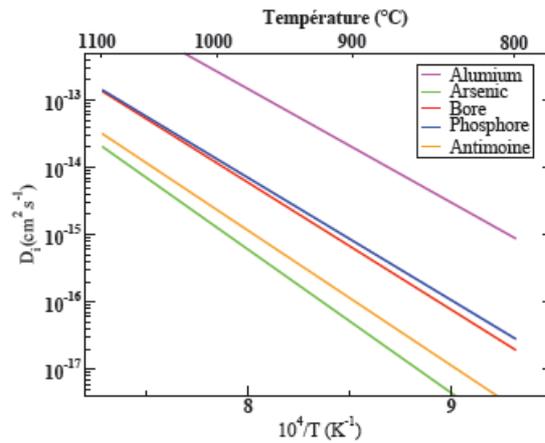


Fig.II.23 : Profil des coefficients de diffusion intrinsèque des principaux dopants [39]

2) Etats de charges des paires dopants-défauts

Les états de charge de chacune des espèces jouent un rôle non négligeable dans la diffusion. Un dopant pour diffuser, va se lier avec un défaut ponctuel du silicium pour former une paire dopant-défaut. Au cours de ce paragraphe, nous étudions plus précisément quels vont être les différents états de charges possibles pour chacune de ces paires. Bien entendu, le phosphore étant un donneur, les états de charges seront différents selon la nature du dopant. Expérimentalement, si on irradie par électrons des échantillons de silicium (FZ) de type n. On observe l'apparition d'un type de défauts appelé centre-E.

Ce type de défaut donne naissance à un niveau accepteur situé à $\sim 0.44\text{eV}$ en dessous de la bande de conduction. Le centre-E consiste en l'association d'une lacune et d'un atome du groupe V (P-V selon le type de dopant utilisé) [39].

Si on considère le cas du phosphore, la paire (P-V) peut être décrite comme l'association d'une lacune avec un atome substitutionnel de phosphore. Le niveau accepteur est situé à $E_c - 0.43\text{eV}$ (voir fig. II.24).

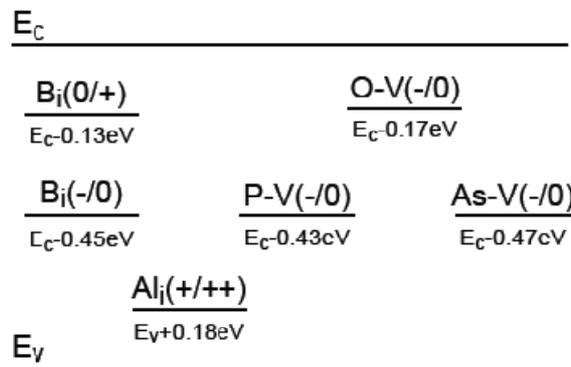


Fig.II.24 : Niveaux obtenus par DLTS du défaut B_i , des centres E (PV et AsV), du centre A (OV) et du défaut Al_i , [60]

Les études par irradiations électroniques réalisées par Hirata et al. [39] ont montré qu'il y avait deux états de charges pour la paire phosphore-lacune : $(PV)^0$ et $(PV)^-$. Ils ont obtenu des enthalpies de migration respectivement égales à : $H^m_{(PV)^0}=0.94\text{eV}$ et $H^m_{(PV)^-}=1.25\text{eV}$, pour des températures comprises entre 150 et 250°C [39].

IX- PHENOMENES INFLUENÇANT LA DIFFUSION

Au dessus de la limite de précipitation, de nouveaux phénomènes sont à prendre en considération en plus des mécanismes précédents, comme la formation d'agrégats d'auto-interstitiels ou le phénomène de percolation à haute concentration de dopants.

Ce type de phénomène influence la diffusion des dopants en créant des puits et des sources d'auto-interstitiels. Par exemple, pour les fortes concentrations de dopants, une très forte accélération de la diffusion est observée.

Il est important de comprendre l'ensemble des phénomènes physiques pouvant modifier la concentration locale de défauts ponctuels, puisqu'elle est liée au coefficient de diffusion du dopant. Nous allons donc décrire les particularités de ces mécanismes en insistant, toutefois, sur le fait que ce sont des phénomènes à seuil et qui sont négligeables au-dessous d'une concentration critique.

1) Influence de la précipitation limite des dopants – Notion de solubilité limite

Au dessus d'une concentration correspondant à la solubilité limite, des phénomènes de précipitation surviennent. En effet, les atomes du dopant réagissent les uns avec les autres ainsi qu'avec le silicium formant des composés ou des agrégats. Une fois incorporés dans ces agrégats, les atomes dopants, n'étant plus en site substitutionnel sur le réseau du silicium, ne fournissent plus de charges. Ils ne sont plus actifs et par conséquent, ne se déplacent plus.

Les concentrations d'atomes dopants ont été plus que centuplées au cours des dernières années. Le problème se situe dans l'augmentation de la concentration en atomes dopants. Au dessus d'une certaine concentration appelée *solubilité limite*, des phénomènes de précipitations surviennent. Les atomes dopants se mettent à réagir les uns avec les autres. Lors de cette réaction les atomes dopants ne fournissent plus de charges.

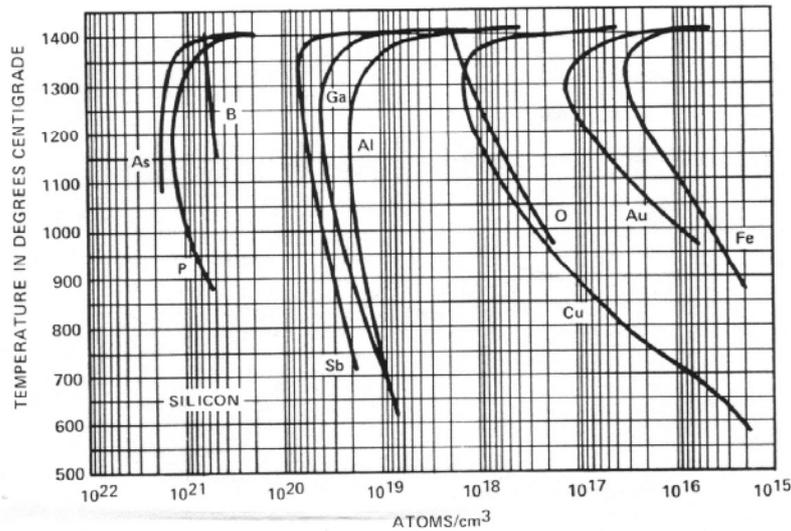


Fig.II.25 : Solubilité limite N_L de divers dopants en fonction de la température [61].

La solubilité limite (dite aussi précipitation limite) est à la fois fonction du dopant et de la température. En microélectronique, on utilise le plus souvent une loi d'Arrhenius pour quantifier cette concentration limite :

Dopants	Solubilité limite (cm-3)
B	$9,2 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{0.73 \text{ eV}}{k T}\right)$
As	$1,3 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{0.42 \text{ eV}}{k T}\right)$
P	$2,5 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{0.62 \text{ eV}}{k T}\right)$
Sb	$3,8 \cdot 10^{21} \exp\left(-\frac{0.56 \text{ eV}}{k T}\right)$

Tableau II.5 : Solubilité limite entre 700 et 1100°C cité dans la littérature [39].

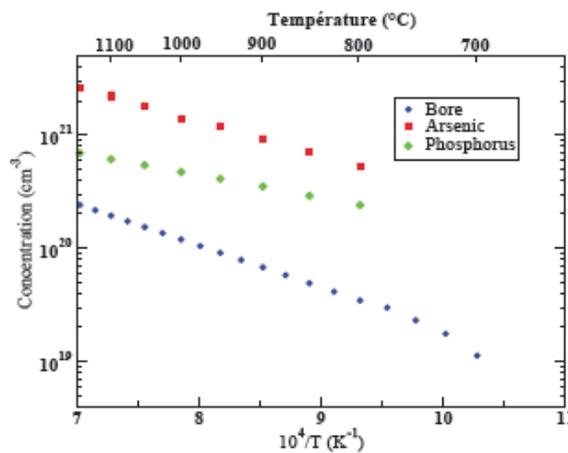


Fig.II.26 : Solubilité limite Pour B, As, et P selon plusieurs références [40].

2 Effets des agglomérats d'auto-interstitiels

La surface, comme tout défaut étendu, peut être considérée comme un lieu de recombinaison et de formation pour les auto-interstitiels et les lacunes. La recombinaison des défauts ponctuels, en volume ou au voisinage des défauts étendus, est le mécanisme le plus intuitif dans l'évolution de ces défauts.

Trois familles de défauts étendus peuvent être différenciées selon leurs tailles et leurs structures cristallographiques : les petits amas d'auto-interstitiels, les défauts dits $\{311\}$ et les boucles de dislocations (parfaites ou fautées). On s'aperçoit, sur la figure suivante, que l'énergie de formation pour ce type de défauts décroît à mesure que le nombre d'auto-interstitiels piégés dans le défaut augmente. Ceci a pour conséquence d'amener lentement les petits amas à évoluer en défauts $\{311\}$ qui vont évoluer à leur tour pour former les boucles de dislocations, lorsque le nombre d'auto-interstitiels piégés augmente.

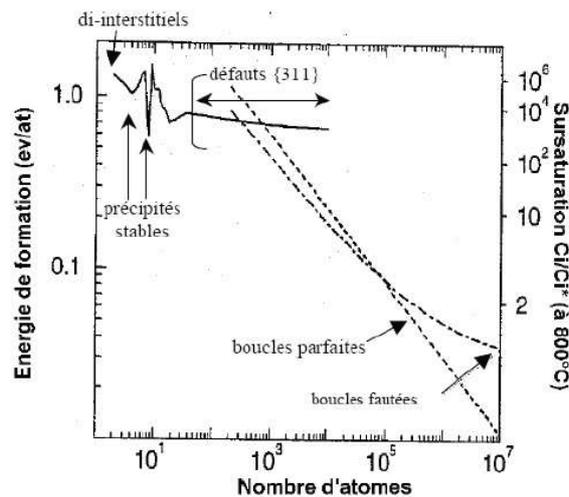


Fig.II.27 : Evolution de l'énergie de formation des clusters d'auto-interstitiels en fonction du nombre d'atomes les composant [62]

La sursaturation d'auto-interstitiels autour d'un défaut contenant n auto-interstitiels, noté S_s est le rapport de la concentration effective d'auto-interstitiels C_I , sur la concentration en auto-interstitiel à l'équilibre C_I^* . L'équation (II-33) permet de corréler la coalescence des défauts étendus avec, soit la concentration d'auto-interstitiels, soit $E_f(n)$ l'énergie de formation de l'agglomérat de taille n .

$$S_s = \frac{C_I}{C_I^*} = \exp\left(\frac{E_f(n)}{kT}\right) \quad \text{II-33}$$

Les petits agglomérats ayant globalement une énergie de formation plus élevée vont se dissoudre pour alimenter les défauts de plus grande taille, plus stables, ayant une énergie de formation moins élevée comme les défauts $\{311\}$. Cette évolution peut aller jusqu'à la formation de boucles de dislocations fautées ou parfaites (figure II.28). Ces évolutions des défauts ponctuels modifient la concentration d'auto-interstitiels et de lacunes et donc modifient le coefficient de diffusion des dopants.

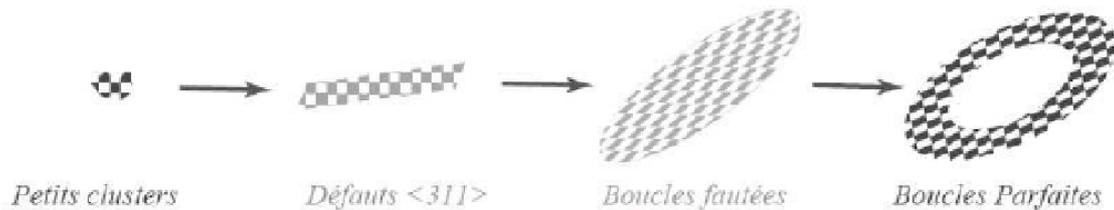


Fig.II.28 : Représentation schématique de l'évolution de la structure des défauts au cours du recuit. [39].

Les petits amas d'auto-interstitiels sont constitués d'un nombre restreint d'auto-interstitiels (entre deux et une dizaine). Les di-interstitiels I2 sont les précurseurs de la nucléation des auto-interstitiels en défauts étendus. Ainsi ils vont, au cours du recuit, capturer des auto-interstitiels libres et évoluer vers des agrégats énergétiquement plus stables.

Contrairement aux petits amas d'auto-interstitiels, les défauts dits $\{311\}$ ont été identifiés par microscopie électronique en transmission (figure II.29). Cette classe particulière de défauts est caractéristique d'une irradiation par électrons ou d'une implantation ionique dans le silicium. Ces défauts ont été appelés les « rod-like defects » (RDLs) et/ou défauts d'empilement $\{311\}$.



Fig.II.29 : Image des défauts $\{311\}$ par TEM en Haute Résolution [40]

3) Effets des agglomérats de paires dopants-défauts

Lorsque les concentrations en défaut (auto-interstitiel ou lacune) et en dopants deviennent élevées, des clusters dopants-défauts se forment. A titre d'exemple, dans le cas de la formation d'agglomérats mixtes de dopants et de défauts ponctuels pour le phosphore.

Le phosphore implanté à forte dose peut ne pas être activé. Il se forme des précipités SiP pour des implantations à des doses situées au dessus d'une concentration limite du phosphore dans le substrat. Dans cette zone, un atome de silicium en position substitutionnelle, situé au centre d'un tétraèdre d'atomes de phosphore peut aussi être éjecté. Les amas qui se forment dans le cas du phosphore sont de type PnV.

4) Effet du fort dopage

Le nombre de défauts ponctuels présents à l'équilibre change quand le dopage dépasse la concentration des porteurs intrinsèques n_i . Cela modifie la quantité des différents états de charge, sachant que la concentration des défauts chargés dépend du niveau de Fermi alors que la concentration des défauts non chargés est indépendante de ce niveau. Par conséquent, le dopage modifie la quantité totale de défauts ponctuels. Si on définit :

C^-, C^{2-}, C^+, C^{2+} : les concentrations d'un défaut ponctuel donné, lorsque le dopage dépasse la concentration des porteurs intrinsèques,

$C_i^-, C_i^{2-}, C_i^+, C_i^{2+}$: les concentrations d'un défaut lorsque le dopage est inférieur à la concentration des porteurs intrinsèques.

On peut montrer à l'équilibre que :

$$\frac{C^-}{C_i^-} = \frac{n}{n_i} \quad , \quad \frac{C^{2-}}{C_i^{2-}} = \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \quad \text{II-34}$$

$$\frac{C^+}{C_i^+} = \frac{p}{n_i} \quad , \quad \frac{C^{2+}}{C_i^{2+}} = \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \quad \text{II-35}$$

avec n et p les concentrations des porteurs libres : électrons et trous.

Par conséquent, la diffusion d'un dopant en particulier va dépendre de la concentration globale des dopants ionisés. La diffusion devient dépendante de la concentration et le gradient de concentration des dopants ionisés implique l'existence d'un champ électrique interne qui ajoute une composante à la diffusion.

En supposant tous les dopants ionisés et les défauts ponctuels à l'équilibre thermodynamique, l'équation de diffusion pour un dopant de type n devient :

$$J = -D_A^* C_A \frac{\partial}{\partial x} \ln \left(C_A \frac{n}{n_i} \right) \quad \text{II-36}$$

Si tous les dopants sont ionisés à l'équilibre thermodynamique :

$$J = -h D_A^* \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{avec : } h = 1 + \frac{n}{\sqrt{n^2 + 4 n_i^2}} \quad \text{II-37}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = -hD_A^* \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad \text{avec : } D_A^* = D_{AX^0}^i + D_{AX^-}^i \left(\frac{n}{n_i}\right) + D_{AX^{2-}}^i \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \quad \text{II-38}$$

D_A^* est le coefficient de diffusion du dopant A à l'équilibre

C_A est la concentration du dopant considéré.

$D_{A+X_j}^i$ est le coefficient de diffusion intrinsèque (lorsque $n < n_i$) du dopant ionisé (A^+) utilisant pour se déplacer le défaut X ayant une charge j.

h est le facteur correspondant à l'effet du champ électrique interne. Il varie entre 1 ($n \ll n_i$) et 2 ($n \gg n_i$) et participe toujours à l'augmentation de la diffusion du dopant quelque soit son type n ou p .

5) Effet de percolation

Larsen *et al.* [cité dans 40] ont étudié la variation du coefficient de diffusion des principaux dopants pour de fortes concentrations. Ils observent ainsi un brusque changement de comportement du coefficient de diffusion lorsque la concentration de dopants dépasse une certaine limite. En effet, avant ce seuil, le coefficient suit une loi simple d'Arrhenius. En revanche, au-delà de cette limite, on assiste aussi bien pour l'arsenic que pour le phosphore, à une très forte augmentation du coefficient de diffusion qui suit aussi une loi d'Arrhenius mais différente de la loi applicable en dessous de la limite de concentration.

