

DOC 531.6.02/02

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou Bakr BELKAÏD - Tlemcen

Faculté des Sciences - Département de Physique

Thèse

Inscrit le
Date de	02 MARS 2011
Code	4609

Présentée par Monsieur Abdellatif ZERGA
Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Tlemcen
Spécialité : Physique Energétique et Matériaux

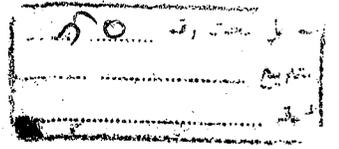
Thème

**Caractérisation, Modélisation et Simulation Numérique
des Cellules Photovoltaïques à base de Silicium
Polycristallin en Couche Mince Déposée par "RT-CVD"**

Soutenue le 18 janvier 2005 devant la commission d'examen:

Président du Jury :	N.-E. CHABANE SARI	Professeur, Université de Tlemcen
Directeur de Thèse :	B. BENYOUCEF	Professeur, Université de Tlemcen
Co-Directeur de Thèse :	J.-P. CHARLES	Professeur, Université de Metz
Examineurs :	A. SLAOUI	Directeur de Recherche, CNRS Strasbourg
	H. AOURAG	Professeur, Université de Tlemcen
	A. KADDOUN	Professeur, Université de Sidi Bel Abbès
	M. BOUMAOUR	Maître de Recherche, UDTS - Alger

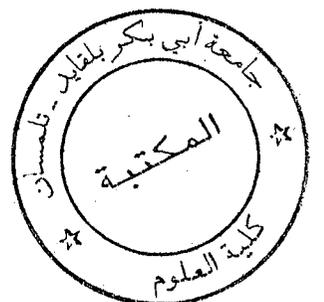
Année Universitaire 2004 - 2005



A mes chers parents et mes chers frères

A toute ma famille

A tous ceux qui utilisent la Science pour le bien et la prospérité de l'humanité



Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables de l'Université de Tlemcen, en collaboration avec le laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (MOPS) de l'Université de Metz et le laboratoire de PHysique et des Applications des SEMiconducteurs (PHASE-UPR292) du CNRS de Strasbourg où les travaux expérimentaux ont été réalisés.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur B. Benyoucef, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour son aide efficace et son soutien ainsi que pour la grande confiance et la gentillesse qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier vivement Monsieur J.-P. Charles, Professeur à l'université de Metz, pour nous avoir accueilli chaleureusement dans son équipe (C2EA) du laboratoire MOPS et d'avoir suivi attentivement et activement la progression de mon travail de thèse ainsi que la rédaction de ce manuscrit.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur N.-E. Chabane Sari, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de ma thèse et des discussions constructives et instructives que nous avons eues avec lui.

Mes remerciements les plus chaleureux sont adressés à Monsieur A. Slaoui, directeur de recherche au laboratoire PHASE, de m'avoir offert ce thème passionnant de recherche et de m'avoir intégré dans son groupe photovoltaïque. Il a suivi avec beaucoup d'objectivité et d'intention l'évolution de toutes les étapes de ce travail et ceci aussi bien de près que de loin. En plus, il m'a honoré par sa présence au sein du jury de ma thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur H. Aourag, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner ce travail en l'enrichissant par ses remarques hautement pédagogiques et scientifiques.

Que Monsieur A. Kaddoun, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Je remercie également Monsieur M. Boumaour, Maître de recherche et Directeur de l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium d'Alger, d'avoir examiné ce travail et aussi pour ses innombrables témoignages de sympathie qui nous accorde depuis longtemps.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur D. Mathiot, Directeur du laboratoire PHASE, qui a mis à ma disposition tous les équipements scientifiques pour la réalisation de ce travail. A travers sa personne, je remercie tout le personnel administratif et technique qui n'a jamais cessé de m'assister aussi bien dans les démarches administratives que dans les nombreuses expérimentations effectuées. Je veux nommer particulièrement : M. Brutt, J.-P. Schunck, J.-M. Koebel, R. Stuck, M. Schott, M. Young.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur J.-C. Muller, adjoint-directeur du laboratoire PHASE, pour sa gentillesse et sa disponibilité ainsi que pour l'aide qu'il m'a apporté tout au long de mon séjour. J'ai énormément apprécié le climat accueillant et l'ambiance générale de travail au sein de son groupe qui ont rendu l'ensemble de mon séjour très agréable. Je remercie toutes les personnes de son groupe : E. Christoffel, A. Alex, V. Svrcek, E. Pihan, Y. Veschetti et J. Morel qui trouve toujours la faille du système Windows.

Avec toute mon affection que j'exprime ma profonde reconnaissance envers mes parents et mes frères qui m'ont supporté tout au long de ce travail et m'ont soutenu dans les moments les plus difficiles.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Liste des symboles	
Introduction générale	1
Chapitre I : Dépôt et caractérisation des couches minces de silicium polycristallin déposées en phase vapeur chimique par recuit thermique rapide RT-CVD	
I.1. Introduction	4
I.2. Etat de l'art de la filière silicium polycristallin couche mince	4
I.3. Notions fondamentales sur le dépôt chimique en phase vapeur 'CVD'	9
I.3.1. Principe du dépôt chimique en phase vapeur "CVD"	10
I.3.2. Croissance des films minces et Nucléation	12
A) Effets de la température sur la croissance du film	12
B) Modèles de croissance des films minces	12
c) étapes de formation d'un film de silicium polycristallin	13
D) Paramètres affectant la taille du grain	14
E) Effets de l'orientation du substrat	15
I.3.3. Techniques et types de réacteurs CVD	15
A) La pression de l'enceinte	15
B) La température des parois	16
C) La géométrie de la chambre de réaction	16
D) Le mode de chauffage	17
I.3.4. Cinétique des réactions	18
A) Influence de la température sur la vitesse de dépôt	18
B) Influence de la pression sur la vitesse de dépôt	19
C) Sources et réactions chimiques pour un dépôt de silicium	20
I.3.5. Thermodynamique	22
I.3.6. Hydrodynamique	25
I.4. Dépôt CVD assisté par lampes halogènes (RT-CVD)	28
I.4.1. Présentation du réacteur RT-CVD utilisé	28
I.4.2. Description d'un cycle de dépôt RT-CVD	31
I.5. Résultats des dépôts RT-CVD et caractérisation des couches	32
I.5.1. Mesure de la résistivité des couches minces déposées	32
I.5.2. Mesures de l'épaisseur des couches déposées et de la taille du grain	34
I.5.3. Mesure de la réflectivité des couches déposées	38
I.6. Conclusion	40
I.7. Bibliographie	41

Chapitre II : Effets des joints des grains sur les propriétés de transport des porteurs de charges et sur la diffusion de dopants dans le silicium polycristallin

II.1. Introduction	45
II.2. Propriétés de transport des porteurs dans le poly-Si	45
II.2.1. Classification des défauts localisés dans les joints de grains	46
II.2.2. Origine de l'activité électrique des joints de grains	48
II.2.3. Propriétés de transport des porteurs majoritaires	51
A) Transport des porteurs majoritaires dans les grains	54
B) Transport des porteurs à travers les joints de grain	55
II.2.4. Propriétés de transport des porteurs minoritaires	58
A) Durée de vie des porteurs minoritaires	58
B) Vitesse de recombinaison aux joints de grains	62
C) Longueur de diffusion	64
II.3. Diffusion préférentielle des dopants dans les joints de grain	66
II.3.1. Modèle analytique de la diffusion préférentielle des dopants	66
II.3.2. Application du modèle analytique à la diffusion du phosphore	70
II.4. Réalisation des jonctions n ⁺ p au laboratoire PHASE	74
II.5. Caractérisation des jonctions n ⁺ p	78
II.5.1. Mesures de la résistance superficielle des émetteurs n ⁺ formés	78
II.5.2. Profils de diffusion du phosphore dans le silicium par SIMS	80
A) Principe de la technique SIMS	80
B) Mesure des profils de diffusion du phosphore	81
II.6. Conclusion	83
II.7. Bibliographie	84

Chapitre III : Propriétés optiques et physico-chimiques des couches de nitrure de silicium SiN:H réalisées par un dépôt " ECR-PECVD indirect"

III.1. Introduction	87
III.2. Etats de l'art des techniques de dépôt des couches SiN	87
III.3. Notions sur les dépôts "PECVD"	89
III.3.1. Propriétés des plasmas	89
A) Définition d'un plasma	89
B) Degré d'ionisation d'un plasma	89
C) Températures et énergies des particules	90
D) Les gaines : interactions Plasma - Surface	90
III.3.2. Décharges alternatives dans les plasmas	93
A) Décharge radiofréquence	93
B) Décharge micro-onde	95

III.3.3. Mécanismes physico-chimiques intervenant dans un dépôt PECVD	97
A) Mécanismes intervenant dans la phase gazeuse	98
B) Mécanismes intervenant en surface: Physisorption et Chimisorption	102
III.4. Description du réacteur remote ECR-PECVD	103
III.5. Description d'un cycle de dépôt remote ECR-PECVD	105
III.6. Caractérisation des couches SiN réalisées au laboratoire PHASE	107
III.6.1. Mesure des épaisseurs par profilométrie et vitesse de dépôt	108
III.6.2. Mesure des indices de réfraction par ellipsométrie	110
III.6.3. Mesure de la réflectivité par spectroscopie UV/Vis/NIR	112
III.6.4. Étude physico-chimique des couches SiN par spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier FTIR	113
A) Influence du rapport $(\text{NH}_3/\text{SiH}_4)$ sur l'intensité des pics d'absorption des liaisons étirées Si-N, Si-H et N-H	115
B) Calcul de la concentration d'hydrogène	116
C) Passivation des défauts de surface et volumiques	118
III.7. Conclusion	120
III.8. Bibliographie	121

Chapitre IV : Résultats Photovoltaïques : simulation et expérience

IV.1. Introduction	124
IV.2. Grandeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques	124
IV.2.1. Principe de l'effet photovoltaïque	124
IV.2.2. Grandeurs photovoltaïques caractéristiques d'une cellule	126
A) Courant de court – circuit I_{cc}	126
B) Tension en circuit ouvert V_{co}	126
C) Facteur de forme FF	127
D) Rendement de conversion η	127
IV.2.3. Modèle de la Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque	127
IV.2.4. Réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque	129
IV.3. Résultats photovoltaïques expérimentaux	132
IV.3.1. Réalisation des contacts métalliques par procédé Mesa	132
IV.3.2. Réalisation des contacts métalliques par sérigraphie	134
A) exigences et propriétés de la pâte	135
B) recuit des pâtes de sérigraphie	135
C) Procédé de réalisation des contacts métalliques par sérigraphie	136
IV.3.3. Caractérisation I-V	137
IV.3.4. Rendement quantique interne	139

IV.4. Simulation Numérique bidimensionnelle de la structure TREBLE	140
IV.4.1. Modélisation de la structure photovoltaïque "TREBLE"	140
IV.4.2. Simulation numérique de la structure TREBLE par le logiciel ISE-TCAD	144
IV.4.3. Résultats de la simulation numérique	148
A) Effet de la taille des grains	149
B) Effet du dopage de la base	151
C) Effet de la profondeur de diffusion des dopants dans les joints des grains	153
D) Effet de la vitesse de recombinaison des porteurs dans les joints des grains	154
E) Effet d'un champ de surface arrière	157
IV.4.5. Etude comparative : simulation et expérience	158
IV.5. Conclusion	159
IV.6. Bibliographie	162
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	164
V.I. Conclusion générale	164
V.2. Perspectives	166
V.2.1. Perspectives de la filière Si-poly couche mince	166
A) Couche Si à petits grains (< 10 μ m) obtenue par dépôt direct CVD à haute température sur les céramiques	167
B) Couche Si à gros grains réalisée par CVD sur couches visqueuse (CVDOVL)	168
C) Cristallisation induite par aluminium (AIC)	169
V.2.2. Perspectives de la passivation du silicium poly- et multi-cristallin par recuit thermique post-sérigraphie des couches SiN:H	169
Liste des travaux scientifiques publiés	171

Liste des symboles

Liste des symboles

α	Coefficient d'absorption (cm^{-1})
λ	Longueur d'onde (nm)
η	Rendement de conversion (%)
ρ	Résistivité de la couche ($\Omega \cdot \text{cm}$)
σ	Section efficace de capture (cm^2)
δ	Largeur du joint de grain (nm)
ω	vitesse angulaire (rd/s)
ϕ_0	Barrière de potentiel (V)
η_i	Rendement d'ionisation du plasma (%)
ρ_{ig}	Résistivité du joint de grain ($\Omega \cdot \text{cm}$)
ρ_{mono}	Résistivité du grain ($\Omega \cdot \text{cm}$)
$\tau_{n,p}$	Durée de vie des porteurs minoritaires (s)
$\epsilon_r \epsilon_0$	Permittivité du silicium ($12 \times 8,854 \cdot 10^{-14} \text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$)
η_{Si}	Rendement chimique (atomique) de conversion en silicium solide
μ	viscosité dynamique
μ_A, μ_0	Mobilité dynamique (cm^2/Vs)
μ_i	Mobilité intrinsèque (cm^2/Vs)
A	Constante de Richardson ($\text{A} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{K}^{-2}$)
B	Intensité du champ magnétique (Tesla)
C_H	Concentration d'hydrogène (cm^{-3})
C_p	Chaleur spécifique
C_{rad}	Coefficient de recombinaison radiative ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_H	Diffusivité de l'hydrogène (cm^2/s)
$D_{n,p}$	Coefficient de diffusion des porteurs minoritaires (cm^2/s)
E_A	Energie d'activation (eV)
E_B	Barrière d'énergie au joint de grain (eV)
E_c	Energie du minimum de la bande de conduction (eV)
E_{Fi}	Energie du niveau de Fermi intrinsèque (eV)
E_g	Energie du gap (eV)
EQE	Rendement quantique externe
E_T	Energie du niveau piège (eV)
E_V	Energie du maximum de la bande de valence (eV)
f	Fréquence (Hz)

f_c	Fréquence du cyclotron (Hz)
FF	Facteur de forme
G	Taux de génération ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)
GS	Taille du grain (μm)
H	Épaisseur de la couche (μm)
H	Épaisseur de la cellule (μm)
I_{01}	Courant de saturation dans les régions quasi neutres (mA)
I_{02}	Courant de saturation dans la zone de charge d'espace (mA)
I_{cc}	Courant de court-circuit (mA)
I_M	Courant au point de fonctionnement maximal de la cellule (mA)
I_{ph}	Photocourant de la diode (mA)
IQE	Rendement quantique interne (%)
J_{therm}	Densité du courant électrique par effet thermoïonique (A/cm^2)
J_{tunn}	Densité du courant électrique par effet tunnel (A/cm^2)
k_B	Constante de Boltzmann ($1,38.10^{23}\text{J}/\text{K}$)
Kn	Nombre de Knudsen (sans dimension)
L_g	Taille du grain au niveau de la couche finale (μm)
$L_{n,p}$	Longueur de diffusion des porteurs minoritaires (μm)
m^*	Masse effective des électrons et des trous (kg)
n	Indice de réfraction de la couche
$n_{1,2}$	Facteurs de qualité de la diode
N_A	Concentration des accepteurs (cm^{-3})
N_D	Concentration des donneurs (cm^{-3})
n_e	Densité des électrons (cm^{-3})
N_g	Concentration des dopants non ségrégués (cm^{-3})
n_i	Densité des ions (cm^{-3})
n_{ie}	Concentration intrinsèque effective (cm^{-3})
N_{pi}	flux des photons incidents
N_s	Distribution des états de surface
N_s^A	Densité des accepteurs en surface (cm^{-3})
N_s^D	Densité des donneurs en surface (cm^{-3})
N_{Si}	Densité atomique du silicium (cm^{-3})
N_{SS}	Densité des sites de ségrégation aux joints des grains (cm^{-2})
N_x	Densité des germes de nucléation
P	Pression (mbar)
P_{atm}	Pression atmosphérique
Pe	Nombre de Peclet (sans dimension)
P_i	Puissance incidente (mW)
P_M	Puissance maximale (mW)

Q_0	Chaleur de ségrégation des dopants (J)
R	Constante des gaz parfaits (8,317KJ/K)
R_a	Nombre de Rayleigh (sans dimension)
R_c	Résistance de charge (Ω)
R_e	Nombre de Reynolds (sans dimension)
R_p	Résistance parallèle ou de schunt (Ω)
R_s	Résistance série (Ω)
R_s	Réponse spectrale
R_T	Réflexion totale
R_{\square}	Résistance carrée (Ω/\square)
S	Surface de la cellule (cm^2)
S_b	Vitesse de recombinaison en surface arrière (cm/s)
S_f	Vitesse de recombinaison en surface avant (cm/s)
S_{jg}	Vitesse de recombinaison en surface du joint de grain (cm/s)
T	Température ($^{\circ}C$)
$T_{c,i,n}$	Température des électrons, des ions et des neutres (K)
T_R	Température du recuit ($^{\circ}C$)
$U_{c,i,n}$	Energie moyenne des électrons, des ions et des neutres (eV)
U_M	Distribution des états d'interface
U_R	Taux de recombinaison ($cm^{-3}s^{-1}$)
U_s	Taux de recombinaison à l'interface ($cm^{-3}s^{-1}$)
V_{Bohm}	Vitesse de Bohm (cm/s)
V_{co}	Tension en circuit ouvert (mV)
V_f	Potentiel flottant (V)
V_g	Vitesse de dépôt de la couche ($\mu m/min$)
V_M	Tension au point de fonctionnement maximal de la cellule (mV)
V_P	Potentiel de la paroi (V)
v_{th}	Vitesse thermique des porteurs dans le matériau (cm/s)
X_b	Epaisseur de la base (μm)
X_{BSF}	Epaisseur du champ de surface arrière (μm)
X_c	Epaisseur de l'émetteur (μm)
X_{gaine}	Largeur de la gaine (cm)
x_j	Profondeur de la jonction (μm)

Introduction générale

Introduction générale

La production d'électricité par conversion d'énergie du rayonnement solaire incident en énergie électrique à l'aide des cellules photovoltaïques a connu un essor fulgurant à l'aube du XXI^{ème} siècle avec 37% de croissance annuelle de la production mondiale réalisée en 2003. D'après l'agence internationale pour l'énergie (AIE-Paris), la réalisation de cette production mondiale évaluée à 764MWc en 2003 est répartie sur le Japon (365MWc), l'Europe (202MWc), les états unis d'Amérique (109MWc) et le reste du monde avec seulement 88MWc (figure 1).

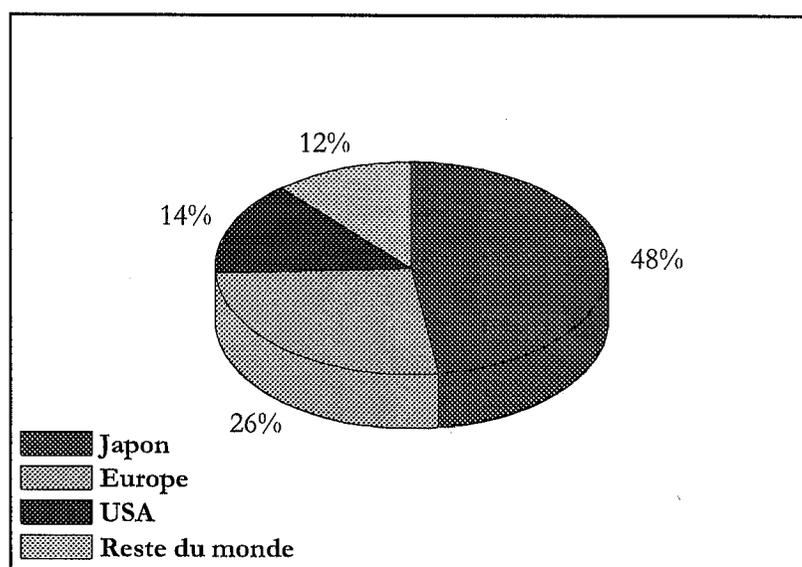


Figure 1. Répartition de la production photovoltaïque mondiale pour l'année 2003 (total de la production est de 764MWc, d'après l'agence internationale de l'énergie AIE)

Par ailleurs, les applications terrestres principales se trouvent actuellement à part égale entre les installations des toits photovoltaïques connectées aux réseaux nationaux d'électricité dans les pays développés (Japon, Allemagne, USA,...) et les installations photovoltaïques en sites isolés (électrification, éclairage, pompage photovoltaïque,...) dans les pays en voie de développement. Ceci reflète les efforts considérables des différents pays dans le développement et la démocratisation de l'utilisation des énergies renouvelables, particulièrement le photovoltaïque.

En trente ans, le prix du watt photovoltaïque a considérablement baissé de plus de 100 Euros. Il est aujourd'hui tombé aux environs de 2 Euros avec une production

industrielle mondiale en croissance quasi-exponentielle (764MWc en 2003 alors qu'elle était encore autour de 150 MWc en 1998 et seulement 30MWc en 1988) et des prévisions à l'horizon 2010 qui prévoient une multiplication de cette production par un facteur de 20. Pourtant, malgré le long chemin parcouru, l'électricité solaire n'a pas encore franchi le seuil lui permettant d'être compétitive par rapport aux autres sources de production d'électricité. Ceci nécessitera de nouvelles approches physiques et technologiques liées aux matériaux et aux dispositifs photovoltaïques afin de réduire les coûts de production tout en augmentant le rendement de conversion des cellules.

Par ailleurs, l'essentiel de la production photovoltaïque mondiale actuelle est à base de silicium cristallin (mono-Si : 36,3% et mc-Si : 44%). En effet, cette filière reste la plus avancée sur le plan technologique et industriel, car la technologie du silicium est arrivée presque à sa maturité (résultat des développements successifs de la microélectronique depuis quarante ans) et le silicium est un matériau abondant sur terre, parfaitement stable et non toxique. Les programmes actuels de recherche et de développement de l'industrie photovoltaïque revêtent une extrême importance aux nouveaux procédés de croissance du silicium cristallin, à la réduction de l'épaisseur des cellules qui représente 60% du coût final du module photovoltaïque, à l'optimisation du concept des structures photovoltaïques et à la minimisation des étapes technologiques de fabrication.

De réels espoirs sont fondés sur la réalisation des cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin en couche mince (5-30 μ m). En effet, des considérations théoriques ont montré qu'il était possible d'obtenir des rendements de conversion élevés tout en réduisant l'épaisseur du matériau, ceci moyennant un confinement optique et un champ de surface arrière répulsif des porteurs minoritaires. La faible épaisseur de la couche (20 μ m au lieu de 300 μ m) de la cellule permet non seulement de réduire la probabilité de recombinaison des porteurs photogénérées, ce qui permet de tolérer une faible qualité du matériau, mais aussi et surtout la quantité de matière nécessaire par élimination du procédé de sciage du lingot du silicium. Un autre intérêt de la filière silicium cristallin en couche mince réside dans la possibilité de déposer ces couches sur des substrats économiques de qualité métallurgique, de silice, de graphite ou de céramique, ce qui peut réduire davantage le coût des cellules photovoltaïques.

Les technologies utilisées actuellement pour le dépôt des couches minces de silicium sont principalement l'épitaxie en phase liquide "EPL" dont le principal inconvénient est l'utilisation d'un substrat cristallin, et le dépôt chimique en phase vapeur "CVD" qui peut être effectué sur une large variété de substrat et avec des vitesses de dépôt importantes ($>1\mu\text{m}/\text{min}$). Cette vitesse de dépôt peut être augmentée encore en associant la technique "CVD" au recuit thermique rapide assisté par lampes halogènes "RTP". En effet, ce type de croissance assistée par lampes "RT-CVD" est de plus en plus utilisé actuellement et il présente de nombreux avantages par rapport aux procédés classiques. Le substrat est chauffé uniquement pendant le dépôt à une température bien plus élevée que celle du gaz, de sorte que les risques de contamination de la couche ainsi que le bilan thermique sont réduits.

L'objectif principal de cette thèse est non seulement la caractérisation des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince déposé par procédé "RT-CVD" mais aussi l'élaboration d'un modèle original pour la simulation numérique et l'optimisation du fonctionnement de ces dispositifs.

Ainsi, le manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre présente une étude du dépôt et de caractérisation des couches minces de silicium polycristallin déposées en phase vapeur chimique par recuit thermique rapide "RT-CVD". Les propriétés électriques (résistivité), morphologiques (taille des grains et épaisseur de la couche) et optiques (réflectivité) des couches minces de silicium polycristallin sont présentées en fonction de la température et de la densité des gaz. Le chapitre suivant décrit les effets des joints de grains sur les propriétés de transport des porteurs de charges et sur la diffusion de dopants dans le silicium polycristallin. Un intérêt particulier est suscité au phénomène de diffusion préférentielle du phosphore lors de la réalisation de l'émetteur. Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques et physico-chimiques des couches de nitrure de silicium SiN:H réalisées par un dépôt " ECR-PECVD indirect". La possibilité d'utilisation de ces couches dans la diminution des pertes optiques par réflexion et dans la passivation des défauts de surface et en volume est mise en évidence. Enfin, le quatrième chapitre présente une caractérisation électrique des cellules photovoltaïques réalisées au laboratoire PHASE et le modèle original "TREBLE" utilisé dans la simulation numérique bidimensionnelle du fonctionnement de ces cellules.

Chapitre I

Dépôt et caractérisation des couches minces de silicium polycristallin déposées en phase vapeur chimique par recuit thermique rapide RT-CVD

I.1. Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est l'étude de la réalisation par un dépôt chimique en phase vapeur assistée par lampes halogènes (RT-CVD) des couches minces en silicium polycristallin d'épaisseurs 20 – 30 μm , composées de grains colonnaires de taille de l'ordre de quelques micromètres et de qualité optique adéquate en vue d'une application en photovoltaïque.

Dans une première étape, nous présentons un état de l'art de la filière silicium polycristallin en couche mince, suivi des notions fondamentales sur la physique et la technologie des dépôts chimiques en phase vapeur "CVD". Ces notions sont nécessaires à la compréhension et à la maîtrise des mécanismes physiques, tels que la germination et la coalescence, responsables de la croissance colonnaire des couches minces en silicium polycristallin. Puis, une classification des techniques de dépôt "CVD" et des réacteurs est présentée en fonction des différents paramètres physiques (pression, température, ...) et technologiques (la configuration de la chambre du réacteur, le mode de chauffage, ...).

Dans une deuxième étape, nous décrivons le réacteur expérimental RT-CVD utilisé pour le dépôt des couches minces de silicium polycristallin ainsi que les profils de température et des flux des gaz pour chacune des étapes d'un cycle de dépôt. Enfin, les principaux résultats des caractérisations électriques (résistivité des couches), morphologiques (mesures des épaisseurs et taille du grain) et optiques (réflectivité) sont exposés pour des dépôts sur substrats Si-mono et SiO₂ thermique par deux réacteurs RT-CVD différents (IMEC (Belgique) et PHASE).

I.2. Etat de l'art de la filière silicium polycristallin couche mince

Depuis quelques années, la filière silicium cristallin en couche mince suscite un intérêt majeur en industrie photovoltaïque [ch.I-1]. En effet, elle constitue une alternative très prometteuse aux filières photovoltaïques classiques, puisqu'elle permet une réduction du coût moyennant un gain important en matériau et sans que, en théorie et pour un matériau homogène, les performances obtenues soient excessivement dégradées par rapport à celles de la filière silicium en couche épaisse [ch.I-2, ch.I-3].

D'une part, ceci peut être justifié par le fait qu'une couche mince de silicium de $30\mu\text{m}$ est suffisante pour absorber tous les photons de longueur d'onde inférieure à 900nm qui constituent la partie importante de la réponse spectrale du silicium massif. La figure I-1 montre le comportement de la profondeur de pénétration des principaux matériaux photovoltaïques en fonction de la longueur d'onde des photons du spectre solaire. Toutefois, cette absorption optique du spectre du rayonnement solaire incident peut être améliorée davantage par l'incorporation d'un confinement optique (couche antireflet, texturation des interfaces), surtout pour les photons de longueur d'onde supérieurs à 900nm [ch.I-4].

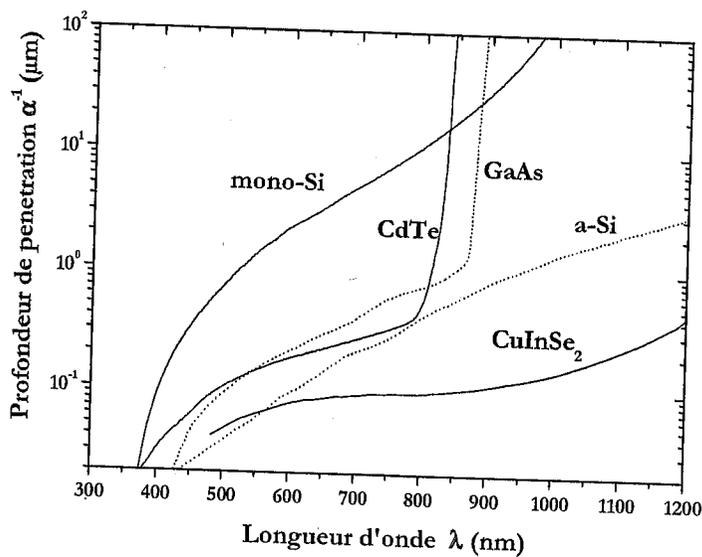


Figure I-1. Profondeur de pénétration de la lumière pour différents matériaux photovoltaïques

D'autre part, la réduction de l'épaisseur de la couche active permet de minimiser les pertes des performances photovoltaïques induites par recombinaison en volume. Ces recombinaisons sont dues à la présence d'impuretés et de défauts cristallographiques, tels que les dislocations et les joints de grain. Par conséquent, les exigences sur la qualité cristallographique devraient être moins rigoureuses et permettent l'utilisation des procédés de dépôt simples, rapides et moins coûteux, tel que l'épitaxie en phase liquide (LPE) ou le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Pour les applications photovoltaïques, la température du procédé de dépôt joue un rôle important dans le contrôle de la cristallinité du matériau semiconducteur (amorphe, polycristallin ou épitaxié). De ce fait, elle peut être considérée comme une première

approche de classification des procédés de dépôt. Toutefois, la limite de distinction des différentes voies technologiques en fonction de la température est difficile à normaliser.

Dans ce contexte, Werner et *al* (1994) ont suggéré que la température maximale supportée par le substrat de verre (600°C) durant le dépôt peut permettre cependant la distinction entre deux voies importantes : "basse température" et "haute température" [ch.I-5].

Par ailleurs, la réalisation des couches minces en silicium polycristallin sur substrats, avec une taille du grain importante et des profils de dopage in-Situ abruptes, nécessite des températures assez élevées (1000-1250°C). De ce fait, la voie haute température reste privilégiée et elle fait l'objet jusqu'à ce jour de plusieurs travaux de recherche. La figure I-2 illustre l'ensemble des axes de recherche et de développement entrepris dans la voie haute température pour la réalisation des couches minces Si-poly.

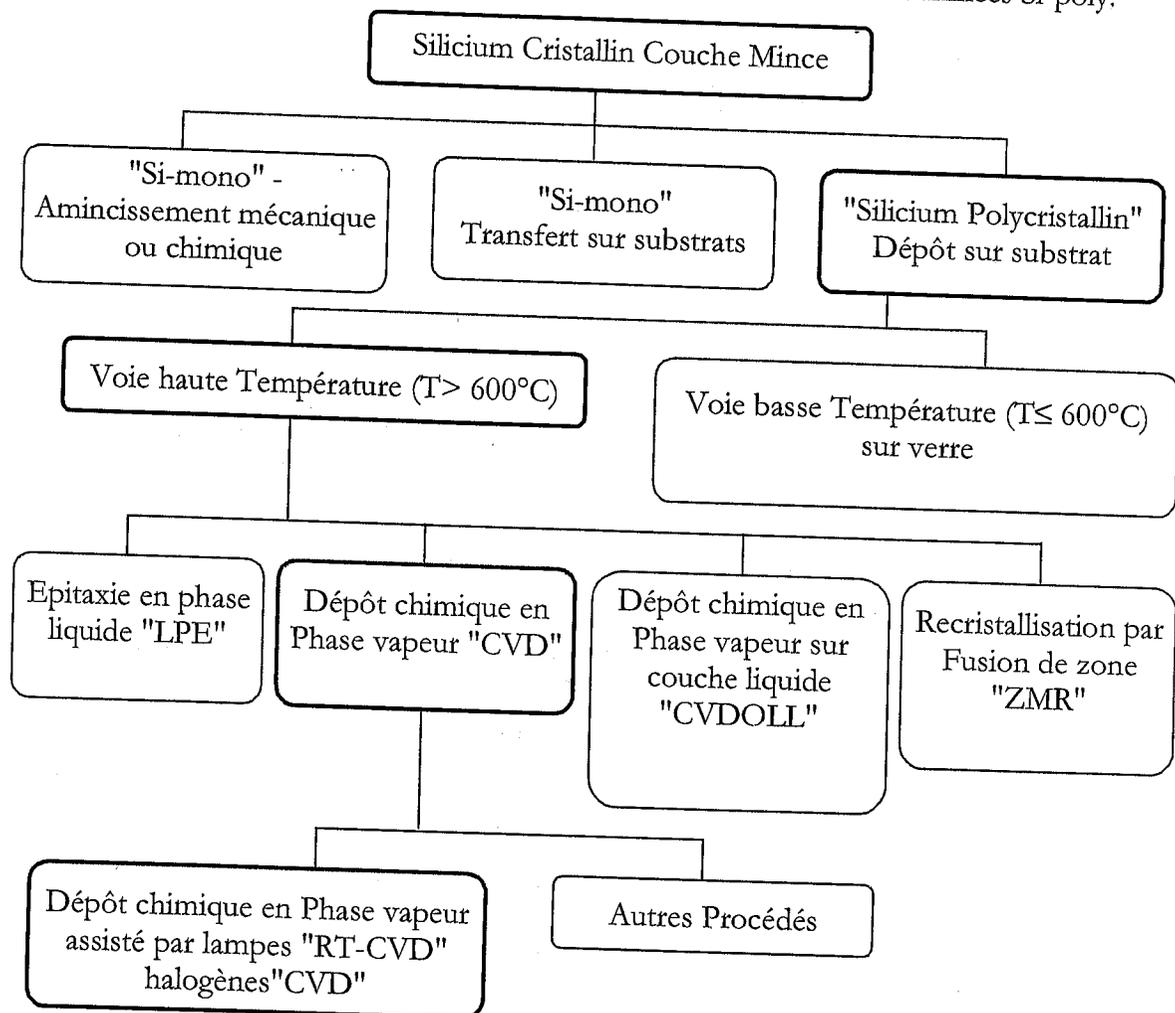


Figure I-2. Différents axes technologiques de la voie "haute température" développés pour la réalisation des couches minces de silicium polycristallin sur substrats depuis 20 ans.

Dans la voie haute température, deux techniques sont en compétition, la croissance par épitaxie en phase liquide (LPE) dont le principal inconvénient est l'utilisation d'un substrat cristallin, et les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) qui peuvent être effectués sur une large variété de substrat. Toutefois, le choix du substrat joue un rôle important dans la détermination de la pureté et de la qualité cristallographique de la couche silicium polycristallin déposée. En effet, les impuretés contenues dans le substrat diffusent vers la couche déposée aux hautes températures du procédé et affectent la taille du grain. En technologie, l'ajout d'une couche tampon SiO_2 ou Si_3N_4 présente une barrière pour la diffusion de ces impuretés et limite ce phénomène.

Les principaux résultats photovoltaïques obtenus dans la voie haute température sont regroupés dans le tableau I-1 pour différents types de procédés et structures.

Tableau I-1. *Etat de l'art de la voie technologique haute température pour les cellules photovoltaïques en silicium polycristallin en couche mince ("ND" non disponible)*

Institution	Substrat	Couche Tampon	Procédé	Grains (μm)	H (μm)	Surface (cm^2)	η (%)	Réf.
ISE/ASE (Germany)	Graphite	$\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/SiO_2$	CVD + ZMR	1-3	30	1	9,3	[ch.I-6]
Georgia Tech (USA)	Dendritic Web	Non utilisé	Si-Ribbon	ND	100	4	17,3	[ch.I-5]
Mitsubishi (Japon)	CZ-Si	SiO_2	CVD + ZMR	1-20	60	95,8	16	[ch.I-7]
Motorola (Japon)	Mo	Non utilisé	CVD + ZMR	1-3	75	4	12,8	[ch.I-8]
Tonen (Japon)	Carbone vitreux	Non utilisé	Plasma Spray 1200°C	0.03	20	ND	4,3	[ch.I-9]
Methodist Univ.(USA)	graphite	Non utilisé	CVD 1000°C	1-5	35	6,2	1,4	[ch.I-10]
Phase (FRA) IMEC(BEL)	SiO_2	Non utilisé	CVD 1050°C	0,4	1,3	4	2,8	[ch.I-11]
AstroPower (USA)	Céramique	Non utilisé	Non cité en référence	100	ND	ND	14,9	[ch.I-12]

Dans le tableau ci-dessus, les rendements obtenus restent inférieurs à 10% sauf pour les dépôts de couche suivis par un procédé de recristallisation par fusion de zone "ZMR". Ce procédé permet une augmentation drastique de la taille des grains des couches minces de silicium polycristallin à des dimensions du millimètre par un échauffement jusqu'à la température de fusion du silicium (1410°C) suivi d'un refroidissement par tirage horizontal [ch.I-13]. Du point de vue technologie photovoltaïque, il s'agit d'une étape supplémentaire qui se répercute directement sur le coût des cellules solaires et diminue l'intérêt de son utilisation pour les applications terrestres.

La plupart des résultats cités dans le tableau I-1 sont reportés dans la figure I-3 qui permet de mieux situer les rendements des couches minces de silicium cristallin obtenus par rapport à celles à base de silicium amorphe (a-Si), CdTe (II-VI) et CIGS.

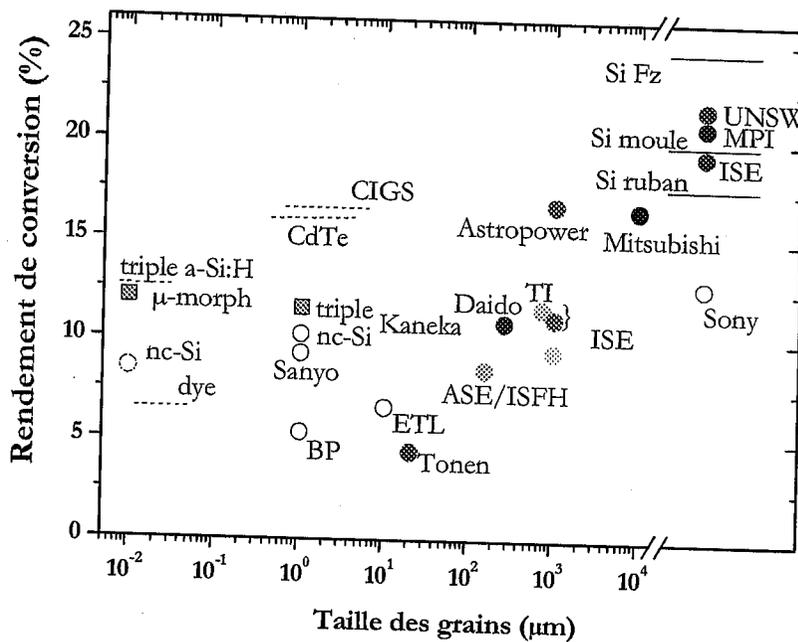


Figure I-3. Rendement de conversion photovoltaïque de photopiles à base de silicium en fonction de la taille de grains : état de l'art donné par Bergmann (1999) [ch.I-3].

Dans la figure I-3, les cercles pleins correspondent aux épaisseurs des couches inférieures à 12 μm et les cercles ouverts aux épaisseurs comprises entre 30 et 100 μm, sauf pour les résultats de Tonen et Daido Hoxan avec une épaisseur plus importante. Les meilleures performances actuelles sur silicium (Fz), coulé en moule et ruban (traits

pointillés pour $d=\infty$), microcristallin ($\mu\text{-Si}$), nanocristallin (nc-Si), micromorphe ($\mu\text{-morphe Si}$) et amorphe hydrogéné (a-Si :H) sont illustrées. Pour comparaison, les cellules en couches minces à base de tellure de cadmium (CdTe), Cuivre Indium Gallium Sélénium (CIGS) ($d \approx 1\mu\text{m}$) et colorant organique (dye) sont également représentées. Les cellules tandem ou triple combinent des films Si cristallin et amorphe. Toutes ces cellules de laboratoire ont une surface entre 1 et 4 cm^2 sauf pour la cellule de Neuchâtel (μmorphe) avec une surface de 0,33 cm^2 .

Par ailleurs, pour des tailles de grains du silicium de l'ordre de 1 à 10 μm , les rendements de conversion restent inférieurs à 5%, comme il a été aussi reporté pour d'autres structures non recristallisées dans le tableau I-1. Lorsque la taille des grains diminue encore ($d < 1\mu\text{m}$), correspondant à des couches généralement déposées sur verre, l'efficacité d'absorption et l'utilisation d'autres technologies permettent d'atteindre des rendements de 10% mais qui restent inférieures aux rendements des cellules à triple jonction à base de silicium amorphe et de celles en silicium micromorphe " $\mu\text{-Si}$ " (intermédiaire entre l'amorphe et le nanocristallin).

Les rendements les plus élevés comparables à ceux des cellules épaisses à base de silicium monocristallin sont obtenus également avec des cellules à base d'autres matériaux comme CdTe et CIGS (18,5%), mais leur prix reste excessivement élevé et réduit leur utilisation pour les applications terrestres. En outre, seules les cellules à base de silicium polycristallin en couche mince déposées à haute température et recristallisées par ZMR ont permis d'atteindre des rendements de 17,3%.

I.3. Notions fondamentales sur le dépôt chimique en phase vapeur 'CVD'

La présentation de l'état de l'art des cellules solaires en couche mince à base de Si-poly révèle l'intérêt de l'utilisation du procédé 'CVD' en général. De ce fait, nous avons choisi pour la réalisation des couches minces Si-poly un procédé de dépôt CVD assisté par lampes à halogènes. Ce procédé présente une vitesse de dépôt importante (1-5 $\mu\text{m}/\text{min}$), une grande taille des grains colonnaires (1-4 μm) et un bilan thermique réduit qui permet des montées et des descentes rapides en température.

I.3.1. Principe du dépôt chimique en phase vapeur "CVD"

Le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) a eu son application dans différents domaines tels que la microélectronique, l'optoélectronique et le photovoltaïque. Il consiste à former une couche solide (cristalline ou amorphe) à la surface d'un substrat par décomposition et/ou réactions chimiques en phase gazeuse des réactifs (espèces chimiques). De plus, il offre la possibilité d'un dopage in situ de la couche déposée et un contrôle adéquat de son épaisseur.

En général, l'équipement nécessaire pour un dépôt CVD se compose de trois parties principales, comme il est montré sur la figure I-4.

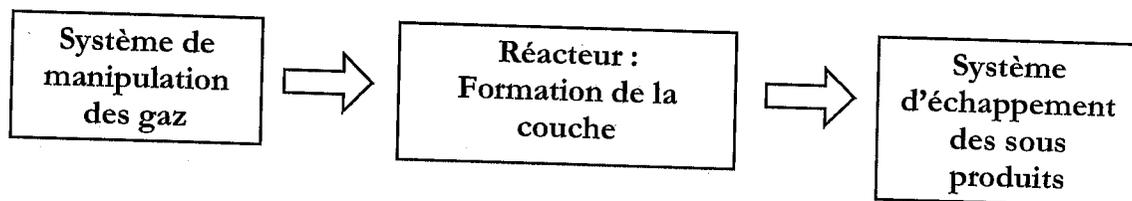


Figure I-4. Principales parties d'un équipement de dépôt CVD

Le système de manipulation des gaz est utilisé afin de contrôler les débits des gaz (quantités des réactifs) transportés au réacteur et nécessaires au dépôt. Il doit alimenter le réacteur en précurseurs volatils "purs" et contenant les constituants du film à déposer seulement. Par ailleurs, le réacteur est plus difficile dans sa conception et il doit permettre le transport, la décomposition, les réactions en phase gazeuse des précurseurs et favoriser la diffusion à la surface du substrat pour assurer une formation adéquate du film. Enfin, les produits secondaires des réactions sont dégagés par le système d'échappement (pompe mécanique, soufflerie,...). Parfois, il est impératif de traiter les effluents pour conserver un environnement propre.

En pratique, la partie la plus importante du dépôt est effectuée au niveau du réacteur où se fait la croissance de la couche suivant plusieurs étapes physico-chimiques. Ces étapes sont illustrées sur la figure I-5 et peuvent être résumées successivement comme suit:

1. transport de masse des gaz de l'entrée du réacteur jusqu'au voisinage de la zone de dépôt

2. réactions des gaz en phase gazeuse donnant lieu à la formation des précurseurs et produits secondaires
3. transport de masse des précurseurs vers la surface
4. adsorption des précurseurs à la surface du substrat
5. diffusion des espèces à la surface vers les sites préférentiels de croissance
6. incorporation des constituants du film dans la couche croissante
7. désorption des produits volatils formés lors de la réaction et diffusion des produits secondaires hors de la zone de dépôt
8. transport de masse de ces produits vers la sortie du réacteur.