Mathiot *et al.* [40] ont été les premiers à apporter une explication plausible, basée sur des considérations physiques, en utilisant une théorie dite de percolation. Pour illustrer ce phénomène, ils ont choisis le phosphore comme dopant (figure II.30). Examinons le réseau hexagonal du silicium dans le plan (111). Positionnons dans ce réseau, un atome de phosphore, noté P1, en site substitutionnel ainsi qu'une lacune (V) en position de premier voisin du phosphore. La lacune et le phosphore vont se coupler et échanger leur position. Si la lacune et le phosphore ré-échantent respectivement leur position, on retrouve alors la position initiale et donc il n'y a pas eu ni de diffusion ni de précipitation.

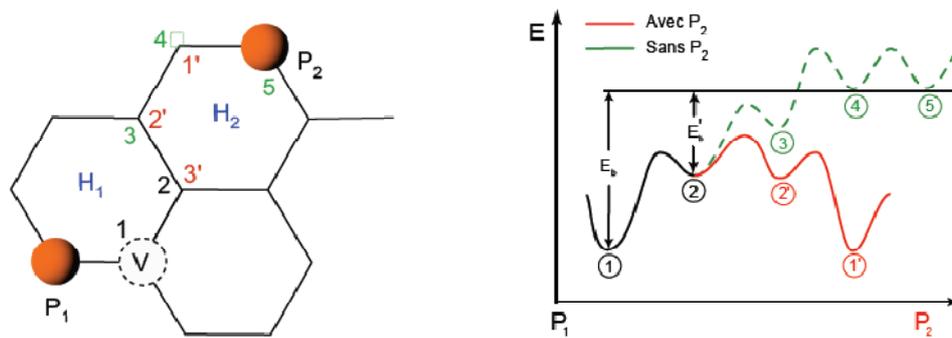


Fig. II.30 : Géométrie planaire du réseau de silicium dopé au P, séparation de la paire phosphore-lacune (d'après [63]), et diagramme de l'énergie potentielle de la paire P-V en fonction de la distance P-V avec ou sans un autre atome de P en position de cinquième voisin.

Pour que l'atome de phosphore se déplace véritablement dans la matrice en utilisant la même lacune, il faut que la lacune fasse le tour de l'hexagone H₁. Cela est possible car la lacune et le dopant ont une forte interaction l'un avec l'autre. La position la plus éloignée pour le couple dopant-lacune se situe en position de troisième voisin. Une fois la lacune passée à la position 3, elle peut alors soit revenir de l'autre côté du phosphore et à nouveau échanger sa position avec le phosphore pour ainsi le faire diffuser, soit, passer en position 4 puis 5 et se séparer complètement de l'atome de phosphore pour diffuser seule.

Dans le cas d'une très forte concentration de dopants, où la probabilité que l'atome P₁ a un atome P₂ en position de cinquième voisin n'est plus négligeable. Une fois la lacune ayant échangé sa position avec l'atome de phosphore P₁, elle se retrouve en position de premier voisin. Elle va se déplacer sur l'hexagone H₁ et se retrouver successivement en position de deuxième puis troisième voisin. Mais on peut remarquer, que la position de troisième voisin pour le phosphore P₁ est aussi la position de deuxième voisin pour le phosphore P₂. La lacune va alors pouvoir se lier plus facilement avec P₂ et se retrouver à nouveau en position de premier voisin (position 1') pour échanger sa position avec P₂. Une lacune fait diffuser deux atomes de phosphore au lieu d'un.

Le phénomène de percolation est donc un phénomène à seuil, c'est à dire qu'il est totalement négligeable en dessous d'une concentration critique de dopants, mais devient prépondérant dans la diffusion au-delà de cette limite. Il peut être modélisé par un facteur d'accélération qui est fonction de la température et du dopant. Ce facteur F est égal à :

$$F = 1 + \left(\frac{C_A}{C_{ref}} \right)^{C_{pow}} \quad \text{II-39}$$

Où C_A est la concentration de dopant A actif, C_{ref} est la concentration seuil de déclenchement de l'effet de percolation et C_{pow} est une constante.

Ce facteur affecte à la fois le flux des lacunes et le flux des impuretés substitutionnelles. Le flux de lacunes correspondant est donné par : [63]

$$J_{Vtot}^{perc} = F \cdot J_{Vtot} = -F \cdot D_{Vtot} \frac{\partial C_V^{tot}}{\partial x} \quad \text{II-40}$$

$$J_A^{perc} = F \cdot J_A = -F \cdot D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{II-41}$$

Où J_{Vtot} est le flux de lacunes et J_A est le flux de dopant A , en dehors de l'amas de percolation.

6) Autres effets à considérer

Dans le cas particulier de la très forte concentration de dopant, les mécanismes fondamentaux qui régissent la diffusion sont très différents de ceux qui régissent la diffusion classique. Il existe cependant d'autres phénomènes très souvent rattachés au domaine d'étude de la diffusion, qui vont aussi bouleverser la migration des dopants, entre autres : *La présence d'une couche mince d'oxyde de silicium à la surface va perturber le comportement de certains dopants. Puisque la solubilité limite des dopants n'est pas identique dans le silicium et dans l'oxyde de silicium, on observe alors un phénomène de ségrégation. De plus, à l'interface Si/SiO₂, pour des dopants tel que le phosphore, l'arsenic, l'antimoine ou le BF₂, on observe le phénomène de "pile-up", où le dopant va rester piégé à l'interface. Ces deux phénomènes distincts prennent d'autant plus d'importance que les profils de dopants sont de plus en plus proches de la surface, pouvant entraîner des effets dramatiques sur les caractéristiques électriques du dispositif* [64].

X- ASPECT MATHEMATIQUE DE LA DIFFUSION

Considérons un élément A dissous dans une matrice cristalline, à basse température (température ambiante) l'impureté peut être considérée comme immobile.

En revanche, si la température est suffisamment élevée, sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes A sont mobiles et peuvent se déplacer à l'intérieur de la matrice. Ils obéissent alors au phénomène de diffusion : un gradient de potentiel chimique des éléments au sein de la phase entraîne un transport de matière (un déplacement des atomes A) à l'intérieur du solide dans le sens inverse du gradient [40].

La diffusion est donc un processus non réversible dont le "moteur" est le gradient de potentiel chimique et qui a pour objectif d'uniformiser ce potentiel chimique. La description phénoménologique générale de ce processus n'est possible qu'à l'aide de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles.

1) Flux simple - Première loi de Fick

Considérons une plaquette de silicium mise en présence d'une solution gazeuse de dopants, dans un four porté à une température de l'ordre de 1000°C. Les atomes de dopant vont diffuser dans le silicium via les mécanismes cités plus haut. Considérons une surface située en x dans le silicium :

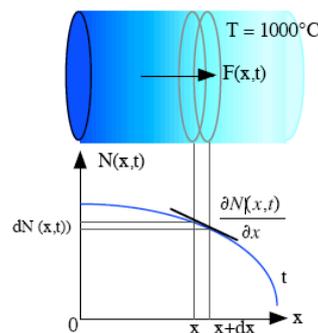


Fig. II.31 : Schématisation d'une surface de silicium traversée par un flux de dopants. [61]

La densité de flux des atomes dopants qui traversent cette surface est proportionnelle à leur gradient de concentration. Considérons d'autre part, deux tranches d'un matériau d'égales épaisseurs (figure II.32) et où les deux tranches ont différentes concentrations en atomes C_1 et C_2 .

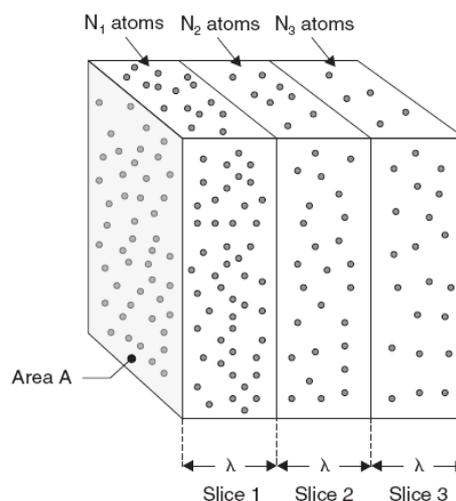


Fig.II.32 : Diffusion à partir d'un gradient de concentration [65].

Les concentrations sont données par :

$$C_1 = N_1/A.\lambda \quad \text{et :} \quad C_2 = N_2/A.\lambda$$

Où : N_1 et N_2 sont le nombre d'atomes présent dans chaque tranche, A est l'aire des tranches et λ est l'épaisseur des tranches.

Les atomes des différentes plaquettes vibrent continuellement avec la température. A une température donnée, chaque atome d'une tranche a une fréquence de sauter de sa tranche vers la tranche voisine ν , avec une probabilité égale dans toutes les directions. A partir de ce principe simple, le flux est donné par la première loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{II-42}$$

Avec : J : le flux des dopants C : la concentration des dopants
 D : Le coefficient de diffusion x : la profondeur de diffusion

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

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

$$J = -\frac{C D}{k T} \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad \text{II-43}$$

Où J est le flux d'atomes se déplaçant dans le cristal suivant la direction x , C la concentration des atomes en déplacement, D le coefficient de diffusion pour un mécanisme de migration donné, k la constante de Boltzmann, T la température (K) et $\partial \mu / \partial x$ le gradient de potentiel chimique suivant la direction x .

Le potentiel chimique peut s'exprimer en fonction de la concentration des atomes^[47] :

$$\mu = k T \ln (\gamma C) \quad \text{II-44}$$

avec γ le coefficient d'activité des atomes.

Nous sommes dans le cas d'une solution idéale ou fortement diluée. La seule force motrice est le gradient de concentration. Dans le cas simple d'une seule espèce diffusante et aucun autre gradient, le coefficient de diffusion D est la constante de proportionnalité entre le flux J d'une particule et le gradient de sa concentration C . Fick en déduit sa première équation qui correspond à la formule de Nernst- Einstein pour une solution idéale (équation II-45) :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}(C) \quad \text{II-45}$$

Cependant, dans le cas le plus simple d'une seule espèce diffusante soumise uniquement à son gradient de concentration, le phénomène se décrit très simplement à l'aide de la première loi de Fick, qui stipule que le flux d'impureté J (nombre d'atomes traversant l'unité de surface par unité de temps) est proportionnel (en valeur absolue) au gradient de concentration C de l'impureté :

Le flux étant généralement exprimé en atomes par centimètre carré par seconde ($\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et les concentrations en nombre d'atomes par centimètre cube (at/cm^3), D s'exprime alors en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

On pourra facilement faire l'analogie avec l'équation de la chaleur :

$$\vec{J}_Q = -k\vec{\nabla}(T) \quad \text{II-46}$$

Ou bien la loi d'ohm pour le courant électrique :

$$\vec{J} = -\sigma\vec{E} = -\sigma\vec{\nabla}(V) \quad \text{II-47}$$

Le signe négatif traduit simplement le fait que l'impureté migre des zones de forte concentration vers celles de plus faible concentration pour atteindre l'homogénéité des concentrations.

Simplifications

Il est important de remarquer que le flux est une grandeur vectorielle et donc que, dans le cas le plus général (milieu anisotrope), D est un tenseur. Néanmoins, pour les mécanismes de diffusion dans le silicium qui est un matériau à structure diamant, isotrope en l'absence de déformation, dans ce cas, le coefficient de diffusion D devient un scalaire. Nous pourrions par la suite, tout en restant dans un cas général, considérer uniquement le cas unidirectionnel pour lequel la loi de Fick se réduit à (équation II-48) :

$$J = -D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \quad \text{II-48}$$

2) Flux généralisé : Cas d'une impureté soumise à diverses forces motrices

Ci-dessus, nous avons considéré que l'impureté diffusante n'était soumise qu'à son gradient de concentration. Considérons maintenant le cas le plus général où l'impureté est soumise à des forces motrices d'origines diverses (gradient de concentration, champ de contrainte, champ électrique, ...) et que sous l'effet de ces forces (et de ses interactions avec le réseau cristallin) l'impureté acquiert une vitesse stationnaire moyenne u . Il est alors aisé de montrer que le flux des impuretés est donné par l'équation ^[39,47]:

$$J = u C \quad \text{II-49}$$

Le problème général revient donc à identifier la nature des différentes forces et à établir la relation entre force et vitesse. Dans l'hypothèse où la force motrice est due uniquement au gradient de concentration, la thermodynamique des processus irréversible permet de montrer que la force motrice est le gradient de l'entropie partielle de mélange et les calculs conduisent alors à l'équation (II-48).

Dans le cas général d'un ensemble de forces motrices, et en admettant que la vitesse moyenne de l'impureté est la somme des vitesses élémentaires qui seraient induites par chacune des forces motrices prises séparément, le flux d'impureté s'écrit sous la forme : ^[47]

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + u C \quad \text{II-50}$$

Dans cette équation, le premier terme (terme "fickien") traduit la contribution du gradient de concentration seul et le deuxième terme (terme "nernstien" ou "d'entraînement") renferme la contribution de toutes les autres forces motrices.

Un cas important à signaler : c'est celui d'une espèce chargée en présence d'un champ électrique. Dans ces conditions la vitesse d'entraînement est donné par :

$$u = \pm \mu E \quad \text{II-51}$$

où μ est la mobilité et E le champ électrique, le signe \pm dépendant du signe de la charge portée par l'impureté. Dans ces conditions le flux s'écrit simplement : ^[47]

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \mp \mu E C \quad \text{II-52}$$

Cette expression du flux, qui est bien connue en théorie du transport des charges électriques, a aussi son utilité pour le problème de la diffusion des dopants dans un semiconducteur.

3) Equation de transport - Seconde loi de Fick

Dans la réalité, la diffusion dépend d'un autre paramètre aussi important que la température, c'est : *le temps de diffusion*. Dans l'hypothèse où aucune particule n'est créée ou perdue, l'évolution temporelle de la concentration C de la particule dans le volume est égale à la divergence du flux de la particule. C'est la loi de conservation de la masse (équation II-53) ^[47] :

$$\frac{\partial}{\partial x} C(x, t) = - \frac{\partial}{\partial x} J(x, t) \quad \text{II-53}$$

En substituant l'équation II-48 dans l'équation II-53, on obtient l'équation générale de la diffusion (équation II-54) :

$$\frac{\partial}{\partial x} C(x, t) = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right) \quad \text{II-54}$$

C'est la seconde équation de Fick. Elle est dite parabolique dans le langage des mathématiques. Elle contient une dérivée du premier ordre en t et une dérivée réelle du deuxième ordre en x . Une conséquence de tout cela est que la solution n'est pas réversible dans le temps et n'est donc pas valable pour $t < 0$.

La deuxième loi de Fick est établie pour un système conservatif, c'est à dire où il n'y a ni perte ni création d'atomes de l'espèce diffusante, elle permet de décrire l'évolution temporelle de la concentration en espèce diffusante en un point donné.

Considérons maintenant un volume élémentaire dV de silicium d'épaisseur dx et de section S ($S = 1$ unité) qui voit circuler en x une densité de flux $F(x) = J(x)$ d'atomes dopants.

A un instant t on dénombre $C \cdot dx$ atomes de dopant qui vont se fixer dans le volume élémentaire. Durant un temps dt , on définit une vitesse d'accumulation du dopant $\partial C / \partial t \cdot dx$ et qui entraîne une modification de flux dans $(x+dx)$.

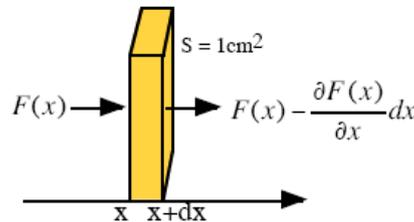


Fig.II.33 : Schématisation d'un volume élémentaire de silicium traversé par un flux de dopant [61].

Un simple bilan de matière conduit à l'équation de conservation (ou de continuité) suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad \text{II-55}$$

D'où l'on tire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{II-56}$$

Si D peut être considéré comme constant, c'est à dire indépendant de la concentration, et donc indépendant de x et de t , dans l'hypothèse d'une diffusion sous le seul effet d'un gradient de concentration, l'équation (II-48) donne [47]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{II-57}$$

Pour une espèce soumise à des forces d'entraînement supplémentaires, l'équation (II-48) avec D constant conduit à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - C \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{II-58}$$

Les équations (II-57) ou (II-58) permettent le calcul de $C(x,t)$, mais s'agissant d'équations aux dérivées partielles, du premier ordre en t et du second ordre en x , leurs solutions ne sont pas uniques.

La solution adéquate pour une situation donnée est déterminée par la connaissance d'une condition initiale et de deux conditions aux limites traduisant la réalité expérimentale. En général la résolution de ces équations n'est pas possible analytiquement, ce qui implique la nécessité d'avoir recours à des résolutions numériques.

Néanmoins, l'équation II-57 possède des solutions analytiques simples pour des conditions initiales et aux limites particulières. Ces conditions sont généralement imposées d'un point de vue expérimental afin de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion par comparaison entre les profils mesurés et ces lois simples.

XI- COEFFICIENT DE DIFFUSION DANS UN CRISTAL

Le coefficient de diffusion est une constante qui caractérise la vitesse avec laquelle se déroule la diffusion. Il est relié à la mobilité des impuretés par la relation d'Einstein :

$$D = \mu \frac{kT}{q} \quad \text{II-59}$$

Les coefficients de diffusion des différents dopants varient en fonction de la température. Leurs valeurs expérimentales dans le silicium intrinsèque sont présentées dans la figure (II.34).