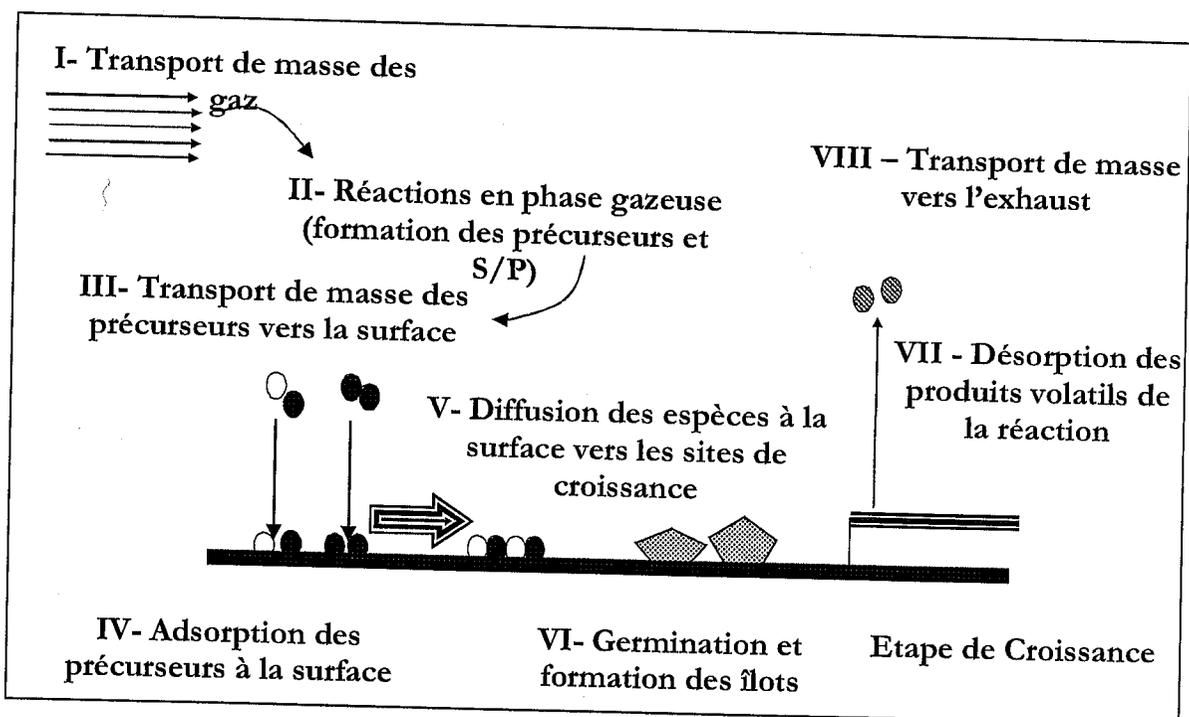


Figure I-5. Schéma descriptif d'un dépôt en phase vapeur chimique [ch.I-14].

Toutes ces étapes se présentent au cours d'un dépôt CVD de façon séquentielle et le taux de déposition est déterminé principalement par l'étape la plus lente. De ce fait, chaque étape du dépôt doit être rigoureusement contrôlée afin d'obtenir une couche "reproductible" d'épaisseur uniforme, de composition homogène et de qualités physico-chimiques désirées. Par ailleurs, un tel contrôle nécessite des notions approfondies de thermodynamique, de transfert thermique, de chimie cinétique, de diffusion et d'hydrodynamique, responsables de la réalisation de chacune des étapes citées.

I.3.2. Croissance des films minces et Nucléation

La croissance d'un film mince par CVD est établie comme nous l'avons vu ci-dessus par l'exposition du substrat à un gaz de précurseurs. La structure du film obtenu est déterminée par les processus de nucléation et de diffusion en surface qui sont influencés par la température du substrat, la pression du réacteur, l'état de la surface du substrat et la composition de la phase gazeuse [ch.I-22].

La nucléation est définie comme étant les premiers instants de dépôt pendant lesquels la surface n'est pas totalement recouverte d'une couche continue.

A) Effets de la température sur la croissance du film

Aux faibles températures, un film mince amorphe est formé à cause des faibles taux de réactions en phase gazeuse et de décomposition des précurseurs. De plus, la diffusion des atomes en surface reste faible. Lorsque, la température est suffisamment élevée, la diffusion en surface devient importante et permet aux espèces adsorbées d'atteindre les étapes de croissance et de former un film épitaxié. La croissance de ce film épitaxié exige que le paramètre de maille soit identique à celui du substrat afin d'éviter d'éventuels problèmes d'épitaxie pseudo-morphique.

Aux températures intermédiaires, la nucléation se produit aléatoirement aux différents points de la surface. Les espèces adsorbées diffusent vers des îlots qui croissent et coalescent pour former un film polycristallin. La présence d'impuretés augmente la densité de nucléation et conduit la transition d'épitaxie à des températures du substrat trop élevées.

B) Modèles de croissance des films minces

La croissance des films minces par CVD peut avoir lieu selon trois modèles principaux illustrés sur la figure I-6.

Dans le modèle de croissance tridimensionnel par îlots de "Volmer-Weber", des petites grappes d'atomes sont nucléées directement à la surface du substrat et se développent en îlots qui coalescent pour former un film continu. Ce mode de croissance est favorisé si les atomes du film sont liés plus entre eux qu'au substrat (cas du silicium sur SiO_2) [ch.I-22].

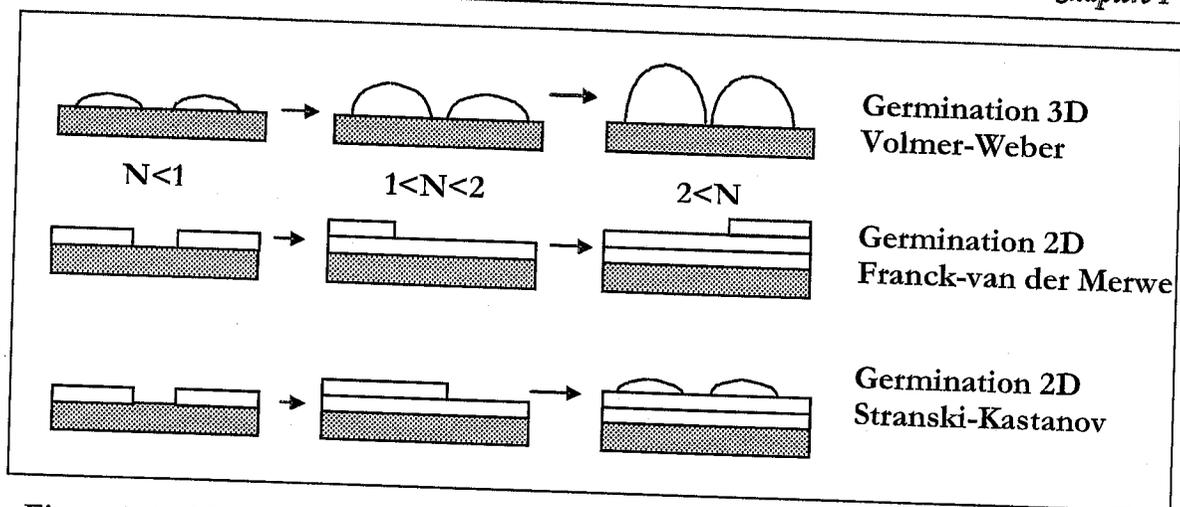


Figure I-6. Modèles de croissance cristallographique (N représente le nombre de couches atomiques).

Par ailleurs, si l'énergie de liaison des atomes du film est inférieure ou égale à celle avec le substrat, la croissance du film se fait en deux dimensions couche par couche selon le modèle de "Franck-van der Merwe". Ceci est le cas de l'homo-épitaxie sur surfaces "propres" (silicium/silicium).

Le modèle de croissance de "Stranski-Kastanov" est une combinaison des deux modèles cités précédemment. Après le dépôt d'une ou plusieurs couches monoatomiques, une couche croît de façon indésirable et des îlots sont formés au-dessus de la couche initiale. Ce phénomène de transition entre les deux modes de croissance est affecté à une augmentation de l'énergie élastique [ch.I-23].

C) Etapes de formation d'un film de silicium polycristallin

Dans le cas d'un dépôt du silicium "polycristallin" sur substrat étranger (SiO_2 thermique, mullite, alumine), les atomes sont plus fortement liés entre eux qu'au substrat et la nucléation est d'emblée tridimensionnelle (modèle de Volmer-Weber). Ainsi, des premiers germes isolés (îlots) sont formés aléatoirement au cours des premiers instants du dépôt (figure I-7). Ensuite, le dépôt se poursuit par une augmentation de la densité de germes et un grossissement des premiers germes. Ce dernier phénomène a été étudié par Ostwald (maturation d'Ostwald) qui affecte ce grossissement à l'absorption des petits germes par les grands germes.

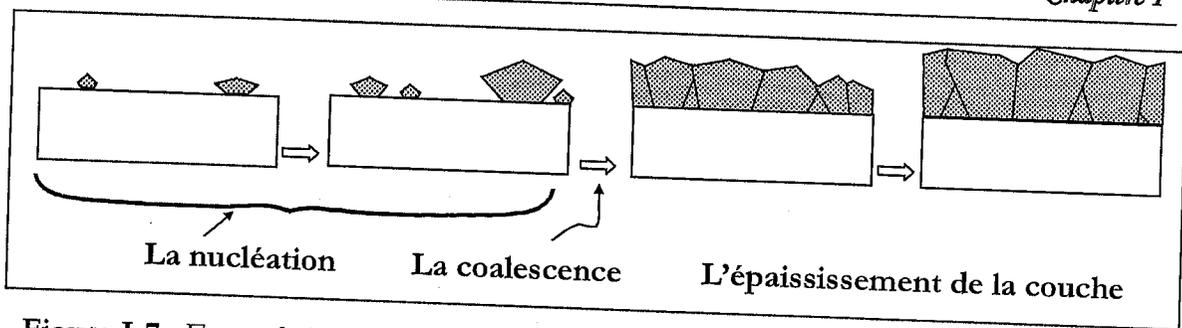


Figure I-7. Etapes de formation d'un film mince de silicium

Ainsi, la densité de germes augmente jusqu'à ce que les germes se touchent et recouvrent complètement la surface. Cette étape est appelée "*coalescence*" et le dépôt est suivi d'un *épaississement de la couche*.

D) Paramètres affectant la taille du grain

La qualité cristallographique du film déposé est caractérisée principalement par la taille du grain qui joue un rôle important dans la détermination des performances du dispositif. Toutefois, il existe plusieurs paramètres affectant la taille du grain. Bourdais et *al.* (1999) ont montré que l'augmentation de la température lors d'un dépôt CVD assisté par lampes halogènes peut conduire à une grande taille du grain [ch.I-26].

Par ailleurs, d'autres paramètres liés à la croissance du film peuvent être également à l'origine d'une augmentation de la taille du grain [ch.I.27]. D'une part, au cours de la nucléation, des grains d'orientations cristallographiques différentes se forment et coalescent entre eux en donnant lieu à des joints de grain. Par conséquent, la taille du grain est déterminée par la densité des germes formés avant le mécanisme de coalescence [ch.I-25]. La relation entre la densité des germes N_x et la taille du grain au niveau de la couche finale L_g est de la forme suivante [ch.I-24] :

$$N_x = \left(\frac{1}{L_g} \right)^2 \quad (I-1)$$

Pour une taille moyenne du grain de $10\mu\text{m}$, la densité de germes nécessaires est de 10^6cm^2 . Ainsi, l'étape séparant la nucléation de la croissance doit être contrôlée afin d'obtenir la taille du grain désirée. Toutefois, il faut noter que la densité de germes et la taille du grain sont inhérentes à la composition et à la morphologie de la surface du substrat.

D'autre part, la croissance compétitive entre les différents grains lors de la croissance du film conduit à des grains sous forme "V" et la taille du grain à sa surface est nettement supérieure à celle située à l'interface substrat/couche. Ce paramètre affecte considérablement les couches de poly-silicium avec une taille moyenne du grain de l'ordre du nanomètre [ch.I-28].

E) Effets de l'orientation du substrat

Dans la littérature, de nombreux auteurs ont mentionné que l'orientation préférentielle du silicium est de type $\langle 110 \rangle$. Ceci est dû essentiellement à quelques propriétés des grains $\langle 110 \rangle$, à savoir le nombre de liaisons pendantes et la barrière d'énergie nécessaire à la nucléation, qui les rendent très compétitifs durant la croissance de la couche par rapport aux grains d'orientation $\langle 111 \rangle$. De plus, l'orientation préférentielle $\langle 110 \rangle$ permet l'obtention d'une *croissance colonnaire* de la couche, avec peu de joints de grains horizontaux.

I.3.3. Techniques et types de réacteurs CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur "CVD" est une appellation générique d'une variété de techniques, d'où il existe une multitude de types de réacteurs CVD. Ces réacteurs peuvent être classés selon la pression de l'enceinte, la température des parois, la géométrie de la chambre de réaction et la méthode de chauffage utilisée [ch.I-15]. Ces paramètres peuvent influencer directement sur la stœchiométrie, la cristallisation, la vitesse du dépôt, l'homogénéité, l'uniformité et l'adhérence des films déposés.

A) La pression de l'enceinte

Les réacteurs CVD peuvent être classés selon la pression de l'enceinte à laquelle le dépôt est effectué : pression atmosphérique APCVD, pression réduite RPCVD (1 – 100Torr), basse pression LPCVD (0.01-1Torr). Ce dernier est considéré comme le principal procédé utilisé dans la fabrication du Silicium polycristallin, des diélectriques et des films de passivation utilisés en microélectronique [ch.I-16].

B) La température des parois

Les parois d'un réacteur jouent un rôle important puisqu'elles peuvent être chaudes, tièdes ou froides. Dans le cas des réacteurs à parois chaudes, le milieu gazeux est à la même température que celle du substrat et des parois. De plus, ces réacteurs présentent l'inconvénient d'une formation de germes sur les parois et des dépôts parasites. Ceci peut être évité dans un réacteur à parois froides où seul le substrat est maintenu à température élevée [ch.I-17].

C) La géométrie de la chambre de réaction

La figure I-8 représente la multitude de configurations utilisées pour les dépôts CVD. Les configurations horizontales [ch.I-17] et verticales [ch.I-18] sont classiquement utilisées pour les croissances à pression atmosphérique et réduite. Elles ont eu leurs premières applications dans la recherche puis dans la croissance des semiconducteurs composés à partir des précurseurs organométalliques (OMVPE).

Le réacteur de type "Barrel" [ch.I-19] a été mis en œuvre pour l'épitaxie de Silicium principalement. Il présente l'avantage de permettre l'introduction plusieurs substrats à la fois, ce qui a suscité l'intérêt des technologues.

Le réacteur de type "Pancake" [ch.I-20] a été intensivement exploité dans la technologie silicium avec multiples substrats en rotation dans le but d'une amélioration de l'uniformité des couches déposées (~3%). En plus, les parois refroidies de cette configuration permettent de minimiser les problèmes d'impuretés et de particules liés aux dépôts sur celles-ci.

Enfin, la configuration horizontale multiple-wafer LPCVD [ch.I-21] opère à faible pression (0.5Torr) avec une température des parois quasi-égale à celle de la surface de dépôt.

Elle présente l'avantage de recouvrir uniformément plusieurs substrats à la fois, résultat d'un grand coefficient de diffusion aux faibles pressions. Le taux de croissance est limité par le taux de réactions en surface plutôt que le taux de transfert de masse au substrat.

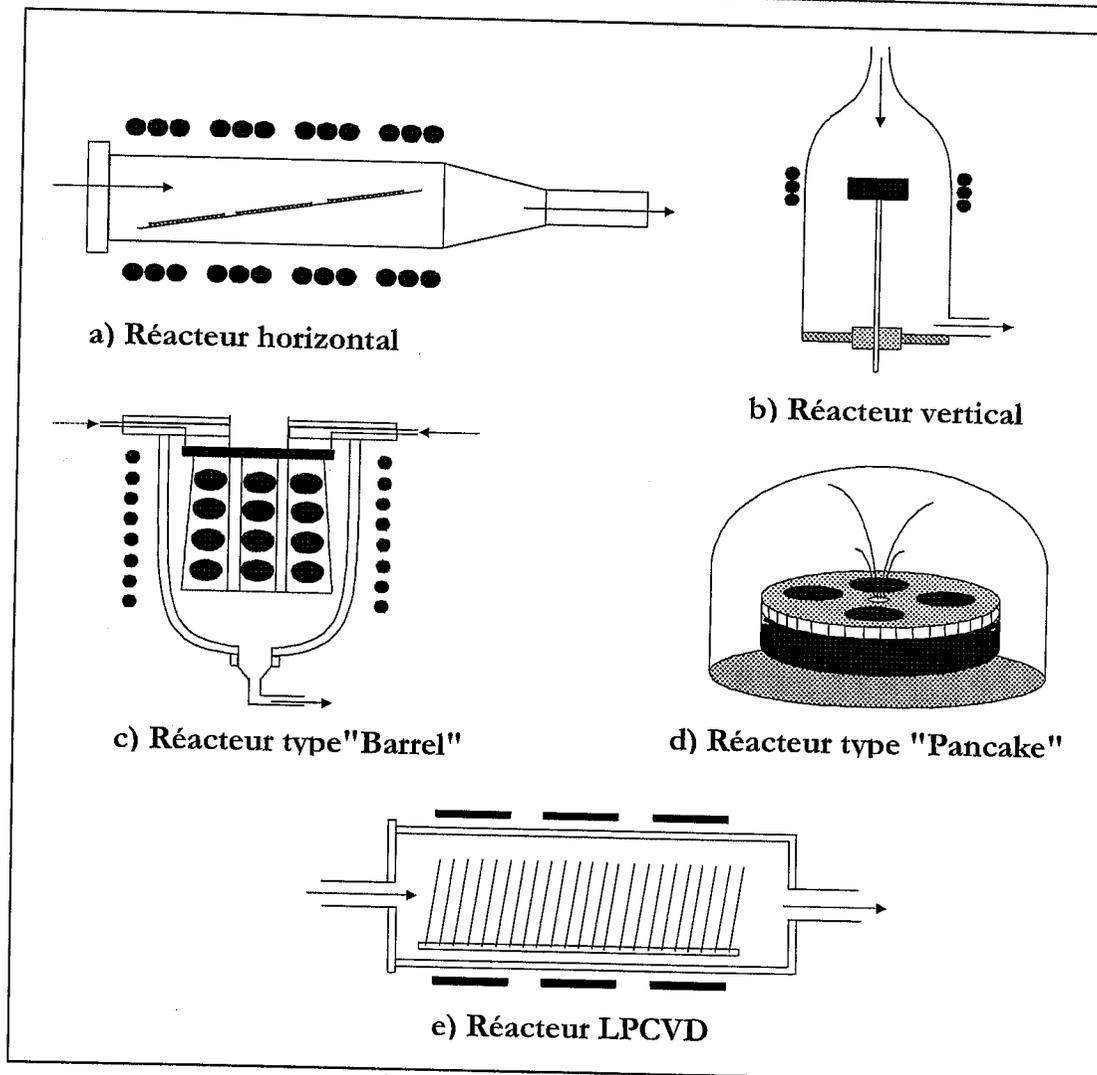


Figure I-8. Représentation des différentes configurations des réacteurs CVD

D) Le mode de chauffage

Un autre critère important de classification des réacteurs CVD est le mode de chauffage ou d'apport d'énergie. Le chauffage peut être réalisé par passage d'un courant électrique, par induction radiofréquences, par radiations thermiques et par photo-radiations (cas de la RT-CVD "Rapid Thermal CVD") que nous avons utilisé au cours de notre travail pour le dépôt des couches minces de Silicium polycristallin.

L'activation des réactions chimiques en phase gazeuse peut être également réalisée par une décharge plasma suite à l'absorption d'énergie d'une micro-onde 2.45GHz (PECVD "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition").

Cette méthode permet d'obtenir des dépôts à des températures du substrat ($<500^{\circ}\text{C}$) nettement inférieures à celles des réacteurs CVD classiques et que nous allons présenter de façon détaillée dans le dernier chapitre.

I.3.4. Cinétique des réactions

La versatilité des techniques CVD a été démontrée par une large variété de films déposés selon différentes combinaisons de réaction chimique, incluant des mécanismes tels que la pyrolyse, la réduction, l'oxydation ou la disproportion des réactifs. Cependant, la chimie sous-jacente est typiquement celle des réactions en phase gazeuse et de surface.

Dans la littérature, la voie des réactions fondamentales et la cinétique ont été très largement étudiées pour des systèmes industriels de dépôt CVD (exemple du dépôt de silicium)[ch.I-32, ch.I-33]. Les données issues de ces études ont été reportées conventionnellement en terme de vitesse de dépôt qui dépend essentiellement de la température du substrat, de la pression de l'enceinte et des sources chimiques utilisées.

A) Influence de la température sur la vitesse de dépôt

La figure I-9 montre les variations de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température.

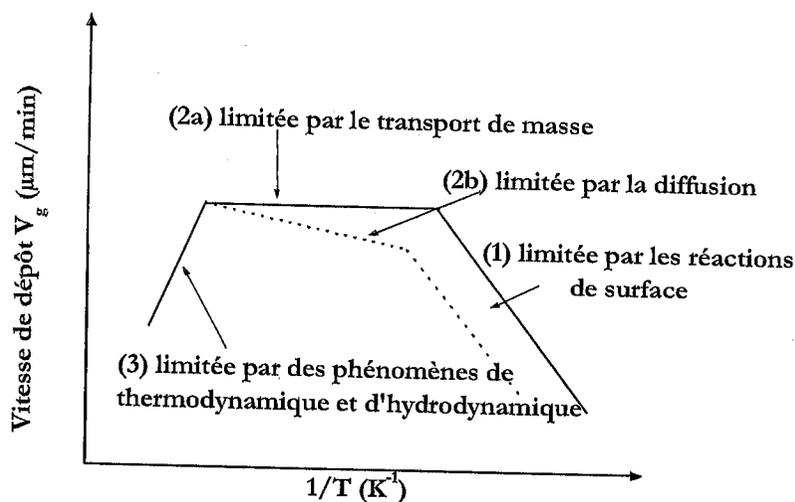


Figure I-9. Variation de la vitesse de dépôt des couches minces en fonction de la température.

Aux faibles températures (région 1), la vitesse de dépôt est limitée par la cinétique de la réaction en surface et croît de façon exponentielle avec la température selon la loi d'Arrhenius simplifiée :

$$V_d = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (I-2)$$

où E_A représente l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Dans la région (2-a) des températures intermédiaires, la vitesse de dépôt est constante et elle est limitée essentiellement par le transport de masse. Par ailleurs, pour des régimes limités par la diffusion (région 2-b), la vitesse de dépôt varie légèrement avec la température et elle est limitée par la pression partielle des précurseurs et la vitesse de l'écoulement [ch.I-30]. Par conséquent, une augmentation de cette dernière vitesse ralentit la croissance de la couche alors qu'une augmentation de la pression partielle des précurseurs augmente le gradient de concentration et le mécanisme de diffusion devient prépondérant. Ce régime peut être d'un grand intérêt pour les réacteurs à parois froides où il est souvent difficile d'obtenir une température uniforme du substrat.

Enfin, des températures trop élevées (région 3) diminuent la vitesse de dépôt. Ce phénomène s'explique d'une part par l'apparition des pré-réactions en phase gazeuse qui diminuent la concentration des précurseurs et d'autre part par la rapidité des réactions de surface. Cependant, la température dépend des phénomènes thermodynamiques plutôt que des phénomènes cinétiques.

B) Influence de la pression sur la vitesse de dépôt

La pression joue un rôle important au cours d'un procédé de dépôt CVD. Elle peut participer soit à la formation et/ou à la décomposition de particules en phase gazeuse et par conséquent modifier le taux des précurseurs et la vitesse de dépôt. A haute pression, les collisions sont nombreuses dans la phase gazeuse et provoquent non seulement une décomposition prématurée des précurseurs mais aussi une formation de germes en phase gazeuse. Ce phénomène réduit la vitesse de dépôt de façon considérable.

Tandis qu'aux faibles pressions, les collisions sont réduites et la vitesse de dépôt est limitée par les réactions de surface et par le taux de diffusion des précurseurs vers la surface du substrat.

C) Sources et réactions chimiques pour un dépôt de silicium

Les sources chimiques (précurseurs) utilisées principalement dans le dépôt de silicium par CVD sont de la forme $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}$ où $x=0, 1, 2, 3$ et 4 . Nous citons le tétrachlorure de silicium (SiCl_4), le trichlorosilane (SiHCl_3), le dichlorosilane (SiH_2Cl_2) et le silane (SiH_4) [ch.I-34]. Chacune de ces espèces possède des propriétés spécifiques aux conditions particulières de dépôt. La figure I-10 montre les variations de la vitesse de dépôt en fonction de la température pour les différentes sources chimiques du silicium diluées dans l'hydrogène à 0,1% [ch.I-29].

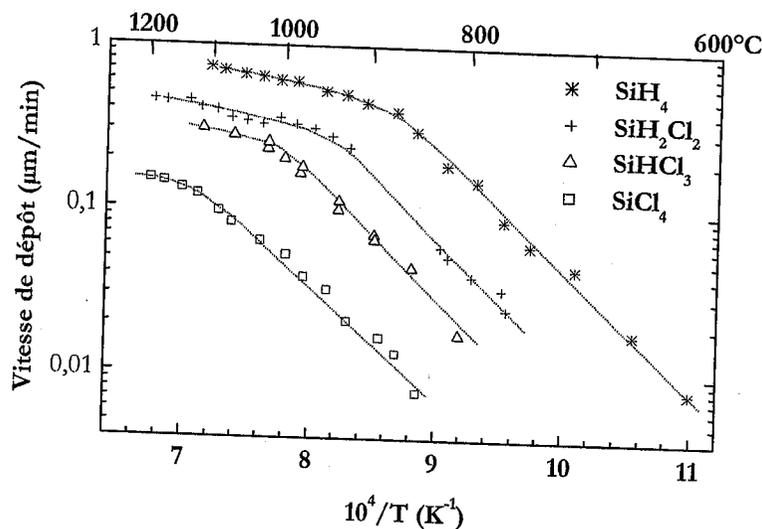


Figure I-10. Variations de la vitesse de dépôt en fonction de la température pour quatre sources de silicium (d'après [ch.I-29]) à pression atmosphérique et une concentration de précurseur fixée à 0,1% mol.

D'après la figure ci-dessus, lorsque le nombre d'atomes du chlore x augmente, les pentes des droites sont pratiquement identiques ($E_A \cong 1,7 \text{ eV}$), les facteurs pré exponentiels deviennent plus faibles et la transition vers le régime limité par le transport de masse se décale vers les hautes températures [ch.I-31]. De ce fait, la vitesse de dépôt diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de chlore.

Dans la littérature, la cinétique des molécules type Si-H-Cl a été étudiée par Bloem et al. (1978)[ch.I-32]. Ils ont identifié les espèces actives présentes dans l'atmosphère de la chambre lors de la réaction à l'aide d'un spectromètre de masse. De plus, ils ont observé l'existence d'autres radicaux que ceux introduits dans la chambre (HCl , SiCl_4), ce qui sous-entend qu'une multitude de réactions chimiques ont lieu simultanément lors du dépôt.

Les réactions de surface et celles en phase gazeuse, possibles pour le silicium à partir des sources chimiques chlorosilane, sont résumées dans le tableau I-2 :

Tableau I-2. Réactions de surface et en phase gazeuse pour les différentes sources chimiques utilisées pour le dépôt du silicium par CVD ('s' surface, 'ads' adsorbé, 'g' gaz).

Réactions de Surface			
$\text{Si(s)} + 4.\text{HCl(ads)}$	\rightarrow	$\text{SiCl}_4(\text{ads}) + 2.\text{H}_2(\text{ads})$	
$\text{Si(s)} + 3.\text{HCl(ads)}$	\rightarrow	$\text{SiHCl}_3(\text{ads}) + \text{H}_2(\text{ads})$	
$\text{Si(s)} + 2.\text{HCl(ads)}$	\rightarrow	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{ads})$	
$\text{Si(s)} + \text{HCl(ads)} + \text{H}_2(\text{ads})$	\rightarrow	$\text{SiH}_3\text{Cl(ads)}$	
$\text{Si(s)} + 2.\text{H}_2(\text{ads})$	\rightarrow	$\text{SiH}_4(\text{ads})$	
$\text{Si(s)} + 2.\text{HCl(ads)}$	\rightarrow	$\text{SiCl}_2(\text{ads}) + \text{H}_2(\text{ads})$	
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{ads})$	\rightarrow	$\text{Si(s)} + 2.\text{HCl(ads)}$	
$\text{Si(s)} + \text{SiCl}_4(\text{ads})$	\rightarrow	$2.\text{SiCl}_2(\text{ads})$	
$\text{SiCl}_4(\text{ads}) + 2.\text{H}_2(\text{ads})$	\rightarrow	$\text{Si(s)} + 4.\text{HCl(ads)}$	
Réactions en Phase Gazeuse			
$\text{SiHCl}_3(\text{g})$	\rightarrow	$\text{SiCl}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	\rightarrow	$\text{SiCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	
$\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	\rightarrow	$\text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	
Résumé des Principales Réactions			
$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$	\leftrightarrow	$\text{SiHCl}_3 + \text{HCl}$	(a)
$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$	\leftrightarrow	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$	(b)
SiH_2Cl_2	\leftrightarrow	$\text{SiCl}_2 + \text{H}_2$	(c)
SiHCl_3	\leftrightarrow	$\text{SiCl}_2 + \text{HCl}$	(d)
$\text{SiCl}_2 + \text{H}_2$	\leftrightarrow	$\text{Si} + 2\text{HCl}$	(e)

D'après ce tableau, la croissance du silicium avec ces gaz réactifs est complexe et elle commence respectivement aux équations (b), (c) et (e). La réversibilité de ces équations montre que le silicium peut être décapé par l'acide chlorhydrique HCl. Cependant, il est intéressant d'utiliser le chlore car il permet un nettoyage in Situ de la surface du silicium et de neutraliser quelques impuretés métalliques (Fe, Cu, ...). De plus, il réduit les réactions en phase gazeuse qui peuvent occasionner des dépôts poudreux sur les parois du réacteur et du substrat [ch.I-32].

I.3.5. Thermodynamique

En général, le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé hors équilibre contrôlé principalement par la cinétique et les phénomènes de transport. Néanmoins, la connaissance des états d'équilibre est indispensable à l'étude de la faisabilité du procédé, à la détermination des espèces importantes et à la prédiction des états finaux à atteindre [ch.I-38].

Par ailleurs, la thermodynamique constitue une approche traditionnelle dans l'étude de l'efficacité des procédés CVD à cause de la simplicité de l'évaluation des états du système au moyen des calculs d'équilibre relatifs aux expériences et aux modèles cinétiques détaillés [ch.I-36]. Actuellement, ces calculs de thermodynamique sont effectués grâce aux différents logiciels commercialisés, tel que "HSC Chemistry" [ch.I-35]. Il permet de déterminer les réactions chimiques concernées, de calculer les concentrations des espèces chimiques à l'équilibre et enfin de connaître le rendement chimique théorique du dépôt de silicium.

Dans notre système CVD, nous avons utilisé le trichlorosilane (SiHCl_3) comme source chimique du silicium. Cependant, il est intéressant de présenter l'étude de S. Bourdais [ch.I-37] concernant la thermodynamique de décomposition pyrolytique de cette molécule sous hydrogène à hautes températures.

Les calculs thermodynamiques suivants ont été effectués à pression fixée égale à $P=P_{\text{atm}}$ et en considérant un volume contenant du trichlorosilane (1,733 mol) dilué dans de l'hydrogène (11,57 mol), ce qui correspond à une concentration volumique de 13 %, de l'ordre de celles employées effectivement (entre 5 et 20 %).

La figure I-11 montre un exemple de la décomposition du système Si-H-Cl pour différentes températures, à l'équilibre thermodynamique.

Toutes les espèces chimiques possibles ont été prises en compte et il ressort que ce système donne lieu à de nombreuses réactions chimiques dont les produits principaux sont HCl, SiCl_2 , SiCl_3 , SiCl_4 et Si (avec un maximum autour de 1100°C). Ces calculs thermodynamique montrent que l'hydrogène et le trichlorosilane restent présents (à l'équilibre) dans de grandes proportions.

Le Trichlorure de Bore BCl_3 est introduit dans le mélange gazeux pour permettre un dopage In-Situ en bore. Sa concentration gazeuse très faible, fixée ici à ≈ 600 ppm, le rend négligeable dans les réactions concernant le système Si-H-Cl. Il est décomposé sous forme de bore gazeux dans toute la gamme de température.

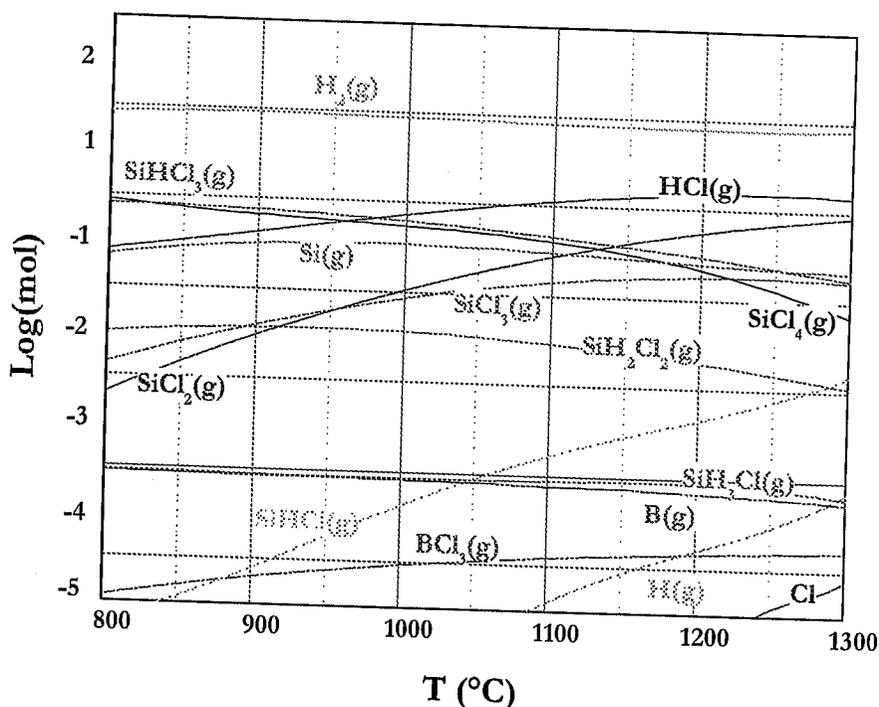
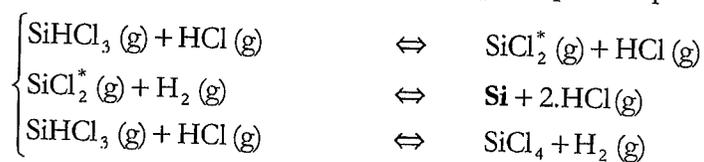


Figure I-11. Equilibre thermodynamique des réactions entre le trichlorosilane TCS (1,733 mol) dilué 13% dans l'hydrogène (11,57 mol) et avec dopage in situ par BCl_3 ($7,71 \cdot 10^{-4}$ mol).

Parmi les nombreuses réactions chimiques intervenant dans le système Si-H-Cl, il faut retenir les équations suivantes, qui font apparaître les principales espèces chimiques :



Les deux premières équations sont particulièrement importantes dans la cinétique du dépôt à partir du trichlorosilane. Le rendement chimique (atomique) de conversion en silicium solide est un autre paramètre important du dépôt chimique en phase gazeuse. En constatant que le silicium est la seule phase condensée possible (toutes les espèces chlorées demeurent en phase gazeuse) et que nous travaillons à volume et quantité de

matière constante, le rendement se calcule à partir des pressions partielles à l'équilibre selon l'équation I-3 [ch.I-38]:

$$\eta_{Si} = \frac{(n_{Si})_f \text{ solide}}{(n_{Si})_i \text{ total}} = \frac{(n_{Si})_i \text{ total} - (n_{Si})_f \text{ gaz}}{(n_{Si})_i \text{ total}} = 1 - \frac{(n_{Si})_f \text{ gaz} / (n_{Cl})_i \text{ total}}{(n_{Si})_i \text{ total} / (n_{Cl})_i \text{ total}} \quad (\text{I-3})$$

soit
$$\eta_{Si} = 1 - \frac{(Si/Cl)_f}{(Si/Cl)_i}$$

avec
$$\frac{Si}{Cl} = \frac{P_{SiCl_4} + P_{SiCl_3} + P_{SiCl_2} + P_{SiHCl_3} + P_{SiH_3Cl} + P_{SiH_2Cl_2} + P_{SiH_4} \dots}{4P_{SiCl_4} + 3P_{SiCl_3} + 2P_{SiCl_2} + 3P_{SiHCl_3} + 2P_{SiH_2Cl_2} + P_{SiH_3Cl} + P_{HCl} \dots}$$

et le rapport initial :
$$\left(\frac{Si}{Cl}\right)_i = \frac{P_{SiHCl_3}}{3P_{SiHCl_3}} = \frac{1}{3}$$

De ce système d'équations, nous constatons qu'un rendement optimal est obtenu avec une valeur de $(Si/Cl)_f$ faible. Le résultat est montré sur la figure I-12. Le calcul thermodynamique a été effectué pour des températures variables de 800 à 1250°C et différentes concentrations de TCS dilué dans l'hydrogène, valeurs compatibles avec l'expérience.

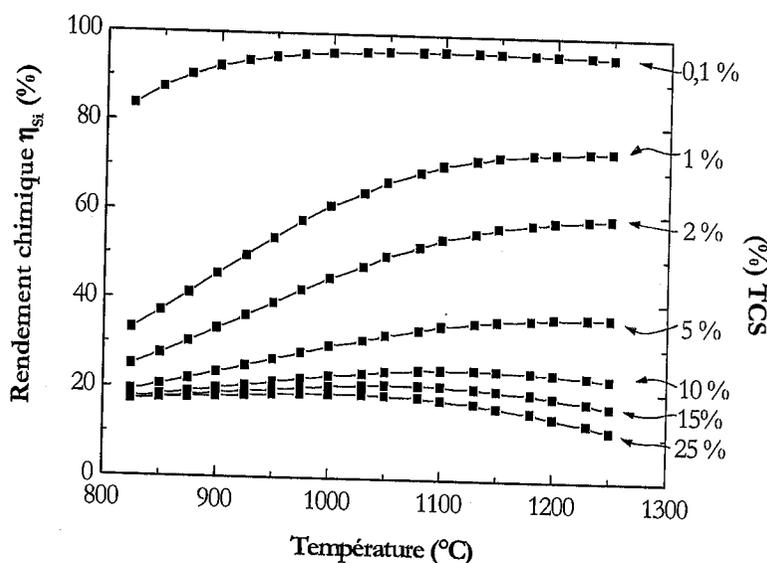


Figure I-12. Rendement chimique η_{Si} théorique en fonction de la température et à différentes concentrations de $SiHCl_3$ dilué dans H_2 (% TCS de 0,1% à 25 %)

La première remarque est que le rendement chimique de conversion augmente avec la dilution du précurseur et peut atteindre plus de 90% (théoriquement). Pour les faibles concentrations ($\leq 2\%$ TCS), le rendement augmente avec la température. En

revanche, pour des concentrations de TCS plus élevées ($\geq 5\%$) il apparaît un maximum en température, dont la position se décale vers les faibles valeurs à mesure que la concentration en TCS est augmentée. Pour ces fortes concentrations, une augmentation de température provoque donc un équilibre où le décapage du silicium est accentué au détriment du dépôt (effet de la molécule HCl).

D'après ces calculs, il convient de se placer dans des conditions expérimentales de faibles concentrations de TCS et à hautes températures. En pratique, le rendement de conversion n'atteint pas celui d'équilibre et l'utilisation d'un four CVD avec entrée et sortie des gaz impose dans ces conditions un recyclage de grandes quantités de gaz. De plus, de fortes dilutions, même à haute température, se traduisent surtout par de très faibles vitesses de dépôt.

I.3.6. Hydrodynamique

Dans un réacteur CVD, les phénomènes de transport (écoulement des gaz, transfert de chaleur et de masse) régissent l'accessibilité des gaz précurseurs à la surface du substrat et influent les réactions en phase gazeuse. Par ailleurs, la complexité de la géométrie de la chambre du réacteur et les gradients importants de température et de concentration conduisent à une large variété des écoulements du fluide et affectent l'épaisseur du film, l'uniformité de la composition, le rendement chimique et les niveaux d'impuretés [ch.I-14].

A l'amont du réacteur, le gaz précurseur injecté remplit progressivement la chambre de réaction et s'adapte avec les nouvelles conditions thermiques. Durant ce remplissage, les profils de température et de vitesse changent respectivement dans la région isotherme de la chambre et au voisinage du substrat chauffé. Les effets de flottement, dus aux gradients thermiques élevés, sont importants et engendrent des turbulences qui perturbent les écoulements primaires. Cependant, les réactifs chimiques diffusent via de nouvelles trajectoires et le taux de croissance varie.

De ce fait, une étude des écoulements peut être accomplie soit par des observations expérimentales [ch.I-39] (suivi des traces de fumée, incorporation de gaz fluorescents comme le bi-acétylène, spectroscopie Raman [ch.I-41]) ou par simulation numérique [ch.I-40].

Une autre approche rapide de caractérisation des écoulements des gaz dérive de l'évaluation des nombres sans dimensions. Ces nombres sont déduits des équations de transport, à une température moyenne du substrat et en négligeant les contributions de la chaleur dégagée par les réactions chimiques.

Le tableau I-3 résume les nombres sans dimensions les plus importants et qui caractérisent les écoulements des gaz ainsi que les phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans un réacteur CVD. L'interprétation physique et l'ordre de grandeur pour chaque nombre sont donnés.

Tableau I-3. Nombres sans dimensions caractérisant les écoulements de gaz et les phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans un réacteur CVD (α 'coefficient de dilatation thermique', g 'accélération terrestre', C_p 'chaleur spécifique', μ 'viscosité dynamique', ρ 'densité', h 'hauteur', v 'vitesse moyenne', k 'conductivité thermique' et L 'longueur caractéristique').

Nombre	Formule	Interprétation Physique	Ordre de grandeur
Knudsen	$Kn = \frac{\lambda}{L}$	$\frac{\text{Libre parcours moyen}}{\text{Longueur caractéristique}}$	$<10^{-2}$
Peclet (masse)	$Pe_m = \frac{vL}{D}$	$\frac{\text{flux de masse par convection}}{\text{flux de masse par diffusion}}$	$10^{-1} - 10^3$
Grashof (thermique)	$Gr_t = \frac{g\rho^2 h^3 \Delta T}{T_{\text{réacteur}}}$	$\frac{\text{force de flottement}}{\text{force de viscosité}}$	$1-10^5$
Reynolds	$Re = \frac{\rho v h}{\mu}$	$\frac{\text{forces d'inertie volumiques}}{\text{forces volumiques de viscosité}}$	$10^{-1} - 10^2$
Rayleigh (Thermique)	$Ra_t = g \left\{ \frac{\alpha C_p \rho^2 h^3 (\Delta T)}{\mu K} \right\} \propto Gr_t$	$\frac{\text{force de flottement}}{\text{force de viscosité}}$	$1-10^5$
Damköhler (phase gazeuse)	$Da_g = \frac{t_{\text{écoulement}}}{t_{\text{réaction}}}$	$\frac{\text{temps d'écoulement}}{\text{temps de réaction}}$	$10^{-3} - 10^3$
Damköhler (surface)	$Da_s = \frac{t_{\text{diffusion}}}{t_{\text{réaction}}}$	$\frac{\text{temps de diffusion}}{\text{temps de réaction}}$	$10^{-3} - 10^3$

Le libre parcours moyen est faible relativement aux dimensions du réacteur. Par conséquent, le nombre de Knudsen (Kn) reste petit (<0.01) pour des réacteurs CVD opérant à des pressions suffisamment élevées.

Le nombre de Peclet (Pe) est introduit afin d'estimer les contributions relatives de la convection et de la diffusion aux transferts de chaleur et de masse. Sa valeur refléchet le mécanisme physique dominant. Si le nombre de Peclet est grand ($Pe_m > 10$), la convection domine. En outre, la diffusion de masse s'impose surtout aux faibles taux de précurseurs et aux pressions réduites (c.à.d $Pe_m < 1$).

Le nombre de Grashof (Gr_t) permet de déterminer quantitativement la convection naturelle régnante dans la chambre du réacteur CVD. Il atteint rarement 10^5 puisque la longueur caractéristique du réacteur pour une convection naturelle est relativement faible (2-10 cm).

Un autre nombre important dans l'étude de la dynamique des gaz est celui de Damköhler (Da_s pour la surface et Da_g pour la phase gazeuse). Il est défini comme étant le rapport du temps de transport (écoulement ou diffusion à la surface) au temps des réactions chimiques en surface ou en phase gazeuse. Si Da_s (appelé aussi nombre de CVD N_{CVD}) est grand, la croissance est contrôlée par le transport de masse. Dans le cas contraire, le processus est limité par la cinétique de la réaction de surface. De la même manière, pour des valeurs de Da_g élevées, le taux de réaction est important relativement à celui de l'écoulement et il en résulte un dépeuplement des réactifs.

Dans un réacteur CVD, la convection forcée mettant en jeu les frottements cinématiques est caractérisée par le nombre de Reynolds (Re). La valeur critique de ce nombre est typiquement de 2300 pour un écoulement laminaire au-dessus d'une plaque (substrat). Au-delà de cette valeur, l'écoulement devient turbulent. Toutefois, l'utilisation des gaz réactifs dilués dans des quantités importantes d'hydrogène et les faibles vitesses des écoulements (quelques dizaines de cm/s), conduit à des nombres de Reynolds inférieurs à 300. Malgré cela des turbulences de l'écoulement peuvent être aperçues aux changements de section dans le réacteur.

Par ailleurs, les forts gradients de température entre le substrat chauffé et les parois refroidies engendrent une différence de masse volumique de la phase gazeuse. Par conséquent, celle-ci donne naissance à un flux de convection naturelle ou libre. Le nombre sans dimension traduisant l'importance de la convection naturelle est celui de Rayleigh (Ra). Sa valeur critique à laquelle le phénomène de convection naturelle devient négligeable devant celui de la convection forcée est de 1707 [ch.I-15].

Enfin, les nombres sans dimensions cités ci-dessus constituent une approche considérable de caractérisation des écoulements et des phénomènes de transfert de masse et de chaleur. Toutefois, il est recommandé dans le cas d'un réacteur CVD à configuration horizontale d'éliminer les zones mortes (sorties des conduites), de réduire la hauteur du réacteur (convection naturelle et turbulences) et de chauffer uniformément le substrat. Ces recommandations permettent l'élaboration d'un écoulement laminaire sans turbulence et sans déperdition.

I.4. Dépôt CVD assisté par lampes halogènes (RT-CVD)

Actuellement, le dépôt chimique en phase gazeuse assisté par lampes halogène à filament de tungstène est considéré comme une technique très prometteuse pour l'industrie des semiconducteurs. Il permet non seulement l'obtention de couches très minces avec des profils de dopage abruptes mais aussi l'élimination des problèmes classiques de la CVD tels que l'effet de mémoire, l'autodopage, l'inter-diffusion et l'incapacité de déposer des films ultra minces.

Par ailleurs, son principe est basé sur le transfert de chaleur d'une source de radiation vers le substrat en une très courte durée de temps, ce qui réduit son bilan thermique et produit des vitesses de montée et de descente en température considérables (200°C/s) [ch.I-42]. Ces changements rapides de température déclenchent les réactions après introduction des gaz dans la chambre du réacteur RT-CVD [ch.I-43].

I.4.1. Présentation du réacteur RT-CVD utilisé

Au cours de nos expériences au Laboratoire Phase, nous avons utilisé un réacteur horizontal à parois froides "JetLight 100" conçu et développé par la société Jipélec (France). La figure I-13 montre les photographies de la chambre du réacteur (à gauche) et de l'équipement entier (à droite).

Un schéma en coupe verticale du réacteur est représenté sur la figure I-14. La chambre de réaction est à section rectangulaire (19cm x 7cm) et d'une longueur de 50cm. Ses parois sont en acier inoxydable 316L électro-poli et refroidies par circulation d'eau. L'entrée et la sortie des gaz se font de part et d'autre du réacteur dans le sens longitudinal.

La partie inférieure de la chambre est montée sur un vérin et constitue une ouverture d'accès pour le chargement et le déchargement des substrats.

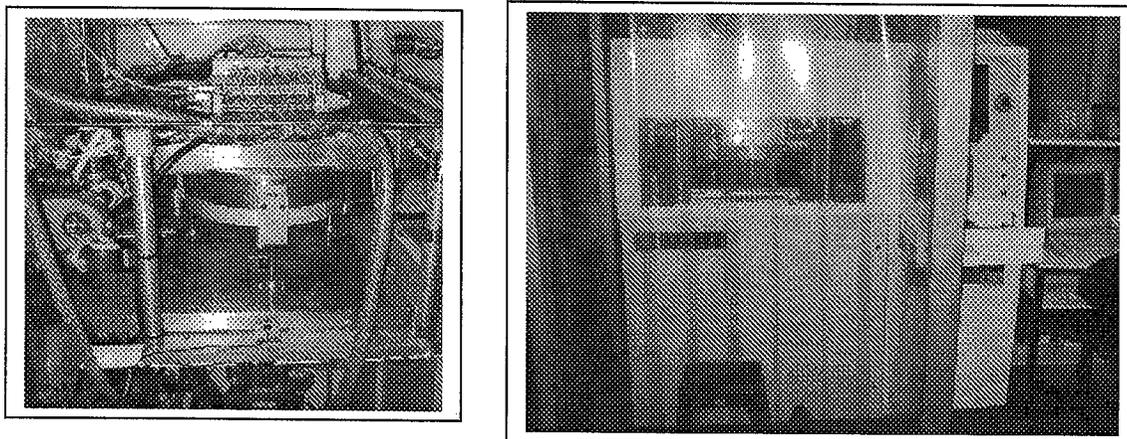


Figure I-13. Photographies du réacteur RT-CVD du Laboratoire Phase

Le chauffage du substrat résulte de l'absorption du rayonnement infrarouge émis par une série de lampes halogènes à filament de tungstène dont le spectre s'étend du proche ultraviolet jusqu'à la coupure du quartz ($3,5\mu\text{m}$) avec un maximum dans le visible. Le refroidissement des hublots en quartz est effectué par circulation d'huile entre ces deux hublots. L'échantillon (silicium oxydé, céramiques...) est reposé sur un suscepteur en graphite, lui-même reposant sur des picots en quartz, ce qui le rend thermiquement isolé.

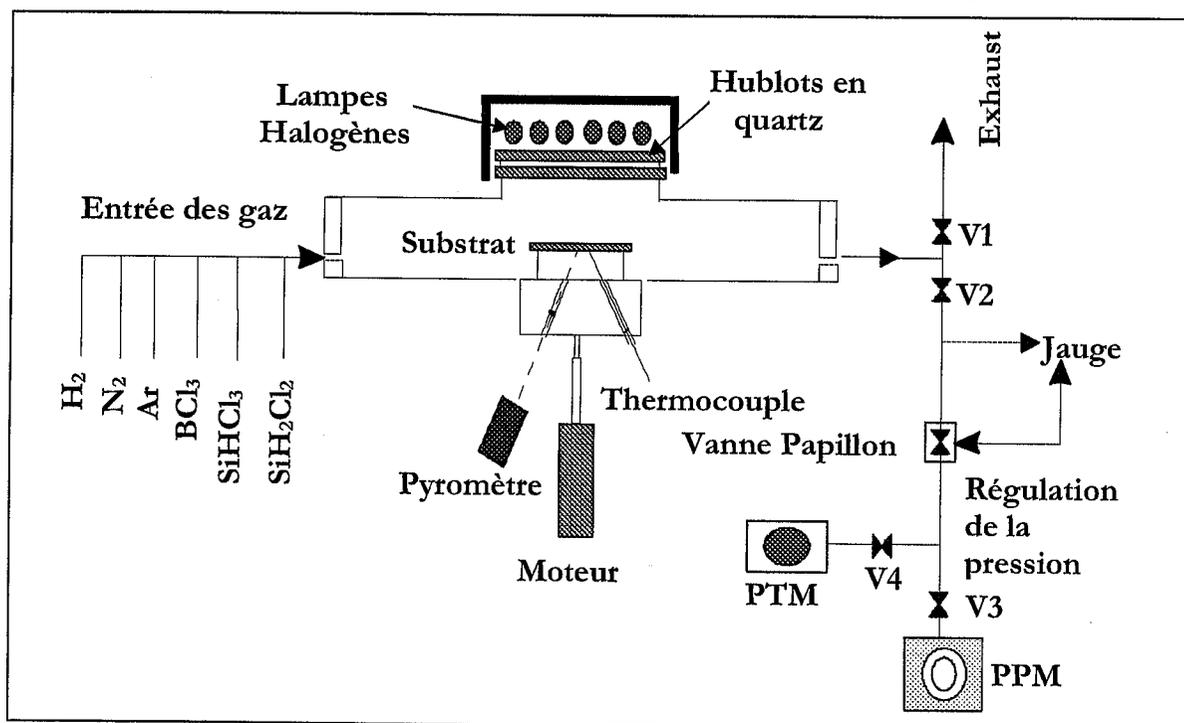


Figure I-14. Schéma du réacteur RT-CVD du Laboratoire PHASE (JetLight100, Jipélec)

Les couches de silicium de 5 à 50 μm d'épaisseur sont déposées à pression atmosphérique par décomposition pyrolytique du Trichlorosilane (SiHCl_3) dilué dans l'hydrogène (H_2) avec des concentrations variables de 1 à 25%.

A la température ambiante, le trichlorosilane se trouve dans un état liquide. Pour contrôler sa concentration, nous utilisons un saturateur dans lequel nous faisons barboter de l'hydrogène (figure I-15). Le flux d'hydrogène (100-2000sccm) en entrée est contrôlé pour obtenir le débit massique (1-5g/min) de trichlorosilane souhaité en sortie. Le contrôleur de débit massique permet de fixer et de connaître précisément la composition du mélange TCS/ H_2 introduit dans la chambre.

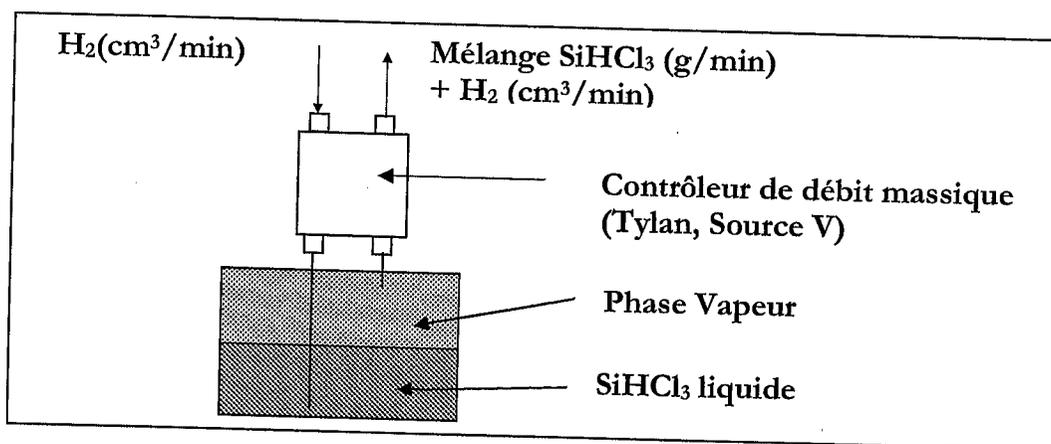


Figure I-15. Schéma de l'installation du Trichlorosilane

Le dopage In-Situ des couches minces de silicium polycristallin est obtenu par l'ajout de trichlorure de Bore (BCl_3) avec des concentrations de 1% dans l'hydrogène. Ces gaz chlorés sont extrêmement corrosifs en présence de vapeur d'eau et nécessitent que les lignes soient purgées avec de l'azote, de pomper la chambre de dépôt et de préchauffer le réacteur avant l'introduction du gaz réactif.

La température du substrat est mesurée grâce à un pyromètre optique de type IRCON série 47, sensible aux longueurs d'onde comprises entre 4,8 μm et 5,2 μm . Dans cette gamme, située au-delà du spectre transmis par les hublots en quartz et dans le domaine de transmission du CaF_2 (utilisé comme fenêtre), la mesure est alors indépendante du rayonnement des lampes.

I.4.2. Description d'un cycle de dépôt RT-CVD

Le système RT-CVD que nous avons utilisé est muni d'un automate programmable permettant d'exécuter chaque cycle de dépôt après un contrôle de sécurité. La figure I-16 montre l'exemple typique d'un cycle de dépôt en fonction du temps pour une structure à champ de surface arrière p⁺/p. Après un nettoyage ex-situ des surfaces de substrats par un décapage chimique à base de HF:H₂O (1:20) durant 120sec et un rinçage à l'eau désionisée, nous chargeons les échantillons dans la chambre du réacteur sous pression atmosphérique. Ensuite, la chambre est mise sous vide jusqu'à 2.10⁻³Torr, puis elle est purgée et préchauffée à 550°C sous hydrogène afin de minimiser le taux d'humidité présent dans l'enceinte[ch.I-44].

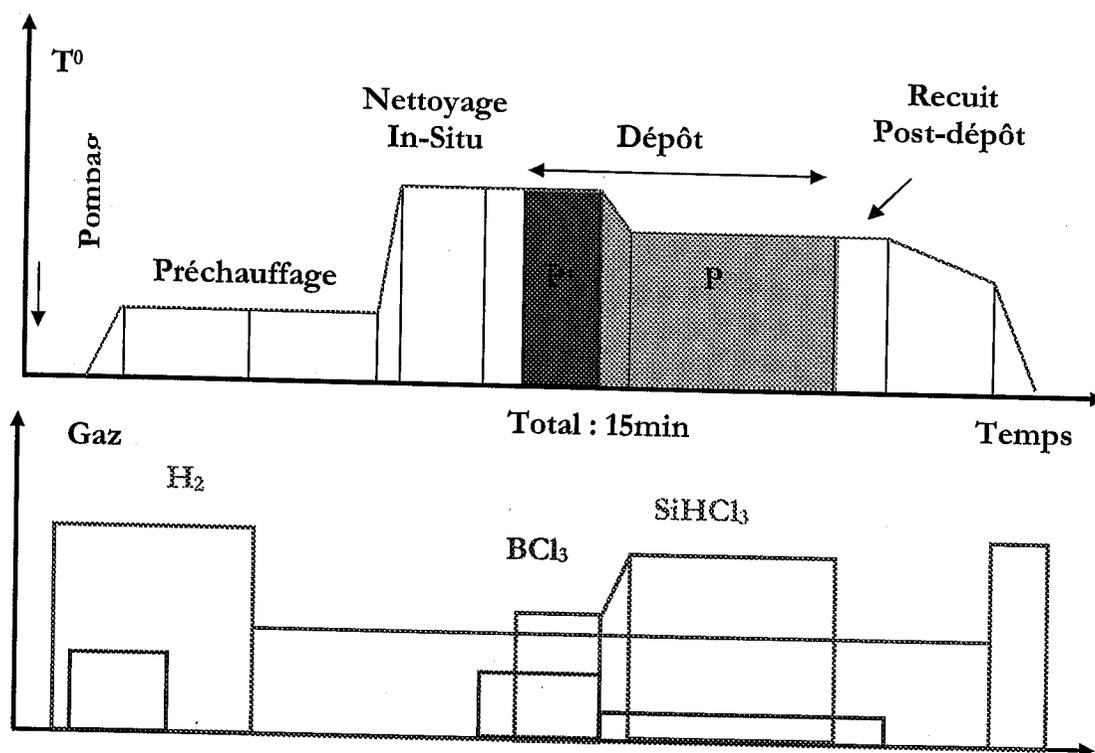


Figure I-16. Profil de température et admission des gaz lors d'un cycle de dépôt RT-CVD

Avant l'injection des gaz réactifs, une étape de nettoyage in-situ de l'échantillon à haute température 1000-1200°C est effectuée pendant une durée de 30 à 60sec. Cette étape a pour but d'améliorer la qualité des dépôts par un décapage d'oxyde natif (20°A environ) des substrats de silicium. Après l'introduction des gaz, le dépôt s'effectue à une température comprise entre 1050 et 1200°C pendant une durée de 1 à 5 min, selon

l'épaisseur désirée. Pendant le dépôt, le profil de température et la concentration des gaz sont contrôlés afin d'éviter les chocs thermiques éventuels et d'obtenir des jonctions abruptes. Pour cela, la rampe de chauffage permettant d'atteindre la température du dépôt est de 20 à 30°C, tandis que la rampe de refroidissement dépend du substrat utilisé.

Dans notre étude, nous avons réalisé un dépôt à deux niveaux de dopage en un seul procédé. Au cours du premier niveau correspondant à la zone fortement dopé p⁺, nous avons augmenté le flux du BCl₃ à 85 sccm pour une concentration en TCS de 3g/min diluée dans un volume de 4,5 l/min d'hydrogène. Dans la zone dopée de façon modérée p, le flux du BCl₃ est diminué jusqu'à 5 sccm pour une concentration en TCS et un volume de H₂ identiques. Entre l'arrêt du dépôt et la descente en température, une étape de recuit In-Situ est éventuellement incorporée dans le cycle afin d'améliorer la qualité cristallographique du matériau. Finalement, une purge à l'azote ainsi qu'un pompage achèvent le dépôt, qui a duré environ 15 min.

I.5. Résultats des dépôts RT-CVD et caractérisation des couches

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de l'influence de la température sur les propriétés électriques et morphologiques des couches minces de silicium polycristallin déposées par RT-CVD. Toutefois, il est à noter que les autres paramètres importants de dépôt, telles que les concentrations des gaz, les durées des différentes étapes d'un cycle de dépôt et les rampes de température, ont été optimisées déjà pour le réacteur utilisé au sein du Laboratoire PHASE [ch.I-15, ch.I-37, ch.I-45].

I.5.1. Mesure de la résistivité des couches minces déposées

La résistivité des couches minces de silicium polycristallin déposées par RT-CVD a été mesurée par la méthode des quatre pointes (*four probe method*). Dans cette technique de caractérisation, nous appliquons sur l'échantillon quatre pointes métalliques alignées et équidistantes ($s=1\text{mm}$), comme il est montré sur la figure I-17. Ensuite, nous amenons le courant I par les deux pointes métalliques externes (1,4) et nous mesurons la différence de potentiel par les deux autres pointes internes (2,3) [ch. I-46].

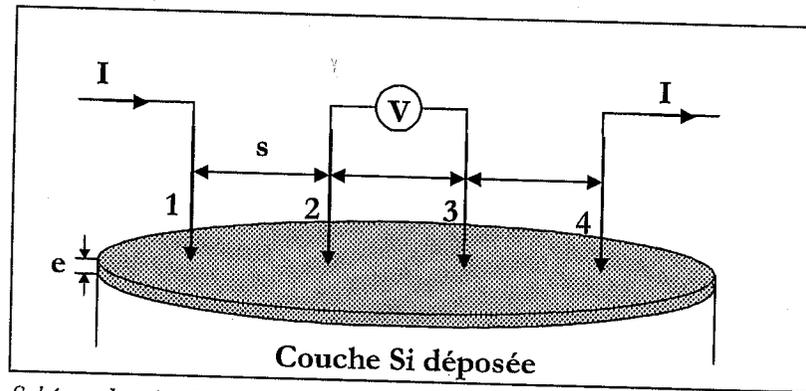


Figure I-17. Schéma descriptif de la méthode des quatre points

Dans le cas d'une couche mince de silicium d'épaisseur 'e' très inférieure devant l'espace 's', le rapport V/I est relié à la résistance carrée du matériau par :

$$R = 4,53 \cdot \frac{V}{I} \quad \text{et} \quad \rho = R \cdot e \quad (\text{I-4})$$

avec R en $\Omega/$. Si la couche est uniformément dopée, sa résistivité se déduit en multipliant la valeur de la résistance carrée par l'épaisseur de la couche. En pratique, nous relevons les valeurs du courant I (préférentiellement fixé à un multiple de 4,53) et de la différence de potentiel V pour calculer la mesure de la résistance carrée, puis nous déduisons la résistivité du matériau.

Le tableau I-4 montre les valeurs mesurées de la résistance carrée des couches minces déposées par RT-CVD pour différentes températures, sur substrat de silicium monocristallin CZ (100) de type p^+ , dopé Bore à une concentration de $3 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ et une résistivité ρ (0.003-0.005 ($\Omega \cdot \text{cm}$)).

Tableau I-4. Mesures de résistivité des couches minces déposées par RT-CVD

Echantillon	Concentration des gaz	T(°C)	Temps	e (μm)	R ($\Omega/$)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	N_A (cm^{-3})
Phase 951	$\text{SiHCl}_3 = 3 \text{ g/min}$	1050	4'30"	25	197	$4,9 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{16}$
Phase 952	$\text{H}_2 = 4,5 \text{ l/min}$	1100	4'30"	28	138	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{16}$
Phase 953	(p) $\text{BCl}_3 = 5 \text{ sccm}$	1150	4'	30	93	$2,79 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{16}$
Phase 954		1200	3'30"	30	47	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{17}$

Dans ce tableau, la valeur du dopage N_A dépend inversement de la résistivité et elle est calculée en fonction des résistivités dans le grain et à travers les joints du grain par effet thermoionique [ch.I-47], selon la relation :

$$\rho = \frac{(2\pi m^* k_B T)^{1/2}}{q^2 N_A W_{gs}} \cdot \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (I-5)$$

où m^* représente la masse effective des trous, k_B la constante de Boltzmann, W_{gs} la taille du grain et E_B la barrière d'énergie aux joints du grain.

Par ailleurs, l'augmentation de la température du dépôt RT-CVD diminue la résistivité du matériau et augmente la vitesse de dépôt. Ceci peut être expliqué jusqu'à maintenant par une croissance de la décomposition des gaz précurseurs de TCS et du BCl_3 aux hautes températures (régime limité par la cinétique des réactions).

I.5.2. Mesures de l'épaisseur des couches déposées et de la taille du grain

La caractérisation de la morphologie des couches minces du silicium polycristallin déposées par RT-CVD a été effectuée grâce à la microscopie optique (grossissement x100). Toutefois, les échantillons observés ont subi des traitements mécaniques de rodage et de polissage, ainsi que des traitements chimiques de délinéation des interfaces et des joints de grain.

a) Préparation mécanique des échantillons

Dans la microscopie optique, la profondeur du champ est faible par rapport à la hauteur des rugosités de la surface des couches de silicium polycristallin. De ce fait, il est impératif de procéder à des traitements de polissage afin de réduire ces rugosités.

Les échantillons utilisés pour une observation de la surface de dessus, ont été polis par des poudres à base de carbures de silicium jusqu'à une taille fine du grain de l'ordre de $0,05\mu\text{m}$ (Syton). Par ailleurs, l'observation sur la tranche des échantillons nécessite une préparation plus laborieuse. Après la découpe au laser des échantillons, nous réalisons des plots de résine dans lesquels nous fixons les échantillons dans une position verticale (séchage de la résine $\sim 24\text{h}$). Puis des traitements mécaniques de rodage, de pré-polissage à des tailles de grains décroissantes ($15\mu\text{m} - 1\mu\text{m}$) et de polissage aux poudres sont accomplis pour chaque échantillon. A la fin des traitements mécaniques, un rinçage à l'eau

désionisée et un bain chimique d'acétone sous ultrason sont effectués pour éliminer les résidus des poudres sur la surface de l'échantillon.

b) Préparation chimique des échantillons

L'objectif de l'utilisation des traitements chimiques est de faciliter la visualisation des grains et des interfaces substrats/couches déposées par la réalisation d'un contraste adéquat. De ce fait, les solutions chimiques utilisées doivent agir de façon différente sur le grain et les joints de grain.

Dans la littérature, de nombreux travaux ont été effectués afin de déterminer la cinétique de chaque solution et les vitesses d'attaque du grain et des joints de grain pour le silicium polycristallin [ch.I-48, ch.I-49, ch.I-50]. Ces solutions d'attaque chimique sont en général du type ($\{HF\} : \{oxydant\} : \{H_2O \text{ ou } CH_3COOH\}$). L'oxydant qui peut être sous forme de sels ($K_2Cr_2O_7$, CrO_3) ou solution liquide (HNO_3), permet de former une couche d'oxyde avec le silicium. Ensuite, cette couche d'oxyde est décapée avec l'acide fluorhydrique (HF). La vitesse d'attaque chimique est contrôlée par la concentration d'eau désionisée ou l'acide acétique (H_2O ou CH_3COOH) et elle est influencée par la résistivité ou le dopage du matériau. Le tableau I-5 résume les principales solutions chimiques utilisées pour la révélation des joints de grain du silicium polycristallin.

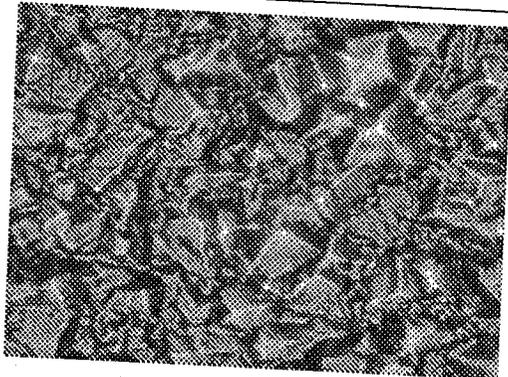
Tableau I-5. Principales solutions chimiques utilisées pour la révélation des grains et des joints de grain du Si-Poly

Solution	Composition	Concentration	Vitesse de décapage ($\mu\text{m}/\text{min}$)		Effets de la solution
			(G)	(J.G)	
Secco [ch.I-36]	HF : $K_2Cr_2O_7$: H_2O	2 : 44g(1l H_2O) : 1	2,0 (G)	3,7 (J.G)	Sensible aux défauts et aux densité de dopants – coloration du p^+
Schimmel [ch.I-37]	HF : CrO_3 : H_2O	2 : 1 : 1,5	2,3 (G)	9,8 (J.G)	Sensible aux densité de dopants et à l'agitation
Wright [ch.I-38]	($CuNO_3$) ₂ : CrO_3 : HF : HNO_3 : CH_3COOH	2g(60ml H_2O) : 15g(30ml H_2O) : 60ml : 30ml : 60ml	3 pour Si(111)		décoration des régions fortement dopées par le cuivre
Spinella [ch.I-39]	HF : HNO_3 : CH_3COOH	1 : 10 : 10	2,69		Décapage sélectif de la région p sous forte illumination

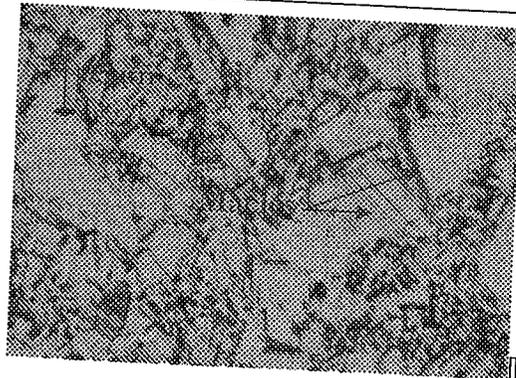
Après de nombreux essais expérimentaux des solutions chimiques citées dans le tableau ci-dessus, nous avons déduit que les solutions Secco et Schimmel permettent non seulement une bonne révélation des grains et des joints de grain mais aussi une coloration de la région fortement dopée p^+ (couleur brune).

c) Morphologie de la surface de dessus des couches Si-poly déposées

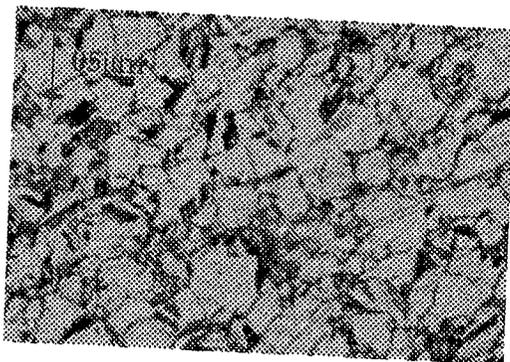
La figure I-18 montre des images optiques de la surface de films poly-Si. Les échantillons (a) et (b) sont des films Si-poly déposés dans le réacteur RT-CVD de l'IMEC (Belgique) et sont constitués de deux couches successives p et p^+ sur SiO_2 thermique. Par contre, les échantillons (c) et (d) ont été élaborés dans le réacteur RT-CVD du Laboratoire PHASE. Il s'agit d'un dépôt d'une couche de Si-poly de type p sur substrat Si-mono (p^+) pour l'échantillon (c) et sur SiO_2 thermique ($1,2\mu m$) pour l'échantillon (d).



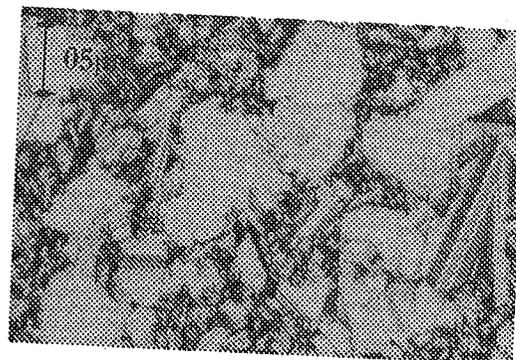
a) Echantillon IMEC (Si-poly(p/p⁺)/SiO₂)
Sans polissage et un décapage Schimmel
(05sec)



c) Echantillon Phase 954 (Si-poly(p)/Si-mono(p⁺))
Polissage et Décapage Secco (20sec)



b) Echantillon IMEC (p/p⁺/SiO₂)
Polissage et Décapage Secco (20sec)



d) Echantillon Phase 954 (Si-poly(p)/SiO₂)
Polissage et Décapage Secco (20sec)

Figure I-18. Images de surface de couches de silicium polycristallin déposées par RT-CVD. Les films ont été postérieurement traités par des solutions chimiques Secco et Schimmel.

Les rugosités importantes observées dans l'échantillon (a) ont été éliminées par polissage aux poudres dans l'échantillon (b). Les temps des traitements chimiques pour les deux échantillons montrent la rapidité d'attaque de la solution Schimmel (5sec) par rapport à la solution Secco (20sec). La taille des grains révélés est plus ou moins uniforme et varie de 3 à 5 μm .

Pour les échantillons (c) et (d) réalisés au Laboratoire PHASE, la taille des grains varie énormément (1-7 μm) et elle est très importante dans le cas d'un dépôt sur substrat SiO₂ (jusqu'à 9 μm). Néanmoins, une forte densité de macles est observée surtout pour la couche Si-poly déposée sur Si-mono (p⁺). D'après Namakura et *al.*, les macles relaxent les contraintes apparaissant dans le matériau lors de la croissance [ch.I-53]. Les plans de maillage sont de type {111} et coupent le grain suivant la direction de sa plus grande dimension.

d) Morphologie de la section transversale des couches Si-poly déposées

La figure I-19 montre des images de la section transversale des couches minces de silicium polycristallin déposées dans RT-CVD.

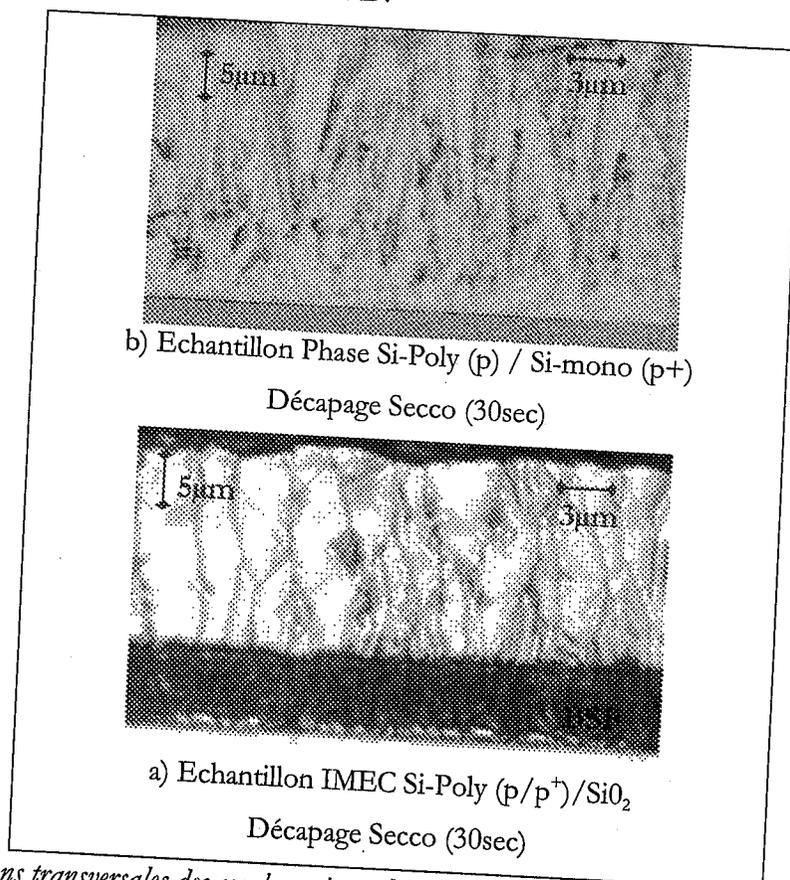


Figure I-19. Sections transversales des couches minces de silicium polycristallin déposées par RT-CVD

Dans cette figure, l'échantillon (a) a été élaboré sur substrat Si-mono(p⁺) par le réacteur RT-CVD du Laboratoire Phase à une température de 1150°C et sous les mêmes concentrations des gaz que ceux de l'échantillon (c) de la figure I-18. L'épaisseur de la couche déposée est proche de 30µm et la taille des grains en surface varie de 1µm à 7µm. Nous remarquons également la présence de macles et surtout une croissance des grains sous une forme "V" qui fait que la taille des grains en surface est nettement supérieure à celle à l'interface substrat/couche.

Les conditions du dépôt de l'échantillon (b) sont identiques à celles des échantillons (a) et (c) de la figure I-18. La zone brune correspond à la région fortement dopée p⁺ suite à un effet de coloration provoqué par la solution chimique utilisée. Les couches p et p⁺ sont uniformes et leurs épaisseurs sont de 20µm et 5µm, respectivement.

Aussi, nous remarquons que les grains ont une taille qui varie de 2µm à 5µm et ils se présentent sous une forme 'colonnaire'. Cette forme particulière de la croissance des grains permet la simulation numérique des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin. La structure se compose d'une couche active sous forme d'empilement de blocs parallélépipédiques séparés par des interfaces qui représentent les joints des grains.

Physiquement, cette forme colonnaire des grains favorise la diffusion des dopants dans les joints de grain, lors de la formation de l'émetteur. Par conséquent, elle permet non seulement une augmentation de la surface latérale de la jonction n/p mais aussi une réduction de la vitesse de recombinaison dans les joints de grain. Ce résultat important fera l'objet du chapitre suivant.

1.5.3. Mesure de la réflectivité des couches déposées

La réflectivité dans l'intervalle des longueurs d'onde [300 - 1200]nm joue un rôle important dans la caractérisation optique des couches minces de silicium polycristallin. Elle permet de mettre en évidence les effets de la rugosité de la surface des échantillons et du confinement optique.

Les mesures en réflectivité ont été effectuées grâce à un spectrophotomètre UV/VIS/NIR de type 'Perkin Elmer lambda 19', équipé d'une sphère intégrante recouverte de Sulfate de Baryum (BaSO₄). Les échantillons étudiés sont constitués d'un dépôt de deux couches successives de silicium polycristallin p et p⁺ sur SiO₂ thermique réalisées dans les réacteurs de l'IMEC et du Laboratoire PHASE.

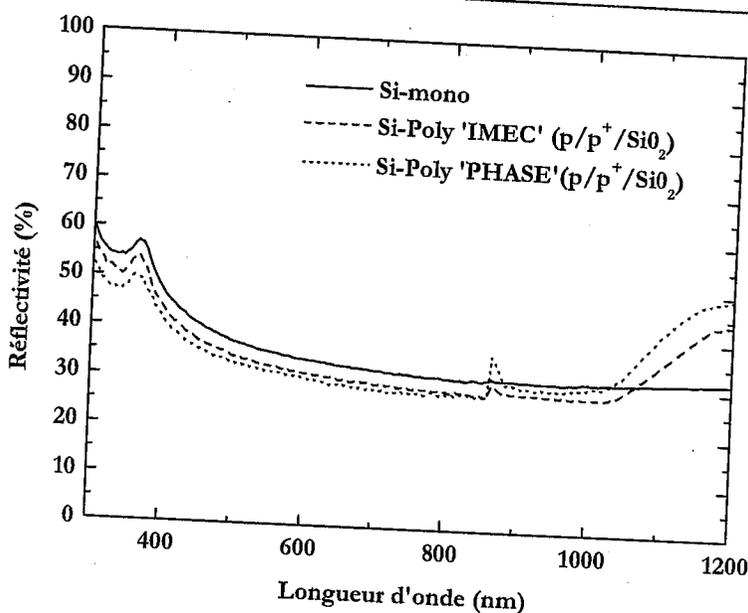


Figure I-20. Réflectivité des couches Si-poly déposées sur SiO₂ par RT-CVD.

Dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 300 et 900nm, nous remarquons que les réflectivités des couches polycristallines du silicium sont légèrement inférieures à celle de la référence du silicium monocristallin. Ceci est dû au fait que la surface du silicium monocristallin est poli-optique, tandis que les surfaces des couches polycristallines sont rugueuses. Cette rugosité naturelle dans le cas du silicium polycristallin joue le rôle des micro-pyramides réalisées par attaque chimique anisotropique à la soude (NaOH) sur le silicium monocristallin [ch.I-54]. Toutefois, il est à noter que dans cette gamme de longueurs d'onde, la réflectivité est déterminée principalement par celle de l'interface air/silicium.

Il faut cependant noter que dans la gamme des longueurs d'onde supérieures à 900nm, la réflectivité des couches minces polycristallines est plus importante relativement à celle du silicium monocristallin. En effet, les proches infrarouges sont faiblement absorbés dans le silicium et ils sont réfléchis à l'interface SiO₂/silicium pour ressortir en face avant. Aussi, un caractère diffus de la réflectivité des couches polycristallines est constaté. Il est dû essentiellement à la différence des épaisseurs des couches polycristallines déposées.

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une revue bibliographique de l'état de l'art de la filière photovoltaïque du silicium polycristallin en couche mince déposé par un procédé chimique en phase vapeur. Ensuite, nous avons abordé les notions fondamentales concernant les dépôts chimiques en phase vapeur et qui nous ont permis de comprendre les mécanismes physiques et chimiques de croissance responsables de la détermination de la qualité des couches de silicium polycristallin réalisées. Ces mécanismes sont liés à la cinétique des réactions, à la thermodynamique et à l'hydrodynamique des gaz précurseurs utilisés à hautes températures et affectent principalement la vitesse de dépôt ainsi que la taille des grains.

Ensuite, nous avons présenté le principe du dépôt CVD assisté par lampes halogènes et le réacteur RT-CVD utilisé pour la réalisation des couches minces Si-poly. Les réacteurs RT-CVD, dont le fonctionnement est basé sur le transfert optique de l'énergie vers le substrat, présentent de nombreux avantages. En effet, le fait que l'échantillon n'est porté à température élevée que pendant le dépôt réduit le bilan thermique et permet la formation d'interfaces abruptes. Le dépôt séquentiel de couches multiples de différentes compositions est aussi facilité par le dopage in-situ.

La caractérisation des couches Si-poly réalisées par dépôt RT-CVD sur substrats Si-mono et SiO₂ a montré que la température joue un rôle important dans la détermination de la taille du grain et de la vitesse de dépôt. Les épaisseurs de couches déposées sont proches de 30 μ m, pour une température de dépôt de 1100°C. La taille du grain varie entre 1-4 μ m et jusqu'à 10 μ m avec une croissance colonnaire dans le cas du dépôt effectué dans le réacteur de l'IMEC et PHASE, respectivement. Cependant, une présence de macles importante a été constatée pour les échantillons réalisés au Laboratoire PHASE. La qualité optique des couches Si-poly réalisées montre une réflectivité importante à la surface avant et aux interfaces qui nécessite l'ajout d'une couche antireflet.

I.7. Bibliographie

- [ch.I-1]- **Martin A. Green** "The Future of Crystalline Silicon Solar Cells" *Progress in Photovoltaics : Research and Applications, Vol. 8, p. 127* (2000)
- [ch.I-2]- **K. Yamamoto** "Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells" *Japan Society of Applied Physics International N°7, p.12* (2003)
- [ch.I-3]- **R.B. Bergmann** "Crystalline Si Thin Film Solar Cells : A Review" *Applied Physics A - Materials Sciences & Processing, N°69, p187* (1999)
- [ch.I-4]- **R. Shimokawa, K. Ishii and T. Takahashi** "Optical Confinement in Thin Film Crystalline Silicon Solar Cell by Diffuse Reflective Substrate" *Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 35, p. 3445* (1996)
- [ch.I-5]- **J.H. Werner, R.B. Bergmann and R. Brendel** "The Challenge of Crystalline Thin Film Solar Cells" *Advanced Solid State Physics, Vol. 34* (1994)
- [ch.I-6]- **R. Auer, J. Zetter, J. Krinke, G. Polisski, T. Hierl, R. Hezel, M. Schulz, H-P. Strunk, F. Koch, D. Nickel and H.V. Campe** "Improved Performances of Thin Film Silicon Solar Cells on Graphite Substrates" *Proceeding of the 26th IEEE PVSC, Anaheim, CA, USA, Vol.1, p.739* (1997)
- [ch.I-7]- **A. M. Barnett, D. H. Ford, J. C. Checci, J. S. Culik, R. B. Hall, C. L. Kendal and J. A. Rand** "Very-large-area silicon-filmTM solar cells" *Proceeding of the 14th EC PVSEC, Barcelone, Espagne Vol. I, p.652* (1997)
- [ch.I-8]- **K.R. Sarma and M.J. Rice** "Continuous Growth of Polycrystalline Silicon Films by Chemical Vapor Deposition" *Journal of Crystal Growth, Vol. 56, p313* (1982)
- [ch.I-9]- **F. Tamura, Y. Okayasu and K. Kumagai** Techn. Digest of the 7th Int. Photovoltaic Science and Engineering Conference, Nagoya - Japan, p.247 (1993)
- [ch.I-10]- **T. L. Chu** "Silicon films on foreign substrates for solar cells" *Journal of Crystal Growth, Vol.39, p.45* (1977)
- [ch.I-11]- **G. Beaucarne, J. Poortmans, M. Caymax, K. Said, J. Nijs, D. Angermeier, S. Bourdais, R. Monna and A. Slaoui** "Recrystallization-free thin-film crystalline silicon solar cells on foreign substrates" *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienne - Autriche, p.1814* (1998)
- [ch.I-12]- **J.A. Rand, Y. Bai, J-C. Checchi, J.S. Culick, D.H. Ford, C.L. Kendall, P.E. Sims, R.B. Hall and A.M. Barnett** "Large Area Silicon FilmTM manufacturing under the PVMAT Program" *Conference Record, 26th IEEE PVSC, Anaheim, CA, USA, p.1172* (1997)
- [ch.I-13]- **R. B. Hall, A. M. Barnett, J. E. Brown, J. C. Cecchi, D. H. Ford, C. L. Kendal, W. P. Mulligan, J. A. Rand and T. R. Ruffins** "Improved Columnar-grained Polycrystalline Silicon Solar Cell and Process of Manufacture" *European Patent EP, Vol.A1 n°591949* (1994)
- [ch.I-14]- **M.L. Hitchman and K. F. Jensen** "Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications" *Academic Press Ltd* (1993).
- [ch.I-15]- **R. Monna** "Elaboration de Silicium en Couches Semi-Minces obtenu par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Lampes Halogènes - Caractérisation et Application aux Photopiles" *Thèse de doctorat - Université Louis Pasteur de Strasbourg* (1997).