On constate que suivant le dopant, les valeurs expérimentales présentent des différences de plusieurs ordres de grandeurs. Cette diversité des ordres de grandeur du coefficient de diffusion reflète simplement les différents mécanismes microscopiques par lesquels un atome peut se déplacer dans le silicium. Ces mécanismes sont intimement liés à la structure atomique (réseau) du silicium cristallin et à la position d'équilibre de l'impureté dans le réseau ^[40].

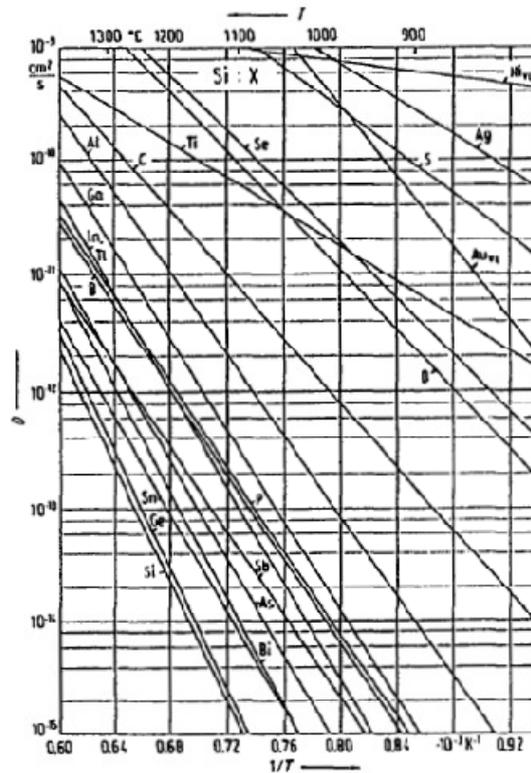


Fig.II.34 : Coefficient de diffusion en fonction de la température pour différents dopants dans le silicium^[37]

Comme on peut le constater, la diffusion est un phénomène activé thermiquement. Les variations expérimentales des coefficients de diffusion avec la température peuvent en général être décrites par une loi d'Arrhenius de type : ^[40]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \text{II-60}$$

Où : T est la température absolue (en Kelvin) et k est la constante de Boltzmann. Le paramètre ΔG (noté aussi E_a) s'appelle la différence d'énergie d'activation de la diffusion qui est une grandeur caractérisant le degré de difficulté de la diffusion d'une impureté. Elle correspond à l'enthalpie libre de Gibbs. La valeur de E_a est plus importante pour les impuretés qui diffusent par le mécanisme interstitiel que celles qui diffusent par le mécanisme lacunaire. Le tableau suivant donne des valeurs de D_0 et E_a issues de la littérature :

Dopant	D_0 (cm ² s ⁻¹)	E_a/k (K)
Aluminium	1.77	3.78 10 ⁴
Arsenic	0.058	3.83 10 ⁴
Bore	10.5	4.28 10 ⁴
Phosphore	10.5	4.28 10 ⁴

Tableau II.6 : Coefficients de diffusion de divers éléments dans le silicium ^[65].

Cherchons à présent la signification exacte du coefficient de diffusion. Le transport des atomes dans un cristal se fait grâce à la présence de défauts ponctuels dans le réseau atomique de ce cristal.

En effet, lorsqu'un défaut ponctuel est introduit dans un cristal supposé parfait, l'énergie interne H du système est augmentée en raison de l'énergie de formation du défaut. De plus, l'introduction de ce défaut induit une augmentation de l'entropie de configuration S du système, car cette perturbation peut être placée en divers lieux et de diverses façons dans ce même cristal.

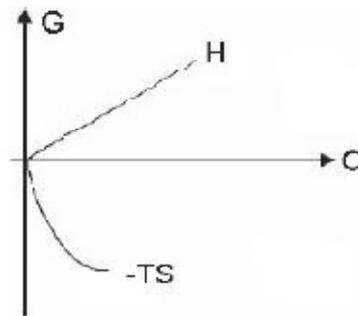


Fig.II.35 : Représentation schématique de la variation d'enthalpie libre (G) d'un système en fonction de la concentration de défauts (C) introduit dans le cristal. H et S étant respectivement l'énergie interne et l'entropie du système^[40].

La variation de l'enthalpie libre est donnée par la formule suivante, qui est déduite des lois de la thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{II-61}$$

Avec H l'enthalpie, T la température et S l'entropie.

La présence de défauts ponctuels dans le réseau permet de minimiser l'énergie du cristal jusqu'à une concentration critique pour laquelle l'augmentation de l'énergie interne n'est plus compensée par celle de l'entropie. La concentration de défauts joue un rôle essentiel dans la diffusion des dopants. Les défauts servent de « véhicule » au dopant pour la diffusion. Dans un cristal parfait, les atomes ne peuvent pas bouger. On s'attend donc à ce que le coefficient de diffusion dépende du nombre de ces défauts. A l'échelle microscopique ou atomique, lorsqu'un défaut migre d'un site d'énergie minimum s_1 vers un autre site s_2 équivalent, il doit franchir la barrière énergétique notée ΔG_m . Sachant que l'enthalpie libre est la somme de l'enthalpie de migration ΔG_m et de l'enthalpie de formation ΔG_f , l'enthalpie libre de Gibbs (G) du cristal est minimale lorsque l'on se situe sur un site stable (d'énergie minimum), s_1 ou s_2 (situation d'équilibre thermodynamique).

A cause de l'agitation thermique, l'atome vibre avec une fréquence ν_0 , proche de la fréquence de Debye du cristal. Ce déplacement s'accompagne obligatoirement d'une déformation du réseau cristallin, et donc d'une augmentation de G .

De même, la particule peut franchir la barrière de potentiel ΔG_m qui représente la différence d'enthalpie libre de Gibbs (de migration) du cristal entre sa valeur au point col et celle de l'équilibre.

L'espèce diffusante saute d'un site atomique stable à un autre avec une fréquence ν . Cette fréquence peut s'écrire :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad \text{II-62}$$

Pour un mécanisme atomique donné, l'énergie d'activation, ainsi que le terme pré exponentiel D_0 peuvent être reliés aux paramètres physiques décrivant le saut élémentaire. Il faut tout d'abord, indépendamment du mécanisme mis en jeu, établir la relation existant entre le coefficient de diffusion (à l'échelle macroscopique) et la fréquence de saut (à l'échelle microscopique).

Il est évident que, quel que soit le mécanisme élémentaire, un atome ne peut se déplacer dans un cristal que par une succession de sauts élémentaires. Si ces sauts ont lieu d'une façon aléatoire (chaque saut étant indépendant du saut précédent), on peut montrer que, dans un cristal, le coefficient de diffusion peut s'exprimer de façon générale par l'équation II-60 :

$$D = g a^2 \nu C_{\text{configuration}} \quad \text{II-63}$$

Où g est un terme géométrique lié au type de cristal considéré, a est la longueur du saut élémentaire (distance entre s_1 et s_2 sur la figure II.35), c'est à dire la distance entre deux atomes premiers voisins ($a=2,35\text{\AA}$ pour le silicium) et $C_{\text{configuration}}$ est la concentration de configuration permettant le saut.

Dans la réalité, la succession des sauts atomiques ne se produisent pas d'une façon purement aléatoire, un saut pouvant être corrélé au saut précédent. On introduit alors un facteur multiplicatif correctif f dans l'équation précédente. Ce facteur de corrélation est compris entre 0 et 1. Sa valeur dépend de la structure du réseau cristallin et du mécanisme atomique de diffusion.

Nous pouvons maintenant comprendre l'origine microscopique des ordres de grandeur des énergies d'activation pour les différents mécanismes de diffusion.

XII- CONCLUSION

La formation de l'émetteur des cellules solaires par diffusion est une étape très importante dans la fabrication des cellules photovoltaïques. Dans le présent chapitre, nous avons donné tous les outils nécessaires pour bien décrire ce phénomène et comprendre ainsi ses mécanismes.

La compréhension des phénomènes de diffusion des dopants passe par le rappel des équations générales de Fick mais surtout par une bonne connaissance des défauts ponctuels du silicium. La première loi de Fick traduit la dépendance entre le flux d'espèces diffusantes et leurs concentrations. Etablie pour un système conservatif, c'est-à-dire où il n'y a ni perte, ni création d'atomes de l'espèce diffusante, la deuxième loi de Fick permet de décrire l'évolution temporelle de la concentration en espèce diffusante en un point donné.

Dans le cas de la diffusion de dopants, ces lois énoncées par Fick, valables pour des phénomènes de diffusion proches de l'équilibre thermodynamique, s'avèrent trop simplistes car le coefficient de diffusion, d'une espèce diffusante, est une quantité complexe dépendante entre autre de la concentration en impuretés mais aussi de la présence de défauts ponctuels et de précipités de certaines espèces.

La prise en compte des défauts ponctuels générés est primordiale pour comprendre, simuler ou modéliser des profils de diffusion. Ceux-ci participent aux mécanismes de diffusion des dopants au sein de la matrice silicium. Le rappel donc des caractéristiques physiques et thermodynamiques de ces défauts intrinsèques présents dans le réseau cristallin du silicium était très important.

Nous avons rappelé un bref descriptif des travaux expérimentaux et théoriques réalisés sur le sujet, et nous avons vu plus précisément comment ces défauts interviennent dans les différents mécanismes atomistiques de la diffusion.

L'autodiffusion dans le silicium peut être considérée comme un cas limite de la diffusion des impuretés stables en site substitutionnel, où la diffusion des atomes n'apporte aucun excès de charge et n'introduit pas de distorsion dans le réseau cristallin. Pour ces raisons, l'étude de l'autodiffusion devient très importante dans la compréhension des mécanismes de diffusion des dopants.

Dans les chapitres suivants, nous allons voir les résultats de simulation pour la cellule solaire à base de silicium de type P et de type N.

CHAPITRE III

Optimisation des cellules solaires de type P

I-Introduction

Une façon d'exploiter l'énergie solaire est d'utiliser des cellules photovoltaïques qui convertissent l'énergie véhiculée par le rayonnement incident en un courant électrique continu. Cette conversion est basée sur l'effet photovoltaïque engendré par l'absorption de photons. Une partie des photons absorbés génère des paires électron-trou dans lesquelles un champ électrique est créé dans la zone de charge d'espace d'une jonction p-n. Un tel dispositif est appelé diode p-n.

Une autre façon d'amplifier ce courant est de réduire l'épaisseur de la première zone qui absorbe une partie de la lumière incidente. Actuellement, la recherche dans le domaine des cellules solaires à base du silicium est orientée vers le silicium multicristallin. Ceci est dû principalement à deux facteurs importants; Le faible prix de revient et le contrôle des propriétés du matériau à travers la taille, la composition chimique des grains et l'orientation des joints des grains durant l'élaboration.

Dans la littérature, de nombreux auteurs ont essayé de mettre en évidence les paramètres limitatifs du rendement des cellules solaires. La connaissance détaillée de ces paramètres limitatifs et l'évolution de la technologie ont permis d'augmenter le rendement des cellules solaires au silicium de 6 % en 1954 au laboratoire Bell à une valeur supérieure à 24 % en 1990 [56].

Dans ce chapitre, nous allons présenter le calcul du rendement d'une cellule photovoltaïque ainsi que l'effet des différents paramètres physiques et technologiques sur les performances photovoltaïques des dispositifs à base de silicium de type P.

II-Schéma des cellules solaires conventionnelles

Le procédé d'élaboration des cellules solaires constitue une méthode économique permettant de produire des éléments photovoltaïques à bas coût. Les techniques mises en œuvre sont simples et rapides. Notons que PHOTOWATT assure la fabrication des panneaux solaires depuis la réalisation de lingots de silicium multicristallin jusqu'à l'encapsulation des cellules.

La fusion des lingots est réalisée selon le procédé POLIX permettant d'obtenir une cristallisation directionnelle. Le silicium se présente sous la forme de gros grains, allongés transversalement à la cellule. Cela confère aux porteurs minoritaires une longueur

de diffusion élevée. Ces lingots sont ensuite débités en briques qui sont elles-mêmes sciées en plaques minces.

Les dimensions de ces plaques dépassent celles de la cellule définitive pour permettre le décapage (A) par immersion dans un bain de soude. Cette opération a pour double objectif l'élimination de la couche perturbée par le sciage et la texturation de la surface par la formation de pyramides sur les grains orientés $\langle 100 \rangle$ (attaque préférentielle selon les directions denses). Ces pyramides constituent des pièges pour le rayonnement incident augmentant ainsi l'absorption. L'émetteur n^+ est réalisé par diffusion de phosphore par bullage dans du $POCl_3$.

L'étape suivante est le décapage du verre au phosphore dans du HF ouvrant par la même les bords de la cellule. Une oxydation sèche assure la passivation du dispositif. Le dépôt de la couche antireflet en dioxyde de titane est effectué par spray. Sa cuisson dans un four à passage intervient en même temps que celle des contacts, déposés au préalable par sérigraphie.

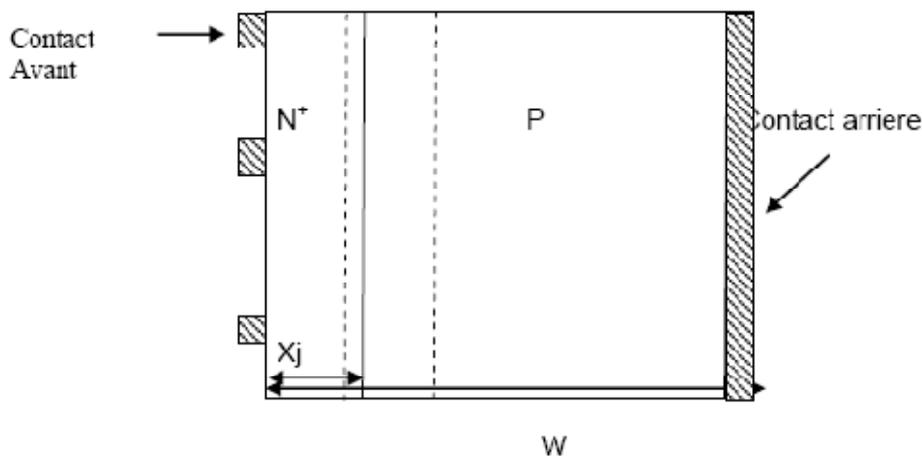


Figure III.1. Schéma de la cellule solaire à base de silicium^[2]

III-Optimisation des cellules solaires conventionnelles

La structure de la cellule utilisée pour la simulation consiste en une jonction N^+P de section 1cm^2 , dotée d'une région d'émetteur de type N d'épaisseur X_j (μm) dopée n^+ , d'une base dopée P et une épaisseur de la cellule X_e de $200\ \mu\text{m}$. Les recombinaisons en face avant et arrière sont prises pour S_F et S_B de l'ordre de 10^3 et 10^7cm/s , respectivement.

Pour simuler l'influence des différents paramètres, nous avons tout d'abord défini une cellule solaire de référence (conventionnelle) avec un ensemble des paramètres fixés, puis nous avons fait varier les paramètres un par un (les autres restant fixes) afin d'analyser leur influence sur les caractéristiques de la cellule solaire.

Les valeurs des paramètres de la cellule conventionnelle de silicium type P sont les suivantes :

<i>Couche antireflet</i>	
n_{car}	2.03
d_{car} (nm)	75
<i>Texturisation</i>	
Angle (°)	54.74
Depth (µm)	3
<i>Emetteur</i>	
X_j (µm)	0.5
N_s (cm^{-3})	2×10^{21}
Profil de diffusion :	Erfc
<i>Base</i>	
ρ (Ωcm^{-1})	0.1 à 1
τ (µs)	1 à 10
X_e (µm)	200
<i>BSF</i>	
X_{BSF} (µm)	5
C_{BSF} (cm^{-3})	5×10^{19}
<i>Passivation</i>	
S_F (cm/s)	10^3
S_B (cm/s)	10^7

Avec n_{car} : indice de réfraction de la couche antireflet.

d_{car} : épaisseur de la couche antireflet en (nm)

Depth : profondeur de texturisation en (µm)

Angle : angle facial de texturisation en degré.

X_j : profondeur de jonction en (μm)

N_s : concentration des atomes en (cm^{-3})

ρ : résistivité en (Ωcm)

τ : durée de vie des porteurs minoritaires en (μs)

X_e : épaisseur de la cellule solaire en (μm)

X_{BSF} : épaisseur de la couche de BSF en (μm)

C_{BSF} : concentration des atomes de la couche de BSF en (cm^{-3})

S_F, S_b : vitesse de recombinaison des faces avant et arrière de la cellule en (cm/s)

1)-Effet de la couche anti reflet

Test sans couche anti reflet

Nous considérons une cellule sans la couche antireflet SiN et nous gardons les autres paramètres de la cellule de référence. Les résultats obtenus dans ce cas sont les suivants :

$P_{max} = 9.929 \text{ mW}$, $V_{oc} = 0.60220\text{V}$, $I_{cc} = 20.1 \text{ mA}$ et $\eta = 09.92 \%$.

Test avec couche antireflet

On remarque que dans le graphe ci-dessous, plus l'épaisseur est importante et plus le rendement est grand. En effet, lorsque l'épaisseur de la couche antireflet augmente, le piégeage de la lumière est important. Ceci reste vrai jusqu'à l'obtention de la condition sur le quart d'onde $\lambda/4$. Au-delà de cette condition, l'absorption devient de plus en plus dominante, ce qui commence à réduire le rendement de conversion de la cellule.