- [ch.I-16]- **C. Schaffnit, L. Thomas, F. Rossi, R. Hugon and Y. Pauleau** "Plasma Diagnostics of rf. PACVD of Boron Nitride Using a BCl₃-N₂-H₂-Ar Gas Mixture" *Surface Coating Technology*, Vol. 98, p.1262(1998)
- [ch.I-17]- **N. Nordell, A. Schöner and S. G. Andersson** "Design and performance of a new reactor for vapor phase epitaxy" *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 143 N°9, p.24 (1996)
- [ch.I-18]- **K. P. Giapis, D. C. Lu, D. I. Fotiadis and K. F. Jensen** "A new reactor system for MOCVD of ZnSe : modelling and experimental results for growth from dimethylzinc and diethylselenide" *Journal of Crystal Growth*, Vol.104 N°4 p.629 (1990)
- [ch.I-19]- **M. L. Hammond** dans "Handbook of thin-film deposition process and Techniques" p.26, *Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey* (1988)
- [ch.I-20]- **P. M. Frijlink** "A New Versatile, Large Size MOVPE Reactor " *Journal of Crystal Growth*, Vol.93, p.207 (1988)
- [ch.I-21]- **S. K. Griffiths and R. H. Nilson** "Deposition uniformity, particle nucleation, and the optimum conditions for chemical vapor deposition in multiwafer furnaces" *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.144 N°3, p.1399 (1997)
- [ch.I-22]- **J. Bloem and G. Gilling** "Nucleation and growth of silicon by CVD" *Journal of Crystal Growth*, Vol.50, p.581 (1980)
- [ch.I-23]- **R.M. Bielfield** "Parametric analysis of control parameters in MOCVD " *Journal of Crystal Growth*, Vol.77, p.210 (1986)
- [ch.I-24]- **A. Slaoui, J. Poortmans and M. Caymax** "High Temperature Deposition and Epitaxie of Si and SiGe" in "Growth, Characterization and Electronic Applications of Si-based Thin films" *Editor R.B. Bergmann* (2002)
- [ch.I-25]- **Y.Ishikawa, Y. Uraoka and T.Fuyuki** "Nucleation Control Towards the Poly-Si Thin films with Large Grain Size Utilizing Intermittent Supply of Dichlorosilane" *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Japan)* (2003)
- [ch.I-26]- **S. Bourdais, G. Beaucarne, J. Poortmans and A. Slaoui** "Electronic Properties of Polycrystalline Silicon Film Deposited on Ceramic Substrates", *Physica B*, Vol. 273-274 p 544, (1999)
- [ch.I-27]- **G. Beaucarne, S. Bourdais, A. Slaoui and J. Poortmans** "Thin-Film Polycrystalline Silicon Solar Cells on Foreign Substrates: The Intermediate Temperature Range (700-1300°C)" *Applied Physics A: Materials Sciences and Processing*, Vol. 79, N°3, p.469 (2004)
- [ch.I-28]- **G. Beaucarne** "Crystalline Silicon Solar Cells in Thin Layer Deposited on Foreign Substrates using High Temperature Chemical Vapor Deposition" *Ph.D. Thesis, K. Leuven University (Belgium)* (2000)
- [ch.I-29]- **F. C. Eversteyn** "Chemical reaction engineering in the semiconductor industry" *Philips Res. Rep.* 29 N°1, p.45 (1974)
- [ch.I-30]- **M. K. Jain, T. S. Cale and T. H. Gandy** "Comparison of Low-Pressure Chemical Vapor Deposition Film Conformalities Predicted by Ballistic Transport-Reaction and Continuum Diffusion-Reaction Models" *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, N°01, p.242 (1993)
- [ch.I-31]- **S. Sivaram** "Chemical vapor deposition-thermal and plasma deposition of electronic materials" *Van Nostrand Reinhold, New-York, USA* (1995)
- [ch.I-32]- **J. Bloem and L. J. Giling** "Mechanisms of the chemical vapour deposition of silicon" *Current topics in Materials Science*, Vol. I, edited by E. Kaldis, North-Holland Publishing company (1978)

- [ch.I-33]- **H. Habuka, T. Nagoya, M. Mayusumi, M. Katayama, M. Shimada and K. Okuyama** "Model on transport phenomena and epitaxial growth of silicon thin film in SiHCl₃-H₂ system under atmospheric pressure" *Journal of Crystal Growth*, Vol.169 N°12, p.61 (1996)
- [ch.I-34]- **K.J. Bachmann** "The Materials Science of Microelectronics" edited by *VCH Publishers* (1995)
- [ch.I-35]- **A. Roine** "HSC Chemistry for windows - Chemical reaction and equilibrium software", version 2.0, (94027-ORC-T), *Outokumpu Research Oy, Finlande* (1998).
- [ch.I-36]- **W. Kern and W.S. Ban** "Chemical Vapor Deposition of Inorganic Thin Film" *Thin Film Processes. Ed. New York: Academic Press*, p. 258 (1978)
- [ch.I-37]- **S. Bourdais** "Etude du Dépôt et des Propriétés Physiques du Silicium Polycristallin obtenu par le procédé RTCVD sur Substrats de Mullite. Application aux Cellules Photovoltaïques en Couches Minces", *Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg* (2000).
- [ch.I-38]- **F.R. Fallor and A. Hurtle** "High-Temperature CVD for Crystalline-Silicon Thin Film Solar Cells" *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 46, N°. 10, p2048 (1999)
- [ch.I-39]- **D.I. Fotiadis and K.F. Jensen** "Thermophoresis of solid particles in horizontal chemical vapor deposition reactors" *Journal of Crystal Growth*, 102, p743, (1990a)
- [ch.I-40]- **D.I. Fotiadis** "Two and Three Dimensional Finite-Element Simulation of Reacting Flows in CVD of Compound Semiconductors" *Ph. D. Thesis, University of Minnesota* (1990).
- [ch.I-41]- **L. Stock and W.J. Richter** "Vertical versus horizontal reactor: An optical study of the gas phase in a MOCVD reactor" *Journal of Crystal Growth*, 77, p144 (1986)
- [ch.I-42]- **R. P. S. Thakur and R. Singh** "Thermal budget consideration in rapid isothermal processing", *Applied Physics Letters* Vol. 64 N°3, p.327 (1994)
- [ch.I-43]- **T. Y. Hsieh, K. H. Yung, D. L. Kwong and S. K. Lee** "Silicon Homoepitaxy by Rapid Thermal Processing Chemical Vapor Deposition (RTPCVD) - A review" *Journal of The Electrochemical Society* Vol.138 N°4, p.1188 (1991)
- [ch.I-44]- **A. Ishizaka and Y. Shiraki** "Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and its Applications to Silicon MBE" *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 133, N°04, p.666 (1986)
- [ch.I-45]- **D. Angermeier** "Formation and Characterization of Crystalline Silicon Thin Films on Foreign Substrates in a RTCVD System for Photovoltaic Applications" *Doctorate Thesis, University of Louis Pasteur - Strasbourg (France)* (1998).
- [ch.I-46]- **A. Vapaille and R. Castagné** "Dispositifs et Circuits Intégrés Semiconducteurs" *Edition Dunod*, p.465 (1990).
- [ch.I-47]- **G. Baccarani, B. Ricco and G. Spadini** "Transport Properties of Polycrystalline Silicon Films" *Journal of Applied Physics*, Vol.49, N°11, p.5565 (1978)
- [ch.I-48]-
- [ch.I-49]- **D.G. Lim, M.-J. Jang and J. Yi** "A Novel Multicrystalline silicon solar cell using grain boundary etching treatment and transparent conducting oxide" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 72, Issues 1-4, p. 571 (2002)
- [ch.I-50]- **F. Secco d'Aragona**, *Journal of Electrochemical Society*, Vol.119, p.948 (1972)
- [ch.I-51]- **D.G. Schimmel**, *Journal of Electrochemical Society*, Vol.126, p.479 (1979)

- [ch.I-52]- **M.W. Jenkins**, Journal of Electrochemical Society, Vol.124, p.948 (1977)
- [ch.I-53]- **C. Spinella** "Two-dimensional Dopant Delineation Techniques for Sub-Micron Device Characterization" *Materials Science in Semiconductor Processing 1*, p.55 (1998)
- [ch.I-54]- **A. Namakura, F. Emoto, E. Fujii, A. Yamamoto, Y. Uemoto, K. Senda and G. Kano** "Analysis of solid phase crystallization in amorphized polycrystalline Si films on quartz substrates" *Journal of Applied Physics, Vol. 66, p.4248* (1989)
- [ch.I-55]- **M.A. Green** "Solar Cells, Operating principles, Technology and System Applications" published by Prentice-Hall Inc., (1992)
- [ch.I-56]- **S. Reber and W. Wetzling** "High Temperature Processing of Crystalline Silicon Thin Film Solar Cells" *Applied Physics A, Vol. 69, p. 215* (1999)

Chapitre II

Effets des joints de grain sur les propriétés de transport des porteurs de charges et sur la diffusion des dopants dans le silicium polycristallin

II.1. Introduction

Les performances des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince sont limitées par la présence de zones d'interface recombinantes, appelées joints de grain. Par ailleurs, ces joints des grains sont constitués d'un nombre important de défauts qui affectent le transport des porteurs et la concentration effective des dopants dans le silicium polycristallin [ch.II-1]. De ce fait, ce deuxième chapitre est consacré à l'étude des effets des joints des grains sur les propriétés de transport des porteurs et de la diffusion des dopants dans le silicium polycristallin.

Dans une première étape, une étude physique de l'origine des défauts et de l'activité électrique des joints des grains est nécessaire à la compréhension des écarts observés entre les propriétés de transport de porteurs du silicium polycristallin et celles du silicium monocristallin. En effet, les défauts des joints de grain introduisent des niveaux pièges profonds dans la bande interdite du silicium polycristallin qui favorisent les phénomènes du piégeage des porteurs libres et de ségrégation des dopants. Ces pièges peuvent être chargés électriquement et contribuent par conséquent à la création d'une barrière de potentiel et d'une zone de charge d'espace, responsables des phénomènes cités. Dans une deuxième étape, plusieurs études expérimentales ont montré que la diffusion du phosphore dans le silicium polycristallin est plus profonde que celle dans le silicium monocristallin. Ceci est dû principalement à la contribution des joints des grains.

Nous présentons dans ce chapitre les principaux modèles analytiques de la littérature portant sur des propriétés de transport de porteurs et la diffusion du phosphore dans le Si-poly afin d'acquérir une compréhension des paramètres limitatifs des performances des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin. Les résultats issus de ces modèles sont analysés et comparés à ceux réalisés sur nos échantillons.

II.2. Propriétés de transport des porteurs dans le poly-Si

Le silicium polycristallin est un matériau solide constitué de cristallites (grains) séparées les unes des autres par des joints de grain (figure II-1). A l'intérieur de chaque cristallite, les atomes sont rangés de façon périodique et similaire à celle du silicium monocristallin.

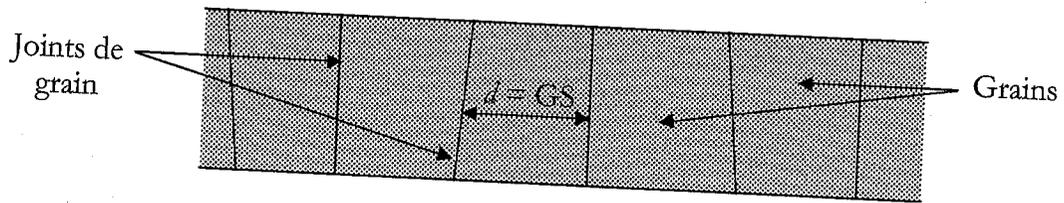


Figure II-1. Vue générale du silicium polycristallin

Par ailleurs, les joints de grain ont une structure très complexe. Ils sont formés d'un amas d'atomes désordonnés et décalés par rapport aux réseaux cristallins des grains adjacents. En outre, ils peuvent contenir un nombre important de défauts qui affectent considérablement le transport des porteurs et la diffusion des dopants dans le silicium polycristallin.

II.2.1. Classification des défauts localisés dans les joints des grains

En général, les défauts localisés dans les joints de grain sont de deux types : intrinsèques et extrinsèques [ch.II-1]. Les défauts intrinsèques se présentent sous la forme de liaisons pendantes ou de queues de bandes. En effet, par exemple, pendant le dépôt chimique en phase vapeur de la couche polycristalline, une rupture de la périodicité du réseau cristallin se produit et engendre des liaisons inter-atomiques non satisfaites, appelées "liaisons pendantes". Ces liaisons constituent des pièges pour les porteurs de charges et elles introduisent des niveaux profonds dans la bande interdite du silicium polycristallin, avec une distribution des états d'interface U_M (figure II-2).

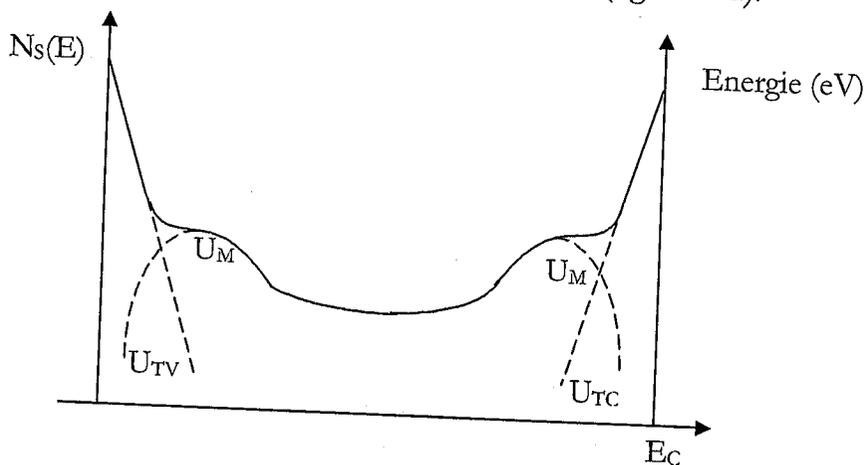


Figure II-2. Distribution des états d'interface en forme de U introduite par les défauts intrinsèques localisés aux joints des grains [ch.II-2].

Par ailleurs, des contraintes se présentent à la surface latérale des grains et provoquent une distorsion des liaisons inter-atomiques. Ceci réduit la largeur de la bande interdite en introduisant des états pièges localisés au voisinage de chacune des bandes de conduction et de valence [ch.II-3]. Ces états d'interface sont appelés "queues de bande". Leurs distributions notées U_T , additionnées à la distribution des états des liaisons pendantes donne une distribution des états d'interface introduits par les défauts intrinsèques $N_S(E)$ en forme de U localisée aux joints des grains (figure II-2).

En revanche, les défauts extrinsèques sont liés à la précipitation des impuretés intentionnelles (dopants) ou non intentionnelles (chimiques et organiques) dans les joints de grain. L'interaction des états introduits à la fois par les défauts extrinsèques et intrinsèques donne lieu à un phénomène de ségrégation des dopants [ch.II-10]. Ceci signifie que la quantité effective des dopants en volume est réduite. De plus, la partie perdue est électriquement inactive et elle ne contribue plus à la conduction.

La figure II-3 résume la répartition des dopants et des porteurs dans le silicium polycristallin.

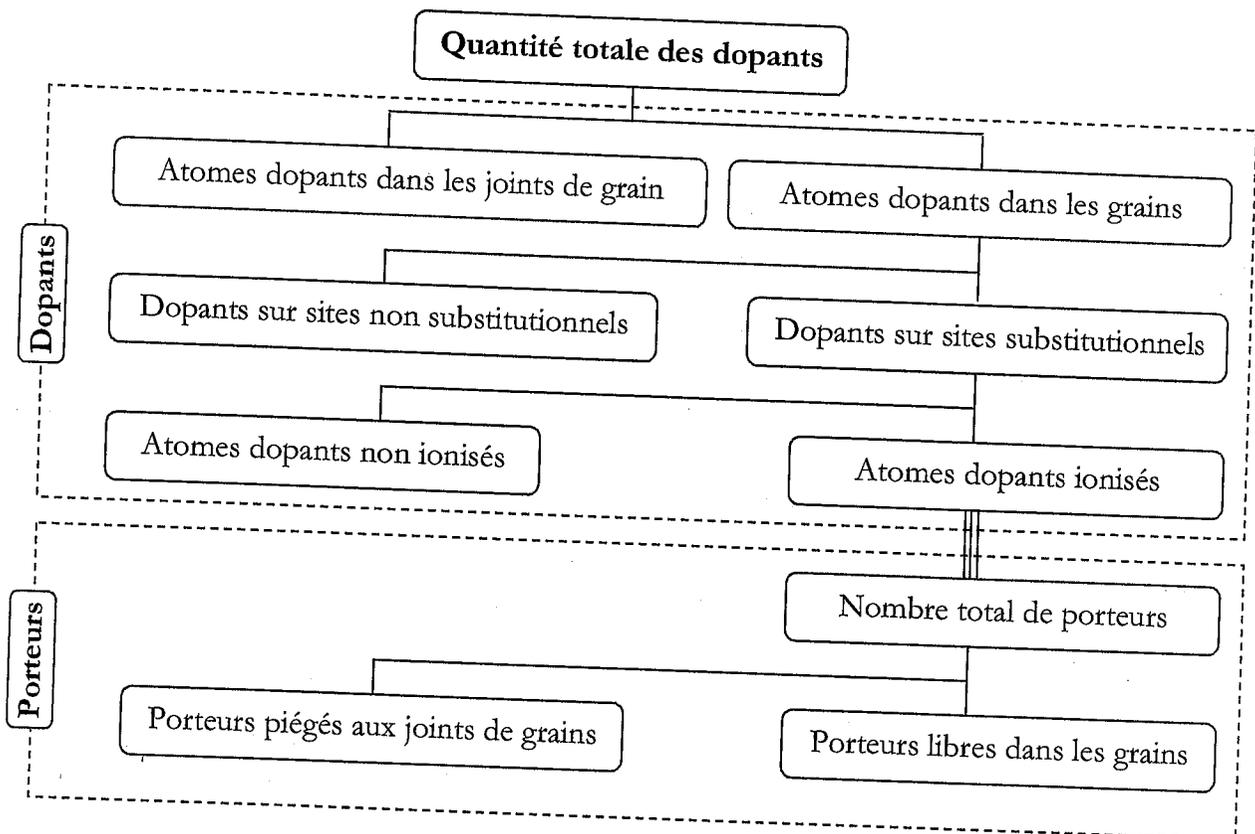


Figure II-3. Répartition des dopants et des porteurs dans le silicium polycristallin

Mandurah et al (1981) [ch.II-4] ont développé un calcul thermodynamique de la concentration des dopants disponibles après ségrégation. L'expression de ce calcul est donnée par :

$$\ln\left(\frac{N - N_g}{N_g}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot N_{SS}}{N_{Si}}\right) + \frac{Q_0}{k_B T_R} \quad (\text{II-1})$$

où N est la concentration totale des dopants, N_g est la concentration des dopants non ségrégés, N_{Si} est la densité atomique du silicium, N_{SS} est la densité des sites de ségrégation aux joints des grains, Q_0 est la chaleur de ségrégation des dopants, A est le facteur d'entropie du dopant et T_R est la température du recuit.

En effet, la distribution des dopants dépend de plusieurs paramètres : type et concentration des dopants, taille des grains, densité des états aux joints des grains, procédé de dopage et température des recuits. Parmi les dopants diffusés dans les grains, seulement une partie ionisée provenant des sites substitutionnels participe à la création des porteurs libres dans le silicium polycristallin. Aux faibles niveaux de dopage, les porteurs libres ne sont pas tous collectés et une partie importante est piégée par les centres pièges. Lorsque le dopage augmente, les centres recombinants sont saturés et les porteurs libres sont proches de la concentration des dopants. Cependant, les propriétés de transport dans le silicium polycristallin sont similaires à celles du silicium monocristallin. Ce résultat important a été exploité dans la modélisation des phénomènes de transport dans le silicium polycristallin par de nombreux chercheurs. En résumé de ce schéma, les joints des grains sont responsables de la dégradation du transport des porteurs dans le silicium polycristallin puisqu'ils servent d'une part de sites de ségrégation pour les dopants et d'autre part de centres recombinants des porteurs libres.

II.2.2. Origine de l'activité électrique des joints des grains

Les pièges peuvent être de types donneurs ou accepteurs. Pour le premier type de pièges, le niveau énergétique est dit "neutre" quand il est occupé par un électron et "positif" quand il est vide. Tandis que pour le deuxième type de pièges, le niveau est dit "neutre" quand il est vide et "négatif" quand il est occupé par un électron. Cependant, les états d'interface introduits par les pièges situés dans les joints des grains sont distribués dans la bande interdite du silicium polycristallin et peuvent capturer des porteurs libres.

Dans le modèle de Card et *al.* (1977) [ch.II-5], cela est expliqué par l'introduction de la notion du niveau neutre $q\phi_0$ dans la bande interdite pour lequel la charge nette est nulle (figure II-4). En d'autres termes, il existe un niveau en énergie tel que la densité des états d'interface donneurs chargés positivement (situés au-dessus de E_F) est égale à celle des états d'interface accepteurs chargés négativement (situés au-dessous de E_F).

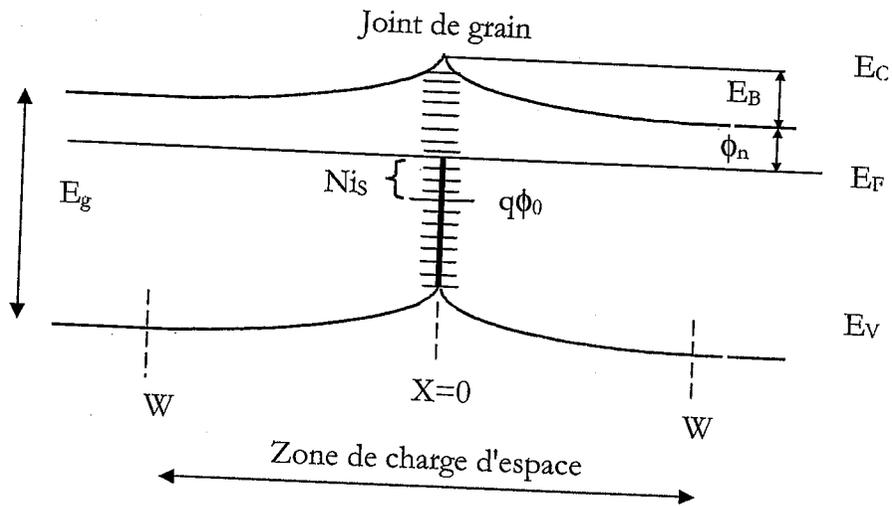


Figure II-4. Représentation de la courbure des bandes au voisinage du joint de grain du à l'existence de niveaux pièges dans le silicium polycristallin de type n. [ch.II-5].

Si le dopage introduit un niveau de Fermi situé sur ce niveau neutre ($E_F = q\phi_0$), les bandes de conduction et de valence sont plates (absence de la barrière de potentiel). En outre, une accumulation de charge de densité N_{is} se produit et les bandes de conduction et de valence se replient vers le haut, d'où l'apparition d'une barrière de potentiel. A l'équilibre, la charge négative des états d'interface est compensée par une charge positive des porteurs situés dans la zone de charge d'espace. Ceci explique le phénomène de piégeage des porteurs par les défauts localisés dans les joints des grains.

Par ailleurs, en considérant que la largeur du joint de grain est plus faible que la zone de charge d'espace, le joint de grain peut être considéré comme une surface caractérisée par des densités de surface de donneurs $N_{s^D}(E)$ et accepteurs $N_{s^A}(E)$. Selon la position du niveau de Fermi E_F et la distribution d'états occupés de Fermi-Dirac, ces niveaux donneurs et accepteurs donnent lieu à une charge nette qN_{is} [ch.II-6]:

$$qN_{is} = q \int_0^{E_G} N_S^D(E) [1 - f(E, E_F)] dE - q \int_0^{E_G} N_S^A(E) f(E, E_F) dE \quad (\text{II-2})$$

Dans le cas du silicium de type p et en se basant sur l'hypothèse que la déplétion est abrupte, cette charge est compensée par celle des dopants ionisés sur une largeur de zone de charge d'espace w :

$$w = \frac{(N_{is} / 2)}{N_A} \quad (\text{II-3})$$

Le facteur 2 provient du fait que cette charge se répartit entre chacune des zones de charge d'espace, de part et d'autre du joint de grain. Ainsi, le calcul de la largeur de la zone de charge d'espace est simplifié : si la densité des états d'interface N_{is} est de 10^{11}cm^{-2} et la concentration des dopants N_A est de 10^{16}cm^{-3} alors la largeur de la zone de charge d'espace résultante est de $0,05 \mu\text{m}$. Par conséquent, tous les grains possédant une taille inférieure ou égale à $w = 0,05 \mu\text{m}$ sont déplétés. En d'autres termes, pour éviter la déplétion dans les matériaux à petits grains, il est recommandé d'augmenter le niveau de dopage.

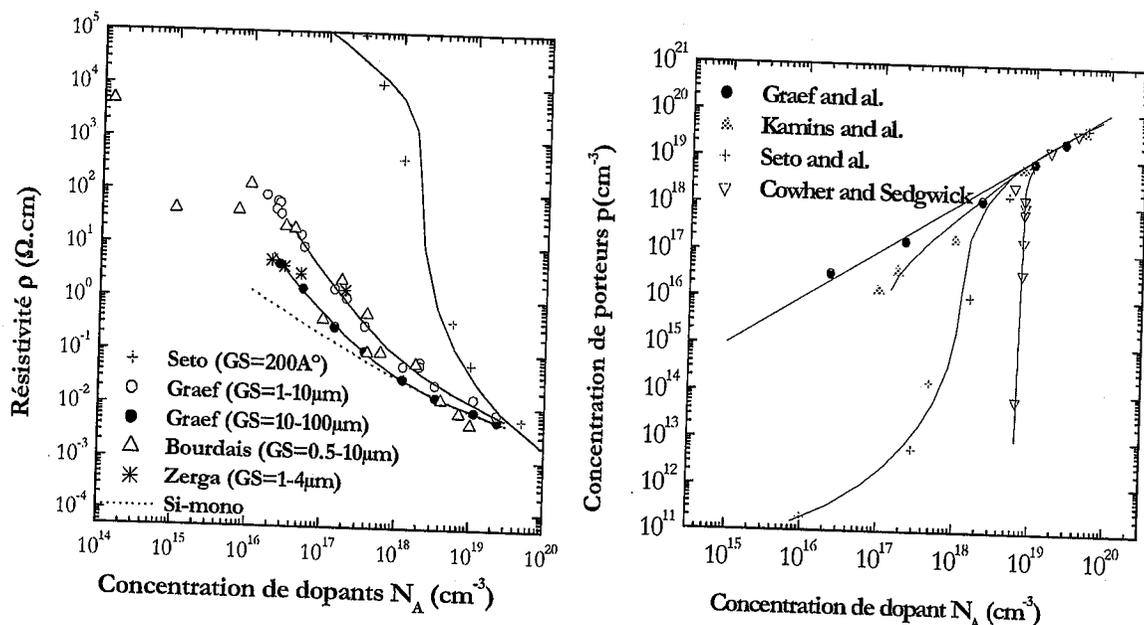
Par ailleurs, Seager et *al.* [ch.II-7] ont calculé la hauteur de la barrière de potentiel E_B à partir de la résolution de l'équation de Poisson à une dimension $\left(\frac{\partial^2 V}{dx^2} = \frac{qN_A}{\epsilon \epsilon_0} \right)$, en imposant une condition au limite $\left(\frac{\partial V}{\partial x} \Big|_w = 0 \right)$. L'expression de cette barrière est donnée par l'équation suivante :

$$E_B = \frac{q(N_{is})^2}{8\epsilon_r \epsilon_0 N_A} = \frac{qN_A}{2\epsilon_r \epsilon_0} \cdot w^2 \quad (\text{II-4})$$

où E_B représente la hauteur de la barrière d'énergie aux joints des grains exprimée en électron Volts et $\epsilon_r \epsilon_0$ est la permittivité diélectrique du silicium ($12 \times 8,854 \cdot 10^{-14} \text{F.cm}^{-1}$). A partir de cette équation, nous constatons que la barrière de potentiel imposée au transport des majoritaires entre les grains diminue d'autant que le dopage augmente. Il est donc à nouveau important de réaliser des films silicium polycristallin à niveau de dopage élevé. Selon l'exemple cité précédemment, la hauteur de la barrière de potentiel est de 18 meV . En pratique, la hauteur de la barrière de potentiel est estimée à partir de la pente de la courbe $\left[\ln(\rho_{jg}^{-1} \cdot T^{-1/2}) = f(1000/T) \right]$ pour des températures élevées [ch.II-11]. Dans ces conditions, la résistivité du Si-poly approche celle du Si-mono.

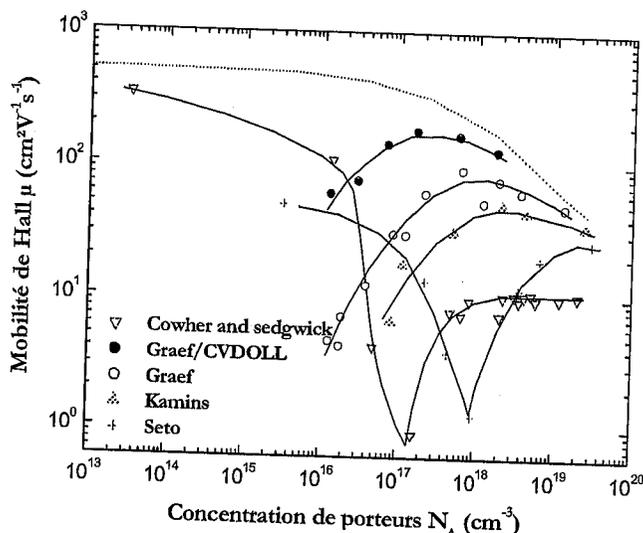
II.2.3. Propriétés de transport des porteurs majoritaires

Les mesures des paramètres de transport des porteurs majoritaires dans le silicium polycristallin révèlent des différences importantes par rapport à celles effectuées sur le silicium monocristallin (figure II-5). Ces différences varient essentiellement en fonction de la concentration des dopants et de la taille du grain GS du matériau polycristallin.



(a)

(b) $\text{GS}(\bullet) > \text{GS}(\Delta) > \text{GS}(+) > \text{GS}(\nabla)$



(c) $\text{GS}(\bullet) > \text{GS}(o) > \text{GS}(\Delta) > \text{GS}(+) > \text{GS}(\nabla)$

Figure II-5. Influence de la taille de grains et du dopage sur les propriétés de transport des porteurs majoritaires dans le silicium polycristallin (d'après Graef et al. [ch.II-12,13], Seto [ch.II-8], Kamins [ch.II-14], Cowher et al. [ch.II-15], Bourdais et al. [ch.II-35])

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer les différences des paramètres de transport seulement par l'introduction du phénomène de ségrégation des dopants. Malheureusement, ce phénomène seul ne justifie qu'en partie les écarts de la résistivité ou celles de la concentration des porteurs et il ne fournit aucune explication évidente à l'existence du minimum de la mobilité aux niveaux de dopage intermédiaires.

Par conséquent, d'autres travaux de modélisation des paramètres de transport dans le silicium polycristallin ont été développés en incorporant le mécanisme de piégeage des porteurs libres par les centres recombinants localisés dans les joints des grains. Les résultats issus de ces travaux ont permis non seulement une reproduction des mesures expérimentales mais aussi une explication consistante concernant la présence du minimum de la mobilité.

Sur la figure II-5-(a), nous remarquons que la résistivité $\rho(\Omega.cm)$ du silicium polycristallin est largement plus élevée par rapport à celle du silicium monocristallin, en particulier aux faibles niveaux de dopage. Cette différence est d'autant plus importante que la taille des grains est petite. Cependant, la concentration des porteurs dans le silicium monocristallin est égale à la concentration des dopants (figure II-5-(b)), alors qu'elle reste très inférieure aux faibles niveaux de dopage du silicium polycristallin. Pour les grandes tailles de grains, elle est comparable à celle du silicium monocristallin. Cela est dû principalement au piégeage des porteurs aux joints des grains.

D'après Seto (1975) [ch.II-8], il existe une valeur critique du rapport entre la densité des pièges localisés aux joints de grain N_{is} et la taille des grains GS . Ce rapport permet de mettre en évidence trois cas possibles en fonction du niveau de dopage N_A .

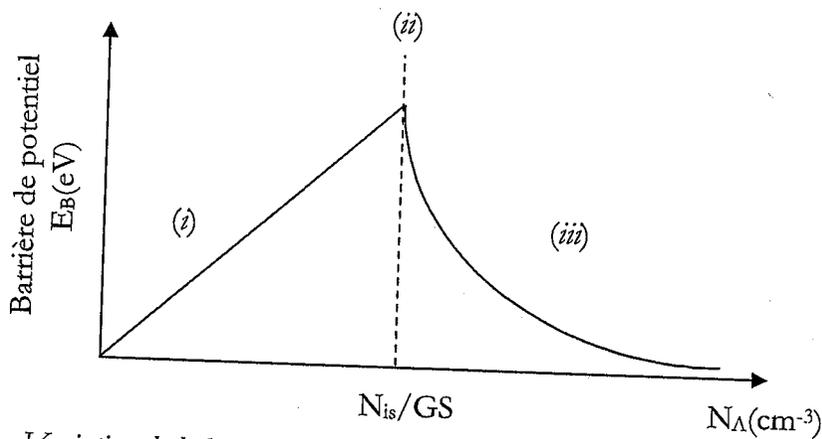


Figure II-6. Variation de la barrière de potentiel en fonction du dopage d'après le modèle de Seto

D'après Seto [ch.II-8], les trois zones de la barrière de potentiel E_B représentées en fonction du niveau de dopage N_A dans la figure II-6 sont interprétées comme suit,

- i. Lorsque le niveau de dopage est faible ($N_A < N_{is}/GS$), tous les porteurs majoritaires sont piégés par les états d'interface aux joints des grains (les grains sont complètement déplétés), ce qui se traduit par une concentration de porteurs majoritaires extrêmement faible et par suite une résistivité élevée.
- ii. Le cas où $N_A = N^* = N_{is}/GS$ correspond à une situation intermédiaire où les porteurs majoritaires dans les grains et les pièges aux joints des grains se neutralisent exactement. Cela se traduit par une brusque chute de la mobilité (figure II-5-(c)). En effet, nous constatons que plus la taille des grains augmente, plus ce minimum de mobilité se décale vers les faibles dopages (ainsi que la diminution des porteurs libres).
- iii. Aux niveaux de dopage élevés ($N > N_{is}/GS$), tous les pièges sont saturés et la zone de charge d'espace n'occupe plus l'ensemble du grain. Il apparaît une zone neutre dans le grain où la densité de porteurs se confond avec la concentration des dopants. Ceci donne une densité de porteurs libres de l'ensemble du matériau proche de celle du monocristallin à mesure que le dopage augmente ou que la zone de déplétion se rétrécit.

Par ailleurs, Martinez et al (1980) [ch.II-9] ont élaboré un calcul théorique complet de la résistivité et de la mobilité des porteurs majoritaires dans le silicium polycristallin. Ils ont attribué au joint de grain une résistivité ρ_{jg} et une largeur de zone de charge d'espace $2w$. Ainsi, la résistivité totale mesurée dans le matériau est la somme de la résistivité du grain ($\rho_{mono} = (q\mu_{mono}\cdot N_A)^{-1}$ sur une portée $(d-2w)$) et de la résistivité du joint de grain.

En se basant sur le principe que la densité de courant est constante, nous obtenons l'équation de la résistivité du silicium polycristallin:

$$\rho = \frac{2w}{GS} \rho_{jg} + \left(1 - \frac{2w}{GS}\right) \rho_{mono} \quad (II-5)$$

Cette expression est générale et s'applique aussi lorsque le grain est complètement déplété. Dans ce cas, nous avons $2w=GS$ et seul subsiste le terme de gauche lié à la résistivité des joints des grains. En revanche, nous constatons que dans le cas où le grain n'est pas complètement déplété, la contribution néfaste des joints des grains est réduite directement en augmentant la taille des grains.

Par ailleurs, la résistivité du joint de grain ρ_{jg} s'obtient à partir du calcul de la densité du courant au-dessus de la barrière d'énergie au joint de grain E_B par effet thermoionique (J_{therm}) et à travers la barrière d'énergie par effet tunnel (J_{tunn}). La résistivité liée à ces densités de courant donne finalement l'expression générale :

$$\rho = \frac{1}{GS} \frac{1}{\left(\frac{J_{therm}}{V_{jg}} + \frac{J_{tunn}}{V_{jg}} \right)} + \left(1 - \frac{2w}{GS}\right) \rho_{mono} \quad (II-6)$$

Le calcul complet des propriétés de transport des porteurs majoritaires dans le silicium nécessite de prendre en compte la taille des grains, la résistivité intra-grain, la distribution des états d'interface aux joints des grains, le niveau de dopage, la température et la densité de courant à travers les joints des grains à la fois par effet tunnel et par émission thermoionique.

A) Transport des porteurs majoritaires dans les grains

Puisque les propriétés structurales des grains du silicium polycristallin sont similaires à celles du silicium monocristallin, alors l'étude du transport des porteurs majoritaires dans les zones neutres des grains peut être simplement établie à partir des équations régissant le transport dans du silicium monocristallin. Dans ces conditions, la résistivité est alors entièrement déterminée par la mobilité des porteurs μ_h selon la relation suivante :

$$\frac{1}{\rho_{mono}} = \sigma_{mono} = q\mu_h p \quad (II-7)$$

Dans le cas du silicium de type p, la mobilité des trous peut être déterminée en fonction du niveau de dopage N_A et de la température T par le biais de la relation empirique donnée par Sah [ch.II-15] :

$$\mu_h = \left(\frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_O} + \frac{1}{\mu_T} \right)^{-1} \quad (II-8)$$

où les grandeurs μ_A , μ_O et μ_I représentent respectivement les mobilités suivantes :

- Mobilité dynamique (phonons acoustiques) $\mu_A = 1,3 \cdot 10^7 T^{-3/2}$

- Mobilité dynamique (phonons optiques) $\mu_O = 6,64 \cdot 10^{10} T^{-3,25}$

- Mobilité extrinsèque (impuretés) $\mu_I = 45 + 500 \left(\frac{6,3 \cdot 10^{16}}{N_A} \right)^{0,72} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2}$

La figure II-7 illustre les variations de la mobilité en fonction de la température et du niveau de dopage (Bore), calculées à partir des équations (II-7) et (II-8).

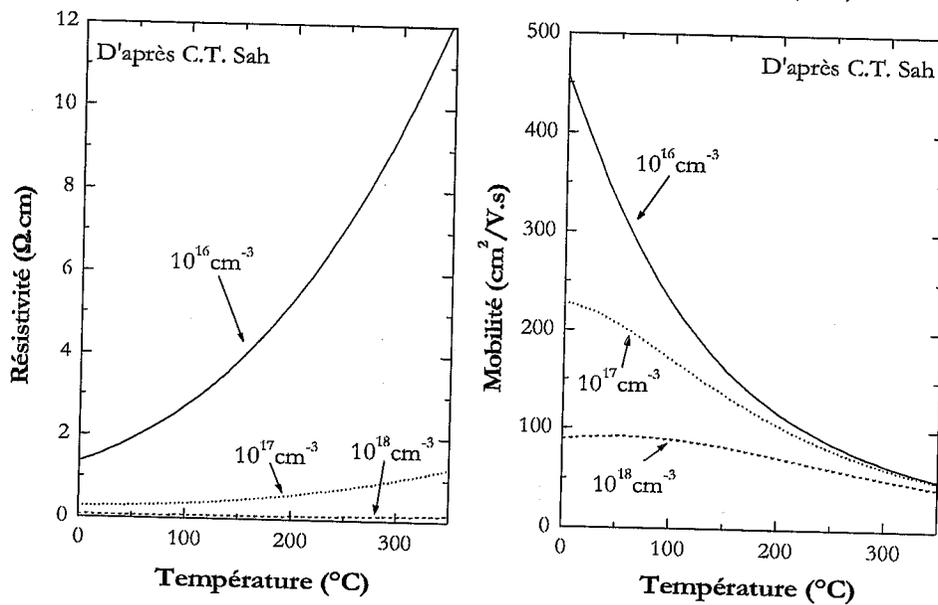


Figure II-7. Résistivité et Mobilité du Si-mono en fonction de la température et du dopage.

Une dégradation de la mobilité avec l'augmentation du niveau de dopage est liée à une diffusion des porteurs majoritaires par les impuretés ionisées (N_A) [ch.II-18]. Ainsi, nous remarquons que la mobilité du silicium monocristallin dépend inversement de la température, d'une façon d'autant plus sensible que le niveau de dopage est faible.

B) Transport des porteurs à travers les joints de grain

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la présence des charges dans les centres pièges des joints de grain induit une barrière de potentiel qui s'impose au passage des porteurs majoritaires d'un grain vers un autre. D'après Bethe (1942), le transport des porteurs à travers le joint de grain s'effectue de façon analogue à celui observé dans une structure métal/semiconducteur (diodes Schottky). Par conséquent, il existe deux façons d'effectuer

le transport de porteurs à travers le joint de grain : émission thermoïonique ou effet tunnel.

L'émission thermoïonique permet aux porteurs ayant une énergie cinétique supérieure à la barrière d'énergie E_B de passer d'un grain à un autre (figure II-8). La probabilité de passage est activée thermiquement. Par contre, la conduction par effet tunnel est décrite par une probabilité non nulle de transit des porteurs d'un grain vers un autre à travers une barrière de potentiel suffisamment fine.

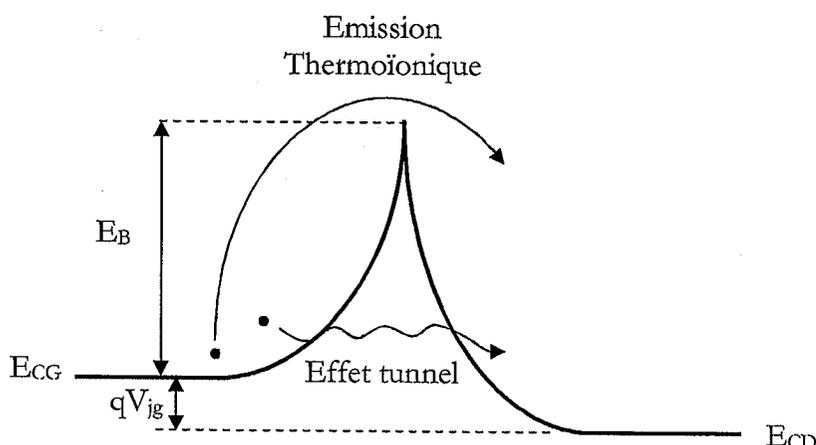


Figure II-8. Mécanismes de transport des porteurs à travers une barrière de potentiel E_B .

Les contributions de l'émission thermoïonique et de l'effet tunnel à la densité de courant à travers une barrière d'énergie E_B s'écrivent d'après Martinez et al. [ch.II-9]:

$$J = 2 \cdot A \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{n,p}}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qV_{jg}}{2k_B T}\right) \left\{ \underbrace{\exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right)}_{\text{Thermoïonique}} + \underbrace{\frac{1}{k_B T} \int_0^{E_B} D(E) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}_{\text{tunnel}} \right\} \quad (\text{II-8})$$

où A représente la constante de Richardson (pour les trous $A=79,3 \text{ Acm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ [ch.II-16]). Pour le terme de l'équation II-8 correspondant à l'effet tunnel, le calcul de l'intégrale est complexe en raison de la variation de l'épaisseur de la barrière d'énergie selon la hauteur à laquelle la barrière est traversée. Le coefficient de transmission $D(E)$ s'exprime par :

$$\left\{ \begin{aligned} D(E) &= \exp\left[-\frac{E_B}{E_{00}} \left(\left[1 - \frac{E}{E_B} \right]^{1/2} - \frac{E}{E_B} \cosh^{-1}\left(\frac{E_B}{E}\right)^{1/2} \right) \right] \\ \text{avec } E_{00} &= \frac{hq}{4\pi} \left(\frac{N_A}{\epsilon\epsilon_0 m^*} \right) \end{aligned} \right. \quad (\text{II-9})$$

L'importance relative de l'effet tunnel et de l'émission thermoïonique est illustrée sur la figure II-9 en fonction du dopage (type n) et de la densité d'états de surfaces N_T aux joints des grains, en supposant que ceux-ci sont situés sur un niveau discret $E_t = E_v + 0,63$ eV. Nous constatons que l'effet thermoïonique est prépondérant pour toute la gamme de dopage, mais que l'effet tunnel n'est pas complètement négligeable. La contribution de l'effet tunnel apparaît d'autant moins négligeable que la densité N_T et le dopage N_D augmentent. En particulier l'effet tunnel peut réduire la résistivité du silicium polycristallin à fort dopage ($>10^{18}$ cm $^{-3}$), par exemple dans la zone p^+ de la cellule photovoltaïque.

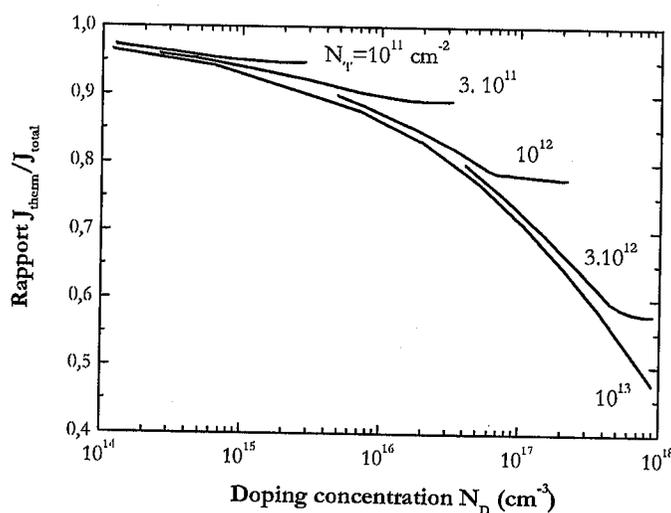


Figure II-9. Rapport $J_{\text{therm}}/J_{\text{total}}$ en fonction du dopage et de la densité surfacique N_T .

Par ailleurs, de nombreux auteurs ont tenu compte de l'effet tunnel dans le calcul des paramètres de transport des porteurs dans les joints de grain. Mandurah et al. [ch.II-4] ont élaboré un modèle mathématique où la largeur du joint de grain est prise comme paramètre variable. Ensuite, M. Mokhtari [ch.II-17] a mis en évidence la prédominance de l'effet tunnel à basse température (<170 K) dans du silicium fortement dopé in situ phosphore ($N_D = 10^{19}$ - 10^{20} cm $^{-3}$). Il a montré que la résistivité est déterminée à température ambiante par l'émission thermoïonique.

Dans le cas de nos échantillons, le niveau de dopage est modéré (10^{15} - $5 \cdot 10^{17}$ cm $^{-3}$) et la température des mesures effectuées est assez élevée ($\geq 25^\circ\text{C}$). De ce fait, nous pouvons négliger l'effet tunnel pour ne retenir que le courant thermoïonique :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{therm} \approx 2AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_{n,p}}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qV_{jg}}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \\ \text{avec} \quad A = \frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3} \end{array} \right. \quad (\text{II-10})$$

où A est la constante de Richardson et V_{jg} est le potentiel appliqué aux joints des grains.

A partir de l'expression de la densité du courant thermoionique, il est possible de déterminer la résistivité due au joint de grain en utilisant l'équation ($\sigma = \rho^{-1} = J_{therm}/E$) [ch.II-6,7,12]. De ce fait, la résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{k_B T}{q^2 N_A v_{th} G S} \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (\text{II-11})$$

où v_{th} est la vitesse thermique des porteurs dans le matériau. Elle est définie par la relation suivante :

$$v_{th} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m^*}\right)^{1/2}$$

Dans l'équation II-11, la température est considérée également comme un paramètre important de la résistivité. Aux grandes valeurs de celle-ci, la résistivité du silicium polycristallin décroît et devient comparable à celle du silicium monocristallin.