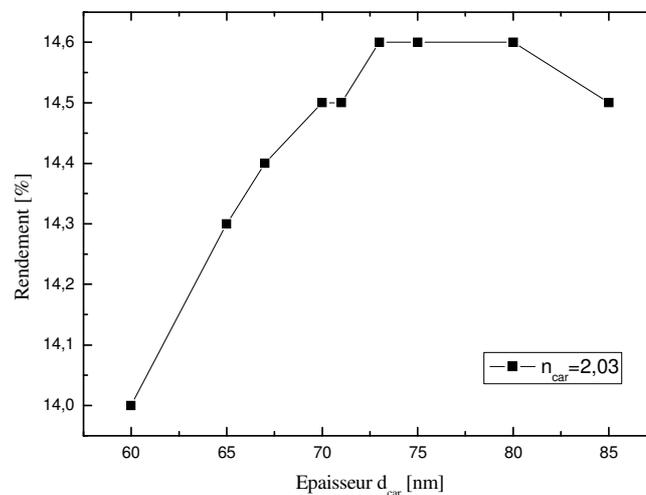


Figure III.2 : Le rendement en fonction de l'épaisseur de la couche antireflet d_{car}

Pour la deuxième courbe concernant l'indice de réfraction, on remarque que dans l'intervalle [1.5, 2], il y a une augmentation due à la réduction des réflexions (ou les couches sont de plus en plus riches en azote). A partir de point stœchiométrique, on remarque qu'il y a diminution du rendement due à l'augmentation de l'absorption car la couche est de plus en plus riche en silicium.

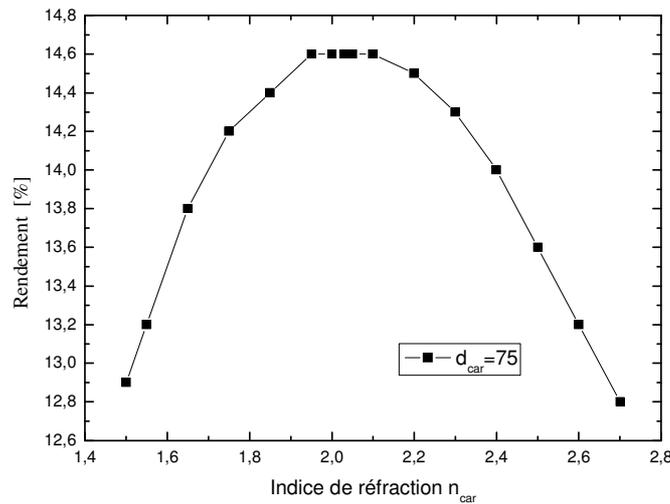


Figure III.3: Le rendement en fonction de n_{car} pour $d_{car} = 75\text{nm}$

2)-Effet de l'émetteur

Maintenant, nous fixons tous les paramètres de la cellule et nous ne faisons varier que le dopage de l'émetteur pour différentes valeurs de longueurs de diffusion. Nous remarquons que la variation du rendement et de la tension en circuit ouvert est remarquable. Dans l'intervalle $[10^{18}, 10^{19}] \text{cm}^{-3}$, le rendement a une valeur presque constante. Au delà de 10^{19}cm^{-3} , l'élévation du niveau de dopage de l'émetteur diminue la hauteur de la barrière de potentiel. Une croissance du dopage de l'émetteur conduit à une dégradation des performances photovoltaïques du dispositif car la réduction de la largeur de la bande interdite provoque une augmentation du taux des recombinaisons Auger.

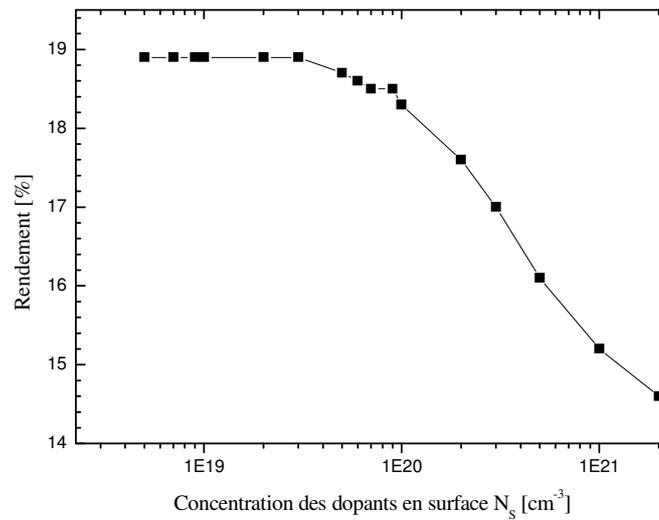


Figure III.4: Le rendement en fonction de concentration N_s pour $d_{car} = 75 \text{ nm}$ et $n_{car} = 2.03$, $X_j = 0.1 \mu\text{m}$

Le rendement en fonction de la profondeur de jonction (figure III-5) est caractérisé par sa diminution à cause de l'augmentation de la recombinaison avant d'arriver à la zone de charge d'espace.

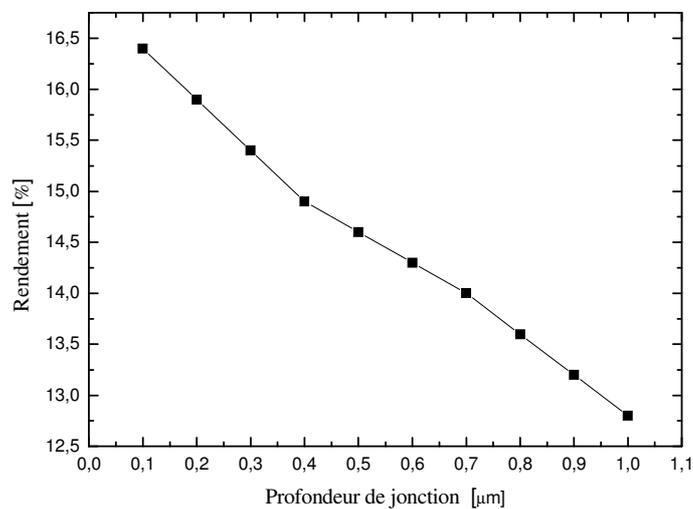


Figure III.5: Le rendement en fonction de profondeur de jonction pour $d_{car} = 75 \text{ nm}$ et $n_{car} = 2.03$

Dans la figure suivante, nous observons que le rendement diminue lorsque la concentration N_s augmente car les porteurs se recombinent par procédé Auger. D'autre

part, nous constatons que le profil Erfc permet d'assurer meilleur rendement aux fortes concentrations en surface (réalité).

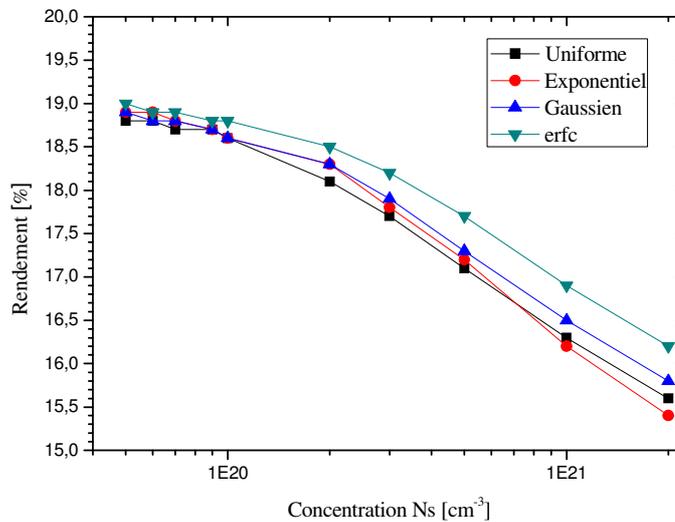


Figure III.6 : Le rendement en fonction de profil de diffusion $d_{car} = 75 \text{ nm}$, $n_{car} = 2.03$ et $X_j = 0.1 \mu\text{m}$

3)-Effet de la base

On remarque que le rendement en fonction de la résistivité est faible avant qu'il atteigne son maximum, ce qui est due à un effet considérable du fort dopage (excès des recombinaisons Auger en volume). Après, il commence à diminuer à partir de $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ou il y a une influence de la hauteur de la barrière de potentiel.

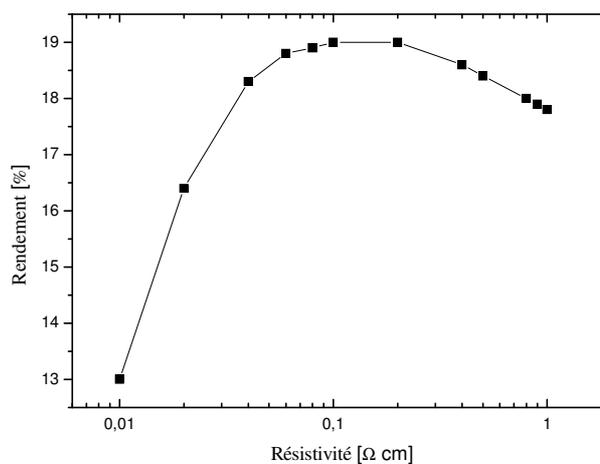


Figure III.7 : Le rendement en fonction de résistivité pour $d_{car} = 75 \text{ nm}$, $n_{car} = 2.03$, $X_j = 0.1 \mu\text{m}$ et $N_s = 5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

D'après les résultats obtenus, on peut déduire que le rendement de la cellule dépend fortement de la longueur de diffusion ou autrement dit, de la durée de vie, ce qui est confirmé par la relation entre le photocourant I_{ph} et les longueurs de diffusion L_n et L_p . Les cellules solaires à base de silicium cristallin ont des rendements dès que les longueurs de diffusion sont égales ou dépassent l'épaisseur des cellules. C'est un paramètre extrêmement influant sur le rendement des cellules solaires. Les trois paramètres de la cellule (le rendement, le courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert) dépendent fortement de la longueur de diffusion. Dans la courbe du rendement en fonction de la durée de vie des porteurs minoritaires, on remarque qu'il y a une augmentation du rendement avec l'augmentation de τ qui est due à l'élimination des recombinaisons en volume.

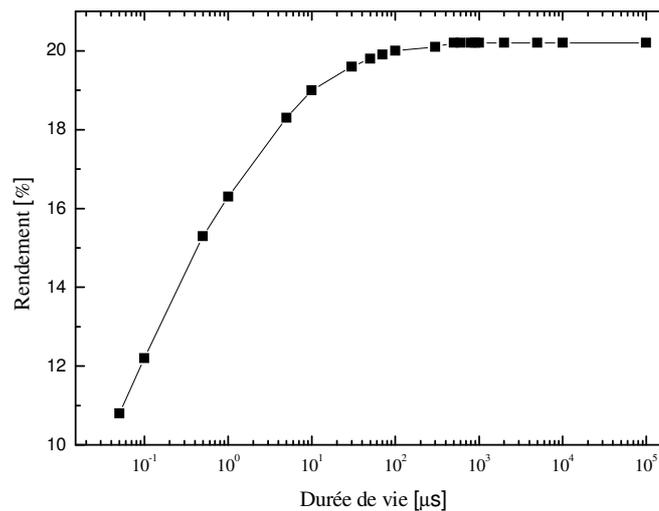


Figure III.8 : Le rendement en fonction de la durée de vie pour $d_{car} = 75\text{nm}$, $n_{car} = 2.03$, $X_j = 0.1\ \mu\text{m}$, $X_e = 200\ \mu\text{m}$, $N_s = 5.10^{19}\text{cm}^{-3}$ et $\rho = 0.1\ \Omega\text{cm}^{-1}$

Pour étudier l'influence de l'épaisseur de la cellule sur le rendement, nous avons varié cette dernière tout en fixant les autres paramètres. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'épaisseur de la cellule est un facteur important pour l'absorption des photons. Il n'est pas nécessaire de fabriquer des cellules solaires cristallines avec des épaisseurs trop grandes. Pour cela, nous choisissons l'épaisseur de $200\ \mu\text{m}$ permettant d'atteindre un rendement de 20.2%. En comparant une cellule de

250 μm et une cellule de 150 μm , nous pouvons dire qu'une différence de 100 μm peut augmenter le rendement que de 0,8%.

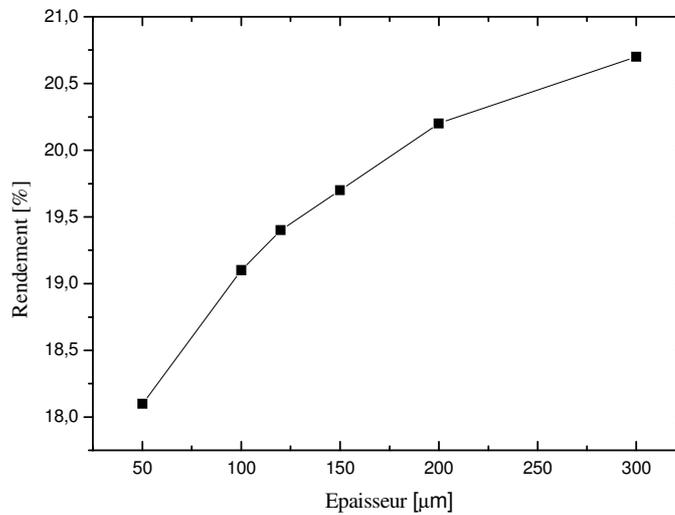


Figure III.9 : Le rendement en fonction de l'épaisseur X_e pour $d_{car} = 75\text{nm}$, $n_{car} = 2.03$, $X_j = 0.1\ \mu\text{m}$, $N_S = 5.10^{19}\text{cm}^{-3}$, $\rho = 0.1\ \Omega\text{cm}^{-1}$ et $\tau = 350\ \mu.s$.

4)-Effet de BSF

Nous pouvons constater qu'il y a une valeur optimale du dopage du BSF qui correspond au maximum du rendement de la cellule. Pour une cellule de référence sur un BSF de type P avec une longueur de diffusion de 400 μm , le dopage optimal est égal à 10^{19}cm^{-3} . Si la couche est faiblement dopée, la hauteur de barrière de potentiel de la jonction p-n est réduite. Dans ce cas, le champ électrique de la jonction p-n est moins fort et les conditions de collecte des porteurs sont mauvaises.

On remarque que le rendement de la cellule solaire augmente en fonction de l'augmentation de la concentration du BSF jusqu'à atteindre une valeur constante pour 5.10^{19}cm^{-3} qui représente sa valeur optimale. De même pour le rendement en fonction de l'épaisseur du BSF. Il augmente progressivement jusqu'à atteindre son point optimum situé à 5 μm .

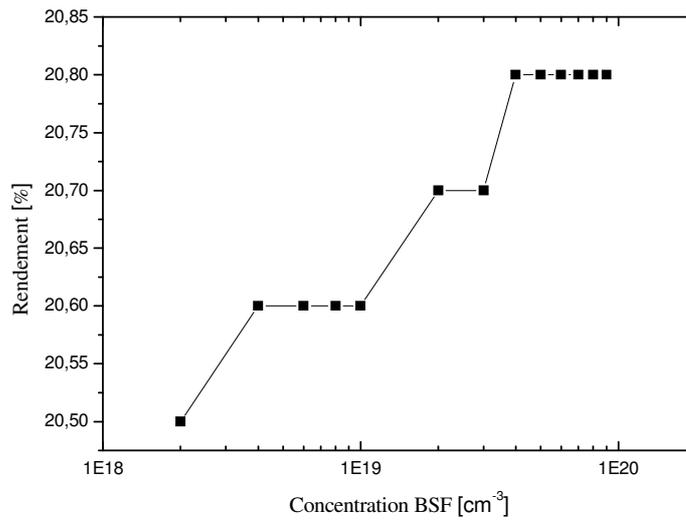


Figure III.11: Le rendement en fonction de la concentration de BSF pour $d_{car} = 75nm$, $n_{car} = 2.03$, $X_j = 0.1 \mu m$, $N_s = 5.10^{19} cm^{-3}$, $\rho = 0.1 \Omega cm^{-1}$, $\tau = 350 \mu s$ et $X_e = 200 \mu m$.

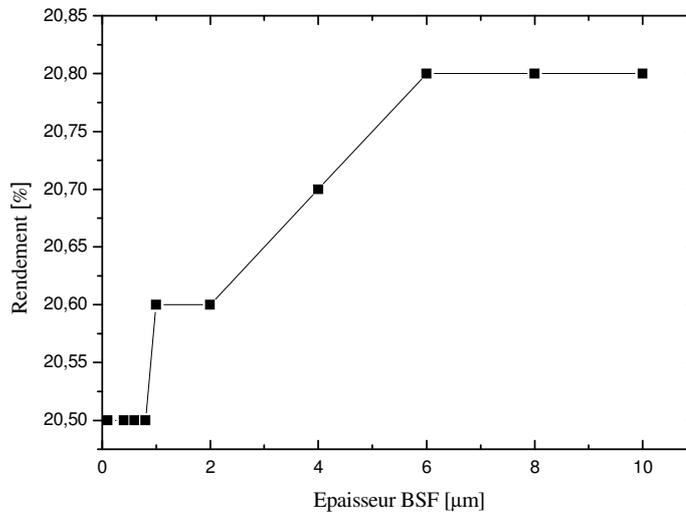


Figure III.10: Rendement en fonction de l'épaisseur de BSF pour $d_{car} = 75nm$, $n_{car} = 2.03$, $X_j = 0.1 \mu m$, $\rho = 0.1 \Omega cm^{-1}$, $\tau = 350 \mu s$, $X_e = 200 \mu m$ et $C_{BSF} = 4.10^{19} cm^{-3}$.