II.2.4. Propriétés de transport des porteurs minoritaires

Les propriétés de transport des porteurs minoritaires à savoir la durée de vie, la vitesse de recombinaison en surface et la longueur de diffusion jouent un rôle important dans la détermination des performances de cellules photovoltaïques. Dans le cas du silicium polycristallin, ces propriétés dépendent non seulement de la qualité cristalline, de la pureté et des dimensions du grain, du dopage mais aussi et surtout de l'activité électrique des joints de grain.

A) Durée de vie des porteurs minoritaires

Dans la physique des semiconducteurs, les photons d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite E_g sont absorbés et génèrent des paires électrons - trous. Cependant, un excédent de porteurs (Δn , Δp) se forme à l'équilibre entre le taux de génération $G(\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1})$ et celui de recombinaison $U_R(\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1})$.

Après coupure de l'excitation, seul subsiste le mécanisme de recombinaison des porteurs minoritaires, qui sont caractérisés par une durée de vie τ :

$$U_R = \frac{\Delta n}{\tau} \quad (\text{II-12})$$

Ce procédé de recombinaison dépend essentiellement du matériau, du niveau de dopage et de la densité des états pièges dans la bande interdite. Il peut avoir lieu selon deux types de mécanismes physiques distincts : bande à bande (radiatif et Auger) et bande - niveau (par pièges Read - Shockley - Hall en volume et en surface)[ch.II-20]. Ainsi, la durée de vie effective τ_{eff} dans le volume du silicium résulte d'une addition récursive des durées de vie individuelles correspondante aux mécanismes indépendants de recombinaison par pièges RSH, radiative et Auger :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_{\text{RSH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Aug}}} \quad (\text{II-13})$$

Par ailleurs, nous pouvons distinguer dans le cas du silicium polycristallin trois sites importants de la recombinaison des porteurs minoritaires. Ces sites peuvent se situer dans le grain, les joints des grains et en surface :

1) Sites situés dans le grain : Puisque les grains sont assimilés à du silicium monocristallin, alors les principaux mécanismes de recombinaison sont la recombinaison par piège de type Read - Shockley - Hall (τ_{RSH}) liée principalement aux impuretés métalliques et aux défauts cristallins, la recombinaison radiative bande à bande (τ_{rad}) et la recombinaison Auger (τ_{Aug}) [ch.II-21]. Dans le cas où ces mécanismes sont indépendants, la durée de vie totale dans le grain supposé homogène est définie par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\tau_g} = \frac{1}{\tau_{\text{RSH}}} + C_{\text{rad}} \cdot N + C_{\text{Aug}} (N)^2 \quad (\text{II-14})$$

où C_{rad} est le coefficient de recombinaison radiative ($1.10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$) et C_{Aug} est le coefficient des recombinaisons Auger. Il est de l'ordre de $1,8.10^{-31} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ pour un silicium de type *n* et de l'ordre de $9,9.10^{-32} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ pour un silicium de type *p* [ch.II-19].

Dans le cas du silicium monocristallin, les recombinaisons radiatives sont négligeables à cause du gap indirect du silicium. En revanche, les recombinaisons Auger n'interviennent qu'aux forts niveaux de dopage ($N > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) à cause du changement important du taux de transitions inter-bandes (figure II-10).

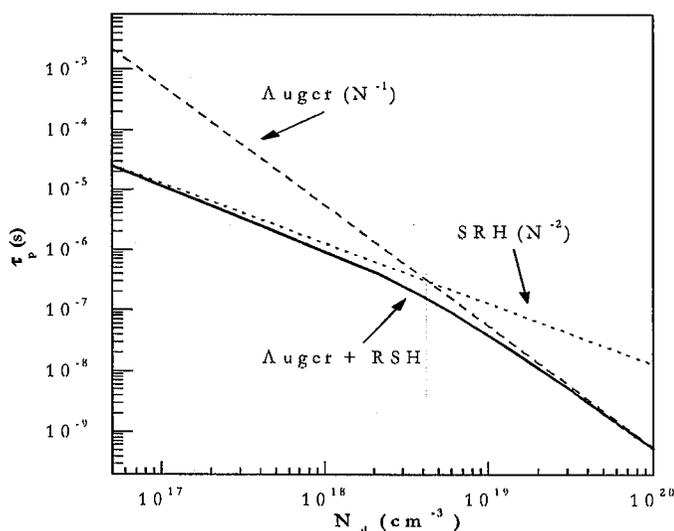


Figure II-10. Influence du dopage sur les durées de vie Auger et SRH dans le volume du silicium monocristallin [cb.II-22]

Aux faibles niveaux de dopage ($<10^{16}\text{cm}^{-3}$), la durée de vie est limitée par la recombinaison RSH (par pièges) et elle varie linéairement avec l'inverse du niveau de dopage [ch.II-22]. En revanche, la recombinaison Auger prédomine aux forts niveaux de dopage ($N > 10^{17}\text{cm}^{-3}$) et elle réduit rapidement la durée de vie. En effet, comme l'illustre la figure II-10, le mécanisme de recombinaison Auger est proportionnel au carré du dopage et il intervient surtout dans les zones fortement dopées de la cellule photovoltaïque comme l'émetteur (n^+) ou la zone de champ de surface arrière (p^+).

ii) Sites situés dans les joints des grains et en surface: Les défauts localisés dans les joints des grains introduisent des niveaux pièges E_T situés dans la bande interdite du silicium qui favorisent le mécanisme de recombinaison par pièges. Par conséquent, les joints des grains sont considérés comme une interface vers laquelle les porteurs minoritaires diffusent et se recombinent, ce qui fait intervenir le coefficient de diffusion dans le grain D_n ainsi que la géométrie du grain (hauteur et largeur de grains GS).

D'après le modèle du filament rectangulaire introduit par Shockley [ch.II-21], la durée de vie effective τ_{eff} mesurée est composée de deux durées de vie, l'une en volume τ_g et l'autre en surface τ_s . En supposant que les recombinaisons dans le grain et au joint de grain sont découplées alors l'expression de cette durée de vie est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_g} + 2D_n b_0^2 \quad (\text{II-15})$$

où b_0 est un coefficient qui satisfait l'équation suivante [ch.II-36]:

$$\frac{b_0 \cdot GS}{2} \tan\left(\frac{b_0 \cdot GS}{2}\right) = \frac{S_{jg} \cdot GS}{4D_n}$$

Dans le cas du silicium polycristallin, la surface recombinante considérée est le joint de grain puisque la largeur du grain est très inférieure à sa hauteur. Dans l'hypothèse où ($S_{jg} \cdot GS \ll 4D_n$), nous avons $b_0^2 \approx S_{jg} / GS \cdot D_n$ d'où l'expression:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_{jg}} \quad \text{avec} \quad \tau_{jg} = \frac{GS}{2S_{jg}} = \frac{GS}{2\sigma_c N_T v_{th}} \quad (\text{II-16})$$

D'après cette expression, la durée de vie dans le silicium polycristallin est proportionnelle à la taille de grain, et inversement proportionnelle à la densité d'états ionisés aux joints des grains N_T .

La figure II-11 illustre l'influence considérable de la taille de grains sur la durée de vie effective dans le silicium polycristallin, d'après le modèle de Ghosh [ch.II-24].

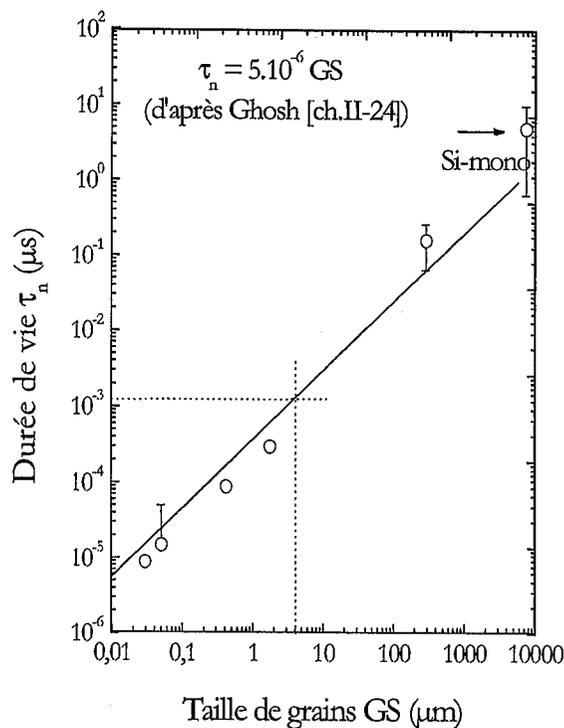


Figure II-11. Influence de la taille de grains sur la durée de vie effective dans le silicium polycristallin.

D'après la figure II-11, si nous considérons que la taille de grain des couches minces de silicium polycristallin déposées par RT-CVD est de l'ordre de $4\mu\text{m}$, alors la durée de vie correspondante est inférieure à 5 ns. Ces faibles valeurs traduisent le fait que la durée de vie est contrôlée principalement par la recombinaison aux joints des grains et que la durée de vie intra-grain peut être négligée dans une première approximation.

B) Vitesse de recombinaison aux joints des grains

Sous illumination, le niveau de Fermi se sépare en deux pseudo-niveaux E_{fn} pour les électrons et E_{fp} pour les trous. L'écart entre ces deux pseudo-niveaux de Fermi détermine le taux de génération de porteurs en excès ($\Delta n, \Delta p$). D'après le modèle de Card [ch.II-5], les pseudo-niveaux de fermi ne sont pas affectés par la présence d'un joint de grain et le taux d'occupation des états d'interface vaut $f=0.5$, ce qui correspond à une situation de recombinaison maximale (figure II-12).

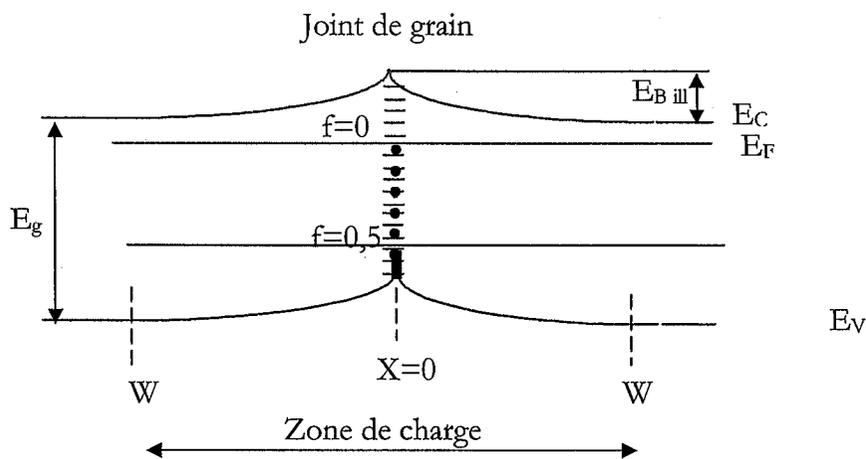


Figure II-12. Diagramme de bande au voisinage d'un joint de grain sous illumination dans un matériau de type n. (D'après Card [ch.II-5]).

Le taux de recombinaison U_s à l'interface (ou la densité du courant de recombinaison J_s) est calculé en fonction de la distribution $N_s(E_T)$ de ces niveaux d'énergie dans la bande interdite par la relation :

$$J_s = qU_s = q(np - n_i^2) v_{th} \int_{E_v}^{E_c} \frac{N_s(E_T)}{\frac{p + p_1}{\sigma_{s,n}(E_T)} + \frac{n + n_1}{\sigma_{s,p}(E_T)}} dE_T \quad (\text{II-17})$$

Par ailleurs, la vitesse de recombinaison au niveau du joint de grain S_{jg} est donnée par: $S_{jg} = \frac{U_S}{\Delta p}$ (silicium de type n) et $S_{jg} = \frac{U_S}{\Delta n}$ (silicium de type p)

Le calcul de la vitesse de recombinaison au joint de grain nécessite la connaissance détaillée de la distribution de $N_S(E)$ et il est souvent compliqué. En général, il est approché par l'expression suivante :

$$S_{jg} = \sigma v_{th} N_T \quad (\text{II-18})$$

où σ est la section efficace de capture (cm^2), v_{th} est la vitesse thermique et N_T est la densité d'états d'interface effectivement actifs.

Dans cette expression, la vitesse de recombinaison est directement proportionnelle à la densité des états d'interface ionisés. Sa valeur maximale est fixée par la vitesse

thermique des porteurs : $v_{th} = \left(\frac{3kT}{m^*} \right)^{1/2} \approx 10^7 \text{ cm/s}$ à 25°C .

Le modèle de Card prévoit que la vitesse de recombinaison aux joints des grains augmente de façon monotone avec N_T , avec le niveau d'injection et avec le dopage de base. Par ailleurs, en considérant dans le cas du régime stationnaire que les courants de recombinaison aux joints des grains et dans les grains sont égaux, le modèle de D. P. Bhatt prévoit un maximum de la vitesse de recombinaison aux joints des grains en fonction du dopage, pour une taille de grain donnée (Figure II-13).

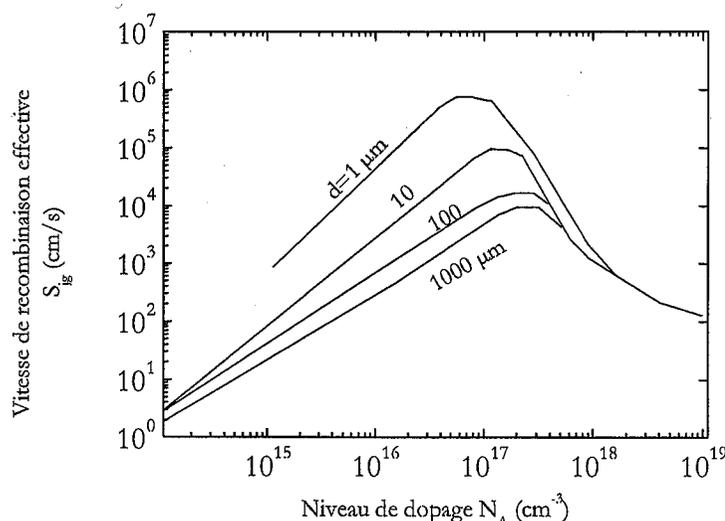


Figure II-13. Vitesse de recombinaison aux joints de grain en fonction du dopage pour différentes tailles de grain (d'après Joshi [ch.II-25]).

D'après ce modèle, la vitesse de recombinaison est d'autant plus élevée que le grain est petit. L'activité recombinante des joints des grains atteint un maximum en fonction du niveau de dopage. Afin d'éviter cette recombinaison très néfaste, nous devons choisir selon la taille de grains, un dopage soit plus faible soit plus élevé que celui où se situe le maximum. Etant donné que de faibles dopages donnent lieu à une déplétion partielle sinon complète des grains par piégeage des porteurs libres (en particulier dans un matériau à petits grains), ce qui se traduit par une résistivité très élevée dans le matériau. Alors, il est préférable dans notre cas (taille de grains entre 1 et 10 μm) de choisir un niveau de dopage supérieur ou égal à $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. D'un autre côté, lorsque le niveau de dopage devient très important, le mécanisme de recombinaison par effet Auger dégrade la durée de vie des porteurs minoritaires dans le grain. Un compromis est donc nécessaire entre recombinaison aux joints des grains et recombinaison dans le grain par effet Auger.

Une alternative réside dans l'éventualité d'une réduction de la densité d'états d'interface aux joints des grains ($N_S(E)$) et par conséquent N_T , ce qui a pour effet doublement bénéfique de réduire la barrière d'énergie aux joints des grains (transport des majoritaires) et de réduire la vitesse de recombinaison aux joints des grains (transport des minoritaires).

C) Longueur de diffusion

Sous illumination, les électrons et les trous excédentaires générés diffusent dans le volume du matériau à une distance moyenne L_n sans qu'ils ne soient recombinés. Cette distance est appelée longueur de diffusion et elle est exprimée dans le cas du silicium de type p par :

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$$

où D_n est le coefficient de diffusion et τ_n est la durée de vie.

Dans les applications photovoltaïques, la longueur de diffusion doit être comparable à l'épaisseur de la cellule puisque seuls les porteurs photogénérés suffisamment proche de la zone de collecte sont collectés et contribuent au courant de court-circuit. Ceci justifie la nécessité d'une longueur de diffusion L_n élevée. Cependant, l'efficacité de collecte peut être facilitée par la diminution de l'épaisseur de la cellule. Un atout supplémentaire des cellules en couches minces est donc de permettre l'utilisation de silicium caractérisé par une faible longueur de diffusion L_n , ce qui offre une tolérance plus

élevée vis à vis de la qualité du matériau. La longueur de diffusion est inhérente à la durée de vie des porteurs minoritaires et elle varie sur plusieurs ordres de grandeur.

La figure II-14 montre la variation de la longueur de diffusion en fonction du dopage, dans du silicium polycristallin caractérisé par une taille de grain $GS=5 \mu\text{m}$ et une durée de vie $\tau_g=10 \text{ ns}$.

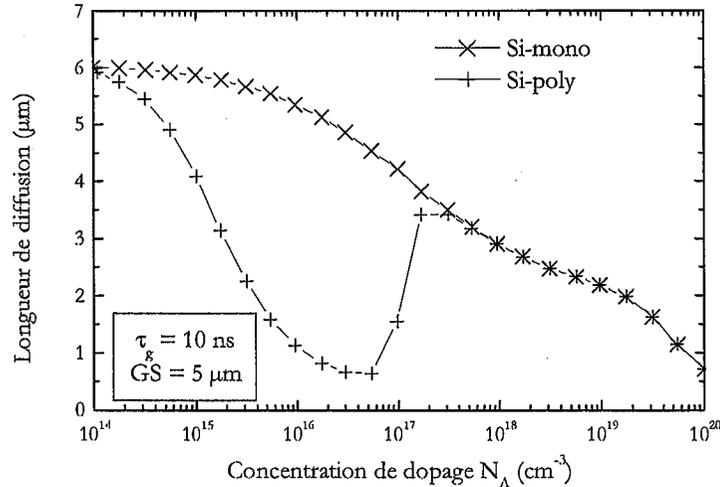


Figure II-14. Variation de la longueur de diffusion en fonction du niveau de dopage (D'après Edminston [ch.II-27]).

Par rapport à la longueur de diffusion dans le silicium monocristallin, l'influence de la recombinaison aux joints des grains dans le silicium polycristallin se traduit par un minimum aux alentours de $4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (qui correspond au pic de la vitesse de recombinaison en fonction du dopage). Pour des dopages plus élevés, la longueur de diffusion ($N_A > 2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) est dégradée par effet Auger. Dans les couches minces de silicium polycristallin déposées par RT-CVD, la longueur de diffusion déduite à partir des mesures du rendement quantique interne est de $3,8 \mu\text{m}$, en utilisant la relation suivante:

$$L_n = IQE(\lambda) / \alpha(\lambda) \cdot (1 - IQE(\lambda))$$

Par ailleurs, la longueur de diffusion peut être améliorée par une augmentation de la taille des grains ou une passivation des états d'interface par des traitements d'hydrogénation. Ces traitements consistent à passiver les liaisons pendantes par l'incorporation des ions d'hydrogène H^+ qui réduisent la barrière d'énergie aux joints de grain. Un autre effet de passivation est constaté également après le recuit thermique des couches de nitrure de silicium hydrogéné déposées dans ECR-PECVD, comme sera reporté dans le chapitre suivant.

II.3. Diffusion préférentielle des dopants dans les joints de grain

Dans la section précédente, nous avons vu que les propriétés de transport sont considérablement affectées par la présence de zones fortement désordonnées et contenant un nombre important de défauts intrinsèques et extrinsèques, appelés joints de grain. Ces défauts favorisent non seulement le piégeage des porteurs de charge libres mais aussi la ségrégation de dopants. Cependant, le libre parcours des atomes dopants dans les joints de grain est beaucoup plus important que celui dans le grain (structure cristallographique ordonnée). Par conséquent, les joints de grain constituent de véritables réservoirs de dopants où la diffusion durant le procédé de formation de l'émetteur est plus rapide que celle dans les grains. La figure II-15 illustre ce phénomène de diffusion préférentielle des dopants dans les joints de grain.

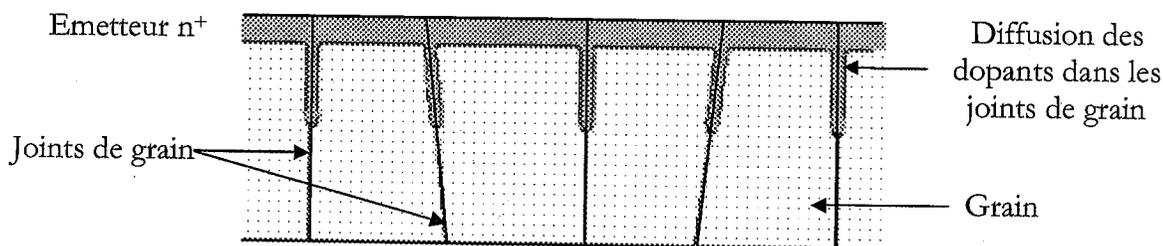


Figure II-15. Diffusion préférentielle des dopants le long des joints des grains

Sur la figure II-15, nous constatons que la diffusion préférentielle des dopants dans les joints des grains augmente la surface latérale de la jonction n+p et réduit par conséquent l'activité électrique des joints des grains. Donc, elle présente un effet de passivation des défauts localisés dans les joints des grains.

II.3.1. Modèle analytique de la diffusion préférentielle des dopants

En général, le phénomène de diffusion des atomes dopants dans un semiconducteur isotopique est décrit par les lois de Fick [ch.II-28] :

$$\begin{cases} \vec{J} = -D \cdot \vec{\text{grad}}(C) \\ \frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(\vec{J}) \end{cases} \quad (\text{II-19})$$

Dans le cas unidimensionnel, les équations de Fick s'écrivent :

$$\begin{cases} J_z = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} \\ \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \end{cases} \quad (\text{II-20})$$

Dans ces équations, J_z représente le flux des espèces dopantes diffusées à travers une section normale à la direction de diffusion définie par le plan (x,y). C est la concentration des dopants diffusés et D est le coefficient de diffusion. Physiquement, ce coefficient de diffusion interprète la vitesse de diffusion des dopants et il dépend de la température et de l'espèce diffusée selon la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{II-21})$$

où E_a est l'énergie d'activation des atomes dopants et T est la température de diffusion. Le tableau II-1 donne les valeurs de l'énergie d'activation E_a et du coefficient de diffusion D_0 des principaux dopants utilisés dans la technologie du silicium monocristallin.

Tableau II-1. *Energie d'activation et coefficient de diffusion des principaux dopants dans le Si-mono.*

Dopant	$D_0(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	$E_a(\text{e.V})$
P (Phosphore)	3,19	3,66
As (Arséniure)	31,65	4,14
B (Bore)	2,64	3,60

En général, la température de diffusion est assez élevée ($>800^\circ\text{C}$) pour permettre aux dopants d'acquérir suffisamment de mobilité pour pouvoir diffuser dans le cristal.

Par ailleurs, de nombreux chercheurs ont tenté de résoudre l'équation différentielle à une dimension (II-20) afin de déterminer la concentration de dopants en fonction de la profondeur et du temps de diffusion [ch.II-29,30]. La résolution de cette équation nécessite la connaissance du coefficient de diffusion et de la condition au limite $C_0=C(z,t)$ à $z=0$. Dans le cas d'une diffusion avec une concentration superficielle constante, la solution générale de l'équation II-20 est de la forme :

$$C(z,t) = C_0 \cdot \text{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{II-22})$$

Ce résultat important a été introduit par Fisher en 1951 dans la modélisation de la diffusion de dopants dans le silicium polycristallin, en supposant que le joint de grain puisse être modélisé comme une région bidimensionnelle comprise entre deux régions semi-infinies représentant les grains (figure II-16). Cependant, le coefficient de diffusion dans le joint de grain D_b est considéré très élevé devant celui du grain D . La largeur du joint de grain considérée δ est de quelques dizaines d'angströms.

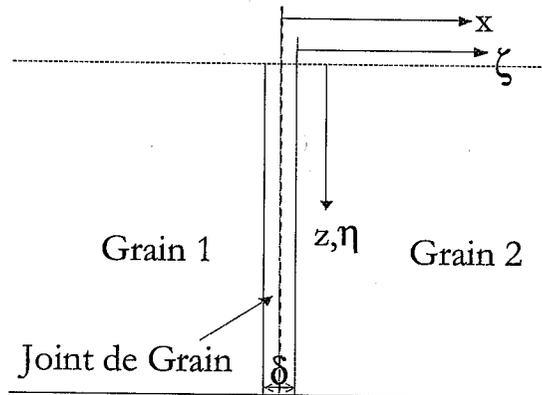


Figure II-16. Modèle de Fisher de la diffusion préférentielle des dopants dans le silicium polycristallin

En reprenant les lois générales de Fick décrites par l'équation (II-19) dans le cas où le flux des espèces diffusées est continu à l'interface grain/joint de grain ($x=\pm\delta/2$) et la concentration suivant l'axe x est constante à l'intérieur du joint de grain (δ est trop faible), alors la concentration dans le silicium polycristallin C peut être évaluée à partir de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial C(x,z,t)}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C_g(x,z,t)}{\partial z^2} + \frac{2D}{\delta} \frac{\partial C_g(x,z,t)}{\partial x} \Big|_{|x|=\delta/2} \quad (\text{II-23})$$

Cette expression traduit l'équilibre entre la variation de la concentration des dopants dans le joint de grain (côtés droit et gauche) et le flux d'atomes parcourant le joint de grain et diffusant latéralement à travers ses parois.

Dans la littérature, il existe une large variété de solutions aux équations (II-19) et (II-23). Cependant, l'ensemble des conditions initiales et aux limites supposées devient le seul élément crucial pour différencier les différentes solutions proposées. La première solution de ces équations a été obtenue par Whipple en 1954 en considérant une source constante de dopants située à la surface avant du matériau.

Dans cette solution, Whipple a introduit trois nombres sans dimensions :

$$\begin{cases} \zeta = \frac{x - \delta/2}{\sqrt{Dt}} \\ \eta = \frac{z}{\sqrt{Dt}} \\ \beta = \left(\frac{D_b}{D} - 1\right) \frac{\delta}{2\sqrt{Dt}} \end{cases} \quad (\text{II-24})$$

La racine carrée \sqrt{Dt} est normalisée à une longueur. Les nombres η et ζ traduisent respectivement l'importance de la diffusion en volume à partir d'une profondeur z de la surface et d'une distance x du joint de grain. Tandis que β permet de déterminer à quel point la diffusion dans le joint de grain est favorisée par rapport à celle dans le grain. Finalement, la solution exacte obtenue par Whipple est donnée par:

$$\begin{cases} C(\zeta, \eta, \beta) = C_0 \cdot \text{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) + \frac{C_0 \eta}{2\sqrt{\pi}} \int_{\Delta}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right)}{\sigma^{3/2}} \text{erfc}\left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}} \left(\zeta - \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right] d\sigma \\ \text{avec } \Delta = \frac{D_b}{D} \end{cases} \quad (\text{II-25})$$

Le premier terme de cette équation montre la contribution de la diffusion de dopants en volume provenant directement de la source, alors que le deuxième terme montre la contribution de la diffusion latérale de dopants provenant des joints de grain jusqu'à l'intérieur des grains. Quand la diffusion dans le joint de grain domine ($\eta\beta^{-1/2} \gg 1$ et β est grand), le terme de la diffusion en volume peut être négligé.

Le calcul de l'intégrale du deuxième terme de l'équation (II-25) est difficile et nécessite par conséquent quelques hypothèses simplificatrices :

- si la diffusion latérale est faible alors $x \approx \delta/2$ et ζ devient faible,
- si la diffusion en volume du joint de grain à partir de la source est importante alors η est plus grande que l'unité et $C_1 \ll C_2 \ll C_0$.

Dans ce cas, l'intégrale de l'équation (II-25) peut être approximée par la solution asymptotique suivante:

$$C \approx C_2 \approx \frac{1.159 \cdot C_0}{(\eta\beta^{-1/2})^{2/3}} \exp \left[-0.473 (\eta\beta^{-1/2})^{4/3} + 0.396 \frac{(\eta\beta^{-1/2})^{2/3}}{\beta} (1 - \beta\zeta) + \Theta(\beta^{-2}) \right] \quad (\text{II-26})$$

Cette solution asymptotique a été discutée de façon détaillée par Le Claire [ch.II-29] dans le cas d'une diffusion préférentielle dans le joint de grain ($\zeta=0$) et pour des valeurs de β suffisamment élevées ($\beta>10$). Dans ce cas, le deuxième terme de l'équation précédente est réduit à une valeur infinitésimale et le rapport des concentrations (C/C_0) devient :

$$\frac{C}{C_0} \approx \frac{1.159}{\left(\eta\beta^{-1/2}\right)^{2/3}} \exp\left(-0.473\left(\eta\beta^{-1/2}\right)^{4/3}\right) \quad (\text{II-26})$$

La signification physique de β a été développée et démontrée grâce à l'équation de Le Claire:

$$\cot(\phi) = \pi^{-1/4} \beta^{1/2}$$

où ϕ est l'angle entre les lignes d'isoconcentration et le joint de grain. La figure II-17 représente les formes typiques des lignes d'isoconcentration dans le joint de grain obtenues à partir des valeurs de β .

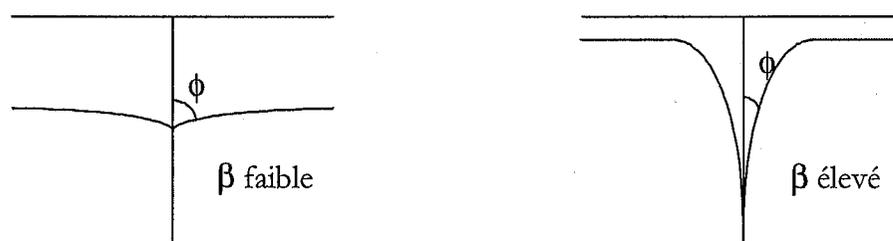


Figure II-17. Formes typiques des lignes d'isoconcentration dans le joint de grain en fonction de β .

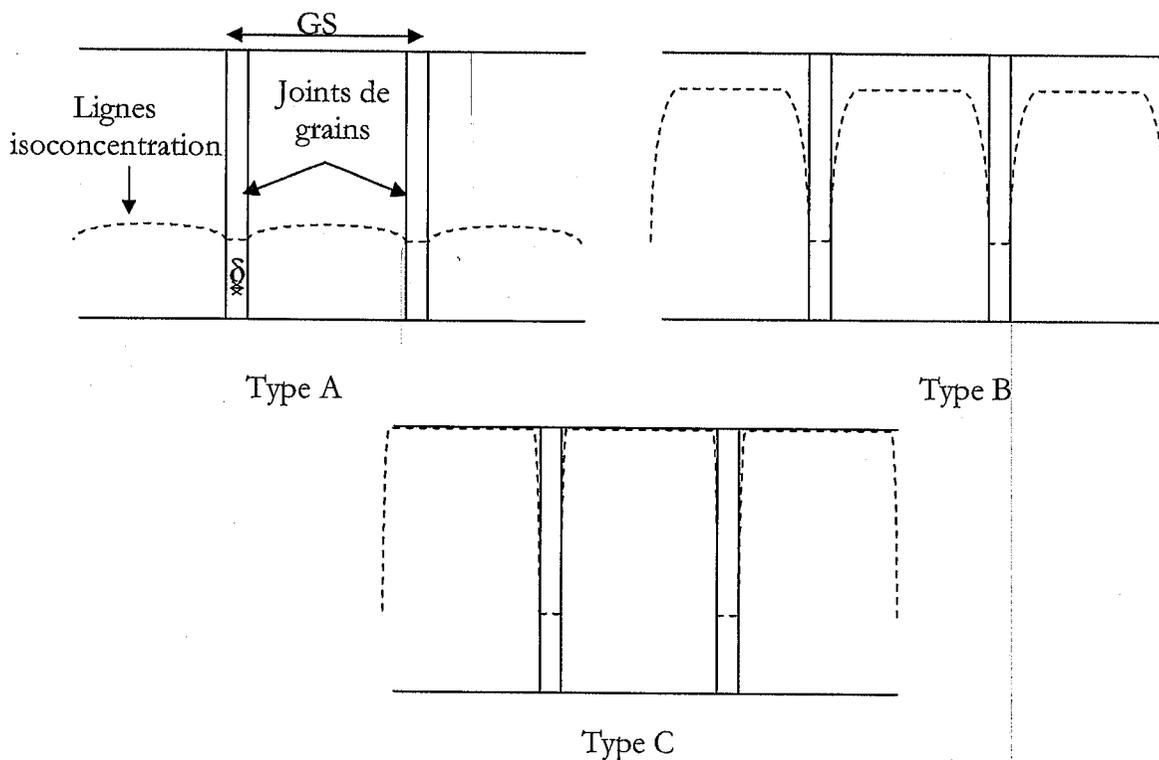
Pour les grandes valeurs de β ($\beta>10$), l'angle ϕ est faible et la diffusion des dopants dans le joint de grain est très profonde. Tandis que pour les faibles valeurs de β , l'angle ϕ devient important et la diffusion des dopants dans le joint de grain devient comparable à celle de l'intérieur du grain.

II.3.2. Application du modèle analytique à la diffusion du phosphore

La solution asymptotique obtenue par Le Claire pour un joint de grain isolé constitue le point initial de l'étude analytique de la diffusion du phosphore dans le silicium polycristallin. Toutefois, le silicium polycristallin est constitué de grains consécutifs séparés par des joints de grain. Donc, une étude analytique complète doit être accomplie

pour l'ensemble des grains et des joints de grain selon la cinétique de la diffusion de dopants dans le silicium polycristallin. D'après Harrison (1961), il existe trois types principaux de cinétique de la diffusion des dopants dans le silicium polycristallin qui sont représentés sur la figure II-18.

Figure II-18. Types de diffusion de phosphore dans le Si-poly d'après Harrison [ch.II-31]



i) Type A : la diffusion du phosphore dans le silicium polycristallin correspond aux temps lents du procédé de diffusion et aux faibles tailles des grains ($\sqrt{Dt} \gg GS$ ou $D_b \approx D$). Cependant, la diffusion latérale dans le grain à partir des joints de grain adjacents est importante et conduit à une concentration élevée de dopants à l'intérieur du grain.

ii) Type B : souvent rencontré en pratique et il est caractérisé par une faible diffusion latérale depuis les joints des grains par rapport à la diffusion en volume du joint de grain ($100\delta < \sqrt{Dt} < GS/20$).

iii) Type C : Ce type de diffusion se présente quand le temps de diffusion est très court ou D est négligeable devant D_b . La diffusion ne se réalise que dans les joints de grain et la concentration à l'intérieur des grains est négligeable.

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, en pratique le type B est le plus fréquent pour la diffusion de phosphore dans le silicium polycristallin, avec néanmoins pour des conditions normales de recuit thermique [ch.II-32].

Par ailleurs, de nombreux auteurs ont tenté d'élaborer un modèle qualitatif du comportement de la diffusion de phosphore dans le joint de grain à partir des profondeurs de diffusion réalisées et de leurs concentrations de dopage intra-grain. Cependant, le problème majeur reste le choix des coefficients de diffusion qui dépendent des conditions expérimentales de la diffusion et différent d'un cas à un autre. Pour cela, Ornaghi (2000)[ch.II-33] a repris la solution asymptotique de Le Claire et les équations semi-empiriques des coefficients de diffusion de Buonaquisti [ch.II-30] afin de montrer les variations de la profondeur de diffusion dans le grain et le joint de grain en fonction du temps et de la température du procédé de diffusion. Les équations des coefficients de diffusion sont données par les relations de Buonaquisti suivantes:

$$\begin{cases} D = 8 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{2.88eV}{k_B T}\right) (cm^2 s^{-1}) \\ D_b = 4 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{1.71eV}{k_B T}\right) (cm^2 s^{-1}) \end{cases} \quad (II-27)$$

La figure II-19 montre la variation des profondeurs de diffusion dans les joints de grain et les grains en fonction de la température (800-1100°C) et du temps de diffusion (1-4h).

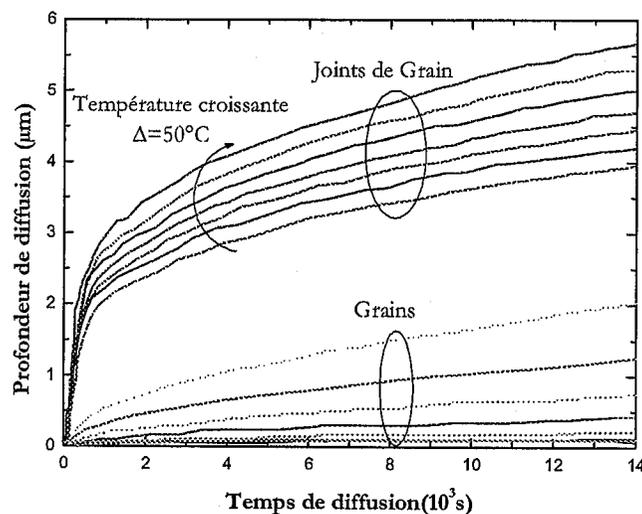


Figure II-19. Variation de la profondeur de diffusion du Phosphore dans le grain et le joint de grain en fonction du temps et de la température de la diffusion entre 800°C et 1100°C avec un pas de 50°C.

Sur la figure II-19, nous constatons les grandes profondeurs de diffusion du phosphore dans les joints par rapport aux grains. Dans les deux régions de silicium polycristallin, la profondeur de diffusion est proportionnelle à la température et au temps de diffusion. Cependant, la diffusion est d'autant plus profonde que la température est grande ou le temps de diffusion est important.

En pratique, il est difficile de discerner les zones dopées phosphore des grains et des joints des grains dans le silicium polycristallin. A notre connaissance, seuls Yamazaki *et al.* (2003) [ch.II-34] ont pu réaliser des photographies EBIC (Electron Beam Induced Current) de la coupe des jonctions Si-poly (n^+p) avec des émetteurs dopés phosphore à partir d'une source PSG (Phosphorus silicate glass) à une température de 900°C, pour deux temps de recuit différents 15min et 30min. Ces photographies sont représentées sur la figure II-20.

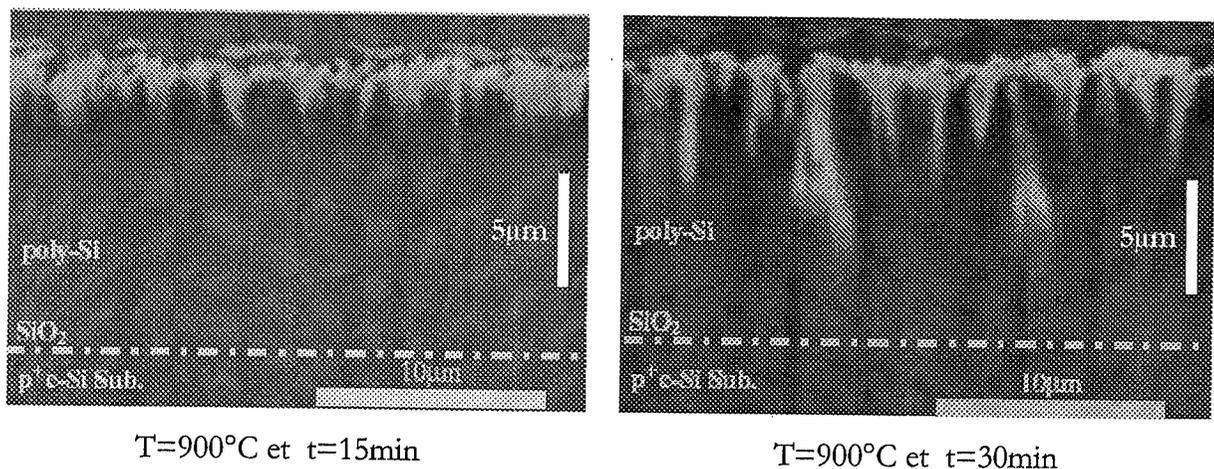


Figure II-20. Photographies EBIC des jonctions Si-poly (n^+p)

Les photographies de la figure II-20 montrent le phénomène de la diffusion préférentielle du phosphore dans les joints de grain du silicium polycristallin. Cette diffusion est plus profonde dans le deuxième cas où le temps du procédé est de 30min et elle vaut en moyenne 3,8µm. En effet, dans le silicium polycristallin les grains ne sont pas tous colonnaires et ils n'ont pas une taille identique. Aussi, la largeur du joint de grain varie sur des ordres de grandeur importants et la composition chimique du joint de grain est aléatoire. Par conséquent, les profondeurs de diffusion des dopants dans les joints de grain varient et nous parlons plutôt d'une valeur moyenne de la profondeur de diffusion.

Dans la littérature, d'autres techniques de caractérisation de la diffusion préférentielle du phosphore dans les joints de grain ont été développées par de nombreux chercheurs [ch.II-37,38,40]. Ces techniques, telles que SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), SRP (Spreading Resistance Profile) et les techniques chimiques de décapage sélectif [ch.II-39] sont à caractère "quantitatif". Elles ne permettent pas de distinguer la profondeur de diffusion des dopants dans les joints de grain de celle à l'intérieur des grains. Toutefois, elles montrent la contribution de la diffusion des dopants dans les joints de grain si les résultats sont comparés à ceux d'une référence monocristalline.

Dans le cas des jonctions n^+p que nous avons réalisées au laboratoire PHASE, les émetteurs fortement dopés ont été formés en diffusant du phosphore à une température de 900°C pour deux durées différentes et deux modes de chauffage différents. D'après les courbes de la figure II-19, les profondeurs de diffusion dans le joint de grain et dans le grain correspondant à une diffusion effectuée à 900°C et pour une durée de 30 min, sont de $2,5\mu\text{m}$ et $0,15\mu\text{m}$ respectivement. Ces valeurs sont en corrélation avec celles qui nous ont permis dans la partie simulation numérique de superposer les courbes de la théorie et de l'expérience du rendement quantique interne et de la caractéristique courant-tension des cellules photovoltaïques étudiées.

En conclusion, ce concept de diffusion préférentielle de phosphore dans les joints des grains présente un certain nombre d'avantages puisqu'il augmente la surface latérale de la jonction par l'ajout d'une composante verticale et il diminue les centres recombinants situés dans les joints de grain. Par conséquent, ce phénomène est très important et peut constituer une nouvelle voie pour la modélisation des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince que nous présentons dans le dernier chapitre.

II.4. Réalisation des jonctions n^+p au laboratoire PHASE

La jonction n^+p constitue l'élément de base de la conversion photovoltaïque. En technologie microélectronique, elle est réalisée soit par le dépôt d'une couche mince en silicium dopé phosphore In-situ ou soit par le dopage directe du substrat de type p en utilisant la diffusion thermique ou l'implantation ionique.

Dans le cas de la diffusion thermique, la jonction $n+p$ est réalisée en diffusant à haute température des atomes dopants contenus dans un gaz (POCl_3) ou à partir d'un solide (par exemple une couche d'oxyde très riche en phosphore) étalée sur le substrat. Cependant, la diffusion dépend essentiellement de la concentration en surface (source dopante), de la température de recuit et du temps du procédé thermique. En revanche, les jonctions $n+p$ réalisées par implantation ionique sont obtenues en bombardant un substrat de type p par des impuretés pentavalentes à haute énergie. Ensuite, la profondeur de la zone dopée est contrôlée par un recuit thermique à des températures élevées.

Les jonctions $n+p$ que nous avons réalisés au laboratoire PHASE ont été obtenues par diffusion thermique de dopants à partir d'une source solide déposée par centrifugation, selon les différentes étapes de la figure ci-dessous.