5)-Effet de passivation

Pour examiner l'influence de la recombinaison sur les faces avant et arrière de la cellule, nous avons fait varier ces deux paramètres séparément. Les résultats de la

simulation sont présentés sur les figures ci-dessous. On constate que la vitesse de recombinaison en surface est un paramètre très influant du rendement des cellules solaires. La grande vitesse de recombinaison peut dégrader rapidement le rendement. Cependant, si la vitesse de recombinaison en surface est inférieure à 1000 cm/s , elle n'a plus d'influence importante sur les caractéristiques de la cellule.

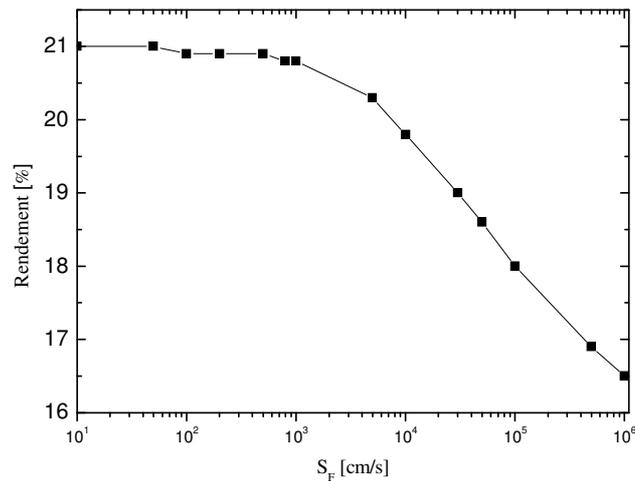


Figure III.12 : Le rendement en fonction de S_F pour $d_{car} = 75 \text{ nm}$, $n_{car} = 2.03$, $X_j = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$, $N_S = 5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\rho = 0.1 \text{ }\Omega\text{cm}^{-1}$, $\tau = 350 \text{ }\mu\text{s}$, $X_e = 300 \text{ }\mu\text{m}$, $C_{BSF} = 4.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $X_{BSF} = 6 \text{ }\mu\text{m}$.

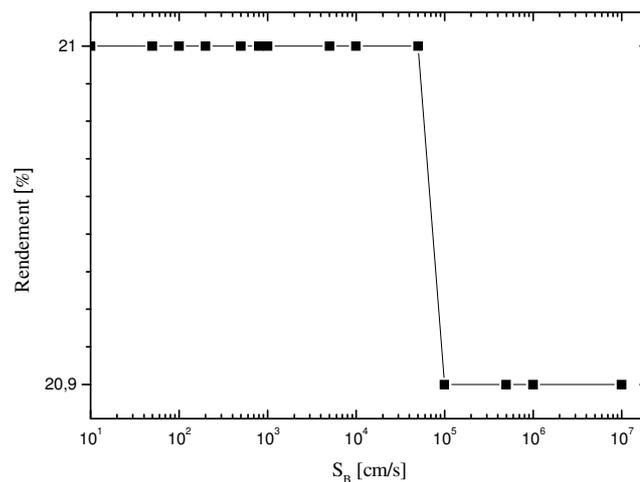


Figure III.13: Le rendement en fonction de S_B pour $d_{car} = 75 \text{ nm}$, $n_{car} = 2.03$, $X_j = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$, $N_S = 5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\rho = 0.1 \text{ }\Omega\text{cm}^{-1}$, $\tau = 350 \text{ }\mu\text{s}$, $X_e = 300 \text{ }\mu\text{m}$, $C_{BSF} = 4.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $X_{BSF} = 6 \text{ }\mu\text{m}$ et $S_F = 100 \text{ cm.s}^{-1}$.

6)-Caractéristique $I - V$

La cellule solaire simulée est à base de silicium d'épaisseur $300\mu\text{m}$ dopée à $2.34.10^{17}\text{cm}^{-3}$, avec une face avant (face éclairée) texturée en pyramides inversées. Le BSF est d'épaisseur $5\mu\text{m}$ dopé à 4.10^{19}cm^{-3} .

Les résultats obtenus sont :

$$P_{max} = 20.9 \text{ mW}, \eta = 20.9 \% , V_{co} = 0.7011, I_{cc} = 35.2 \text{ mA}$$

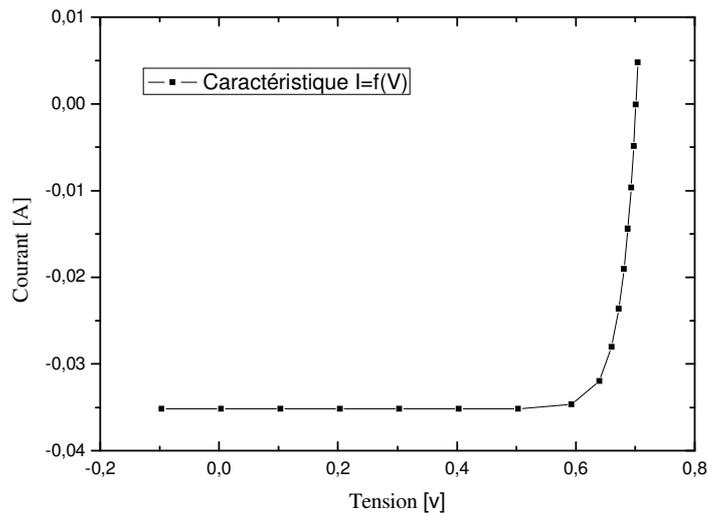


Figure III.14: La caractéristique $I(V)$ de la cellule solaire type P

7)-Réponse spectrale

La zone p/p+ engendre un champ électrique interne et joue un rôle important dans le fonctionnement des cellules solaires. En effet, elle a quatre effets sur les performances des cellules solaires :

- Repousser les électrons vers la jonction n+p et améliorer le rendement de collecte des porteurs.
- Motiver le piégeage des porteurs minoritaires.
- Diminuer les recombinaisons en surfaces arrière des porteurs minoritaires.
- Augmenter l'absorption optique d'une partie du spectre solaire incident.

La figure III.15 représente le rendement quantique interne. La réponse spectrale est

obtenue en utilisant l'expression suivante : $RS = \frac{q \cdot (1-R)}{h \cdot \nu \cdot RQI}$

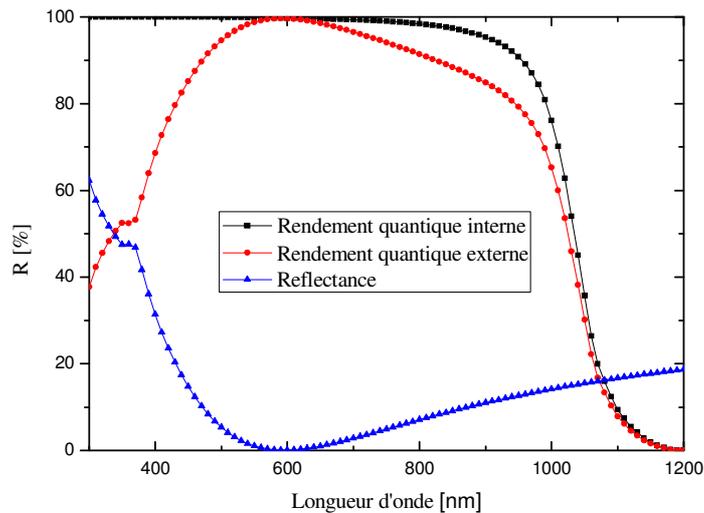


Figure III.15: La réponse spectrale de la cellule solaire type P

avec RQI le rendement quantique interne et R le coefficient de réflexion.

IV-Conclusion

Quelque soit la structure d'une cellule solaire, une optimisation de ses paramètres est nécessaire pour avoir un bon rendement. Le rendement énergétique est représentatif de plusieurs de ces paramètres comme la tension en circuit ouvert, le courant de court-circuit, le facteur de forme. Ces paramètres sont quant à eux directement reliés à la technologie de fabrication du matériau de base utilisé pour la réalisation de la cellule ainsi qu'à la technologie du composant lui-même. Les valeurs des paramètres optimaux dépendent, bien sûr, de la structure de la cellule solaire, de la qualité du matériau, de la vitesse de recombinaison en surface (faces avant et arrière), etc... L'optimisation de la cellule solaire comprend donc l'étude de l'influence de ces paramètres sur le rendement afin d'obtenir une structure conduisant au rendement maximum.

CHAPITRE IV

Optimisation des cellules solaires de type N

I- INTRODUCTION

La conversion photovoltaïque est la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les dispositifs capables d'effectuer cette transformation sont appelés cellules solaires. Leurs rendements étaient relativement très faibles, ce qui a donné motivation à l'étude des facteurs limitatifs du rendement de conversion. Aux cours de ces dernières années, des améliorations considérables concernant les performances des cellules solaires ont permis d'aboutir à des rendements de conversion photovoltaïque des cellules solaires à base de silicium. La plupart des perfectionnements concernant les cellules solaires à base de silicium ont pour origine l'amélioration de leurs structures (Ex: surfaces texturisées pour le piégeage de la lumière) et leurs passivations de surface (Ex: et interfaces SiN/Si pour réduire la vitesse de recombinaison en surface). On donnera une comparaison et une optimisation du rendement des cellules solaires à base de silicium de type N de la même façon que nous avons fait avec celle de type P en utilisant les simulations convenables par PC1D.

II- SCHEMA D'UNE CELLULE SOLAIRE CONVENTIONNELLE

La structure de la cellule utilisée pour la simulation consiste en une jonction P+N de section 1cm^2 , une région d'émetteur de type P d'épaisseur X_j (μm) dopé P+, une base dopée N et une épaisseur de la cellule X_e de $200\ \mu\text{m}$. Les recombinaisons en face avant et arrière sont prises pour S_F et S_B de l'ordre de 10^3 et 10^7 cm/s.

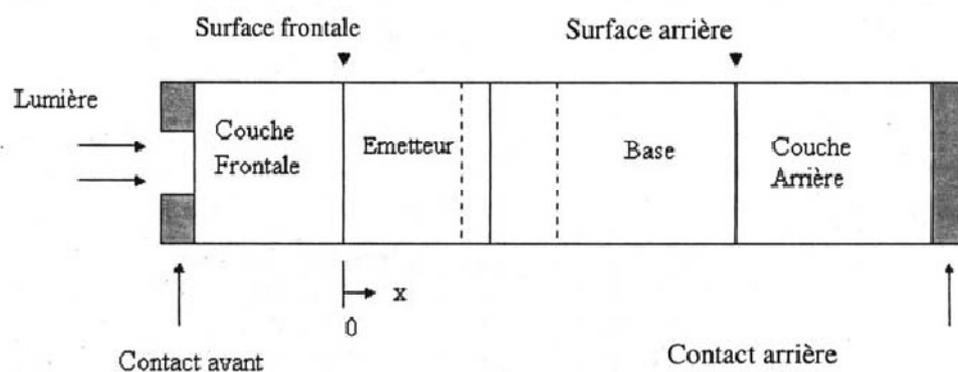


Fig.IV.1: Structure généralisée d'une cellule solaire

III- OPTIMISATION DES CELLULES SOLAIRES CONVENTIONNELLES

Pour simuler l'influence des différents paramètres, nous avons aussi tout d'abord défini une cellule solaire de référence (conventionnelle) avec un ensemble des paramètres

fixés comme dans le chapitre précédent. Ensuite, nous avons fait varier les paramètres un par un (les autres restant fixes) afin d'analyser leur influence sur les caractéristiques de la cellule solaire.

Les valeurs des paramètres de la cellule conventionnelle de silicium type N sont les suivantes :

<i>Couche antireflet</i>	
n_{car}	2.05
d_{car} (nm)	80
<i>Texturisation</i>	
Angle (°)	54.74
Depth (µm)	3
<i>Emetteur</i>	
Xj (µm)	0.5
Ns (cm^{-3})	5.10^{19}
Profil de diffusion :	Gaussien
<i>Base</i>	
ρ (Ωcm^{-1})	0.1
τ (µs)	100
Xe (µm)	200
<i>BSF</i>	
X_{BSF} (µm)	5
C_{BSF} (cm^{-3})	2.10^{20}
<i>Passivation</i>	
S_F (cm/s)	10^3
S_B (cm/s)	10^7

Avec n_{car} : indice de réfraction de la couche antireflet.

d_{car} : épaisseur de la couche antireflet en (nm)

Depth: profondeur de texturisation en (µm)

Angle : angle de texturisation en degré.

Xj : profondeur de jonction en (µm)

N_s : concentration des atomes en (cm^{-3})

ρ : résistivité en (Ωcm^{-1})

τ : durée de vie des porteurs minoritaires en (μs)

X_e : épaisseur de la cellule solaire en (μm)

X_{BSF} : épaisseur de la couche de BSF en (μm)

C_{BSF} : concentration de la couche de BSF en (cm^{-3})

S_F : vitesse de recombinaison de la face avant de la cellule en (cm/s)

S_B : vitesse de recombinaison de la face arrière de la cellule en (cm/s)

1) Effet de la couche anti reflet

Test sans couche anti reflet

Nous considérons une cellule solaire sans la couche antireflet :

$$P_{max} = 13.6 \text{ mW} , V_{oc} = 0.6719 \text{ V} , I_{cc} = 24.1 \text{ mA} , \eta = 13.6\%$$

Test avec couche antireflet

On remarque que le rendement trouve son maximum entre les deux points de l'épaisseur de la couche antireflet **70 et 75 nm**. Ensuite, il subit une dégradation qui est due à l'absorption optique augmentée (*Figure IV.2*).

Pour le deuxième graphe concernant le rendement en fonction de l'indice de réfraction .on remarque qu'il y a augmentation du rendement qui est due à la réduction de réflexion jusqu'à atteindre son maximum en 2 à peu près. Ensuite, il commence à chuter car la couche est de plus en plus riche en silicium (*Figure IV.3*).

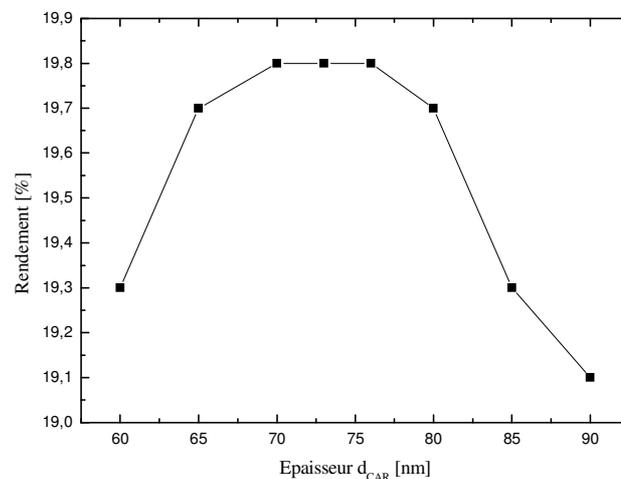
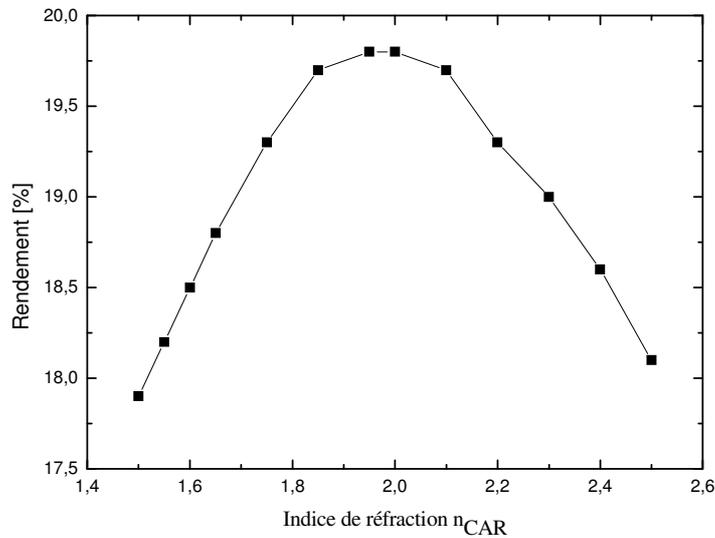


Figure IV.2 : influence de l'épaisseur d_{car} sur le rendementFigure IV.3 : influence de l'indice de réfraction n_{car} sur le rendement pour $d_{CAR} = 76\text{nm}$

2) Effet de l'émetteur

Nous fixons tous les paramètres de la cellule et nous faisons varier le dopage de l'émetteur. Pour une concentration des dopants $[10^{19} - 10^{20}] \text{cm}^{-3}$, le rendement est constant. Ensuite, il diminue avec l'augmentation de la concentration, ce qui est expliquée par la forte recombinaison des porteurs par le procédé Auger.

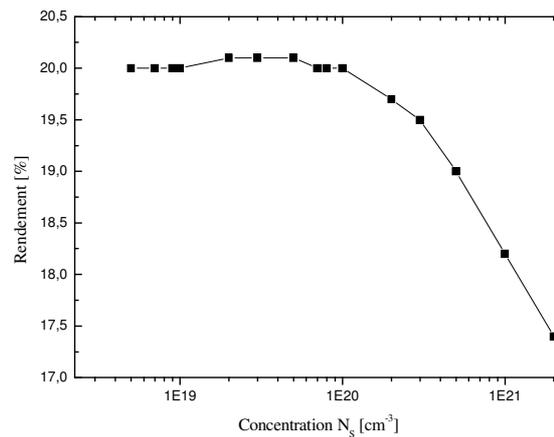


Figure IV.4: influence de la concentration N_s sur le rendement pour $d_{CAR} = 76 \text{ nm}$, $n_{CAR} = 2.03$ et $X_j = 0.1 \mu\text{m}$

Lorsque la profondeur de jonction augmente, une diminution du rendement se produit. Ceci est dû à une augmentation de la recombinaison des porteurs avant d'arriver à la zone de charge d'espace.

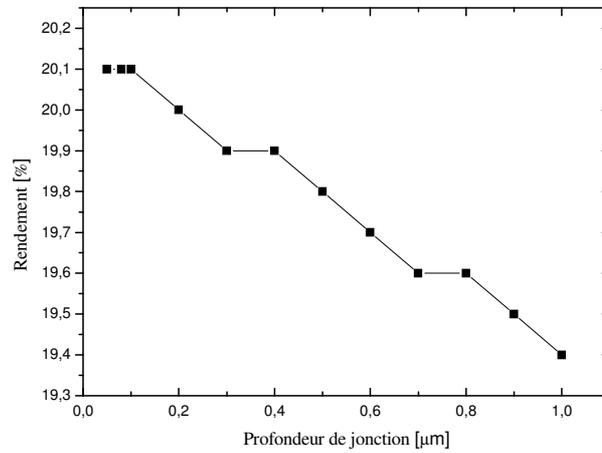


Figure IV.5 : influence de la profondeur de jonction sur le rendement pour $d_{CAR} = 76 \text{ nm}$ et $n_{CAR} = 2.03$

3) Effet de la base

On voit que le rendement en fonction de la résistivité atteint son maximum pour $0.1 \Omega\text{cm}$. Au-delà de cette valeur, le rendement est faible, ce qui est due à la recombinaison Auger en volume.

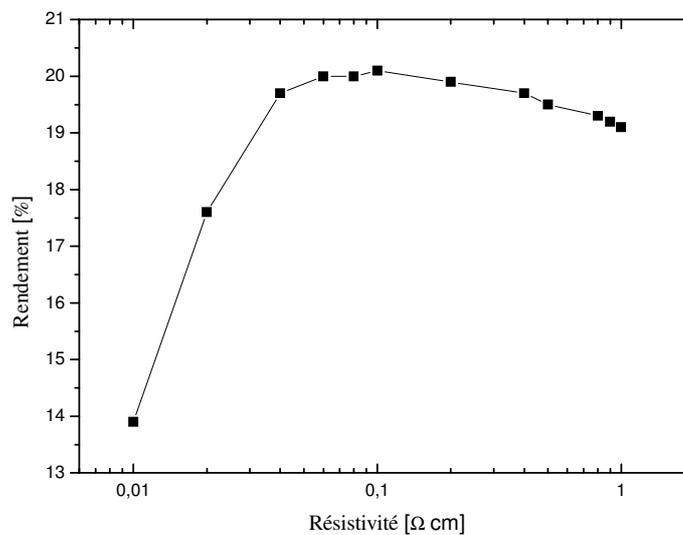


Figure IV.6 : influence de la résistivité sur le rendement pour $d_{CAR} = 76 \text{ nm}$, $n_{CAR} = 2.03$, $X_j = 0.1 \mu\text{m}$ et $N_s = 2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$

De même, on peut déduire que le rendement de la cellule dépend fortement de la longueur de diffusion ce qui est confirmée par la relation entre le photocourant I_{ph} et les longueurs de diffusion L_n et L_p . Dans ce graphe, on remarque qu'il y a une augmentation du rendement avec l'augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires qui est due à l'élimination de recombinaison en volume.

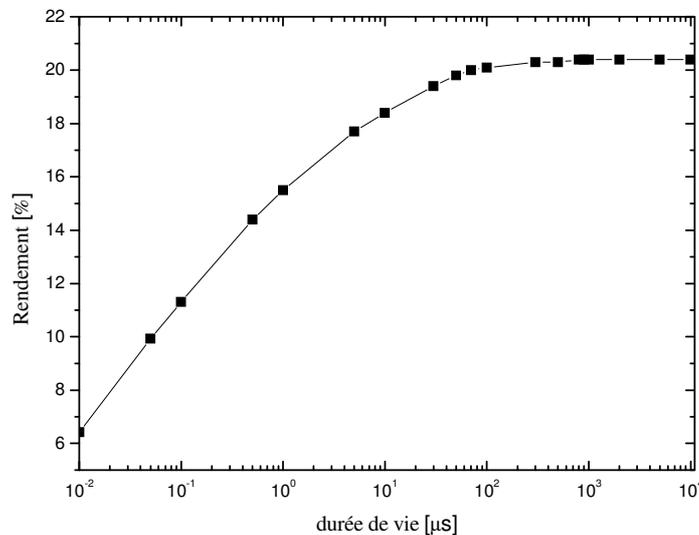


Figure IV.7 : influence de la durée de vie sur le rendement pour $d_{CAR} = 76 \text{ nm}$, $n_{CAR} = 2.03$, $X_j = 0.1 \mu\text{m}$, $N_s = 2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et $\rho = 0.1 \Omega \text{ cm}^{-1}$

Pour le rendement en fonction de l'épaisseur, on remarque qu'il y a une amélioration du rendement en fonction de l'augmentation de l'épaisseur. D'après ce résultat, nous pouvons conclure que l'épaisseur de la cellule est un facteur important pour l'absorption des photons surtout celles de grandes longueurs d'onde, mais il ne faut pas fabriquer des cellules solaires à grandes épaisseurs car une épaisseur de $200 \mu\text{m}$ est suffisante pour arriver à un rendement élevé. Par ailleurs, plus l'épaisseur est grande et plus le prix final de revient est grand.

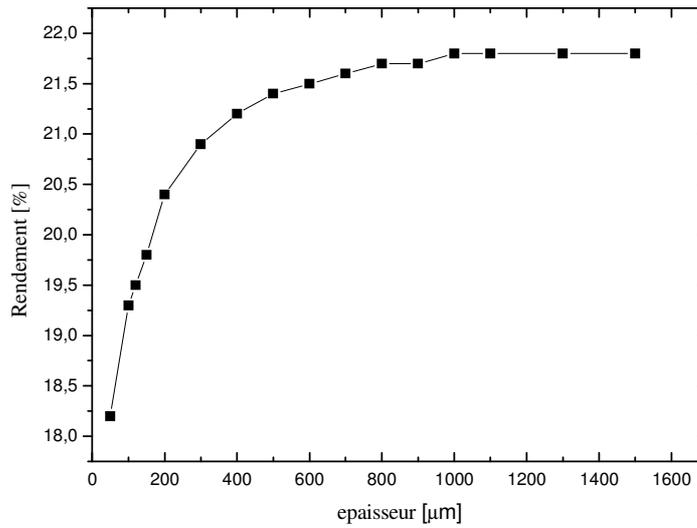


Figure IV.7 : influence de la durée de vie sur le rendement pour $d_{CAR} = 76 \text{ nm}$, $n_{CAR} = 2.03$, $X_j = 0.1 \text{ } \mu\text{m}$, $N_s = 2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\rho = 0.1 \text{ } \Omega\text{cm}^{-1}$ et $\tau = 800 \text{ } \mu\text{s}$.

4) Effet de BSF

On remarque que le rendement en fonction de l'épaisseur de BSF arrive à son maximum quand il devient proche de $8 \text{ } \mu\text{m}$. Le rendement de la cellule augmente en fonction de la concentration. Il atteint son maximum à la valeur de $4.10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Si la couche est faiblement dopée, la hauteur de la barrière de potentiel de la jonction PN est réduite. Dans ce cas le champ électrique de la jonction PN est moins fort et les conditions des collecte des porteurs sont mauvaises.

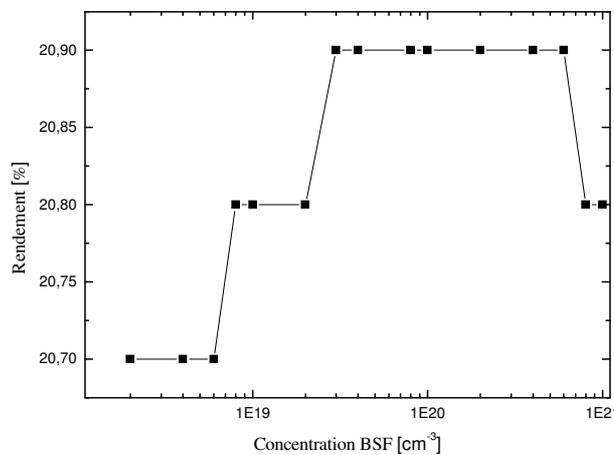


Figure IV.9 : influence de la concentration N_{BSF} sur le rendement pour $d_{CAR} = 76 \text{ nm}$, $n_{CAR} = 2.03$, $X_j = 0.1 \mu\text{m}$, $N_s = 2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\rho = 0.1 \Omega\text{cm}^{-1}$, $\tau = 800 \mu\text{s}$ et $X_e = 300 \mu\text{m}$

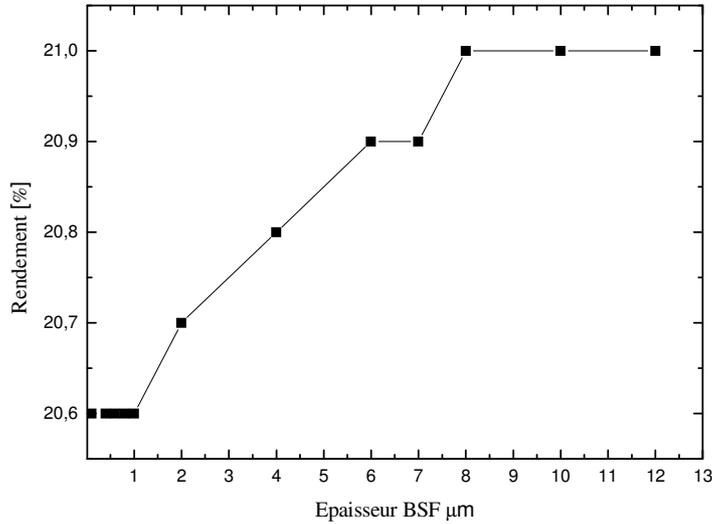


Figure IV.8 : influence de l'épaisseur BSF sur le rendement pour $d_{CAR} = 76 \text{ nm}$, $n_{CAR} = 2.03$, $X_j = 0.1 \mu\text{m}$, $N_s = 2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $\rho = 0.1 \Omega\text{cm}^{-1}$, $\tau = 800 \mu\text{s}$, $X_e = 300 \mu\text{m}$ et $C_{BSF} = 4.10^{19} \text{ cm}^{-3}$

5) Effet de passivation

On constate que la vitesse de recombinaison en surface est l'un des paramètres qui influe le plus sur les rendements des cellules solaires. La grande vitesse de recombinaison peut dégrader le rendement. Pour cela, une passivation de la surface avant est nécessaire afin de réduire la vitesse de recombinaison en surface.

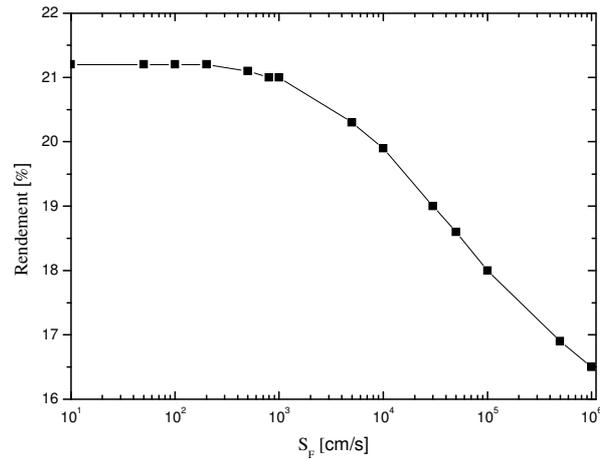


Figure IV.10: influence de S_F sur le rendement pour $d_{CAR} = 76$, $n_{CAR} = 2.03$, $X_j = 0.1 \mu m$, $N_s = 2.10^{19} cm^{-3}$, $\rho = 0.1 \Omega cm^{-1}$, $\tau = 800 \mu s$, $X_e = 300 \mu m$, $C_{BSF} = 4.10^{19} cm^{-3}$ et $X_{BSF} = 8 \mu m$

Pour le rendement en fonction de la vitesse de recombinaison en surface arrière Sb, le rendement ne présente aucune variation dans les conditions physiques de la cellule solaire simulée (grande épaisseur et présence du BSF).

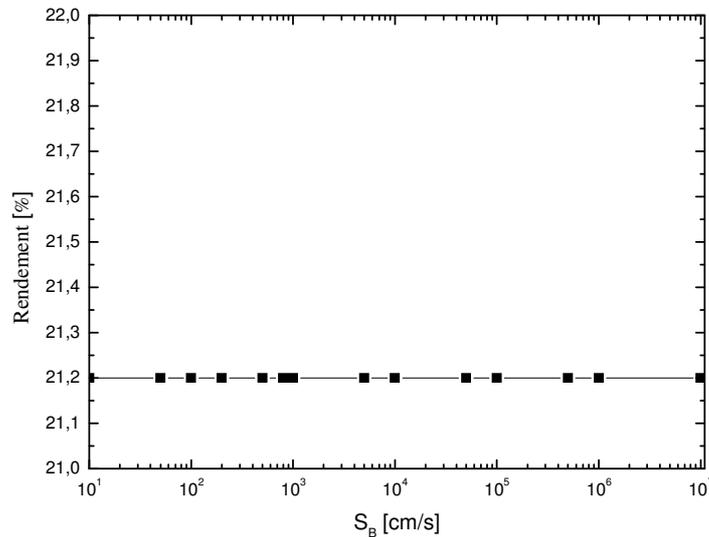


Figure IV.11: influence de S_B sur le rendement pour $d_{CAR} = 76 nm$, $n_{CAR} = 2.03$, $X_j = 0.1 \mu m$, $N_s = 2.10^{19} cm^{-3}$, $\rho = 0.1 \Omega cm^{-1}$, $\tau = 800 \mu. s$, $X_e = 300 \mu m$, 4.10^{19} , $C_{BSF} = 4.10^{19} cm^{-3}$, $X_{BSF} = 8 \mu m$ et $S_F = 200 cm. s^{-1}$

IV- CARACTERISTIQUE I-V

La cellule solaire simulée est à base de silicium d'épaisseur $300\mu\text{m}$ dopée à 8.10^{16}cm^{-3} , avec une face avant (face éclairée) texturée en pyramides inversées. Cette texturation permet une réduction importante du coefficient de réflexion et ainsi des pertes optiques dans la cellule. Le BSF est d'épaisseur $1\mu\text{m}$ dopé à 4.10^{19}cm^{-3} . Les résultats obtenus sont : $P_{max} = 21.2\text{ mW}$, $\eta = 21.2\%$, $V_{co} = 0.7052\text{ V}$, $I_{cc} = 35.4\text{ mA}$

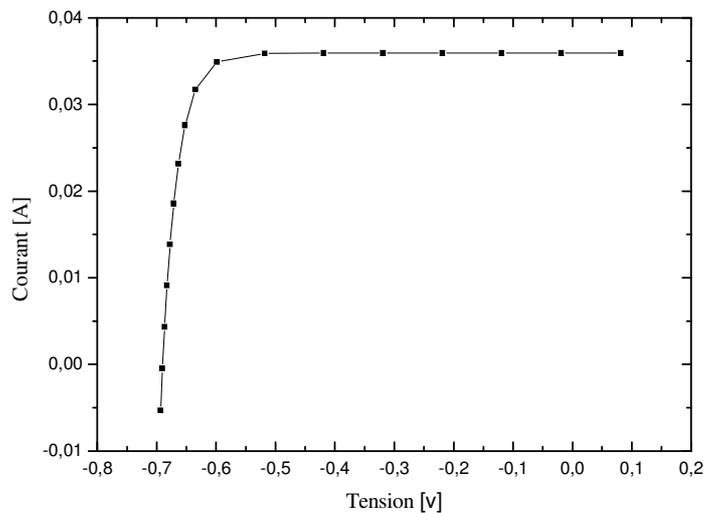


Figure IV.12 : caractéristique $I(V)$ d'une cellule optimale de type N

V- REPONSE SPECTRALE

La figure IV.13 représente le rendement quantique interne, la réponse spectrale est obtenue en utilisant l'expression suivante :

$$RS = \frac{q \cdot (1 - R)}{h \cdot \nu \cdot RQI}$$

Avec RQI le rendement quantique interne et R le coefficient de réflexion.