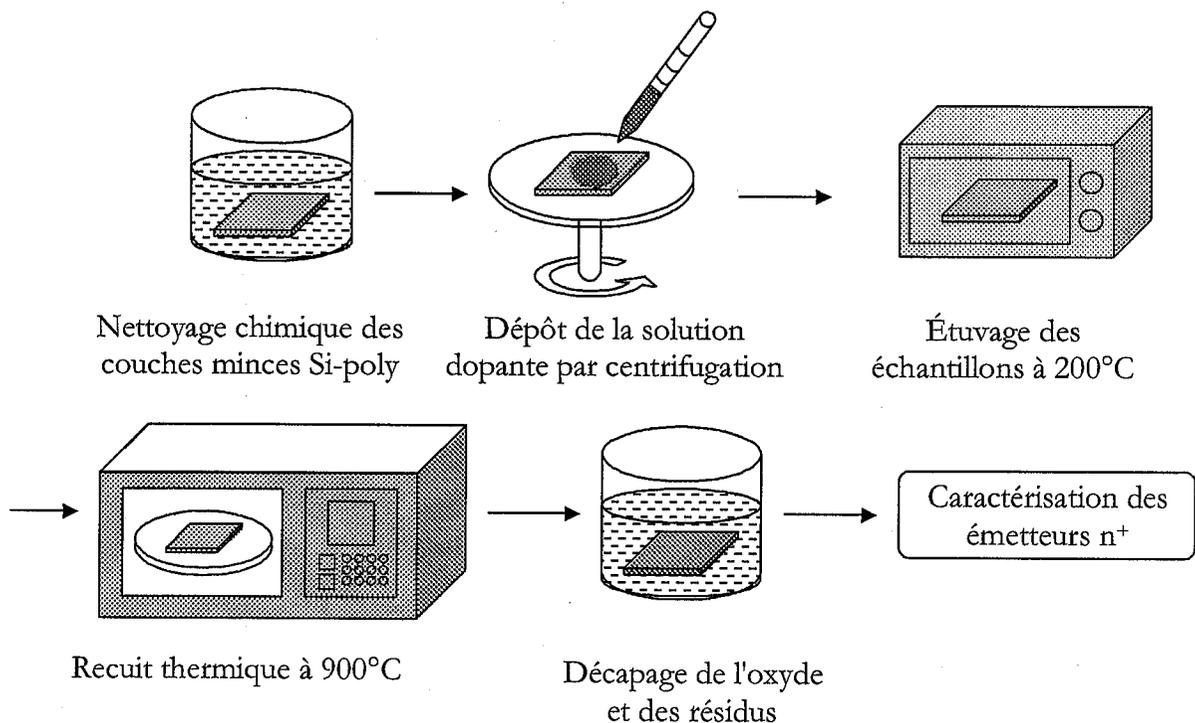


Figure II-21. *Étapes de réalisation des jonctions $n+p$ par diffusion thermique*

Les étapes technologiques de réalisation des jonctions $n+p$ par diffusion thermique sont respectivement :

i) nettoyage chimique des couches minces de silicium polycristallin :

Il est effectué sous hotte à flux laminaire en utilisant la solution à base d'acide sulfurique H_2SO_4 (4 volumes) et d'eau oxygénée H_2O_2 (1 volume) pendant 10 minutes. Cette solution permet d'éliminer essentiellement les composants organiques et d'assurer

une bonne adhésion de la surface aux dopants. Ensuite, les échantillons sont rincés à l'eau désionisée et trempés dans un bain d'acide fluorhydrique HF(5%) durant 02 minutes afin de décaper la couche d'oxyde natif formée. A la fin, les échantillons sont encore rincés à l'eau désionisée et immergés dans l'isopropanol afin d'évacuer les résidus d'eau stagnés à la surface du silicium polycristallin.

ii) Dépôt de la solution dopante par centrifugation (spin-on):

Les échantillons sont séchés par un flux d'azote et déposés directement sur un disque tournant à une vitesse de 2500trs/min. Ensuite, la solution dopante est étalée sur la surface de l'échantillon par centrifugation. Cette solution très riche en phosphore est fabriquée par la société Filmtronics (USA) et elle se présente sous la forme d'une molécule polymérique dissoute dans une solution à base de solvants. Elle constitue une source importante de dopants en surface. L'épaisseur de la couche étalée dépend de la vitesse de rotation et elle vaut presque 180nm.

iii) Étuvage des échantillons :

L'ensemble des solvants, des vapeurs d'eau et du CO₂ contenus dans la solution dopante sont libérés par un étuvage à une température de 200°C durant 30minutes. Cependant, la solution dopante devient une silice amorphe fortement dopée en phosphore et adhérente à la surface de l'échantillon.

iv) Recuit thermique des échantillons:

Jusqu'à cette étape, les dopants sont situés seulement en surface de l'échantillon et ils ne possèdent pas suffisamment d'énergie pour pouvoir diffuser à l'intérieur du volume des couches minces de silicium polycristallin. Par ailleurs, comme nous l'avons cité ci-dessus le mécanisme de diffusion des dopants en volume est activé par un échauffement de l'échantillon à des températures élevées (800~1100°C). Pour cela, nous avons utilisé deux types de fours : le four conventionnel et le four à recuit thermique rapide RTA. Dans le premier type, l'augmentation de la température est effectuée par trois zones d'échauffement circulaires et alignées. L'échantillon est posé sur un support et glissé à travers un tube en quartz situé au coeur des trois zones. La température est fixée dans chaque zone séparément et grâce à un tableau de commande digital. Le procédé de diffusion est réalisé sous une atmosphère d'azote afin d'éviter la formation d'un oxyde thermique. Toutefois, les inconvénients majeurs de ce type de four sont non seulement le temps d'obtention de la stabilité de la température de diffusion (quelques heures) mais

aussi et surtout le temps important de la diffusion des dopants (30min). Cependant, le deuxième type de four utilisé présente l'avantage des courts temps de recuit thermique grâce à un échauffement par lampes à halogènes qui réduit considérablement le bilan thermique [ch.II-41,42,43]. Le four à recuit thermique rapide FAV-4 que nous avons utilisé a été fabriqué par la société française J.I.P.ELEC (figure II-22).

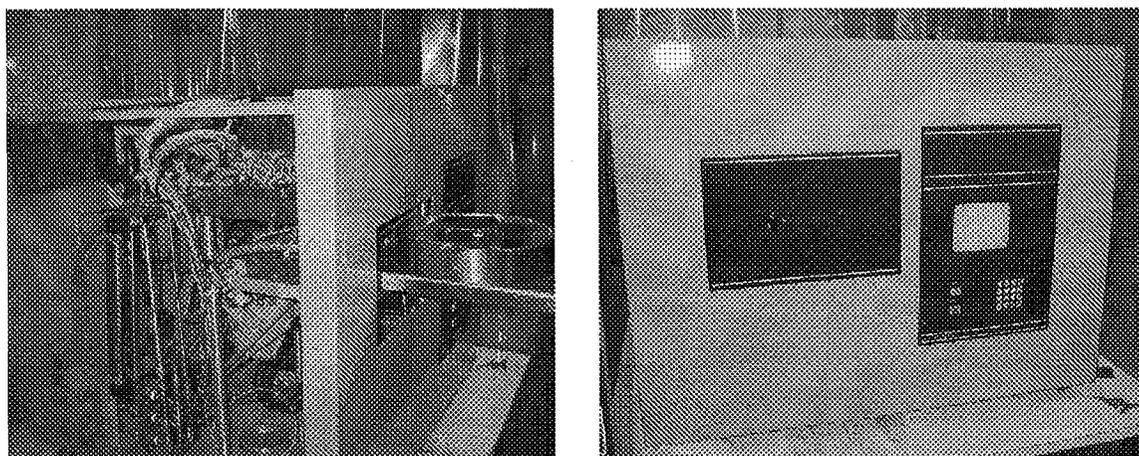


Figure II-22. Photographies du four FAV-4 de la société J.I.P.ELEC (France)

Dans ce four, l'échantillon est posé sur un substrat en graphite de 10cm de diamètre à l'intérieur d'un réacteur formé d'une cavité en acier inoxydable et refroidie par un écoulement d'eau (four à parois froides). Par ailleurs, la source de chaleur est constituée de dix lampes halogènes (avec une puissance de 1000W chacune) placées dans la partie supérieure et séparées de la cavité par un double hublot en quartz. Les entrées de gaz se font de part et d'autre de la plaquette et la température est contrôlée par un pyromètre étalonné. Cependant, les montées et les descentes en températures sont extrêmement rapides et se font par segments grâce à un automate programmable. La durée du procédé de diffusion ne dure que quelques dizaines de secondes, contrairement au four classique où la durée du procédé est de l'ordre de quelques dizaines de minutes.

v) Décapage de l'oxyde et nettoyage chimique de la surface pour caractérisation:

A la fin du procédé de recuit thermique, les échantillons sont trempés dans un bain d'acide fluorhydrique HF(5%) pendant deux minutes afin de décaper les résidus de l'oxyde de la source dopante. Ensuite, ils sont rincés à l'eau désionisée et séchés par un flux d'azote.

II.5. Caractérisation des jonctions n^+p

Dans la littérature, de nombreux auteurs ont montré que la diffusion du phosphore dans le silicium polycristallin dépend essentiellement de la température de recuit, de la durée du procédé de diffusion, de la concentration de la source dopante et du mode de chauffage utilisé. Afin de montrer les effets de ces paramètres sur la diffusion de phosphore, nous avons réalisé des jonctions n^+p sous différentes conditions expérimentales en utilisant deux modes de chauffage thermique différents. Le tableau II-2 donne l'ensemble des paramètres variables de la diffusion de dopants utilisés dans la réalisation des jonctions n^+p .

Tableau II-2. Valeurs des Paramètres de diffusion de dopants dans le silicium.

	Four classique	Four FAV-4 à recuit thermique rapide
Température	900°C	900°C
Durée	15 min	30 sec
	30 min	60 sec
Concentration de la source dopante	P507 (5.10^{20}cm^{-3})	P507 (5.10^{20}cm^{-3})
	P509 (2.10^{21}cm^{-3})	P509 (2.10^{21}cm^{-3})

Par ailleurs, la caractérisation des jonctions n^+p réalisées au Laboratoire PHASE est effectuée par le biais de la technique des quatre pointes et par la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS).

II.5.1. Mesures de la résistance superficielle des émetteurs n^+ formés

La résistance superficielle d'un émetteur est une caractéristique très importante dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques. D'une part, une grande valeur de celle-ci s'ajoute à la résistance série et limite les performances photovoltaïques. D'autre part, une faible valeur de cette résistance donne lieu à un émetteur recombinant, ce qui se traduit par un courant de saturation trop élevé et une faible réponse spectrale dans le proche UV. Alors, une caractérisation de la diffusion des dopants est indispensable. Pour cela, nous avons utilisé la technique des quatre pointes (§I.5.1.) pour mesurer la résistance

superficielle des différentes jonctions réalisées aussi bien pour le silicium polycristallin que pour le silicium monocristallin (FZ - (100) - $\rho = 197\Omega.cm$). Le tableau II-3 montre l'ensemble des résultats de la résistance carré R obtenus sous différentes conditions expérimentales. L'influence de la concentration de la solution dopante a été effectuée pendant une durée de 30 minutes dans le cas du four classique et de 60 secondes dans le cas du four à recuit thermique rapide.

Tableau II-3. Mesures de la résistance superficielle R ($\Omega/$) des émetteurs n^+ pour différents paramètres de diffusion des dopants.

	Four classique			Four FAV-4 (RTA)		
Durée du procédé ($T=900^\circ C$, P509)	15 min	Si-mono	57	30 sec	Si-mono	59.2
		Si-poly	78.1		Si-poly	88.5
	30 min	Si-mono	51.3	60 sec	Si-mono	52.5
		Si-poly	69.2		Si-poly	82
Solution dopante ($T=900^\circ C$)	P507	Si-mono	76.4	P507	Si-mono	101.6
		Si-poly	87.5		Si-poly	118.2
	P509	Si-mono	51.3	P509	Si-mono	52.5
		Si-poly	69.2		Si-poly	82

Dans le tableau ci-dessus, nous constatons que l'augmentation de la durée du procédé de recuit thermique diminue la résistance superficielle quel que soit le type du silicium et le mode de chauffage utilisé. Ceci est expliqué par le fait que la profondeur de la diffusion des dopants est proportionnelle au temps du recuit thermique. Cependant, la solution dopante P507 donne lieu à des résistances superficielles élevées par rapport à la solution P509, ce qui montre l'effet de la concentration des dopants en surface sur la quantité des dopants diffusés à l'intérieur de l'émetteur.

En effet, les écarts de la résistance superficielle entre le silicium polycristallin et le silicium monocristallin peuvent être liés à la déplétion de la source dopante par une diffusion accélérée du phosphore à travers les joints de grain et à la faible mobilité des porteurs minoritaires dans le silicium polycristallin par rapport à celle dans le silicium monocristallin. Ceci nous permet de valider les modèles de la littérature concernant la mobilité et la diffusion préférentielle des dopants dans le silicium polycristallin.

Enfin, il est possible de réaliser des émetteurs avec une résistance superficielle comprise entre 80 et 100 Ω / permettant de minimiser à la fois le courant de saturation et la résistance série. Cette valeur peut être obtenue avec la solution P507 pour une durée de 30min dans le four classique ou bien avec la solution P509 pour une durée de 60sec dans le four à recuit thermique rapide.

II.5.2. Profils de diffusion du phosphore dans le silicium par SIMS

A) Principe de la technique SIMS

La spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique largement utilisée dans la caractérisation des dispositifs à semiconducteurs. Elle permet de déterminer la nature chimique et la concentration en profondeur des impuretés introduites de façon volontaire (dopants) ou involontaire (oxygène, carbone, cuivre,...) dans le matériau.

Dans son principe, cette technique destructive consiste à bombarder un échantillon sous vide par un faisceau des ions primaires (oxygène ou césium) de faibles énergies (1-15KeV). L'échantillon ainsi pulvérisé libère ses éléments constitutifs neutres et ionisés, comme il est représenté sur la figure II-23.

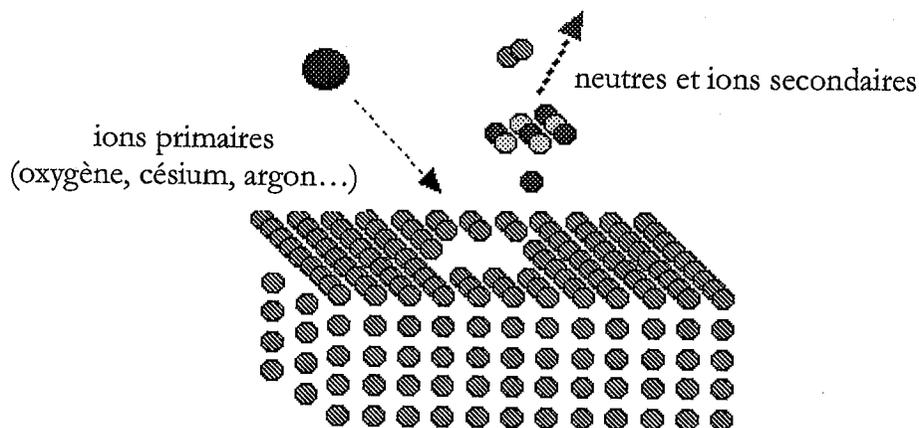


Figure II-23. Principe de la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)

Les éléments ionisés sont détectés et analysés par un spectromètre de masse. Comme le faisceau creuse un cratère dans l'échantillon, nous pouvons suivre un élément en fonction du temps d'attaque pour obtenir un profil de distribution de l'élément en profondeur. Ainsi, nous réalisons des profils de diffusion du phosphore dans le silicium.

Toutefois, il est important de préciser que la taille de la zone d'analyse possible, avec le spectromètre SIMS (RIBER-MIQ156) que nous avons utilisé au Laboratoire PHASE, est grande devant la taille des grains, ce qui donne une valeur moyenne sur l'ensemble du matériau.

B) Mesure des profils de diffusion du phosphore

La figure II-24 illustre les profils SIMS de la diffusion du phosphore à 900°C dans le silicium monocristallin et polycristallin en fonction de la durée du procédé de diffusion et du mode de chauffage.

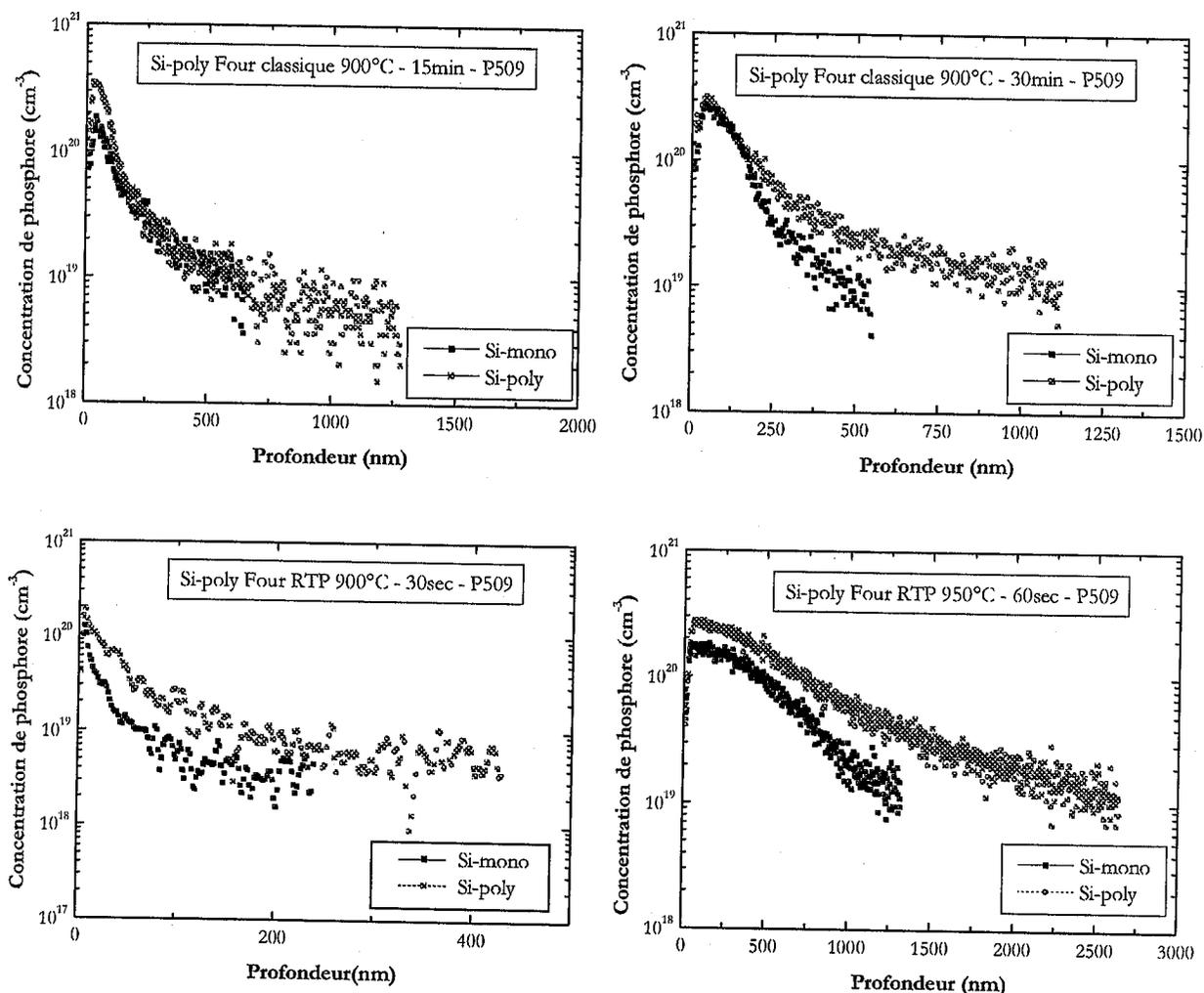


Figure II-24. Profils SIMS de la diffusion de phosphore dans Si-mono et Si-poly en fonction de la durée du procédé de diffusion et du mode de chauffage à une température de 900°C.

Sur cette figure, les profils SIMS réalisés montrent que la diffusion du phosphore dans le silicium polycristallin est plus importante à celle dans le silicium monocristallin pour les deux périodes de la diffusion et les deux modes de chauffage classique et par recuit thermique rapide.

Dans le cas du mode de chauffage par recuit thermique rapide, le bilan thermique est réduit et la pénétration du phosphore en profondeur est très importante à cause d'une injection massive et hors équilibre du phosphore en surface à partir de la source dopante, sous l'effet des radiations dans l'ultraviolet [ch.II-44].

Les mesures de la concentration de surface des dopants sont plus faibles dans le silicium monocristallin que dans le silicium polycristallin en raison de la rugosité et de la qualité cristallographique de la surface.

Par ailleurs, nous constatons la présence d'une queue de diffusion dans le cas du silicium polycristallin importante d'autant plus que la durée du procédé est élevée. D'une part, ceci est expliqué par une accélération de la diffusion des dopants à travers les joints des grains. D'autre part, les atomes de phosphore diffusent à la fois dans les grains et les joints de grain jusqu'à saturation du joint de grain en dopants. Ensuite, l'excédent des dopants dans les joints des grains diffuse directement dans les grains, ce qui traduit l'aspect quasi-tridimensionnel de la diffusion des dopants dans le silicium polycristallin. Ainsi, le profil de phosphore diffusé dans nos couches de silicium polycristallin s'avère de type B, d'après la classification de Harrison [ch.II-31]. Par conséquent, l'émetteur de la jonction se prolonge le long et aux abords du joint de grain.

Toutefois, il est nécessaire de mentionner que les profondeurs des jonctions métallurgiques déduites à partir des profils de diffusion SIMS sont bien plus élevées que les profondeurs des jonctions électriques déduites par des mesures de la résistivité (Spreading Resistance Profile). Ceci peut être interprété par la faible résolution de la technique SIMS utilisée (effet de la taille de la zone d'analyse possible avec le faisceau) et le fait qu'au-delà d'une certaine profondeur, les concentrations de phosphore mesurées par SIMS ne présentent qu'une moyenne entre le phosphore contenu dans les joints des grains (diffusion profonde) et les grains du silicium polycristallin. De plus, une partie importante des atomes de phosphore reste piégée dans les joints de grain où elle est ségréguée et ne contribue pas au transport de porteurs dans le silicium polycristallin.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude des effets des joints des grains sur les propriétés de transport des porteurs et de la diffusion du phosphore dans le silicium polycristallin. Dans une première étape, nous avons exposé un bilan des défauts intrinsèques et extrinsèques localisés dans les joints de grain ainsi que l'origine de l'activité électrique de ces zones d'interface très recombinantes. En effet, il est clair maintenant que ces défauts introduisent des états d'interface qui se traduisent par des niveaux pièges situés dans la bande interdite du silicium polycristallin. Ces niveaux pièges favorisent à la fois le piégeage de porteurs libres et la ségrégation de dopants. Par ailleurs, ces pièges peuvent être chargés électriquement et introduisent non seulement une barrière de potentiel qui s'impose au passage des porteurs libres mais aussi une zone de déplétion située de part et d'autre du joint de grain. Par conséquent, des écarts sont observés entre les propriétés de transport de porteurs du silicium polycristallin et ceux du silicium monocristallin. De ce fait, nous avons présenté les principaux modèles de la littérature décrivant les propriétés de transport des porteurs majoritaires dans les grains et les joints des grains (résistivité, mobilité et concentration des porteurs) et les propriétés de transport des porteurs minoritaires (durée de vie, vitesse de recombinaison aux joints des grains et longueur de diffusion).

Dans une deuxième étape, nous avons exposé le modèle analytique de la diffusion préférentielle du phosphore dans les joints de grain durant la réalisation des jonctions n^+p avec un émetteur fortement dopé. Par ailleurs, la caractérisation des émetteurs n^+ formés sur nos couches de silicium polycristallin, sous différentes conditions expérimentales, a mis en évidence un phénomène de diffusion préférentielle du phosphore dans les joints des grains de type B selon la classification de Harrison. D'après les calculs de la diffusion du phosphore dans le grain et le joint de grain effectués par Ornaghi, les profondeurs de la diffusion dans le joint de grain et le grain correspondant à une température de 900°C pendant 30min dans un four classique sont $2,5\mu\text{m}$ et $0,25\mu\text{m}$, respectivement. Ce type donne un aspect quasi-tridimensionnel à l'émetteur qui se prolonge le long et aux abords du joint de grain. Enfin, cet aspect constitue un élément important de la modélisation du silicium polycristallin qui sera développée dans le dernier chapitre.

II.7. Bibliographie

- [ch.II-1]- **S. Bourdais** "Etude du Dépôt et des Propriétés Physiques du Silicium Polycristallin obtenu par le procédé RTCVD sur Substrats de Mullite. Application aux Cellules Photovoltaïques en Couches Minces" *Thèse de Doctorat - Université Louis Pasteur de Strasbourg* (2000).
- [ch.II-2]- **H. Flietner** "U-shaped Distribution at Semiconductor Interfaces and the Nature of the Related Defect Centers" *Physica Status Solidi A Vol.91, p.153* (1985)
- [ch.II-3]- **Y.S. Tsuo, J.B. Milstein and T. Surek** "Grain Boundary Structures and Properties in Polycrystalline Silicon" *Published in "Grain Boundaries in Semiconductors" Elsevier Science Publishing Company, p155* (1982)
- [ch.II-4]- **M. Mandurah, K.C. Saraswat and T.I. Kamins** "A Model for Conduction in Polycrystalline Silicon" *IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. Ed-28, N°10, p1163* (1981)
- [ch.II-5]- **H. C. Card and E. S. Yang** "Electronic Processes at Grain Boundaries in Polycrystalline Semiconductors Under Optical Illumination" *Transactions on Electron Devices, Vol. Ed-24, N°4, p397* (1977)
- [ch.II-6]- **G. Baccarani, B. Ricco and G. Spadini** "Transport properties of polycrystalline Silicon films" *Journal of Applied Physics, Vol.49, N°11, p.5565* (1978)
- [ch.II-7]- **C. H. Seager and T. G. Castner** "Zero-Bias resistance of grain Boundaries in Neutron-transmutation-doped Polycrystalline Silicon" *Journal of Applied Physics, Vol.49, N°7, p.3879* (1978)
- [ch.II-8]- **J.Y.W. Seto** "the Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films" *Journal of Applied Physics, Vol. 46, N°12, p5247* (1975)
- [ch.II-9]- **J. Martinez and J. Piqueras** "On the Mobility of Polycrystalline Semiconductors" *Solid State Electron, Vol.23, p.297* (1980)
- [ch.II-10]- **J.H. Rose and R. Gronsky** "Scanning Transmission Electron Microscope Microanalytical Study of Phosphorus Segregation at Grain Boundaries in Thin Film Silicon" *Applied Physics Letters, Vol. 41(10), p.993* (1982)
- [ch.II-11]- **S. Bourdais** "Etude du Dépôt et des Propriétés Physiques du Silicium Polycristallin obtenu par le procédé RTCVD sur Substrats de Mullite. Application aux Cellules Photovoltaïques en Couches Minces" *Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg* (2000).
- [ch.II-12]- **M. W. M. Graef, J. Bloem, L. J. Gilling, J. R. Monkowski and J. W. C Maes** "The influence of grain size and dopant concentration on the electrical properties of polycrystalline silicon films" *Second European Conference PVSEC, Luxembourg, p.65* (1979)
- [ch.II-13]- **M. W. M. Graef, L. J. Gilling and J. Bloem** "Enhanced crystallinity of silicon films deposited by CVD on liquid layers (CVDOLL process) : Silicon on tin layers in the presence of hydrogen chloride" *Journal of Applied Physics, Vol.48 N°9, p.3937* (1977)
- [ch.II-14]- **T. I. Kamins** "Hall mobility in chemically deposited polycrystalline silicon films" *Journal of Applied Physics, Vol.42, p.4357* (1971)
- [ch.II-15]- **C. T. SAH** "Fundamentals of Solid-State Electronics" *Chapter 3, World Scientific Publishing Co* (1991)

- [ch.II-16]- **S. M. SZE** "Physics of Semiconductor Devices" 2^{ème} Edition, John WILEY & Sons Inc. (1981)
- [ch.II-17]- **M. Mokhtari** "Etude expérimentale et modélisation analytique des propriétés de conductivité électrique de couches minces de silicium polycristallin de type N, déposées par LPCVD et fortement dopées in-situ" Thèse de l'Université de Rennes I, France (1993)
- [ch.II-18]- **R.B. Bergmann and J. Krinke** "Large Grained Polycrystalline Silicon Films by Solid Phase Crystallization of Phosphorus-doped Amorphous Silicon" *Journal of Crystal Growth* 177, p.191 (1997)
- [ch.II-19]- **A. Zerga, F. Dujardin, B. Benyoucef and J-P. Charles** "A New Coefficients of the Minority Carrier Lifetime and Bandgap Narrowing Models in the Transparent Emitter of the Thin Film Silicon Solar Cells" *Active and Passive Electronic Components*, Vol.24(3), p.141 (2003).
- [ch.II-20]- **A. Zerga** "Optimisation du Rendement des Cellules Solaires à base de Silicium Cristallin de Type n+p" Thèse de Magister, Université de Tlemcen (Algérie) (1998).
- [ch.II-21]- **D. K. Schroder** "Carrier Lifetimes in Silicon" *IEEE Transactions on Electronic Devices*, Vol.44, N°1, p.160 (1997)
- [ch.II-22]- **A. Acedevo** "Limits of the Maximum Efficiency of Silicon Solar Cells - Effects due to Auger Generation and to Deep Levels" *Revista Mexicana de Fisica*, Vol.42-3 (1996).
- [ch.II-23]- **M. J. Chen and C.Y. Wu** "A New Method for Computer-Aided Optimization of Solar Cells Structures" *Solid State Electronics*, Vol. 28, N°08, p.751 (1985).
- [ch.II-24]- **A. K. Ghosh, C. Fishman and T. Feng** "Theory of the Electrical and Photovoltaic Properties of Polycrystalline Silicon" *Journal of Applied Physics*, Vol.51(1), p.446 (1980)
- [ch.II-25]- **D. P. Joshi and D. P. Bhatt** "Grain Boundary Barrier Heights and Recombination Velocities in Polysilicon Under Optical Illumination" *Solar Energy Materials*, Vol.22, p.137 (1991)
- [ch.II-26]- **S. A. Edminston, G. Heiser, A. B. Sprool and M. A. Green** "Improved modeling of grain boundary recombination in bulk and p-n junction regions of polycrystalline silicon solar cells" *Journal of Applied Physics*, Vol.80, N°12, p.6783 (1996)
- [ch.II-27]- **D. Sontag, G. Hahn, P. Geiger, P. Fath and E. Bucher** "Two-Dimensional Resolution of Minority Carrier Diffusion Constants in Different Silicon Materials" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 72, p.533 (2002)
- [ch.II-28]- **J. Crank** "The Mathematics of Diffusion" book published by Oxford University Press, (1975)
- [ch.II-29]- **A. D. Le Claire** "The Analysis of Grain Boundary Diffusion Measurements" *British Journal of Applied Physics*, Vol. 14, p.351 (1963)
- [ch.II-30]- **A. D. Buonaquisti, W. Carter and P.H. Holloway** "Diffusion Characteristics of Boron and Phosphorus in Polycrystalline Silicon" *Thin Solid Films*, Vol. 100, p.235 (1983)
- [ch.II-31]- **L. G. Harrison** "Influence of Dislocations on Diffusion Kinetics in Solids with Particular Reference to Halkali Halides" *Transactions of Faraday Society*, Vol. 57, N°1, p.1191 (1961)

- [ch.II-32]- **P.H. Holloway and T. Abrantes** "Grain Boundary Diffusion of Phosphorus in Silicon" *Journal of Vacuum Sciences Technologies, Vol. A7(3), p.1573* (1989)
- [ch.II-33]- **C. Ornaghi** "Thin Film Polycrystalline Silicon Solar Cells : Influence of the Preferential Doping along Grain Boundaries" *Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique de Milano (Italy)* (2000)
- [ch.II-34]- **T. Yamazaki, Y. Ishikawa, Y. Matsumura, Y. Uraoka and T. Fuyu** "Analysis of PN Junction by Electron Beam Induced Current Towards High Efficiency Thin Film Poly-Si Solar Cells" *3rd World Conference on Photovoltaic and Energy Conversion (Osaka - Japan)* (2003)
- [ch.II-35]- **S. Bourdais, G. Beaucarne, J. Poortmans and A. Slaoui** "Electronic Transport Properties of Polycrystalline Silicon Films Deposited on Ceramic Substrates" *Physica B, 273-274, p.544* (1999)
- [ch.II-36]- **J.G. Fossum and F.A. Lindholm** "Theory of Grain Boundary and Intragrain Recombination Currents in Polysilicon pn Junction Solar Cells" *IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-27, N°04, p.692* (1980)
- [ch.II-37]- **L. J. Cheng, C. M. Shyu and K. M. Stika** "Enhanced Diffusion of Phosphorus at Grain Boundaries in Silicon" *Materials Research Society Symposium Proceeding Vol.14, p.383* (1983)
- [ch.II-38]- **M.R. Murti and K.V. Reddy** "Grain Boundary Diffusion of Phosphorus in Polycrystalline Silicon" *Semiconductors Sciences and Technologies, Vol.4, p.622* (1989)
- [ch.II-39]- **G. D'arrigo and C. Spinella** "High Resolution Measurements of Two-Dimensional Dopant Diffusion in Silicon" *Microscopy and Microanalysis, 6, p.237* (2000)
- [ch.II-40]- **T. Brammer, U. Zastrow, H. stiebig, A. Nositschka, O. Voigt and H. Kurz** "Analysis of Phosphorus Doped Emitter Profiles of Multicrystalline Silicon Solar Cells" *17th EC-PVSEC, München-Gremany* (2001)
- [ch.II-41]- **L. Debarge** "Etude des Procédés Industrialisables de Réalisation d'Emetteurs Sélectifs de Cellules Photovoltaïques à Base de Silicium" *Thèse de Doctorat- Université Louis Pasteur de Strasbourg - France* (2001)
- [ch.II-42]- **S. Noël** "Etude et Réalisation des Cellules Photovoltaïques en Silicium par Recuit Thermique Rapide" *Thèse de Doctorat- Université Louis Pasteur de Strasbourg - France* (1999)
- [ch.II-43]- **B. Hartiti, A. Slaoui, J.-C. Muller, R. Stuck and P. Siffert** "Phosphorus Diffusion into Silicon from Spin-On Source using rapid Thermal Processing" *Journal of Applied Physics, Vol. 78, N°01, p.204* (1995)
- [ch.II-44]- **D. Mathiot, A. Lachiq, A. Slaoui, S. Noel, J. C. Muller and C. Dubois** "Phosphorus Diffusion from a Spin-On Doped Glass (SOD) Source during Rapid Thermal Processing" *Materials Science in Semiconductor Processing, Vol.1, p.231* (1998)

Chapitre III

*Propriétés optiques et physico-chimiques des couches
de nitrure de silicium SiN:H réalisées par un dépôt
"ECR-PECVD indirect"*

III.1. Introduction

Ce troisième chapitre est consacré à l'optimisation des performances optiques et physico-chimiques des couches antireflets à base de nitrure de silicium hydrogéné SiN:H réalisées par un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma CVD assisté par résonance cyclotronique électronique, plus communément appelé ECR-PECVD. Il a de plus la particularité d'être un plasma indirect d'où la dénomination en anglais « remote ». L'objectif de cette optimisation réside dans la détermination des paramètres physiques et technologiques de dépôt permettant la réalisation d'une couche SiN:H de qualités optique et physico-chimique adéquate pour une application en photovoltaïque.

Dans une première partie, nous rappelons les propriétés des plasmas nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques intervenant dans les dépôts "PECVD". Ensuite, nous présentons les caractéristiques des décharges alternatives utilisées dans les réacteurs "PECVD". Enfin, nous exposons les différents mécanismes physico-chimiques intervenant dans la phase gazeuse et en surface lors d'un dépôt "PECVD".

Dans une deuxième partie et après une description du réacteur "ECR-PECVD" utilisé au laboratoire PHASE, nous présentons un modèle du cycle de dépôt de ce réacteur. Ensuite, nous exposons les résultats des différentes caractérisations (profilométrie, ellipsométrie, spectroscopie UV/Vis/NIR et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) effectuées sur nos couches en fonction des paramètres du dépôt.

III.2. Revue des techniques de dépôt des couches SiN

Dans l'industrie photovoltaïque, le dépôt des couches antireflets constitue une étape cruciale de la fabrication des cellules solaires. Ces couches doivent minimiser les pertes optiques et les défauts du matériau [ch.III-1]. Par ailleurs, de nombreux chercheurs ont montré que le nitrure de silicium réalisé par voie technologique à "basse température (<500°C)" est un matériau prometteur qui répond aux exigences du photovoltaïque [ch.III-2, ch.III-3]. En effet, le SiN présente à la fois des propriétés optiques et de passivation intéressantes par rapport aux autres couches antireflets standards (SiO₂, TiO_x) réalisées par des dépôts CVD à des températures élevées. De plus, le prix du dépôt assisté par plasma d'une couche SiN est faible (~0,15 \$(U.S.)/W) [ch.III-1].

Cependant, les propriétés optiques, mécaniques et physico-chimiques des couches SiN dépendent fortement de la technique de dépôt utilisée. D'après la littérature, le nitrure de silicium stoechiométrique (Si_3N_4) peut être réalisé par une nitruration directe du silicium, par une implantation ionique des atomes d'azote dans le silicium ou par une pulvérisation (sputtering) du silicium dans une atmosphère d'azote confinée à l'intérieur d'une chambre [ch.III-4, ch.III-5]. Malheureusement, ces techniques ne permettent d'obtenir que de faibles épaisseurs des couches SiN (<10nm) avec une interface Si/SiN fortement endommagée. Cependant, le dépôt chimique en phase vapeur "CVD" offre la possibilité d'obtenir des couches épaisses (~100nm) et une concentration en hydrogène élevée ($\sim 10^{22}\text{cm}^{-3}$) permettant la passivation des défauts de surface.

Les trois techniques de base du dépôt CVD sont : (i) la réaction du silane et de l'ammoniacque à pression atmosphérique et à une température comprise dans un intervalle 700-1000°C (APCVD), (ii) la réaction du dichlorosilane et de l'ammoniacque à pression réduite (~0,1mbar) et une température proche de 750°C (LPCVD), et (iii) les réactions assistées par plasma d'un mélange de silane et d'ammoniacque ou d'azote à faible pression (0,1-1mbar) et une température inférieure à 500°C (PECVD).

Cette dernière technique a été inventée en 1965 par Stirling et Swann et elle a été utilisée pour la première fois dans l'industrie photovoltaïque du silicium cristallin par Hezel et Schörner en 1981 [ch.III-1]. Elle présente de nombreux avantages puisqu'elle permet de limiter les problèmes de la technologie photovoltaïque liés à la dégradation de la durée de vie et des contacts métalliques provoqués par des traitements post-dépôt à des températures élevées, dans le cas des dépôts CVD conventionnels.

Le dépôt "PECVD" a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs, ce qui a permis de développer une multitude de réacteurs. Ces réacteurs diffèrent principalement dans le système d'excitation du plasma (radiofréquence, micro-onde, ultraviolet, laser...), la densité des particules produites (électrons et ions) et leurs énergies. Toutefois, la qualité des couches SiN déposées peut être améliorée par l'ajout d'un système de confinement magnétique des particules chargées du plasma à l'aide de bobines ou d'aimants permanents placés autour de la chambre du plasma. Dans le réacteur PECVD que nous avons utilisé, la chambre du plasma est munie d'un système de résonance cyclotronique électronique "ECR" et la chambre de dépôt est munie d'une décharge radiofréquence.

III.3. Notions sur les dépôts "PECVD"

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma "PECVD" est une méthode permettant des dépôts solides à partir d'un précurseur et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique entretenue à basse pression. Le principal avantage de ces dépôts par rapport aux dépôts pyrolytiques est la possibilité de déposer des films sur des substrats à basse température, typiquement inférieure à 500°C. En effet, l'énergie thermique nécessaire aux réactions dans le cas des dépôts pyrolytiques est remplacée par les électrons énergétiques du plasma. Cette énergie électronique permet de produire des espèces ionisées, de dissocier les molécules mères et d'activer n'importe quelle réaction.

III.3.1. Propriétés des plasmas

A) Définition d'un plasma

Par définition, un *plasma* est un gaz partiellement ionisé. En pratique, il est généré par l'application d'un champ électrique à une enceinte contenant un gaz, où une décharge électrique est produite. Durant cette décharge, l'énergie introduite est transférée aux électrons qui peuvent exciter, dissocier et ioniser les molécules du gaz. Ce gaz partiellement ionisé est constitué de particules chargées négativement et positivement (électrons et ions) ainsi que des particules neutres (atomes, molécules et radicaux).

B) Degré d'ionisation d'un plasma

Dans son volume, un plasma est un milieu électriquement neutre où les densités des charges positives (ions) sont égales aux densités des charges négatives (électrons). Cependant, nous définissons le *degré d'ionisation* d'un plasma par le rapport entre la densité des électrons (n_e) et la somme de la densité des ions (n_i) et de celle des neutres (n_n).

$$\eta_i = \frac{n_e}{n_i + n_n} \quad (\text{III-1})$$

Dans les décharges utilisées en microélectronique, la densité des électrons varie entre 10^8 et 10^{12}cm^{-3} et le degré d'ionisation varie de 10^{-6} pour une décharge radiofréquence (plasma faiblement ionisé) jusqu'à 10^{-2} pour une décharge micro-onde [ch.III-6].

C) Températures et énergies des particules

Dans un plasma faiblement ionisé, seules les particules chargées acquièrent de l'énergie grâce au champ électrique appliqué. Ensuite, cette énergie est échangée entre les différentes particules du plasma par l'intermédiaire des collisions élastiques et inélastiques. Dans les plasmas utilisés en microélectronique, les collisions inélastiques entre les électrons et les molécules constituent le principal mode de transfert d'énergie et permettent de produire à la fois des états excités et des ions dans le gaz. En effet, la mobilité élevée des électrons due à une faible masse, leur permet d'être facilement accélérés par le champ électrique par rapport aux ions.

D'après la théorie cinétique des gaz, l'augmentation de la vitesse de chaque population de particules (définie selon sa masse) s'accompagne par une augmentation de sa température. De ce fait, la température des électrons devient très importante (quelques 10^3K) et leur énergie varie de 1 à 10eV ($1\text{eV} \approx 11600\text{K}$). Cependant, les températures des ions et des neutres restent proches de la température du gaz et leur énergie est de l'ordre de $0,04\text{eV}$ [ch.III-7]. Ainsi, le plasma ne peut plus être considéré en équilibre thermodynamique et l'inégalité entre les énergies des particules s'écrit

$$U_e \gg (U_i \approx U_n) \quad (\text{III-2})$$

où U_e , U_i et U_n désignent respectivement les énergies moyennes des électrons, des ions et des neutres. Cependant, il est évident que l'énergie élevée des électrons d'un plasma peut se substituer à l'énergie thermique des dépôts pyrolytiques sans que la température du gaz soit augmentée, ce qui permet des dépôts chimiques en phase vapeur de films minces à basse température.

D) Les gaines : Interactions Plasma - Surface

Toute surface conductrice ou isolante d'un corps (électrodes, substrat, parois de la chambre) en contact avec un plasma engendre des interactions plasma/surface. En effet, la grande mobilité des électrons comparée à celle des ions dans un plasma, oblige la surface à acquérir un potentiel négatif (dit potentiel flottant V_f) pour équilibrer les courants électronique et ionique, comme il est représenté sur la figure III-1.

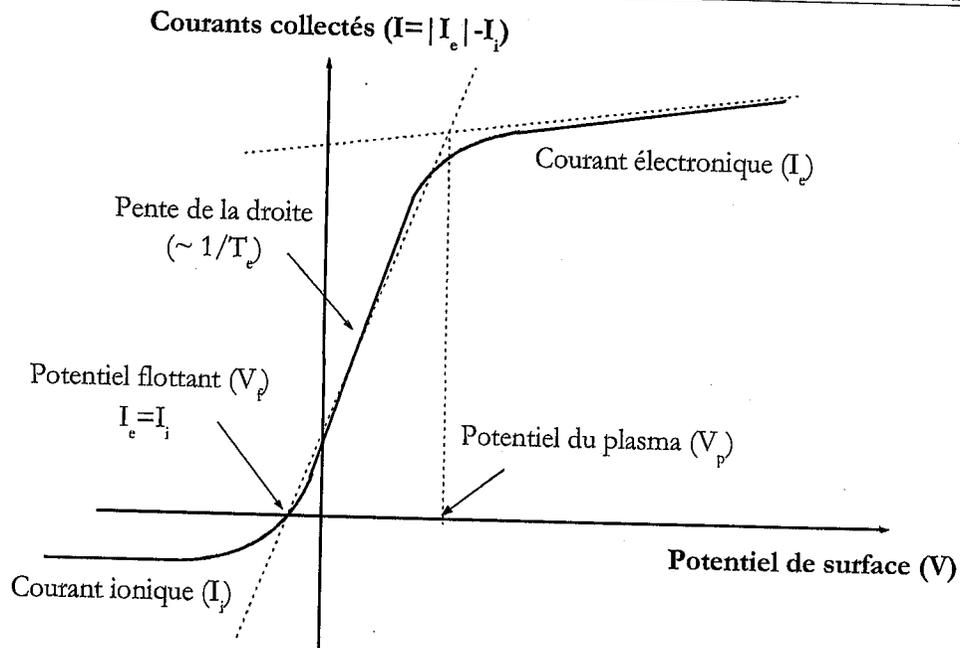


Figure III-1. Courants collectés par une surface polarisée dans un plasma

La différence de potentiel ($V_p - V_f$) entre la surface et le plasma donne lieu à un champ électrique qui accélère les ions en direction de la surface (courant ionique) et repousse les électrons vers le plasma (courant électronique). Par conséquent, il apparaît une nette déplétion des électrons le long d'une zone de largeur x_{gaine} . Cette zone est appelée une *gaine* et elle joue le rôle d'une zone de charge d'espace à l'instar des dispositifs à semiconducteurs. Toutefois, la stabilité de cette gaine est assurée par une faible chute de potentiel entre la gaine et le cœur du plasma.

Par ailleurs, les ions sont accélérés aussi par la présence d'une zone quasi-neutre, appelée *prégaine*, et qui leur permet d'avoir une composante cinétique plus importante et nécessaire pour que le flux d'ions vers les parois soit égal au flux d'électrons.

La figure III-2 illustre les trois zones importantes d'un plasma en contact avec une surface. Le flux des ions arrivant sur une surface peut être calculé en utilisant le critère de Bohm qui stipule que les ions doivent avoir une vitesse V_i supérieure à la vitesse de Bohm V_{Bohm} ($V_{\text{Bohm}} = \sqrt{kT_e/m_i}$) pour que la gaine se forme [ch.III-8]. Ce raisonnement simplifié sous-entend qu'il n'y a pas de collision ou d'ionisation dans la gaine et que les électrons ont une distribution en énergie de type maxwellienne. Ceci est en général vrai pour les plasmas utilisés en microélectronique, puisque le libre parcours moyen des molécules du gaz est

supérieur à la largeur de la gaine. Il est compris entre 4 et 10 cm pour l'ammoniac (NH_3), l'hydrogène (H_2) et l'azote (N_2) à une pression de 10^{-3} mbar, tandis que la largeur de la gaine varie de 0,01 à 1 cm [ch.III-7].