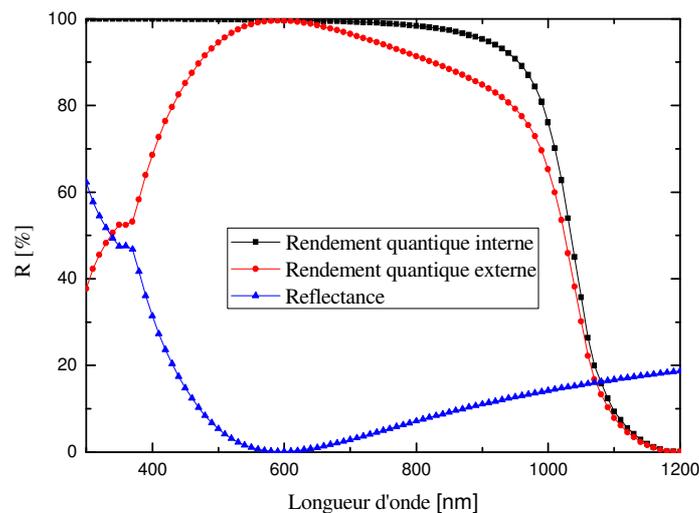


Figure IV.13: Rendement quantique interne de cellule Type N

VI- COMPARAISON ENTRE LES DEUX CELLULES OPTIMISEES

Afin de compléter notre étude, nous avons jugé important de procéder à une comparaison afin de mettre en évidence les potentialités de la filière technologique du silicium de type N. Les comparaisons suivantes ont été constatées :

- Pour l'épaisseur, il n'y a pas de différence entre les deux types de cellules
- Pour la durée de vie, pas de différence entre les deux rendements.
- Pour la vitesse de recombinaison en surface avant S_F , on remarque qu'ils ont le même rendement jusqu'à 10^5 cm/s.
- Pour la vitesse de recombinaison en surface arrière S_B , une différence constante entre les deux rendements est de 1%.
- Pour la résistivité, il y a une différence de 1% à partir de $0.1 \Omega\text{cm}$.
- Pour l'épaisseur de BSF, il y a aussi une différence de 1% ou le type P est plus élevé.
- Pour la profondeur de jonction, on remarque que la cellule de type N a un rendement plus élevé à celle de type P de 0.2%.

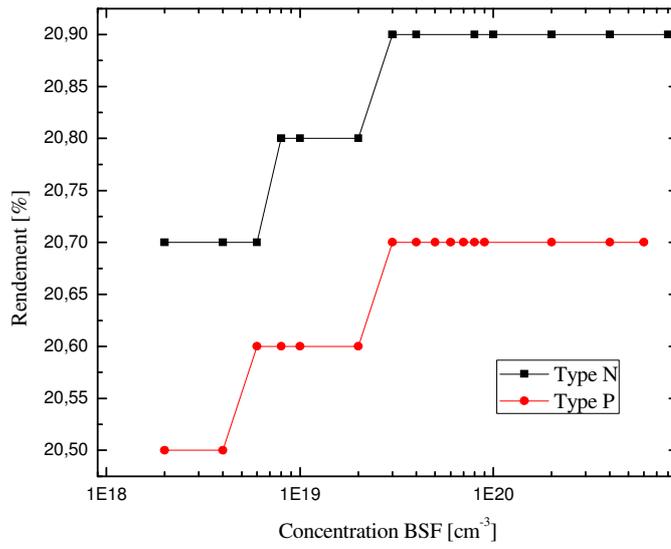


Figure IV.14: influence de la concentration BSF sur les deux rendements

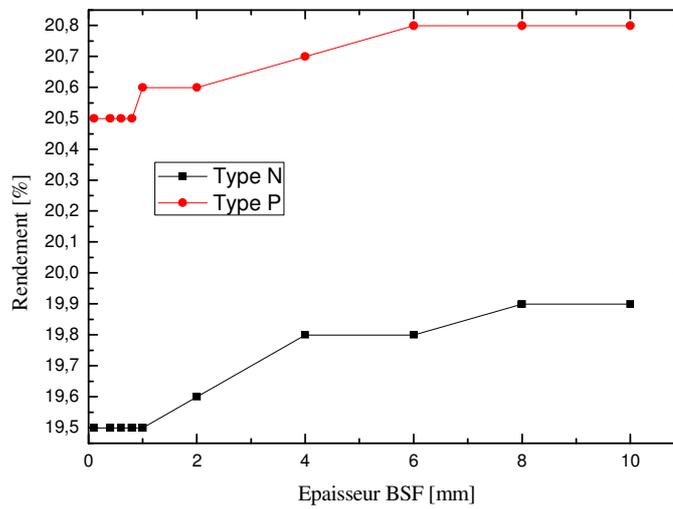


Figure IV.15 : influence de l'épaisseur de BSF sur les deux rendements

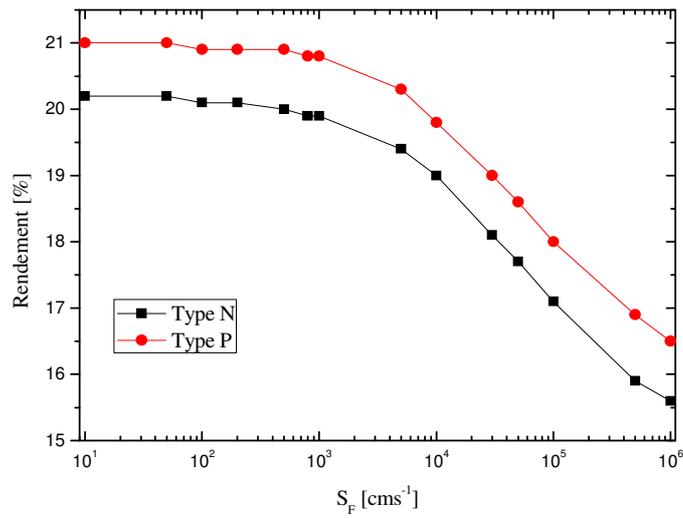


Figure IV.16: influence de S_F sur les deux rendements

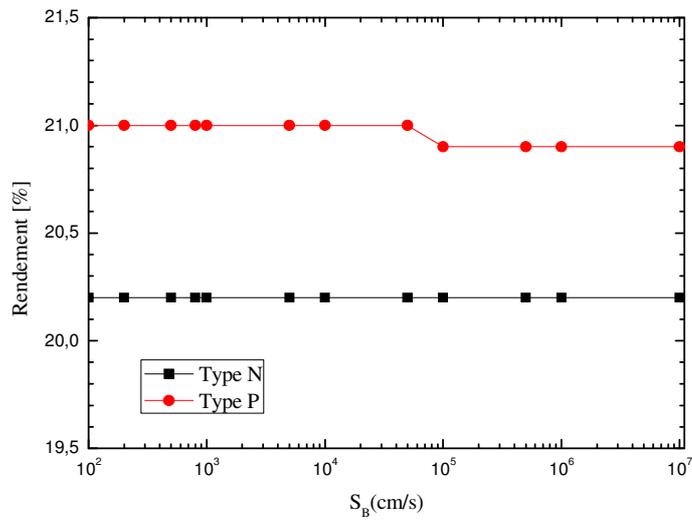


Figure IV.17 : influence de S_B sur les deux rendements

On remarque que la cellule de type P est mieux rentable en fonction de l'épaisseur BSF , la concentration N_{BSF} , le S_F et le S_B .

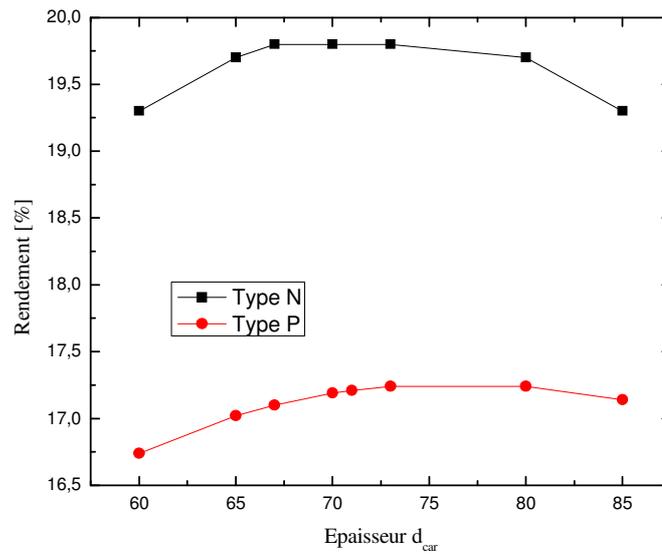


Figure IV.18: influence de l'épaisseur d_{car} sur les deux rendements

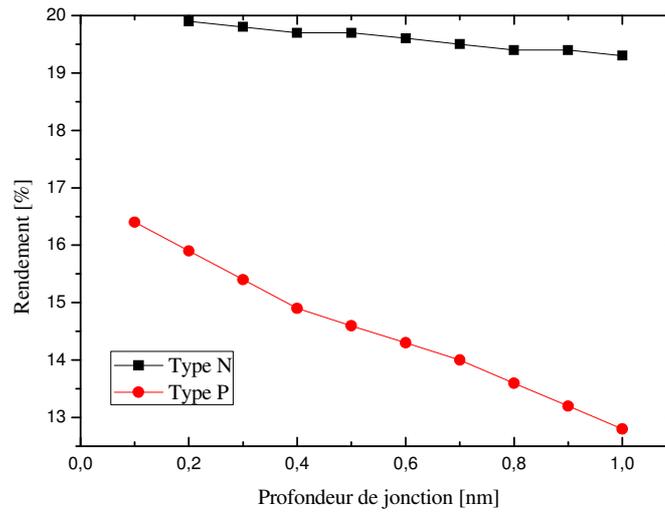


Figure IV.19: influence de la profondeur de jonction sur les deux rendements

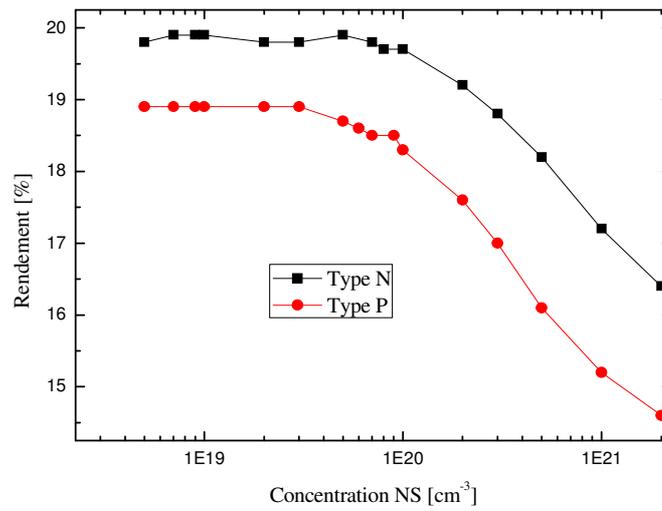


Figure IV.20: influence de la concentration N_s sur les deux rendements

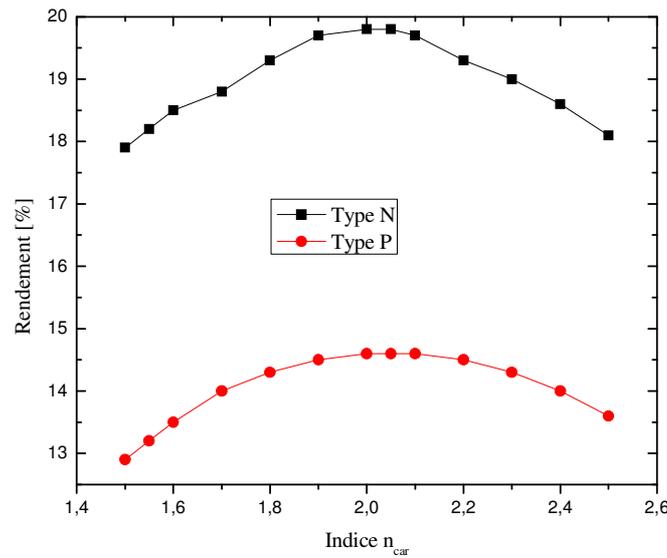


Figure IV.21: influence de l'indice n_{car} sur les deux rendements

Pour la profondeur de jonction, la concentration N_s , l'indice de réfraction n_{car} et l'épaisseur d_{car} , on remarque que la cellule de type N est mieux rentable par rapport à celle de type P.

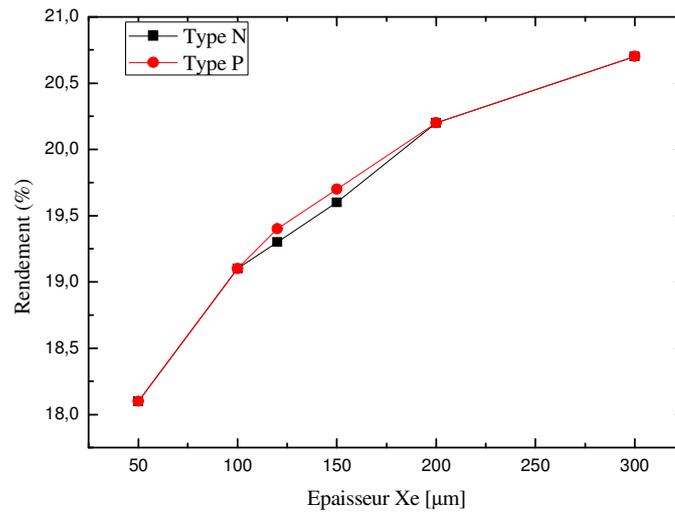


Figure IV.22: influence de l'épaisseur Xe sur les deux rendements

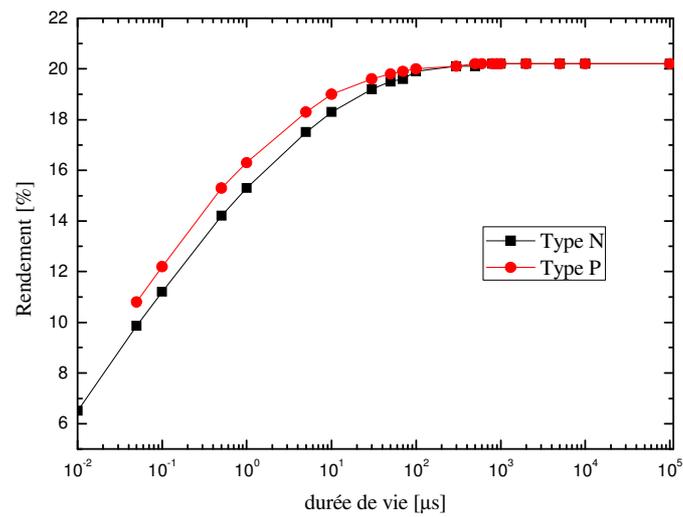


Figure IV.23: influence de la durée de vie sur les deux rendements

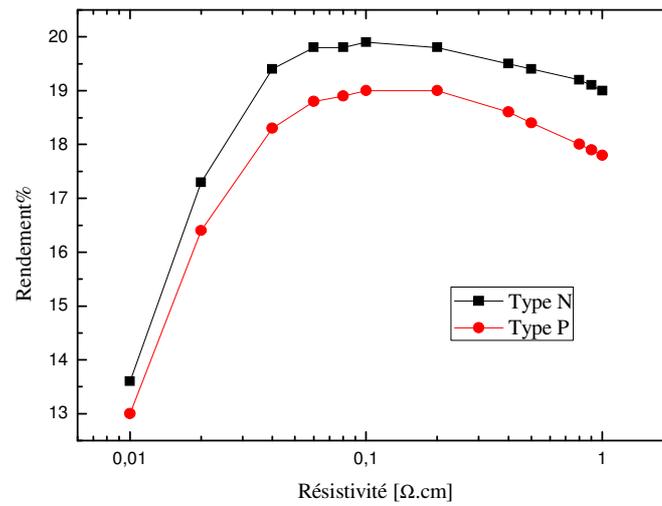


Figure IV.24 : influence de la résistivité sur les deux rendements

Pour le rendement en fonction de l'épaisseur, la durée de vie et la résistivité est presque le même pour les deux types de cellules.

VII- CONCLUSION

D'après la simulation faite pour l'optimisation des deux types de cellules conventionnelles, on conclut que la cellule solaire à base de silicium type N est non seulement faisable mais elle présente autant de performances que la cellule à base de silicium type P. On résume les paramètres optimisés pour les deux types de cellules dans le tableau ci-dessous :

	cellule type P	cellule type N
Couche antireflet	$\begin{cases} n_{car} = 2.03 \\ d_{car} = 75 \end{cases}$	$\begin{cases} n_{car} = 2.03 \\ d_{car} = 76 \end{cases}$
Texturisation	$\begin{cases} Angle (^\circ) = 54.74 \\ Depth (\mu m) = 3 \end{cases}$	$\begin{cases} Angle (^\circ) = 54.74 \\ Depth (\mu m) = 3 \end{cases}$
Emetteur	$\begin{cases} AXj (\mu m) = 0.1 \\ Ns (cm^{-3}) = 5.10^{19} \\ Profil de diffusion = Erfc \end{cases}$	$\begin{cases} Xj (\mu m) = 0.1 \\ Ns (cm^{-3}) = 2.10^{19} \\ Profil de diffusion = Gaussien \end{cases}$
Base	$\begin{cases} \rho (\Omega cm^{-1}) = 0.1 \\ \tau (\mu s) = 350 \\ Xe (\mu m) = 300 \end{cases}$	$\begin{cases} \rho (\Omega cm^{-1}) = 0.1 \\ \tau (\mu s) = 800 \\ Xe (\mu m) = 300 \end{cases}$
BSF	$\begin{cases} X_{BSF} (\mu m) = 6 \\ C_{BSF}(cm^{-3}) = 4.10^{19} \end{cases}$	$\begin{cases} X_{BSF} (\mu m) = 8 \\ C_{BSF}(cm^{-3}) = 4.10^{19} \end{cases}$
Passivation	$\begin{cases} S_F (cm/s) = 100 \\ S_B (cm/s) = 10^7 \end{cases}$	$\begin{cases} S_F (cm/s) = 200 \\ S_B (cm/s) = 10^7 \end{cases}$

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Actuellement l'industrie photovoltaïque envisage l'utilisation du silicium cristallin. En effet, les cellules solaires à base du silicium monocristallin sont caractérisées par un rendement de conversion élevé grâce à la meilleure tenue mécanique et à la qualité électronique généralement supérieure du matériau. Cependant le coût de fabrication reste trop élevé ; d'où le recours à l'utilisation du silicium multicristallin. Les orientations actuelles des recherches et développements sont basés d'une part sur l'amélioration de la qualité du matériau et d'autre part sur la réalisation de nouvelles cellules solaires à haut rendement et à bas coût. Ces avancées vont de paires avec une maîtrise quasi-parfaite de la qualité du matériau semi-conducteur en termes de défauts et d'impuretés chimiques. Une identification et une compréhension détaillée de l'effet des paramètres structuraux qui affectent le transport des porteurs reste importante afin d'aboutir à un rendement élevé et rependre aux évolutions du photovoltaïque.

En pratique, la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Différentes pertes viennent influencer le rendement d'une cellule. Elles sont dans la plus part des cas dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée. Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ne peuvent générer de paire électron-trou, et sont donc perdus. Le rendement d'une cellule dépend aussi à la base du nombre de photons y pénétrant. L'industrie photovoltaïque est constituée à plus de 90% à base du silicium comme matériau de base. Le silicium reste cependant le matériau le plus utilisé dans le photovoltaïque, il bénéficie d'une implantation importante et durable dans l'industrie de la microélectronique.

La simulation a été largement utilisée dans le cadre de ce travail afin d'étudier les paramètres les plus importants pour le fonctionnement des cellules solaires à base de silicium, dans le but de diminuer les pertes et d'optimiser les paramètres physiques et géométriques de la cellule en vue d'obtenir un rendement maximum. D'un point de vu technologique, une cellule solaire à base de silicium a un rendement plus élevé et coûte moins cher.

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier le rendement des cellules solaires type N et de le comparer avec celui de cellule solaire type P pour confirmer l'avantage d'utiliser cette cellule à base N et avec un émetteur de type P tout en essayant la récupération des rebuts de silicium type N. Enfin, nous sommes arrivés à déterminer un rendement pour cette cellule aussi élevé que celui des cellules solaires à base de type P.

Références Bibliographiques

- [1] OBSERV'ER. Baromètre du Solaire Photovoltaïque, Systèmes Solaires, Avril 2004, N° 160, pp.69-83.
- [2] OLEKSIY NICHIPORUK. Thèse en physique : Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités, INSA de Lyon, 2005, page 14
- [3] HONSBURG C. and BOWDEN S. Photovoltaics: Devices, Systems and Applications [CDROM]. Sydney, Australia : University of New South Wales, 1998.
- [4] D.R. di Valdalbero, '*La Recherche Energétique Européenne: Pont de Coopération sur la Méditerranée*', Liaison Energie-Francophonie, N°71, Energie et Développement Durable en Méditerranée, pp. 71 - 76, 2ème Trimestre 2006.
- [5] Document, Liaison Energie-Francophonie. '*Energie et Développement Durable en Méditerranée*', N°71, p. 95, 2ème Trimestre 2006.
- [6] S. Bentouba, A. Slimani et M.S. Boucherit, '*Les Energies Renouvelables dans le Cadre d'un Développement Durable en Algérie, Wilayas du Grand Sud par Exemple*', 8ème Séminaire International sur la Physique Energétique, SIPE'06, Centre Universitaire de Béchar, Algérie, 11 - 12 Novembre 2006.
- [7] A. Ainouche, '*Natural Gas and Algerian Strategy for Renewable Energy*', 23rdWorld Gas Conference, Amsterdam, 2006.
- [8] Alain Ricaud, Convertisseurs photovoltaïques. Nov. 2007
- [9] CHAPIN D.M., FULLER C.S., PEARSON G.L. A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power. J. Appl. Phys., 1954, Vol. 25, pp. 676-677.
- [10] SAHOUANE NOREDDINE. Thèse de Magister à l'université de Tlemcen Decembre 2011
- [11] Fatima ABDO, croissance des couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour application photovoltaïques. Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2007.
- [12] MARTINUZZI S., PALAIS O., PASQUINELLI M. and FERRAZZA F. *N-type multicrystalline silicon wafers and rear junction solar cells*. The European Physical Journal – Applied Physics, 2005, vol. 32, pp. 187-192.
- [13] GREEN M.A. Silicon Solar Cells : Advanced Principles and Practice. Sydney, Australia : Centre for photovoltaic devices and systems, UNSW, 1995, 366 p.

- [14] RICAUD A. Photopiles solaires. Lausanne, Suisse : Presse polytechniques et universitaires romandes, 1997, 332 p.
- [15] SZLUFCHIK J. et al. Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells. Proc. of the IEEE, vol. 85, No. 5, 1997, pp. 711-729.
- [16] SHOCKLEY W. and QUEISSER H.J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. Journal of Applied Physics, 1961, vol. 32, n°3, pp. 510-519.
- [17] SWANSON M. Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells. Proc. of the 20th European Solar Energy Conference, June 2005, Barcelona, Spain, pp. 584-589.
- [18] GREEN M.A. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. Physica E, 2002, vol. 14, pp. 65-70.
- [19] NOZIK A. Third Generation Solar Photon Conversion: High Efficiency through Multiple Exciton Generation in Quantum Dots [en ligne]. Energy & Nanotech. Workshop II: Prospects for Solar Energy in the 21st Century, Oct. 2004, Rice University, Houston, USA. Disponible sur: http://cnst.rice.edu/conference_energy.cfm (consulté le 01/02/07).
- [20] Julien DUPUIS. Elaboration et caractérisation de couches de SiO_xN_y:H et SiN_x:H réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium. 2009-ISAL-0085 Année 2009.
- [21] Jean-François LELIEVRE. Elaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 2007.
- [22] Goetzberger A, Hebling C, Schock H. W. *Photovoltaic materials*, history, status and outlook. Material Science and Engineering R 40, 2003, pp. 1-46.
- [23] S. Quoizola, Epitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mesoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût. Thèse de doctorat. INSA de Lyon. 2003.
- [24] P.H. Haumesser. Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'Ytterbium. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 2000.
- [25] G.C. Joyce, D.T.J. Hurle et Q.Q.A.E. Vaughan. Novel Development of the Weighing Method for Automatic Czochralski Crystal Growth of Semiconductors. Journal of Crystal Growth 132, 1 (1993).
- [27]<http://membres.lycos.fr/Energiesoltpe/principe.htm>

- [27] PHOTOWATT TECHNOLOGIES 2007, <http://www.phowatt.com/>, consulté le: 03/02/2009.
- [28] EHRET E. Caractérisation du silicium multicristallin élaboré en creuset froid inductif : influence des paramètres et de traitements thermiques ultérieurs sur les propriétés électriques du matériau. Thèse, Lyon : INSA de Lyon, 1996, 192 p.
- [29] ABELES F. Optical properties of solids. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1972, 1026p.
- [30] RICARD A. plasmas réctifs. Paris: SFV, 1995, 156 p.(23)-
- [31]OUDDAH MOURAD .Etude du silicium poreux destiné aux cellules solaires .Thèse de Magister à l'université Mantouri de Constantine mai 2009
- [32] Hamakawa Y. Solar PV energy conversion and the 21st Century civilization. Tech. Digest of 12th PVSEC, Jeju, Corée du Sud, 2001, pp. 15-18.
- [33] J. Horzel, S. Sivoththaman, J. Njs. Screen-printed rapide thermal processes (RTP) selective emitter solar cells using a single diffusion step, 16th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (UK), 2000, pp.1087-1090.
- [34] Riccardo Battisti, Annalisa Corrado. Evaluation of technical improvements of photovoltaic systems through life cycle assessment methodology. Energy, 2005, Vol. 30, pp. 952-967.
- [35] K.A. Münzer, K.T. Holdermann, R.E. Schlosser, S. Sterk. Improvements and benefits of thin crystalline silicon solar cells. 2nd IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vienna (Autriche), 1998, pp. 1214-1219.
- [36] A.Goetzberger,J.Knobloch, B. Vob,"Crystalline silicon solar cells",John Wileyans sons,1998.
- [37] O. Bonnaud, Module pédagogique d'initiation à la microélectronique, disponible sur : www.microelectronique.univ-rennes1.fr/index21.html,site consulté le :19/12/2009.
- [38] F. Boucard, "Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium pour la réalisation de jonctions fines »,Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur –Strasbourg I,2003
- [39] N. Rodriguez, "Diffusion des dopants dans les dispositifs de la microélectronique : Co-diffusion de l'arsenic et de phosphore dans le silicium monocristallin , Etudes unidimensionnelle et bidimensionnelle »Thèse de doctorat , Université Paul Cézanne(Aix-Marseille III), 2008.

- [40] P. Pichler, "Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon", ISBN 3-211-20687-6 Springer-Verlag Wien New York, (2004).
- [41] R. B. Fair, "impurity doping processes in silicon", Appl. Sol. State Science Suppl.2B, F.F.Y. Wang editor, north Holland, (1981).
- [42] R. A. Swalin. "Thermodynamics of solids" . edited by Wiley (New-York), second edition 1972 (1962).
- [43] M. Lannoo and J. Bourgoin. Point defects in semiconductors I : Theoretical Aspects. Springer Serie in Solid-State Sciences N°22 (Springer, New-York)(1981)
- [44] E. M. Bazizi "Modélisation physique et simulation de défauts étendus et diffusion des dopants dans le Si, SOI et SiGe pour les MOS avancés »Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, juin 2010.
- [45] Kh. A. Abdullin, B. N. Mukashev and Yu V.Gorelkinskii. Metastable oxygen – silicon interstitial complex in crystalline silicon. Semicond. Sci. Technol.,11(11),1996(1996).
- [46] D. Mathiot, "Dopage et diffusion dans le silicium" , Cours DEA, InESS Strasbourg, disponible sur : www-iness-c-strasbourg.fr/mathiot/ressourceDopageDiff.pdf.
- [47] S. J. Clark and G. J. Ackland. Ab initio calculations of the self-interstitial in silicon. Phys.Rev. B,56(1),47(1997).
- [48] Won-Chang Lee, Sun-Ghil Lee and K J Chang. First –principles study of the self-interstitial diffusion mechanism in silicon. J. phys. :Condens. Matter, 10(5),995(1998).
- [49] Peter E. Blochl, Enrico Smargiassi, R Car, D. B. Laks, W. Andreoni and S. T. Pantelides. First-principles calculations of self-diffusion constants in silicon. Phys. Rev. Lett.,70(16),2435(1993).
- [50] T. R. Sinno. Defects in cristallyne silicon : integrated atomistic and continuum modelling. Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology (1998).
- [51] D. Maroudas. Dynamics of point and line defects in single semiconductor crystals grown from the melt. Ph.D. thesis, Massachutts Institute of Technology (1992).
- [52] Ian D. Sharp, Hartmut A. Bracht, Hughes H. Silvestri, Samuel P. Nicols, Jeffrey W. Beeman, John L. Hansen, Arne Nylandsted Larsen and Eugene E. Haller. Self and Dopant Diffusion in Extrinsic Boron Doped Isotopically Controlled Silicon Multilayers Structures. In H.Ashok, J.Chevallier, N.M. Johnson, B.L. Sopori and H. Okushi, editors, Mat.Res. Soc. Symp. Vol 719: defect and impurity engineered semiconductors and devices III, paper F13.11 (2002).

- [53] G. D. Watkins and J. R. Troxell. Negative-U properties for point defects in silicon. *Phys. Rev. Lett*, 44(9),593(1980).
- [54] S. Coutanson, "Etudes de dopage Laser En Phases solide Et Liquide : Application A La Formation De Jonctions Ultra-Minces Dans Le Silicium » Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – strasbourg I – France, 2008.
- [55] H.- J. Gossmann, T. E. Haynes, P. A. Stolk, D. C. Jacobson, G. H. Gilmer, J. M. Poate, H. S. Luftman, T. K. Mogi and M. O. Thompson. The interstitial fraction of diffusivity of common dopants in Si. *Appl. Phys. Lett.*, 71 (26), 3862 (1997).
- [56] S.M. Hu. Formation of stacking faults and enhanced diffusion in the oxidation of silicon. *J. Appl. Phys.*, 45(-), 1567 (1974).
- [57] Ant Ural, Peter B. Griffin and James D. Plummer. Fractional contributions of microscopic diffusion mechanisms for common dopants and self-diffusion in silicon. *J. Appl. Phys.*, 85(9), 6440 (1999).
- [58] M. Yoshida, E. Arai, H. Nakamura and Y. Terunuma. Excess vacancy generation mechanism at phosphorus diffusion into silicon. *J. Appl. Phys.*, 45(4), 1498 (1974).
- [59] A K Tipping and R C Newman. AN infrared study of the production, diffusion and complexing of interstitial boron in electron-irradiated silicon. *Semicond. Sci. Technol.*, 2(7), 389 (1987).
- [60] P. Roux, "diffusion des impuretés dans le silicium », 2005, disponible sur : <http://rouxphi3/perso.cegetel.net>, consulté le : 10/12/2009.
- [61] F. Lallement, "Etude, développement et caractérisation de procédés de dopage par plasma appliqués aux technologies électroniques avancées » , thèse INSA Lyon, 814 (2005).
- [62] D. Mathiot and J.C. Pfister, "Dopant Diffusion In Silicon: A consistent View Involving Nonequilibrium Defects" , *J. Appl. Phys.*, 55(10), 3518 (1984).
- [63] H. H. Vuong, C.S. Rafferty, S. A. Eshraghi, J. L. Lentz, P.M. Zeitzoff and M. R. Pinto and S. J. Hillenius. Effects of oxide interface traps and transient enhanced diffusion on the process modelling of PMOS devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 43(7), 1144 (1996).
- [64] Scotten W. Jones, "Diffusion in silicon", IC Knowledge LLC, Avril 2008.
- [65] Zohra Benmohamed, "Caractérisation et Analyse des Cellules Solaires à Base de Silicium Multicristallin », Thèse de doctorat, Université Mentouri de Canstantine I, 2009.

[66] B.M. Abdurakhmano and al, '*Change in Electrical Activity of Grain Boundaries on Heat Treatment and its Effect on Properties of Film Polycrystalline Silicon Solar Cells*', *Appi.Solar. Ener.*, Vol. 32, N°4, 1996].

ملخص

الهدف من هذا البحث هو معرفة تأثير مختلف الخصائص للخلايا الكهروضوئية المؤسسة علي السيليسيوم (N نوع)

بحيث يمكننا الاستفادة من هذا السيليسيوم نوع N لاستخدامه كقاعدة للخلية الشمسية بعدما نشبعه بالبور مكونين الباعث.

المحاكاة باستعمال البرنامج PC1D قد اختيرت لمعرفة قيمة التغيرات التي تطرأ علي المردود بواسطة مختلف الوسائط ومدى تأثيرها عليه كتأثير الباعث والطبقة المضادة للانعكاس والقاعدة و BSF وغيرها.

بعد المحاكاة قمنا بمقارنة بين الخليتين المؤسستين علي N و P أين وجدنا أن المردود الخاص بالخلية المؤسسة علي النوع N يماثل ذلك المحصل عليه بالنسبة للخلية نوع P وهذا ما أكد لنا إمكانية تجسيد خلية المؤسسة علي السيليكون نوع N لأنها تستجيب لمعايير الربحية.

Résumé

Le but de ce mémoire est de voir l'influence de différentes propriétés de la cellule photovoltaïque basé sur le silicium de type N .Tels que nous bénéficierons du silicium type N pour l'utilisation comme base pour la cellule solaire après qu'on le dope par du bore pour former l'émetteur.

La simulation par le logiciel PC1D a été choisie pour connaître la valeur de variation influençant sur le rendement par différents paramètres comme l'influence de la couche antireflet, l'émetteur, la base, le BSF et l'effet de passivation en surface.

Après la simulation, nous avons fait une comparaison entre les deux cellules à base de silicium type P et celle de type N ou nous avons trouvé que le rendement de celle de type N est semblable à celle de la cellule de type p ,ce qui nous a permis de confirmer la faisabilité de notre cellule à base de silicium type N car elle répond aux normes de rentabilité.

Mots clés : cellule solaire , performance simulation , rendement , recombinaison, porteurs générés, silicium type N.

Abstract

The purpose of this memorandum is to see the influence of different properties of the photovoltaic cell based on the N-type silicon. Such as we will have N-type silicon & for use as a base for the solar cell after being the dope with boron to form the emitter. The simulation software has been chosen PC1D to know the value of variation influencing the performance parameters such as the influence of the antireflection layer, the emitter, base, the BSF and so on....

After the simulation, we made a comparison between the two cells based on silicon p-type and the N-type or we found that the performance of the N-type is similar to the cell type p, which we confirmed the feasibility of our cell-based on N-type silicon because it meets the standards of profitability.

Keywords : solar cells ,performance, simulation, efficiency, recombination, carriers generated, N type silicon.