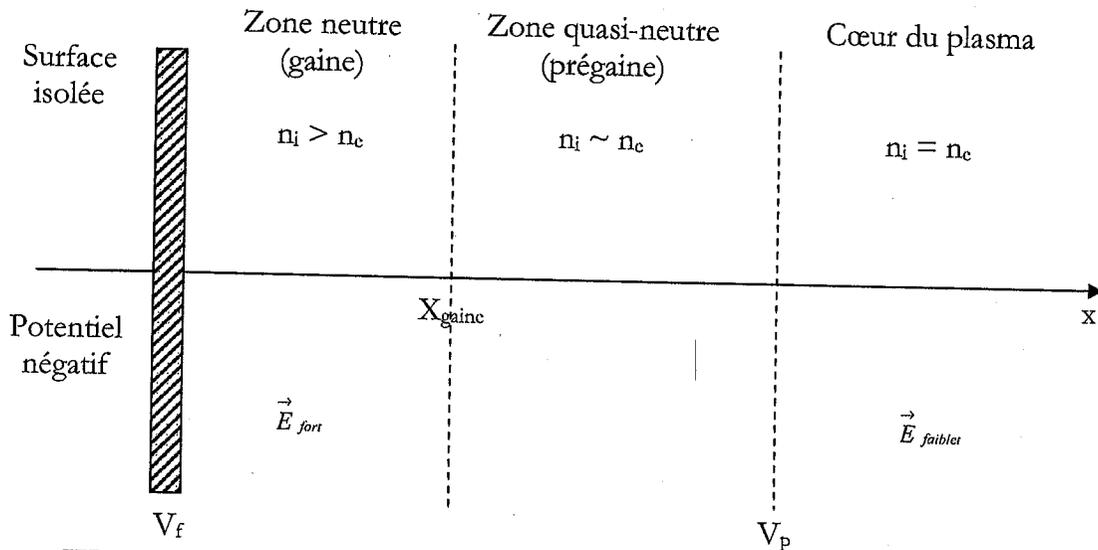


Figure III-2. Représentation de la gaine d'un plasma en contact avec une surface.

La densité du courant ionique, à l'interface gaine/prégaine, collectée par une surface est donnée par la relation de Bohm [ch.III-9] :

$$J_{X_{\text{gaine}}}^{\text{ions}} = 0,6 n_e \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (\text{III-3})$$

La densité du courant d'ions délivrée par le plasma est exprimée selon la loi de Child-Langmuir, pour une gaine sans collision, par la relation :

$$J_{X_{\text{gaine}}}^{\text{ions}} = \frac{4\epsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2e}{m_i}} \frac{(V_p - V_f)^{3/2}}{X_{\text{gaine}}^2} \quad (\text{III-4})$$

Si nous considérons l'absence de collision et d'ionisation dans la gaine, alors le flux d'ions collectés par la surface est égal au flux émis par le plasma. En rapprochant les deux équations (III-3) et (III-4), nous obtenons la relation décrivant la largeur de la gaine X_{gaine} :

$$X_{\text{gaine}} \approx \left(\frac{\epsilon_0 \sqrt{e} (V_p - V_f)^{3/2}}{n_e \sqrt{kT_e}} \right)^{1/2} \quad (\text{III-5})$$

Le potentiel flottant V_f d'une surface isolée dans un plasma est défini à partir de la formule suivante :

$$V_p - V_f = \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{m_i}{2\pi m_e} \right) \quad (\text{III-6})$$

Toutes les surfaces en contact avec le plasma ont un potentiel négatif par rapport au plasma. Pour un substrat isolé, le potentiel de surface V_s est aussi appelé potentiel flottant V_f . La différence de potentiel décrite par l'équation (III-6) permet de déterminer l'énergie des ions frappant la surface d'un substrat durant le dépôt. Elle dépend de la pression de la chambre, de la fréquence et de la puissance de l'excitation du plasma ainsi que des gaz utilisés. En général, cette différence de potentiel est relativement faible pour pouvoir attribuer suffisamment d'énergie aux ions et les accélérer jusqu'à la surface du substrat. Cependant, il est nécessaire d'appliquer une tension alternative au substrat qui diminue encore V_s ou augmente la densité et l'énergie des particules chargées en agissant sur la fréquence de la décharge (radiofréquence et micro-onde).

III.3.2. Décharges alternatives dans les plasmas

L'utilisation des décharges alternatives dans le domaine de la microélectronique est motivée par le comportement des surfaces isolantes ou semi-conductrices. En effet, la grande mobilité des électrons permet à une telle surface dans un plasma de se charger négativement. Par conséquent, le plasma se charge positivement et le substrat se met au potentiel flottant. A sa surface se forme une gaine, dont la chute de potentiel par rapport au plasma est trop faible pour pouvoir entretenir la décharge (multiplication de la densité électronique pour régénérer la densité d'ions). Le plasma s'amorce entre l'isolant et l'anode, puis s'éteint. En utilisant une décharge alternative, la tension est inversée et les ions positifs à la surface sont neutralisés. La décharge peut être amorcée de nouveau, mais dans l'autre sens et en faisant intervenir les espèces de chargé opposée.

A) Décharge radiofréquence

Un réacteur à décharge radiofréquence est généralement constitué d'une électrode interne reliée à un générateur radiofréquence ($f < 100\text{MHz}$) par l'intermédiaire d'un système d'accord d'impédance et d'une autre électrode reliée à la masse. L'échantillon est placé sur une des électrodes et le gaz est ionisé par la présence d'un champ électrique radiofréquence. La figure III-3 représente un schéma de réacteur à décharge radiofréquence.

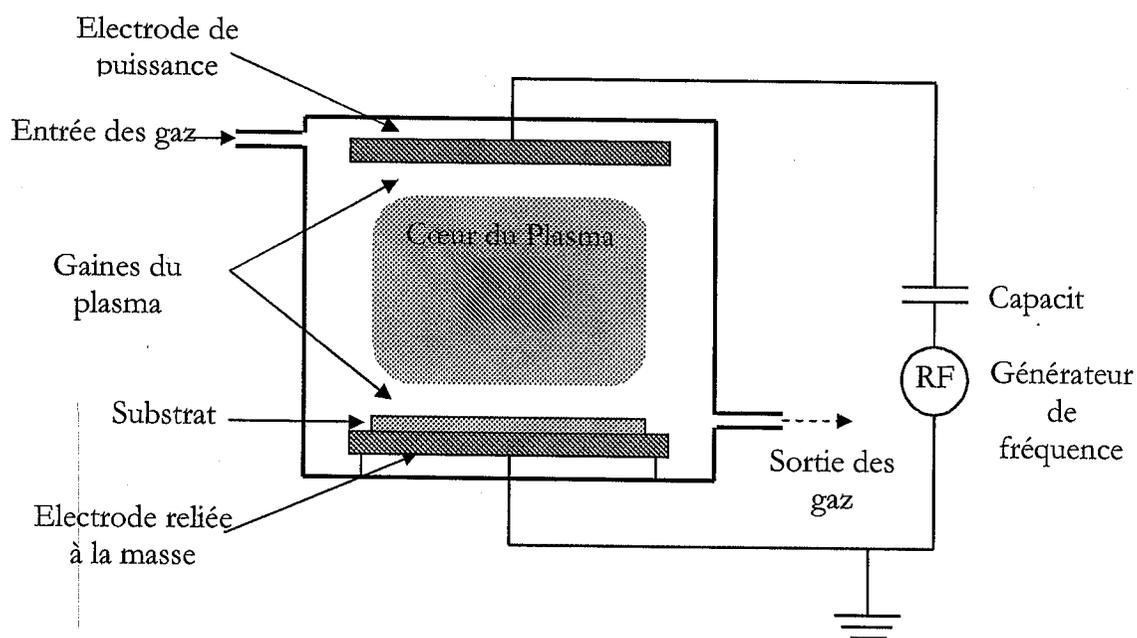


Figure III-3. Schéma d'un réacteur à décharge radiofréquence

Dans ces réacteurs, la fréquence d'excitation couramment employée est de 13,56MHz [ch.III-9]. Ces décharges appliquées sur un gaz dont la pression varie entre 0,1 jusqu'à 1mbar, sont caractérisées par une faible densité électronique (10^8 à 10^9cm^{-3}) et un faible degré d'ionisation ($\eta \sim 10^{-4}$ à 10^{-6}). L'énergie des électrons observée est de l'ordre de 5eV, toutefois l'énergie acquise par les ions durant la traversée de la gaine peut atteindre plus d'une centaine d'électron volts. Dans le cas d'un dépôt de nitrure de silicium par un procédé rf-PECVD, le bombardement ionique induit provoque des dommages importants sur la surface des substrats (apparition d'impuretés, amorphisation de la surface et pertes de la stœchiométrie des films déposés). Cependant, ce type de réacteur présente une limitation due au faible taux d'ionisation du plasma. Les vitesses des réactions ne peuvent être augmentées qu'en apportant plus d'espèces réactives (flux d'ions) à la surface. Or, ce système ne permet pas de faire varier de manière indépendante le flux d'ions et l'énergie du bombardement ionique.

L'augmentation de la densité électronique peut être obtenue par un confinement magnétique réduisant les pertes d'électrons sur les parois de l'enceinte. Le libre parcours moyen des électrons s'accroît, aboutissant à une augmentation de l'ionisation des molécules du gaz. Ces réacteurs à confinement magnétique doivent travailler à des

pressions d'environ 10^{-3} à 10^{-1} mbar. La densité électronique observée est alors de 10^9 à 10^{10}cm^{-3} , mais l'énergie des ions reste élevée ($\sim 100 \text{eV}$).

B) Décharge micro-onde

Les réacteurs à décharge micro-onde fonctionnent à l'aide d'une décharge hyperfréquence ($f > 100 \text{MHz}$). L'énergie de la micro-onde est transférée aux espèces du gaz par le biais d'un guide d'onde ou d'une cavité résonnante. Toutefois, l'utilisation d'une fréquence d'excitation élevée permet d'augmenter non seulement la densité électronique ($n_e \sim 10^{11} \text{cm}^{-3}$) mais aussi le degré d'ionisation ($\eta \sim 10^{-1}$ à 10^{-2}). Cependant, l'énergie moyenne des électrons est proche de 1eV et celle des ions varie entre 5 à 10eV . La figure III-4 représente un schéma descriptif d'un réacteur à décharge micro-onde.

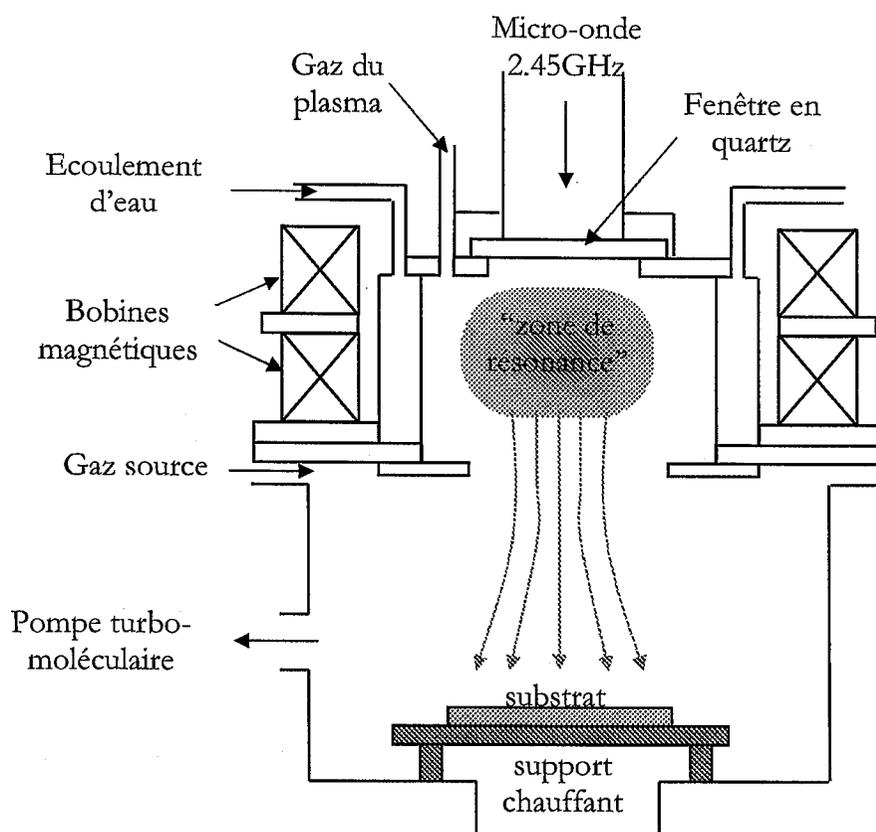


Figure III-4. Schéma d'un réacteur à décharge micro-onde [ch.III-6].

La densité électronique peut être encore augmentée à l'aide d'un confinement des électrons par l'application d'un champ magnétique obtenu grâce à des aimants permanents ou des bobines. Ce confinement permet d'augmenter le libre parcours moyen des électrons dans le gaz et de limiter les pertes d'énergie des électrons par collisions avec les parois. Ce concept est utilisé dans les réacteurs "ECR-PECVD" (Electron Cyclotron

Resonance – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) où un plasma très dissocié ($\eta \sim 10^{-1}$) et fortement ionisé ($n_e \sim 10^{12} \text{cm}^{-3}$) est produit.

Par ailleurs, l'effet de résonance cyclotronique électronique (ECR) est basé sur l'absorption résonnante de l'énergie d'une micro-onde par les électrons du plasma. En effet, si nous appliquons un champ magnétique statique à un plasma, les électrons sont soumis aux forces de Lorentz et se déplacent par conséquent selon des trajectoires circulaires avec une fréquence typique. Cette fréquence est appelée *fréquence du cyclotron* et elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$f_c = m_e r \omega^2 \quad (\text{III-7-a})$$

où r est le rayon de la trajectoire de l'électron et ω est la vitesse angulaire de l'électron. Aux conditions de résonance, la fréquence f_c est déterminée en fonction de l'intensité du champ magnétique B et de la vitesse de l'électron v par la relation :

$$f_c = evB \quad (\text{III-7-b})$$

Si une onde électromagnétique de même fréquence irradie un plasma, elle est absorbée totalement par les électrons, ce qui donne lieu à un transfert d'énergie maximal : il s'agit de la *condition de résonance*. Dans la plupart des systèmes de dépôt ECR-PECVD, un générateur de fréquence de 2,45Ghz est utilisé. Cependant, l'intensité du champ magnétique nécessaire pour la vérification de la condition de résonance est évaluée à partir de l'équation suivante :

$$B = \frac{2\pi f_c m_e}{e} = 8,75 \cdot 10^{-2} \text{ Tesla} \quad (\text{III-8})$$

Pour obtenir un effet ECR, une autre condition est ajoutée : la direction du champ électrique de la radiation doit être perpendiculaire au champ magnétique statique. De ce fait, dans la majorité des systèmes ECR-PECVD, le plasma est généré dans une chambre cylindrique et l'antenne micro-onde est située au centre de cette chambre où des ondes électromagnétiques cylindriques sont émises selon la direction radiale.

Dans les réacteurs ECR-PECVD, le plasma est généré dans une "zone d'excitation" séparée de la "zone de dépôt". Ainsi, il est possible d'obtenir un plasma à degré d'ionisation élevé, mais sans qu'il soit agressif vis-à-vis de la surface de dépôt. Le contrôle efficace du bombardement de la surface du substrat par les ions énergétiques peut être effectué par l'ajout d'une polarisation à radiofréquence au dessus du substrat

[ch.III-10]. Par ailleurs, la distribution de l'énergie transportée par la micro-onde à l'intérieur d'une antenne entourée par des aimants permanents, permet d'obtenir des décharges à résonance cyclotronique électronique répartie "ECR indirect".

III.3.3. Mécanismes physico-chimiques intervenant dans un dépôt PECVD

D'après Hesse et Graves (1993) [ch.III-11], le dépôt chimique en phase vapeur d'un film mince de nitrure de silicium est effectué dans un réacteur "PECVD" selon les étapes suivantes:

1. transport de masse des gaz de l'entrée du réacteur jusqu'à la chambre du plasma.
2. génération des espèces réactives (ions, électrons secondaires et radicaux) à la suite des collisions électrons/molécules dans le plasma.
3. diffusion des espèces réactives vers la surface du substrat.
4. adsorption à la surface.
5. réactions chimiques en surface.
6. désorption des sous produits des réactions.
7. échappement des sous produits des réactions.

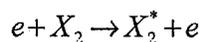
Dans un dépôt PECVD, chaque étape doit être rigoureusement contrôlée afin d'obtenir une couche "reproductible" d'épaisseur uniforme, de composition homogène et de qualités optique et physico-chimique désirées. Parmi ces étapes, seules les étapes 2, 4 et 5 sont principalement responsables sur la qualité du film déposé et nécessitent une connaissance détaillée des mécanismes physico-chimiques associés. Le premier mécanisme se situe dans la phase gazeuse et consiste en une décomposition de l'ammoniac (NH_3) et du silane (SiH_4) par collisions inélastiques électrons/molécules. En revanche, le deuxième mécanisme se produit à la surface du substrat et conduit à la formation du film mince de nitrure de silicium.

A) Mécanismes intervenant dans la phase gazeuse

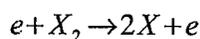
Les collisions inélastiques des électrons avec les autres particules des gaz introduits dans la chambre du plasma sont responsables sur la création des espèces réactives (ions, et radicaux). Ces collisions sont contrôlées seulement en fonction de l'énergie des électrons et elles sont indépendantes de la température thermodynamique des gaz. Les processus

des collisions entre un électron et une molécule X(SiH₄, N₂ et NH₃) possibles dans la phase gazeuse sont de quatre types [ch.III-12]:

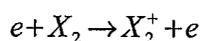
- Excitation



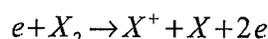
- Dissociation



- Ionisation



- Ionisation dissociative



La dissociation et l'excitation des molécules du gaz se réalisent pour une énergie moyenne des électrons inférieure à quelques électrons-volts [ch.III-13]. En général, une telle valeur est obtenue pour un plasma de faible puissance et pour une pression moyenne de la chambre de dépôt. Dans ce cas, un grand nombre de radicaux est produit par rapport aux ions. Les premiers radicaux sont adsorbés en surface où ils forment particulièrement des liaisons avec les défauts. Ensuite, les autres radicaux viennent se déposer sur les premières couches en formant un film mince. Ainsi, les films de nitrure de silicium obtenus par des réactions chimiques à base de radicaux ont une faible densité et contiennent une quantité importante d'hydrogène.

Par ailleurs, l'ionisation des molécules et des atomes du gaz nécessite une énergie moyenne des électrons, plus élevée que celle associée à une dissociation ou une excitation. Toutefois, une faible quantité des ions interagit avec la surface et forme des liaisons avec les atomes de surface. En effet, puisque les ions sont des particules chargées électriquement alors ils sont capturés facilement par les atomes de surface chargés avec un signe opposé. L'augmentation de la puissance du plasma et la diminution de la pression de la chambre de dépôt favorisent la création des ions par rapport aux radicaux.

En revanche, le bombardement ionique en continu de la surface d'un échantillon accélère le réarrangement des atomes adsorbés à la surface et densifie la structure du film de nitrure de silicium en éliminant les atomes moins liés. Ceci permet de produire des films avec une grande résistance mécanique, une bonne stabilité thermique et une faible concentration d'hydrogène.

Les principales réactions provoquées par les collisions des électrons avec les molécules d'ammoniac (NH_3) et du silane (SiH_4) sont décrites dans le tableau III-1. La molécule d'ammoniac dans son état fondamental a une structure pyramidale. L'énergie de chaque liaison N-H est de 4,7eV. Pour le silane, l'énergie de liaison Si-H est de 3,15eV.

Tableau III-1. Principales réactions provoquées par les collisions des électrons avec les molécules d'ammoniac (NH_3) et du Silane (SiH_4) (D'après W. Van Sark [ch.III-12])

NH ₃	Dissociation	$\text{NH}_3 + e \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + e$
		$\text{NH}_3 + e \rightarrow \text{NH} + 2\text{H} + e$
	Excitation	$\text{NH}_3 + e \rightarrow \text{NH}_3^{(1-2)} + e$
	Ionisation	$\text{NH}_3 + e \rightarrow \text{NH}_3^+ + 2e$
	Ionisation dissociative	$\text{NH}_3 + e \rightarrow \text{NH}_2^+ + 2\text{H} + 2e$
SiH ₄	Dissociation	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H} + e$
		$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_2 + 2\text{H} + e$
	Excitation	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_4^{(1-3)} + e$
		$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_4^{(2-4)} + e$
	Ionisation	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_4^+ + 2e$
Ionisation dissociative	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_2^+ + 2\text{H} + 2e$	

La dissociation de l'ammoniac et du silane par collision électronique donne naissance à plusieurs radicaux intervenant dans les réactions chimiques à l'intérieur d'un plasma. Parmi ces radicaux, seuls NH_2 pour l'ammoniac et (SiH_3 , SiH_2) pour le silane sont supposés être responsables de la croissance du film et ils sont appelés "précurseurs de croissance" [ch.III-14].

L'ionisation et l'ionisation dissociative des molécules des gaz produisent plusieurs ions positifs. Dans le tableau ci-dessus, nous n'avons cité que les ions positifs les plus probables dans un plasma [ch.III-15]. Pour l'ammoniac et le silane, ces ions sont (NH_3^+ , NH_2^+) et (SiH_4^+ , SiH_2^+) respectivement.

Par ailleurs, l'excitation de l'ammoniac et du silane est un processus important dans les plasmas puisqu'elle réduit considérablement l'énergie des électrons. Dans le cas de la molécule du silane, deux modes d'excitation sont possibles : mode étirement $\text{SiH}_4^{(1-3)}$

(stretching mode) et mode torsion SiH_4 ⁽²⁻⁴⁾ (bending mode). Cependant, les ions et les différents radicaux produits par collisions avec les électrons rentrent dans des réactions chimiques à l'intérieur du plasma. Les réactions chimiques les plus fréquentes pour l'ammoniac et le silane sont décrites dans le tableau III-2.

Tableau III-2. Principales réactions chimiques pour l'ammoniac (NH_3) et le silane (SiH_4) avec leurs radicaux et l'hydrogène atomique (D'après J. Perrin et al. [cb.III-16] et K. De Bleecker et al. [cb.III-17])

gaz	Réaction chimique	Taux de la réaction	Réf.
NH_3	$\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$<10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₁
	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{NH}_3$	$1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₂
	$\text{NH}_3 + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$	$<10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₃
	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	non disponible	C ₄
	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2$	non disponible	C ₅
	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2$	non disponible	C ₆
	$\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3^*$	non disponible	C ₇
SiH_4	$\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$	$4,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₈
	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^*$	$7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₉
	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	$1,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₁₀
	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₁₁
	$\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₁₂
	$\text{SiH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiH} + \text{H}_2$	$<10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₁₃
	$\text{SiH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3$	$<10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₁₄
	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8^*$	$<10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₁₅

Les réactions (C₁) et (C₃), où la molécule NH_3 intervient, ont un taux faible de la réaction. De ce fait, ces réactions sont négligeables dans la cinétique des dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma. Bien que le radical NH_2 résultant de la réaction chimique (C₁) soit injecté dans la réaction (C₂), il ne constitue qu'une très faible proportion par rapport à celui provenant de la dissociation et de l'ionisation de l'ammoniac. Par ailleurs, la concentration des radicaux NH et N_2H_3 étant faible, les

réactions (C₄), (C₅) et (C₆) peuvent être également négligées. D'après Coltrin (1986) [ch.III-18], la réaction (C₁₁) a un taux de réaction très faible et malgré une concentration élevée en précurseurs, cette réaction est négligée. Aussi, les réactions chimiques (C₁₃) et (C₁₄) impliquant le radical SiH₂ se présentent avec des taux de réaction faible et elles peuvent être négligées.

La formation des radicaux SiH₃ est principalement due à une réaction entre le silane et l'hydrogène atomique, produit par la dissociation de la molécule NH₃ ou par collision avec la molécule NH₂. Le tableau III-3 donne les principales réactions chimiques en phase gazeuse entre les différents radicaux de l'ammoniac et du silane.

Tableau III-3. Principales réactions chimiques entre les différents radicaux de l'ammoniac et le silane (D'après J. Perrin et al. [ch.III-16] et K. De Bleecker et al. [ch.III-17])

Réaction chimique	Taux de la réaction	Réf.
$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{NH}_3$	$1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₂
$\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$	$4,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₈
$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	$1,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₁₀
$\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₁₂
$\text{NH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{SiH}_3$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₁₆
$\text{NH}_2 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{NH}_2) + 3\text{H}$	$4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	C ₁₇

Ces réactions chimiques interviennent dans les mécanismes aboutissant à la formation des films minces de nitrure de silicium. La composition des films obtenus varie avec l'abondance du silane et de l'ammoniac dans la phase gazeuse privilégiant certaines réactions au détriment des autres.

B) Mécanismes intervenant en surface: Physisorption et Chimisorption

Les réactions de surface jouent un rôle important dans le processus de croissance des couches minces, car elles constituent les dernières étapes de l'incorporation des espèces obtenues en phase gazeuse (ions et radicaux) dans les films déposés. Les vitesses

de ces réactions sont des fonctions des paramètres expérimentaux tels que la pression totale, la température du substrat et surtout la composition chimique de la phase gazeuse.

Ces réactions de surface font intervenir des interactions entre les radicaux et les sites réactifs de surface. Ainsi, des espèces adsorbées peuvent bloquer des sites réactifs, limitant les interactions ultérieures de ces sites avec les radicaux réactifs.

Les espèces chimiques formées en phase gazeuse à partir de l'ammoniac et du silane et intervenant dans le processus de croissance du film de nitrure de silicium sont: les radicaux SiH_3 , SiH_2 , NH_2 et l'hydrogène atomique. Toutefois, les interactions des molécules du silane, de l'ammoniac et de l'hydrogène avec une surface silicium sont négligeables. Par ailleurs, il faut noter que quelques ions interagissent avec les sites réactifs de la surface du substrat et ils sont rapidement neutralisés. Une description sommaire des réactions possibles pour les différents radicaux présents dans la phase gazeuse est donnée ci-dessous.

i) L'hydrogène atomique

L'hydrogène atomique, issu de la décomposition de la molécule d'ammoniac, a une durée de vie très courte dans l'état physisorbé. Cette espèce peut interagir avec un autre atome d'hydrogène pour former une molécule d'hydrogène. L'interaction d'un site hydrogène tel que Si-H ou N-H avec un atome d'hydrogène provoque la formation et la désorption d'une molécule d'hydrogène. Ceci donne lieu à une liaison pendante Si- ou N-. La chimisorption de l'hydrogène atomique sur la surface entraîne la disparition d'un site vide, liaison pendante Si- ou N-, passivant le site en formant une liaison chimique Si-H ou N-H [ch.III-19].

ii) Les radicaux du silane

Le radical SiH_2 , produit à partir de l'interaction de deux radicaux SiH_3 en phase gazeuse, interagit fortement avec une surface car ce radical possède deux liaisons insatisfaites. La chimisorption sur un site vide Si- ou N- est immédiate, permettant de former une liaison Si-Si ou N-Si et de laisser une liaison pendante en surface. Sur un site occupé par un atome d'hydrogène (Si-H ou N-H), le radical SiH_2 crée une liaison chimique avec un atome Si ou N et laisse trois liaisons hydrogène en surface.

Le radical SiH_3 , provenant de la dissociation du silane par un atome d'hydrogène, interagit avec la surface de façon différente par rapport au radical SiH_2 et à l'hydrogène. En présence d'un site vide Si- ou N-, ce radical forme une liaison chimique stable en remplaçant ce site par un site d'hydrogène. En revanche, sur un site occupé par un atome d'hydrogène Si-H ou N-H, le radical SiH_3 est physisorbé conservant ainsi une mobilité importante sur la surface.

iii) *Le radical NH_2 de l'ammoniac*

L'adsorption des radicaux NH_2 , issus de la décomposition de l'ammoniac, s'effectue seulement sur les sites Si vacants (Si-), la création des liaisons N-N étant très improbable. De manière générale, l'influence de la température sur les mécanismes de la croissance du nitrure de silicium montre que le nombre des sites libres augmente avec la température, entraînant une diminution de la teneur en hydrogène dans les films. Ce phénomène est en accord avec les lois générales de l'adsorption d'un gaz sur un solide : la quantité des espèces adsorbées sur une surface diminue quand la température augmente.

III.4. Description du réacteur ECR-PECVD indirect

Le réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma "Microsys 400 PECVD" que nous avons utilisé au laboratoire PHASE pour la réalisation des couches antireflets de nitrure de silicium SiN a été conçu et développé par la société allemande "Roth & Rau". La figure III-5 montre les photographies du réacteur en entier.

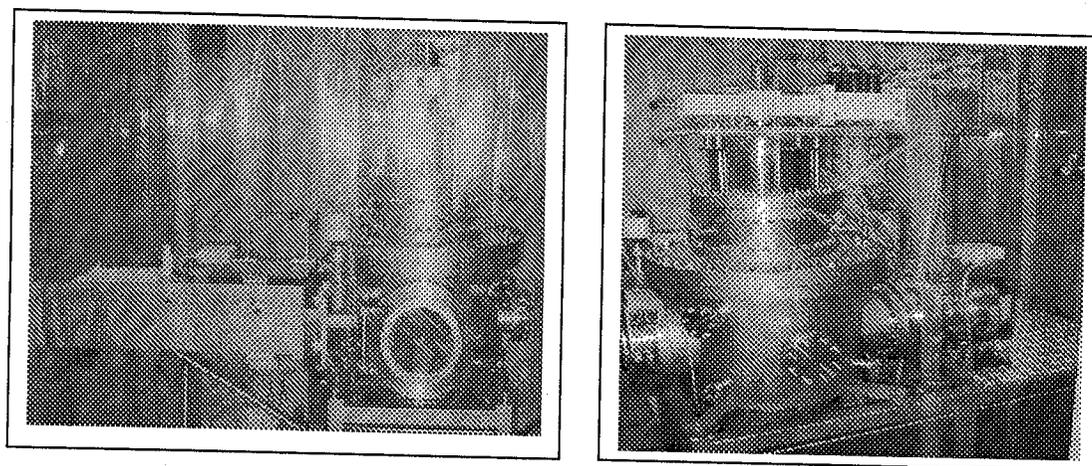


Figure III-5. Photographies du réacteur PECVD "Microsys 400 PECVD"

Un schéma en coupe verticale du réacteur "Microsys 400 PECVD" est représenté sur la figure III-6. Ce réacteur est constitué d'une chambre cylindrique en acier inoxydable (200mm x 350mm), d'un sas pour le chargement et le déchargement des échantillons, d'un système de pompage pour l'ultravide, d'une source micro-onde ($f=2,45\text{GHz}$), d'un générateur radiofréquence ($f=13,56\text{MHz}$) et d'un support substrat chauffant. Toutes ces parties sont contrôlées et pilotées par un automate programmable.

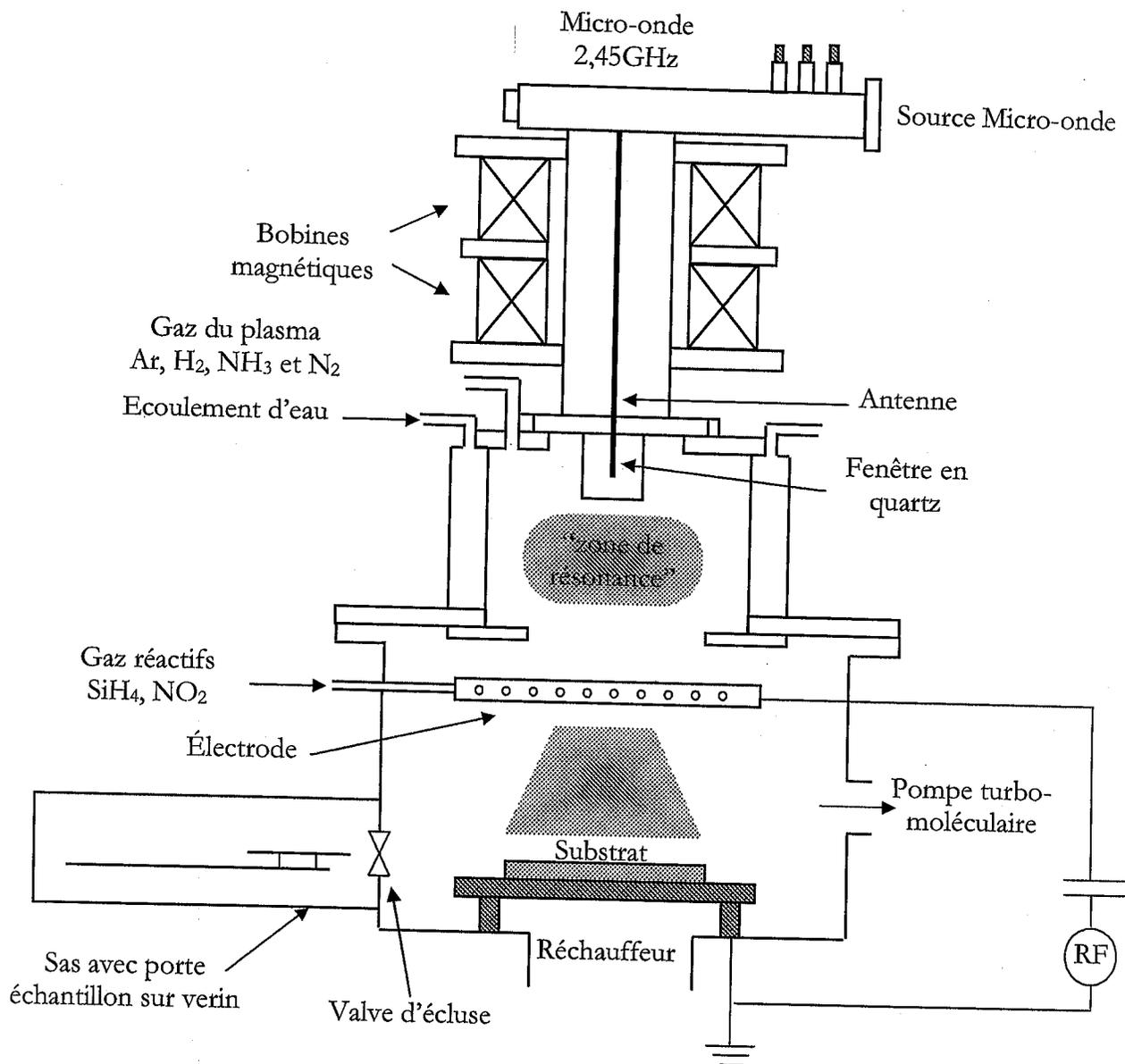


Figure III-6. Schéma en coupe verticale du réacteur complet "Microsys 400 PECVD"

La chambre du réacteur est constituée de deux compartiments alignés et en contact, dont les parois sont refroidies par un écoulement d'eau. Le premier compartiment est situé dans la partie supérieure de la chambre et au-dessous d'une fenêtre en quartz le séparant du guide d'onde transportant une micro-onde d'une fréquence ($f=2,45\text{GHz}$) avec une puissance de 500W. Il est entouré par des bobines magnétiques parcourues par un courant électrique de 5A permettant la création d'un champ magnétique de $8,75.10^{-2}\text{Tesla}$ dans une zone de résonance. Ce champ est utilisé pour la mise en œuvre du plasma par un procédé ECR-PECVD. Une arrivée des gaz du plasma (Ar , H_2 , NH_3 et N_2) est mise en amont de la zone d'excitation du plasma.

Par ailleurs, le deuxième compartiment est situé dans la partie inférieure de la chambre et il est utilisé pour les dépôts rf-PECVD et le confinement des espèces libres des gaz du plasma. Il contient une électrode circulaire (antenne radiofréquence) par laquelle les gaz réactifs (SiH_4 , NO_2) arrivent à la zone de dépôt, et un substrat en graphite de diamètre 150mm, relié à la masse et chauffé par une résistance électrique. La température du substrat est mesurée grâce à un pyromètre placé directement sous l'échantillon et au milieu du substrat en graphite. Les deux électrodes sont connectées en série à une boîte d'impédance et un générateur radiofréquence permettant l'obtention d'une fréquence stable de 13,56MHz avec une puissance de 150W et une tension sinusoïdale de 500V. Toutefois, il est à noter que les valeurs de la puissance du RF et de la tension de polarisation ont été fixées suite à de nombreux essais, en tenant compte du minimum de la puissance réfléchie. Une valve d'écluse sépare ce compartiment du sas qui sert au chargement et au déchargement des échantillons sans perdre le vide secondaire de la chambre du réacteur. Le vide dans le sas est réalisé par une pompe mécanique. Enfin, les sous-produits des réactions chimiques sont évacués grâce à une pompe turbomoléculaire, purgée par un flux d'azote afin de protéger ses parties les plus sensibles.

III.5. Description d'un cycle de dépôt ECR-PECVD indirect

Après un nettoyage des échantillons dans un bain d'acide fluorhydrique HF(2%) durant deux minutes et un séchage à l'azote, nous les introduisons dans le réacteur via le sas selon les étapes suivantes :

1. ouverture du sas et introduction des échantillons.
2. mise sous vide du sas par un pompage jusqu'à une pression ($\sim 10^{-4}$ mbar).
3. ouverture de la valve d'écluse située entre le sas et la chambre du réacteur.
4. déplacement des échantillons à l'intérieur de la chambre (au dessus du substrat en graphite) par un système à vérin.
5. fermeture de la valve d'écluse.

Cette procédure permet de réduire considérablement les contaminations de la chambre du réacteur au contact de l'air directement. Une procédure inverse est utilisée pour extraire les échantillons de la chambre du réacteur.

A la fermeture de la valve d'écluse, le système de pompage de la chambre du réacteur pour le vide secondaire ($\sim 10^{-7}$ mbar) se déclenche automatiquement. Dans ces conditions, nous pouvons lancer le cycle du dépôt qui est programmé en trois phases successives :

i) montée en température : elle est effectuée selon une rampe en température de $(60-80)^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à l'obtention de la stabilité de la température du substrat. En général, pour les dépôts des couches SiN par PECVD, de nombreux chercheurs ont montré que cette température varie dans un intervalle compris entre 300 et 400°C [ch.III-20, ch.III-21]. Le réacteur "Microsys 400 PECVD" utilisé permet d'obtenir des températures allant jusqu'à 500°C au maximum.

ii) pré-nettoyage des échantillons : elle est accomplie grâce à un bombardement ionique à faible énergie résultant d'une double excitation ECR et radiofréquence d'un mélange des gaz d'argon (Ar) et d'hydrogène (H_2). Le temps nécessaire pour la réalisation d'un pré-nettoyage des échantillons varie de trois à cinq minutes.

iii) dépôt ECR-PECVD indirect

A l'intérieur du compartiment de la partie supérieure de la chambre du réacteur, l'énergie totale de l'onde micrométrique ($f=2,45\text{GHz}$, $P=500\text{W}$) est absorbée par les molécules des gaz du plasma (Ar et NH_3) qui sont excitées, ionisées et dissociées par suite d'un nombre important de collisions inélastiques avec les électrons énergétiques de la zone d'excitation du plasma ($n_e \sim 10^{12}\text{cm}^{-3}$). A l'application des champs électrique et magnétique dans cette zone, les espèces générées du plasma (électrons, ions et radicaux) sont confinées dans une zone de résonance et assujetties aux forces de Lorentz. Par conséquent, elles sont accélérées vers la zone de dépôt où elles rentrent en collision et

réagissent avec les espèces générées du gaz réactif (SiH_4) par une décharge radiofréquence ($f=13,56\text{MHz}$, $P=150\text{W}$). Cependant, les procédés des réactions physico-chimiques intervenant dans la phase gazeuse de cette zone de dépôt, donnent lieu à de nouvelles espèces de croissance qui diffusent vers la surface de l'échantillon chauffé. Au voisinage de cette surface, le champ électrique intense de la gaine accélère encore ces espèces qui interagissent avec les atomes de surface selon les procédés des réactions physico-chimiques de surface citées précédemment (§III.3.3.B). Par ailleurs, une tension de polarisation alternative est appliquée à la chambre du réacteur permettant d'assurer la réalisation des procédés de réactions physico-chimiques aussi bien pour les espèces positives générées par les décharges micro-onde et radiofréquence que pour les espèces négatives. A la fin du cycle de dépôt, l'échantillon est refroidi par un flux d'argon et les sous produits des réactions physico-chimiques sont évacués par une pompe turbo-moléculaire.

III.6. Caractérisation des couches SiN réalisées au laboratoire PHASE

L'optimisation des paramètres électriques des décharges alternatives (micro-onde et radiofréquence) et des paramètres de dépôt des couches SiN réalisées au laboratoire PHASE, a été effectuée sur des substrats de silicium monocristallin (Si-n , FZ $\langle 100 \rangle$, $\rho=0,05-0,07\Omega.\text{cm}$). Ensuite, les paramètres optimisés sont appliqués directement dans les dépôts des couches SiN sur nos échantillons à base de silicium polycristallin ($n^+p^+/\text{SiO}_2/\text{Si-mono}$) et ($n^+p/\text{Si-mono}(p^+)$).

Par ailleurs, le but de cette optimisation est de déterminer les paramètres adéquats pour une couche antireflet SiN d'épaisseur uniforme comprise entre 70 et 80nm, d'une bonne qualité optique (minimum de réflexion, indice de réfraction proche de l'indice stoechiométrique 1,9) et des propriétés de passivation imposant une concentration d'hydrogène élevée [ch.III-22].

Les caractéristiques physiques et chimiques des couches antireflets SiN étudiées dans ce travail, ont été obtenues en faisant varier principalement les densités des gaz (SiH_4 , NH_3 et N_2), la température du substrat ($100-400^\circ\text{C}$) et le temps des dépôts. L'optimisation et l'influence des paramètres électriques liés aux décharges alternatives

micro-onde et radiofréquence (puissance, potentiel de polarisation et courant) ont été étudiées séparément, en minimisant les puissances réfléchies (<5%) et en tenant compte de la stabilité de la radiofréquence. Le tableau III-4 donne les valeurs optimisées des paramètres électriques des décharges alternatives utilisées dans le dépôt des couches SiN.

Tableau III-4. Valeurs optimisées des paramètres électriques des décharges alternatives.

Paramètre	Valeur
Puissance de la micro-onde (W)	500
Courant parcourant les bobines (A)	5
Puissance de la radiofréquence (W)	150
Tension de polarisation (V)	500

Cette étude de caractérisation doit permettre la détermination de l'épaisseur des couches déposées, la vitesse de dépôt, l'indice de réfraction, la réflectivité et la composition physico-chimique des couches SiN réalisées. Cette dernière caractéristique doit être étudiée pour chaque échantillon en fonction de la température et du temps. En effet, de nombreux chercheurs ont montré récemment des effets de passivation non seulement en surface mais aussi en volume du silicium multi-cristallin, durant le procédé des recuits thermiques des contacts métalliques "co-firing process" déposés par sérigraphie [ch.III-23, 24 et 25]. Ceci est expliqué par le fait que l'hydrogène contenu dans les couches antireflètes SiN peut être diffusé par un recuit thermique vers les sites de défauts situés en volume du silicium multi ou polycristallin [ch.III-26].

III.6.1. Mesure des épaisseurs par profilométrie et vitesse de dépôt

Dans ce travail, les épaisseurs des couches antireflètes SiN déposées par un procédé ECR-PECVD indirect ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre "Taylor-Hobson Leicester", appelé aussi *tally-step* ou *contrôleur de marche*. Ce profilomètre est constitué principalement d'un palpeur mécanique, d'un amplificateur électronique et d'une table enregistreuse. En pratique, l'échantillon est déplacé horizontalement sous le palpeur à une faible vitesse. A la traversée de la marche (épaisseur de la couche), le déplacement vertical du palpeur est amplifié électroniquement avec une échelle donnée et imprimé sur la table

enregistreuse. En général, puisque les dépôts sont effectués à de faibles températures, il est possible d'utiliser un produit organique comme le typex qui est décapé simplement par un solvant (acétone) avant la mesure de l'épaisseur de la couche.

La figure III-7 représente la variation de l'épaisseur des couches SiN déposées en fonction du rapport des densités des gaz (SiH_4 , NH_3).

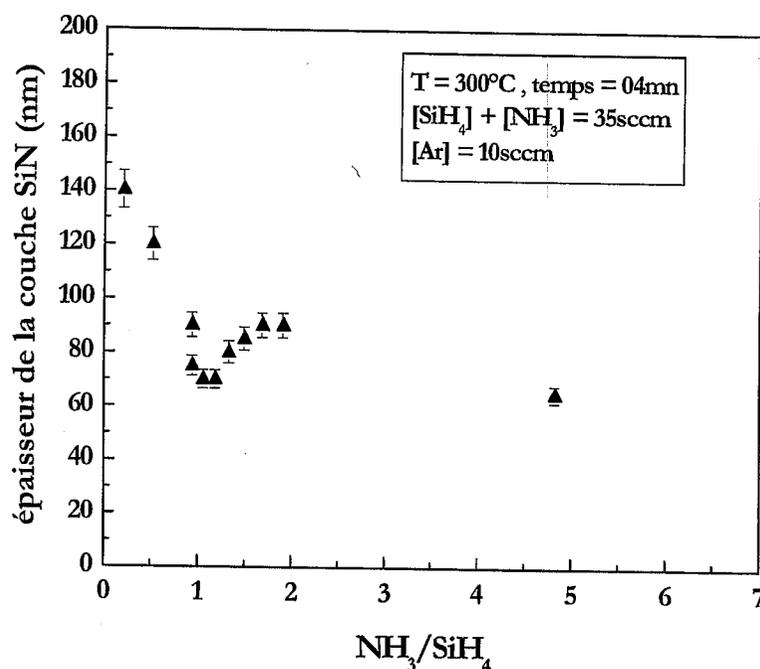


Figure III-7. Épaisseur des couches SiN déposées en fonction du rapport NH_3/SiH_4 .

Les épaisseurs des couches SiN représentées sur la figure III-7 ont été obtenues à la température de 300°C , un temps de 4mn et une somme des densités des gaz ($[\text{SiH}_4] + [\text{NH}_3]$) de 35sccm. Cette dernière valeur a été optimisée en fonction de la pression maximale permise par le système et la possibilité d'obtenir de grandes vitesses de dépôt. Afin de stabiliser le plasma et avoir une densité d'électron élevée, un flux d'argon de 10sccm est envoyé. Par ailleurs, durant ces dépôts, la pression de la chambre du réacteur est restée quasiment constante autour d'une valeur de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$.

Aux faibles valeurs du rapport des densités des gaz (NH_3/SiH_4), nous constatons que les épaisseurs sont importantes. Ces épaisseurs diminuent avec l'augmentation de ce rapport. Un autre résultat important est déduit et concerne la grande vitesse de dépôt des couches SiN.

La figure III-8 représente les valeurs des vitesses de dépôt des couches SiN en fonction du rapport des densités des gaz (NH_3/SiH_4) obtenues dans ce travail et aussi celles publiées dans la littérature.

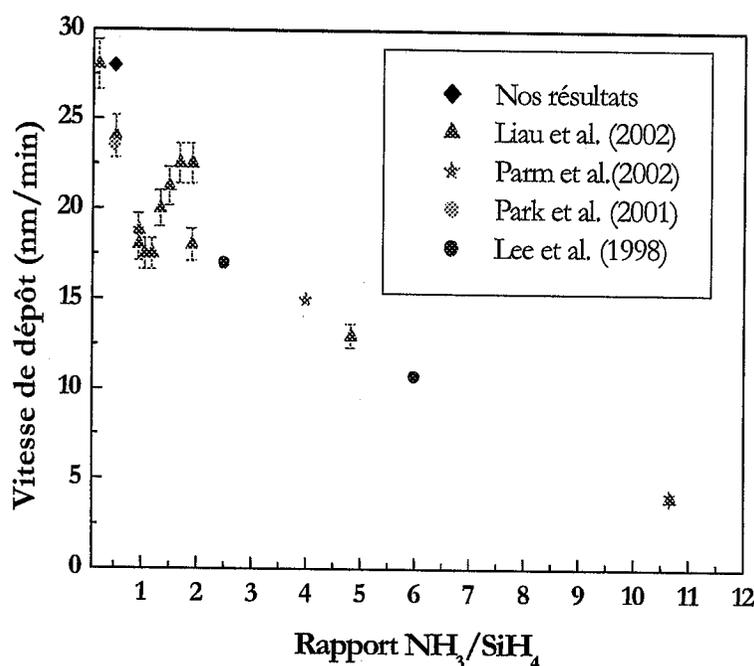


Figure III-8. Vitesses de dépôt en fonction du rapport NH_3/SiH_4 , d'après nos résultats et ceux de la littérature (Liao et al. (2002) [ch.III-27]; Parm et al. (2002) [ch.III-28]; Park et al. (2001) [ch.III-29]; Lee et al. (1998) [ch.III-30]).

La vitesse de dépôt est importante aux faibles valeurs du rapport (NH_3/SiH_4), inférieures à 1, et elle diminue avec l'augmentation de ce rapport. Dans l'étude effectuée par Liao et al. (2002), les résultats ont été obtenus expérimentalement et confirmés par simulation numérique du dépôt PECVD en utilisant les réseaux neurones.

III.6.2. Mesure des indices de réfraction par ellipsométrie

Les indices de réfraction des couches antireflets SiN déposées ont été mesurés à l'aide d'un ellipsomètre "Gaertner" avec une source laser He-Ne caractérisée par une longueur d'onde de 632,8nm et un angle d'incidence de 70° . Cette technique de caractérisation optique est largement utilisée dans le contrôle de la qualité optique des couches SiN et elle permet de déterminer, en plus de l'indice de réfraction, les épaisseurs des couches réalisées.

La figure III-9 illustre la variation de l'indice de réfraction et de la stoechiométrie des couches Si_xN_y en fonction du rapport des densités (NH_3/SiH_4). Ces couches ont été déposées à la température optimale de 300°C et sous une pression proche de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar. En effet, nos premiers essais de dépôt des couches SiN en fonction de la température ont montré qu'une valeur de celle-ci égale à 300°C permet d'avoir une qualité optique adéquate de la couche pour les applications photovoltaïques (un indice n proche de la valeur stoechiométrique 1,9 et un minimum de réflectivité).

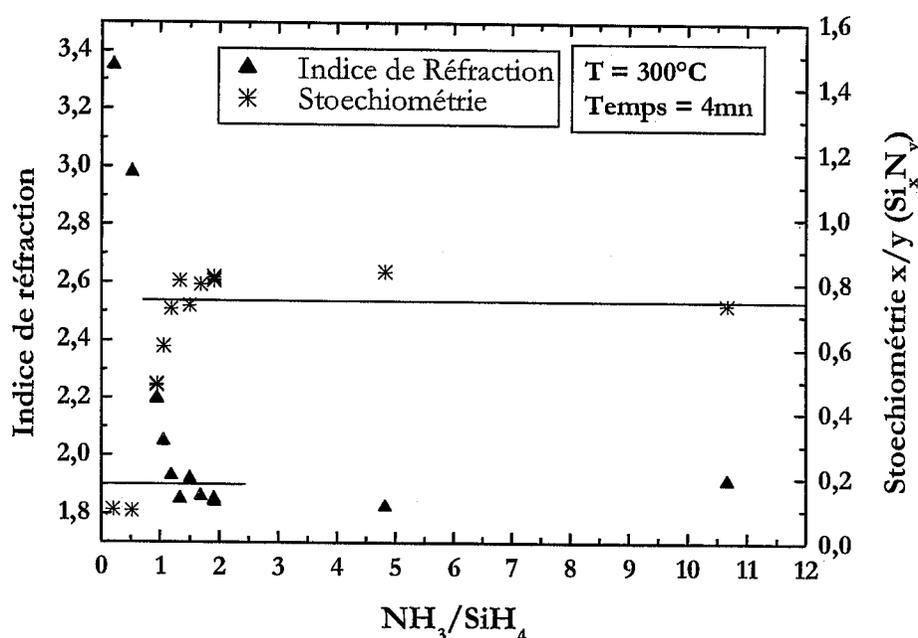


Figure III-9. Variation de l'indice de réfraction et de la stoechiométrie des couches Si_xN_y en fonction du rapport (NH_3/SiH_4).

Aux faibles valeurs du rapport (NH_3/SiH_4), les indices de réfraction des couches SiN déposées ayant élevés et proches de l'indice du silicium hydrogéné (3,3). Cependant, pour des valeurs de ce rapport comprises entre 1 et 2, l'indice de réfraction est proche de la valeur stoechiométrique (1,9) des couches Si_3N_4 . Cette valeur de stoechiométrie est déterminée pour les couches SiN par la formule suivante [ch.III-31] :

$$\frac{x}{y} = \frac{3}{4} \cdot \frac{(3,3 - n)}{(n - 0,5)} \quad (\text{III-8})$$

Dans les applications photovoltaïques, une couche antireflet à base de nitrure de silicium stoechiométrique (Si_3N_4) permet d'obtenir un minimum de pertes optiques par réflexion.

III.6.3. Mesures de la réflectivité par spectroscopie UV/Vis/NIR

La réflectivité dans l'intervalle des longueurs d'onde (300 – 1200)nm joue un rôle important dans la caractérisation optique des couches de nitrure de silicium. Elle permet de mettre en évidence l'avantage de l'utilisation de ces couches afin de réduire les pertes optiques en surface de la cellule photovoltaïque.

Les mesures en réflectivité ont été effectuées grâce à un spectrophotomètre UV/VIS/NIR de type "Perkin Elmer lambda 19", équipé d'une sphère intégrante recouverte de Sulfate de Baryum (BaSO_4). La figure III-10 représente la variation de la réflectivité des couches SiN en fonction du rapport des densités des gaz.

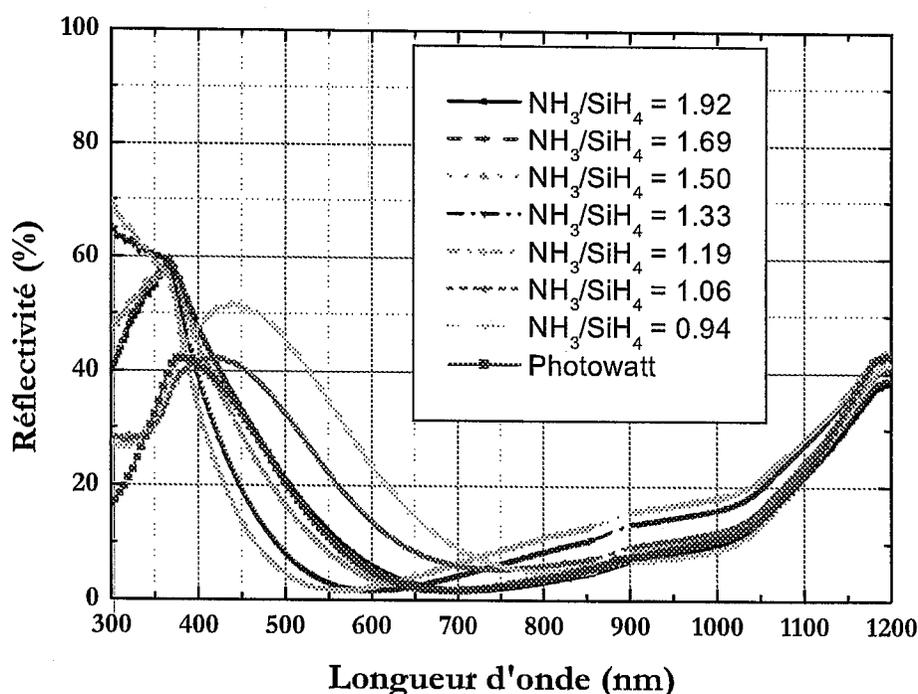


Figure III-10. Variation de la réflectivité des couches SiN en fonction du rapport (NH_3/SiH_4).

Les réflectivités représentées sur la figure III-10 ont été mesurées pour les couches SiN déposées avec un indice de réfraction allant de 1,84 jusqu'à 1,93 sauf pour les deux premières où l'indice est supérieur à 2,3. Cependant, les réflectivités minimales ont été constatées pour les deux dépôts avec un rapport (NH_3/SiH_4) de 1,69 et 1,50. La qualité optique de ces dépôts est proche de celle réalisée par la société française "PHOTOWATT".

En résumé des caractérisations optiques des couches SiN par ellipsométrie et spectroscopie UV/Vis/NIR, la meilleure qualité optique répondant aux critères photovoltaïques (épaisseur 70-80nm, indice proche de 1,9 et minimum de réflectivité) a été constatée avec les dépôts dont le rapport (NH_3/SiH_4) est égal à 1,69 et 1,50.

III.6.4. Étude physico-chimique des couches SiN par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique de caractérisation physico-chimique couramment utilisée pour l'analyse des couches minces. Cette technique permet une identification directe, fine et rapide des liaisons dipolaires intervenant dans la composition des couches minces étudiées. Les fréquences de vibration moléculaire sont déterminées par la masse des atomes et par la nature des liaisons chimiques. Aux conditions de résonance, chaque molécule absorbe une fréquence typique, ce qui se traduit par un pic d'absorption dans le spectre enregistré.

Le tableau III-5 regroupe les fréquences et les modes de vibrations moléculaires caractéristiques des liaisons rencontrées souvent dans les couches de nitrure de silicium.

Tableau III-5. *Fréquences et modes de vibrations infrarouges des molécules dans les couches SiN (d'après H. Mäckel et al. [ch.III-31], G. Santana et al. [ch.III-33], T. Lauinger et al. [ch.III-34], F. de Brito Mota et al. [ch.III-35] and W. Claassen [ch.III-36])*

Type de liaison	Mode de vibration	Fréquence (cm^{-1})	Intensité du pic
Si-N	Étirement (stretching)	830-890	Forte
	Torsion (bending)	470	Faible
	Wagging Rock	3360-3460	Faible
N-H	Étirement (stretching)	3330-3340	Moyenne
	Torsion (bending)	1170-1180	Forte
Si-H	Étirement (stretching)	2100-2200	Moyenne
	Torsion (bending)	630-640	Faible
SiH ₂	Étirement (stretching)	2200-2220	Moyenne
NH ₂	Torsion (bending)	1540-1560	Faible

Les spectres d'absorption infrarouge des couches SiN déposées ont été mesurées au laboratoire PHASE avec un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type "Bruker – Equinox55" ayant une résolution de 2 cm^{-1} sur un intervalle de fréquence ($400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$). La figure III-11 illustre les spectres d'absorption infrarouge des couches SiN déposées par un procédé "ECR-PECVD indirect" en fonction du rapport (NH_3/SiH_4), à une température de 300°C et une durée de 4 minutes.

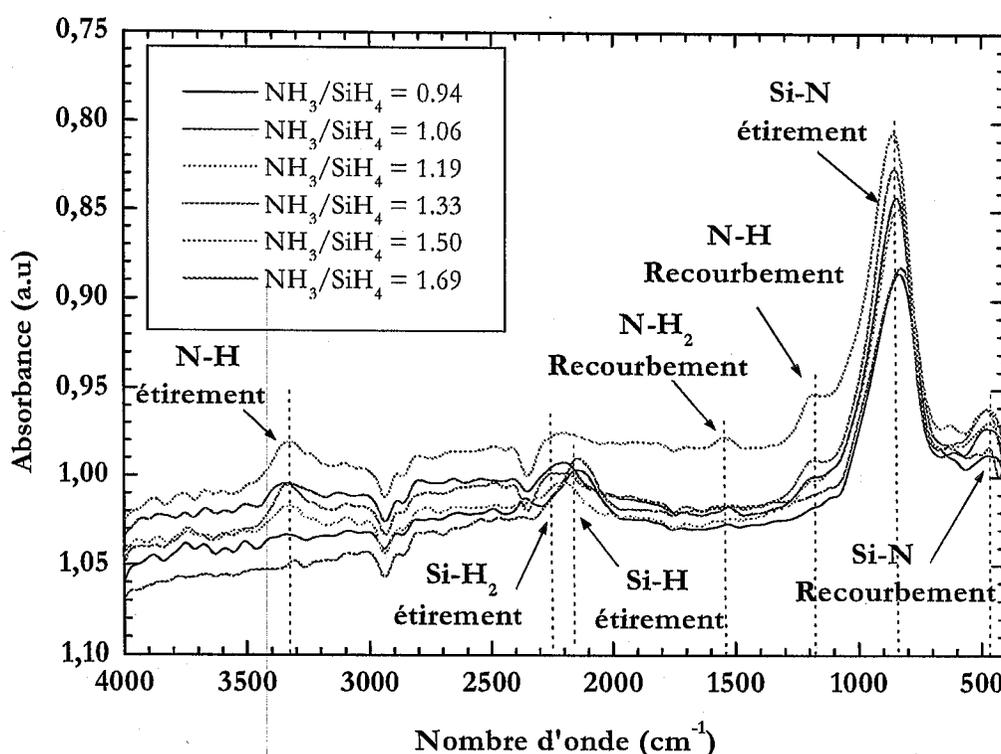


Figure III-11. Spectres d'absorption infrarouge des couches SiN en fonction du rapport (NH_3/SiH_4)

L'ensemble des spectres est caractérisé par la présence d'un pic d'absorption intense situé à une fréquence de 845 cm^{-1} , correspondant au mode d'étirement de la liaison Si-N et par la présence de deux autres pics d'intensité moyenne et variable en fonction du rapport (NH_3/SiH_4). Ces pics d'absorption sont situés aux fréquences 2150cm^{-1} et 3330 cm^{-1} et ils correspondent respectivement aux modes d'étirement des liaisons Si-H et N-H. Par ailleurs, deux autres pics d'intensité moyenne se trouvent aux fréquences 470 cm^{-1} et 2210 cm^{-1} et ils coïncident respectivement avec ceux des modes de torsion de la liaison Si-N et d'étirement de la liaison Si-H₂.

Les fréquences 1170 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} concordent avec celles observées pour les modes de torsion des liaisons N-H et N-H₂, respectivement.

En général, la largeur du pic d'absorption a une forme gaussienne et elle est liée à la durée de vie moyenne de l'état excité de la molécule. Cependant, l'élargissement homogène et inhomogène des pics résulte d'une redistribution des forces d'oscillation des molécules et des interactions entre les orbites des atomes voisins. Ceci rend souvent difficile l'analyse des spectres d'absorption infrarouge puisqu'il est probable que plusieurs types de liaison moléculaire contribuent dans un seul pic d'absorption [ch.III-31]. De ce fait, nous n'analysons que les pics d'absorption importants des liaisons moléculaires étirées (Si-N, Si-H et N-H) et connus dans la littérature.

A) Influence du rapport (NH₃/SiH₄) sur l'intensité des pics d'absorption des liaisons étirées Si-N, Si-H et N-H

La figure III-12 montre l'influence du rapport (NH₃/SiH₄) sur l'intensité des pics d'absorption correspondant aux modes d'étirement des liaisons Si-N, Si-H et N-H.

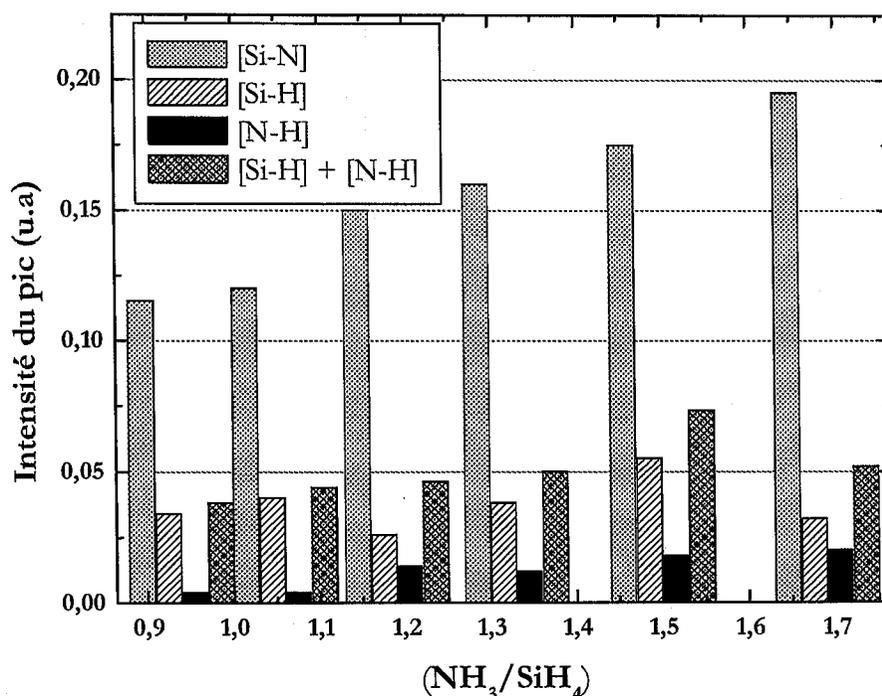
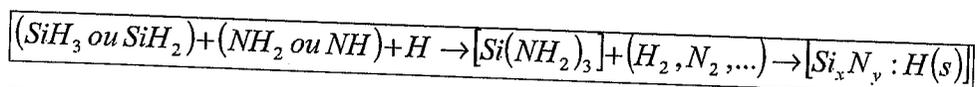


Figure III-12. Influence du rapport (NH₃/SiH₄) sur l'intensité des pics d'absorption par les liaisons moléculaires étirées Si-N, Si-H et N-H.

L'intensité du pic d'absorption de la liaison moléculaire étirée Si-N augmente quand le rapport (NH₃/SiH₄) augmente aussi. En effet, l'ajout de l'ammoniac et la

diminution du silane permettent une production plus importante des radicaux de l'ammoniac (NH_2 ou NH) par rapport à ceux du silane. Ces radicaux interagissent entre eux dans la phase gazeuse pour former principalement les radicaux de croissance $\text{Si}(\text{NH}_3)_2$ qui diffusent vers la surface du substrat où la formation de la couche se produit. Donc, le processus général de la réaction physico-chimique à la surface peut être résumé par la réaction suivante :



Cette réaction montre que la formation de la couche de nitrure de silicium est d'autant plus importante que le rapport (NH_3/SiH_4) est grand, ce qui justifie les croissances de l'épaisseur de la couche et de la vitesse de dépôt obtenues dans le paragraphe (§.III.5.4). Par ailleurs, un autre résultat important se déduit à partir de cette réaction : il s'agit de la présence d'une concentration d'hydrogène dans les couches SiN déposées, ce qui attribue un caractère amorphe aux couches SiN . Ces couches sont mentionnées souvent dans la littérature par l'abréviation SiN:H et elles sont qualifiées pour une passivation de surface et en volume. A l'origine, cette concentration d'hydrogène provient principalement de la densité des liaisons moléculaires étirées (Si-H , N-H) représentées sur la figure III-12. Les intensités des pics d'absorption de ces liaisons les plus élevées s'observent pour les dépôts dont le rapport (NH_3/SiH_4) égal à 1,50 et 1,33. En tenant compte des critères photovoltaïques imposés au choix de la couche SiN (meilleure qualité optique et grande concentration en hydrogène), nous retenons finalement le dépôt ayant un rapport (NH_3/SiH_4) égal à 1,50. L'hydrogène contenu dans cette couche est beaucoup plus lié avec le silicium que l'azote (75% Si-H et 25% N-H).

B) Calcul de la concentration d'hydrogène

La concentration d'hydrogène contenue dans les couches SiN:H est calculée en fonction de la densité des liaisons moléculaires étirées Si-H et N-H , selon le modèle de Lanford et al. (1978) [ch.III-37]. Ce modèle largement utilisé dans la littérature stipule que les densités de ces liaisons sont une fonction directe de l'aire de leurs pics d'absorption ou de transmission.

Toutefois, l'aire d'un pic "Area" est approché par le produit de l'intensité A du pic et de la différence des fréquences d'excitation prises à la mi-hauteur du pic, comme représenté sur la figure III-13.

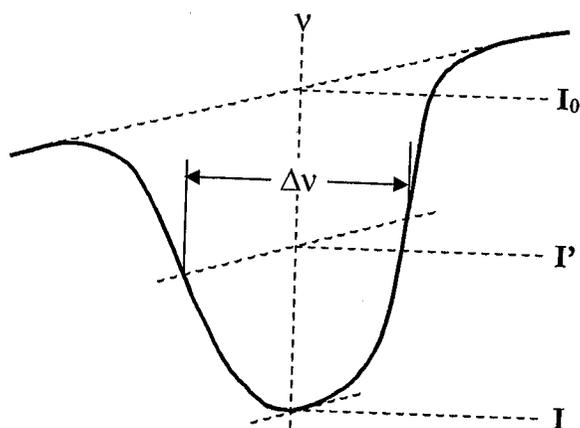


Figure III-13. Calcul de la densité des liaisons moléculaires étirées contenues dans un pic de transmission infrarouge, d'après le modèle de Lanford et al. [cb.III-37]

Le coefficient A est calculé à partir de l'équation suivante :

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{III-9})$$

où I_0 et I représentent les intensités du pic de transmission à la base et à la crête, respectivement. Cependant, l'intensité du pic de transmission à sa mi-hauteur I' peut être estimée par la relation :

$$I' = \sqrt{I_0 I} \quad (\text{III-10})$$

À cette intensité I' , la différence des fréquences $\Delta\nu$ est déterminée pour le calcul de l'aire du pic selon l'expression de l'expression suivante :

$$\text{Area} = A \Delta\nu \quad (\text{III-10})$$

Enfin, l'aire totale des deux pics de transmission Si-H et Si-N, nécessaire pour l'estimation de la densité d'hydrogène, est exprimée d'après le modèle de Lanford et al. par :

$$\text{Area}_{\text{total}} = \text{Area}_{\text{Si-H}} + 1,4 \cdot \text{Area}_{\text{N-H}} \quad (\text{III-11})$$

En utilisant la courbe expérimentale de calibration ($\text{Area}_{\text{total}} = f(\text{densité d'hydrogène})$) publiée par Lanford et al. (1978), nous pouvons évaluer la densité d'hydrogène des couches SiN:H. Cette courbe expérimentale a été déterminée grâce aux mesures des raies γ produites suite à un bombardement par des ions ^{15}N d'énergie

6,385MeV ($H + {}^{15}N \rightarrow {}^{12}C + {}^4He + \gamma$). Le nombre des raies γ produites est proportionnel à la concentration d'hydrogène selon l'équation suivante :

$$C_H = k_N Y \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (\text{III-12})$$

où $k_N (=0,76 \cdot 10^{19})$ est la constante du détecteur, Y est le nombre des raies produites divisé par 2 et $(\frac{\Delta E}{\Delta x})$ est la perte de l'énergie à la traversée de la couche SiN.

Finalement, la concentration volumique de l'hydrogène est obtenue en multipliant la densité de l'hydrogène calculée par l'épaisseur de la couche SiN:H déposée. Dans le cas des couches que nous avons réalisé, la concentration de l'hydrogène déduite est très importante et varie de $1,7 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ jusqu'à $4,9 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$.

C) Passivation des défauts de surface et volumiques

Dans la technologie photovoltaïque, l'étape de dépôt des couches antireflets à base de nitrure de silicium est suivie par d'autres étapes de fabrication nécessitant des traitements thermiques à haute température, tel que les recuits des contacts métalliques déposés par sérigraphie à des températures excédant 800°C [ch.III-38]. Dans ces conditions, les liaisons moléculaires Si-H(3,15eV) et N-H(4,7eV) de la couche SiN se rompent et l'hydrogène peut être libéré. Cependant, une quantité importante des atomes libres de l'hydrogène diffuse vers les sites des défauts de surface et en volume (liaisons pendantes). La diffusivité de l'hydrogène en fonction de la température est donnée par la relation de Wieringen [ch.III-39] :

$$D_H = 9,4 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-0,48 \text{eV}}{k.T}\right) \text{cm}^2/\text{s} \quad (\text{III-12})$$

De nombreux chercheurs ont montré que la diffusion de l'hydrogène permet de réduire considérablement la vitesse de recombinaison en surface (\sim quelques cm/s) et d'augmenter le rendement quantique interne de la cellule photovoltaïque [ch.III-40 à 43].

La figure III-14 met en évidence l'effet d'un recuit thermique réalisé dans un four classique au laboratoire PHASE à une température de 800°C et un temps de 10minutes sur l'échantillon obtenu par un dépôt "ECR-PECVD indirect" effectué avec un rapport (NH_3/SiH_4) égal à 1,50.

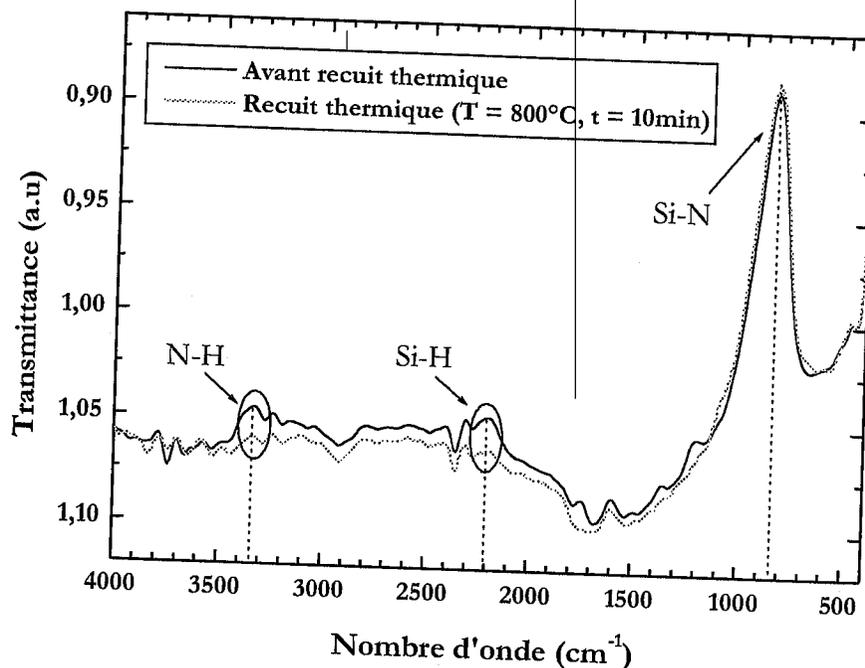


Figure III-14. Effet d'un recuit thermique ($T = 800^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{minutes}$) sur la qualité physico-chimique d'une couche SiN réalisée avec un rapport (NH_3/SiH_4) égale à 1,50.

Après recuit thermique, les intensités des pics d'absorption des liaisons moléculaires étirées Si-H et N-H ont diminué, contrairement à la liaison moléculaire étirée Si-N qui n'a montré aucun changement. Ceci montre non seulement la bonne stabilité thermique des couches SiN mais aussi et surtout la dissociation des liaisons moléculaires Si-H et N-H qui contribuent à la passivation. Toutefois, un effet de cloquage (Blistering) peut être constaté aux traitements thermiques effectués à des températures très élevées et pendant des temps importants [ch.III-44].

III.7. Conclusion

Les couches antireflets SiN:H obtenues dans ce travail ont été réalisées grâce à un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à haute densité électronique en utilisant le réacteur du laboratoire PHASE de type "ECR-PECVD indirect". L'optimisation des paramètres électriques des décharges alternatives (puissances de la micro-onde et de la radiofréquence, courant des bobines et tension de polarisation) a été

effectuée suite à la réalisation de plusieurs dépôts et sous différentes conditions. Ensuite, les paramètres optimaux obtenus ont été retenus pour l'étude de l'influence de la température, des densités des gaz et du temps des dépôts sur la qualité des couches SiN:H réalisées. Les résultats issus de cette étude ont montré la possibilité d'obtenir une couche antireflet adéquate pour les applications photovoltaïques. Cette couche a été réalisée avec une température de 300°C, un rapport des densités des gaz (NH_3/SiH_4) de 1,50 et un temps de 4 minutes, sous une pression inférieure à 2.10^{-2} mbar.

Dans ces conditions de dépôt, cette couche est caractérisée par une épaisseur de 80nm (vitesse de dépôt $\sim 20\text{nm}/\text{min}$), un indice de réfraction de 1,93 et une réflectivité minimale. La caractérisation physico-chimique par spectroscopie infrarouge a révélé la présence d'un pic d'absorption infrarouge intense pour la liaison moléculaire étirée Si-N (845cm^{-1}) et de deux pics d'absorption moyens correspondant aux liaisons Si-H (2150cm^{-1}) et N-H (3330cm^{-1}). La concentration d'hydrogène confinée dans les pics des liaisons Si-H et N-H a été calculée à partir du modèle de Lanford et al. (1978) et elle a été estimée à la valeur de $4,9.10^{22}\text{cm}^{-3}$. Cette quantité importante d'hydrogène est utile à la passivation des défauts de surface et en volume durant le recuit thermique des contacts métalliques. La réalisation d'un recuit thermique avec une température de 800°C et pendant 10min a montré qu'une partie importante de l'hydrogène est dissociée du silicium et de l'azote pour diffuser en partie vers les sites des défauts de surface et en volume.

III.8. Bibliographie

- [ch.III-1]- **A. G. Aberle** "Overview of SiN Surface Passivation of Crystalline Silicon Solar Cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 65, p.239 (2001)
- [ch.III-2]- **J. Hong, W. M. M. Kessels, F. J. H. van Assche, H. C. Rieffe, W. J. Soppe, A. W. Weeber and M. C. M. Van de Sanden** "Bulk Passivation of Multicrystalline Silicon Solar Cells Induced by High-rate-deposited (>1 nm/s) Silicon Nitride Films" *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, Vol.11, p. 125(2003)
- [ch.III-3]- **H. Nagel, A. G. Aberle and R. Hezel** "Optimised Anti-reflection Coatings for Planar Silicon Solar Cells using Remote PECVD Silicon Nitride and Porous Silicon Dioxide" *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, Vol. 7, p. 245 (1999)
- [ch.III-4]- **M. Vetter and M. Rojahn** "Properties of Amorphous Si-rich Silicon Nitride Prepared by rf-magnetron Sputtering" *Materials Science and Engineering*, B71, p. 321 (2000)
- [ch.III-5]- **S. K. Patra and G. Mohan Rao** "Studies on structural and electrical properties of silicon nitride films deposited by unbalanced magnetron sputter deposition" *Materials Science and Engineering*, Vol. B90, p.90 (2002)
- [ch.III-6]- **P. Mandracci** "Growth and Characterization of SiC Thin Films by a Plasma Assisted Technique for Electronic Applications" *Ph.D. Thesis – Politecnico di Torino* (2001)
- [ch.III-7]- **G.S. Mathad, D.W. Hess and M. Meyyappan** "Plasma Processing for Silicon-Based Integrated Circuits" *The Electrochemical Society Interface*, p. 34 (1999)
- [ch.III-8]- **F. Neuilly** "Caractérisation Optique et Electrique d'un Plasma haute Densité et Effets des Interactions Plasma/Surface en Gravure Silicium" *Thèse de Doctorat – Université Joseph Fourier de Grenoble I* (2000)
- [ch.III-9]- **B. Chapman** "Glow Discharge Process – Sputtering and Plasma Etching" *Wiley – New York Edition* (1980)
- [ch.III-10]- **M. Orfert and K. Richter** "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiN Films for Passivation of Three-Dimensional Substrates" *Surface and Coatings Technology*, Vol.116-119, p. 622 (1999)
- [ch.III-11]- **D.W. Hess and D. B. Graves** "Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition" *Chapter 7 in the book "Chemical Vapor Deposition"*, Academic Press Ltd, p. 385 (1993)
- [ch.III-12]- **Wilfried G.J.H.M. Van Sark** "Advances in Plasma-Grown Hydrogenated Films" *Chapter 1 in Thin Films and Nanostructures*, Vol. 30, Edited by M. H. Francombe, Academic Press, p. 1 (2002)
- [ch.III-13]- **V.S. Nguyen** "Fundamental Aspects of Plasma Deposition" *3^{ème} Symposium International sur la Gravure Sèche et le Dépôt Plasma en Microélectronique*, p. 223 (1985)
- [ch.III-14]- **M. Hertl, N. Dorval, O. Leroy, J. Jolly and M. Péalet** "Laser-induced fluorescence measurements of absolute SiH densities in SiH₄-H₂ RF discharges and comparison with a numerical model" *Plasma Sources Sciences and Technology* 7, p.130 (1998)
- [ch.III-15]- **E. Krishnakumar and S. K. Srivastava** "Ionization Cross Sections of Silane and Disilane by Electron Impact" *Contributions to Plasma Physics* 35, P. 395 (1995)

- [ch.III-16]- **J. Perrin, O. Leroy, and M. C. Bordage** "Cross-sections, rate constants and transport coefficients in silane plasma chemistry" *Contributions to Plasma Physics* 36, p. 3 (1996)
- [ch.III-17]- **K. De Bleecker, A. Bogaerts, R. Gijbels and W. Goedheer** "Numerical Investigation of Particle Formation Mechanisms in Silane Discharges" *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 69, p. 409 (2004)
- [ch.III-18]- **M. E. Coltrin** "A Mathematical Model of Silicon Chemical Vapor Deposition" *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 133(6), p.1206 (1986)
- [ch.III-19]- **F. J. Kampas** "Hydrogen Elimination during the glow Discharge Deposition of a-Si:H alloys" *Applied Physics Letters*, Vol. 39(5), p.407 (1981)
- [ch.III-20]- **F. L. Martinez, I. Mártil, G. González-Díaz, A.M. Bernal-Oliva, J.M. González-Leal and E. Márquez** "Optical Absorption in Amorphous Hydrogenated Silicon Nitride Thin Films Deposited by the Electron Cyclotron Resonance Plasma Method and Subjected to Rapid Thermal Annealing" *Thin Solid Films*, Vol. 343-344, p.433 (1999)
- [ch.III-21]- **A. J. Flewitt, A. P. Dyson, J. Robertson and W. I. Milne** "Low Temperature Growth of Silicon Nitride by Electron Cyclotron Resonance Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition" *Thin Solid Films*, Vol. 383, p.172 (2001)
- [ch.III-22]- **H. Schlemm, A. Mai, S. Roth, D. Roth, K.-M. Baumgärtner and H. Muegge** "Industrial Large Scale Silicon Nitride Deposition on Photovoltaic Cells with Linear Microwave Plasma Sources" *Surface and Coating Technology*, Vol. 174-175, p. 208 (2003)
- [ch.III-23]- **D. M. Huljić, H. Mäkel, C. Craff Castillo, D. Kray, C. Ballif and R. Lüedemann** "Behavior of PECVD Silicon Nitride Antireflection and Passivation Layers in Rapid Thermal Firing Through Process" *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich (Germany)*, p.1586 (2001)
- [ch.III-24]- **R. Einhaus, F. Duerinckx, E. Van Kerschaver, J. Szlufcik, F. Durand, P.J. Ribeyron, J.-C. Duby, D. Sart, G. Goer, G.N. Le, I. Périchaud, L. Clerc and S. Martinuzzi** "Hydrogen Passivation of Newly Developed EMC Multicrystalline Silicon" *Materials Science and Engineering*, Vol. B 58, p.81 (1999)
- [ch.III-25]- **A. Rohatgi, S. Narasimha and D. S. Ruby** "Effective Passivation of the Low Resistivity Silicon Surface by a Rapid Thermal Oxide/PECVD Silicon Nitride Stack and its Application to Passivated Rear and Bifacial Silicon Solar Cells" *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna (Austria)*, p.1566 (1998)
- [ch.III-26]- **B. L. Sopori, Y. Zhang and R. Reedy** "H Diffusion for Impurity and Effect Passivation : A Physical Model for Solar Cell Processing" *IEEE*, p.222 (2002)
- [ch.III-27]- **L. C.-K. Liao, C.-J. Huang, C.-C. Chen, C.-S. Huang, C.-T. Chen, S.-C. Lin and L.-C. Kuo** "Process Modeling and Optimization of PECVD Silicon Nitride Coated on Silicon Solar Cells using Neural Networks" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 71, p.169 (2002)
- [ch.III-28]- **I. O. Parm, K. Kim, D. G. Lim, J. H. Lee, J. H. Heo, J. Kim, D. S. Kim, S. H. Lee and J. Yi** "High-Density Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition of Silicon Nitride for Solar Cell Application" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 74, p.97 (2002)

- [ch.III-29]- **Y.-B. Park and S.-W. Rhee** "Bulk and Interface Properties of Low-Temperature Silicon Nitride Films Deposited by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, Vol. 12, p.515 (2001)
- [ch.III-30]- **Y.-S. Lee, H.-Y. Lin, T.-F. Lei, T.-Y. Huang, T.-C. Chang and C.-Y. Chang** "Comparison of N₂ and NH₃ Plasma Passivation Effects on Polycrystalline Silicon Thin-Film Transistor" *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 37, p.3900 (1998)
- [ch.III-31]- **H. Mäckel and R. Lüdemann** "Detailed Study of the Composition of Hydrogenated SiN_x Layers for High-Quality Silicon Surface Passivation" *Journal of Applied Physics*, Vol. 92, N°05, p.2602 (2002)
- [ch.III-32]- **E. Bustarret, M. Bensouda, M.C. Habrard and J.C. Bruyère** "Configurational statistics in *a*-Si_xN_yH_z alloys: A quantitative bonding analysis" *Physical Review B* 38, p. 8171(1988)
- [ch.III-33]- **G. Santana and A. Morales-Acevedo** "Optimization of PECVD SiN:H Films for Silicon Solar Cells" *Solar Energy materials and Solar Cells*, Vol.60, p.135 (2000)
- [ch.III-34]- **T. Lauinger, J. Moschner, A. G. Aberle and R. Hezel** "Optimization and Characterization of Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Silicon Nitride for the Passivation of p-type Crystalline Silicon Surfaces" *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 16(2), p. 530 (1998)
- [ch.III-35]- **F. de Brito Mota, J. F. Justo and A. Fazzio** "Hydrogen Role on the Properties of Amorphous Silicon Nitride" *Journal of Applied Physics*, Vol. 86(04), p. 1843 (1999)
- [ch.III-36]- **W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, F. H. P. M. Habraken and Y. Tamminga** "Characterization of Plasma Silicon Nitride" *Journal of Electrochemical Society : Solid-State Science and Technology*, p.2419 (1983)
- [ch.III-37]- **W. A. Lanford and M. J. Rand** "The Hydrogen Content of Plasma-deposited Silicon Nitride" *Journal of Applied Physics*, Vol. 49(4), p. 2473 (1978)
- [ch.III-38]- **C. Boehme and G. Lucovsky** "Origins of Silicon Solar Cell Passivation by SiN_x:H Anneal" *Journal of Non Crystalline Solids*, Vol. (299-302), p. 1157 (2002)
- [ch.III-39]- **M. Stavola, F. Jiang, A. Rohatgi, D. Kim, J. Holt, H. Atwater and J. Kalejs** "Hydrogenation of SiN_x:H Films : How much Hydrogen is Really in the Si?" *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion WCPEC-3, Osaka - Japan* (2003)
- [ch.III-40]- **A. Cuevas, M. J. Kerr and J. Schmidt** "Passivation of Crystalline Silicon Using Silicon Nitride" *WCPEC-3, Osaka - Japan* (2003)
- [ch.III-41]- **Y. Yamamoto, Y. Uraoka and T. Fuyuki** "Passivation Effect of SiN Deposited by Plasma Chemical Vapor Deposition for Thin Film c-Si Solar Cells" *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion WCPEC-3, Osaka - Japan* (2003)
- [ch.III-42]- **M. J. Kerr, J. Schmidt, A. Cuevas and J. H. Bultman** "Surface Recombination Velocity of Phosphorus-diffused Silicon Solar Cell Emitters Passivated with Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Silicon Nitride and Thermal Silicon Oxide" *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, N°07, p. 3821 (2001)
- [ch.III-43]- **W. Kintzel, M. Bail, R. Auer and R. Brendel** "Efficient Surface Passivation by Silicon Nitride Using a Large Area deposition System" *29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans – USA* (2002)
- [ch.III-44]- **A. Hauser, M. Spiegel, P. Fath and E. Bucher** "Influence of an Ammonia Activation Prior to the PECVD SiN Deposition on the Solar Cell Performance" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 75, p.357 (2003)

Chapitre IV

Résultats photovoltaïques : expérience - simulation

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats photovoltaïques issus des mesures de la caractéristique courant-tension et du rendement quantique interne ainsi que ceux de la simulation numérique bidimensionnelle des cellules photovoltaïques au silicium polycristallin. Dans une première partie et après avoir rappelé l'effet photovoltaïque, nous abordons les différentes grandeurs caractéristiques de la conversion photovoltaïque nécessaire à l'étude des cellules photovoltaïques. Ensuite, nous exposons les résultats obtenus des mesures expérimentales de la caractéristique I-V et du rendement quantique interne pour deux types de structures photovoltaïques.

Dans une deuxième partie, nous exposons l'état de l'art de la modélisation et de la simulation numérique des structures photovoltaïques au silicium polycristallin. Puis, nous exposons notre modèle original "TREBLE" basé sur la croissance colonnaire des grains et sur le phénomène de la diffusion préférentielle du phosphore le long des joints des grains. La simulation numérique bidimensionnelle basée sur ce modèle est effectuée par le logiciel commercialisé "ISE-TCAD". Par ailleurs, les résultats de la simulation numérique ont permis de déterminer les paramètres affectant les performances des cellules. Parmi ces paramètres, nous avons retenu la taille du grain, le niveau du dopage de la base, la profondeur de la diffusion des dopants dans le joint de grain et la vitesse de recombinaison des porteurs dans le joint. Une optimisation ainsi qu'une étude comparative simulation – expérience sont présentées.

IV.2. Grandeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques

IV.2.1. Principe de l'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Becquerel en mesurant une différence de potentiel entre deux électrodes placées dans un électrolyte, l'une étant soumise à une irradiation lumineuse. Au milieu du XXe siècle, l'évolution du concept et de la technologie des dispositifs à semiconducteurs a permis l'exploitation de cette découverte ingénieuse pour la réalisation des cellules photovoltaïques. Ainsi, un premier dispositif au silicium à homo-jonction *pn* a été réalisé en 1954 par le laboratoire Bell.

Rappelons qu'une cellule photovoltaïque est une jonction np capable de transformer l'énergie absorbée du rayonnement solaire incident en énergie électrique. Lorsque la surface libre de cette jonction est illuminée, les photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite E_g (1,124eV pour le silicium à 300K) peuvent générer des paires électron - trou dans les régions quasi-neutres de l'émetteur n et de la base p . La figure IV-1 représente une cellule photovoltaïque sous illumination, reliée aux bornes d'une résistance de charge R_c .

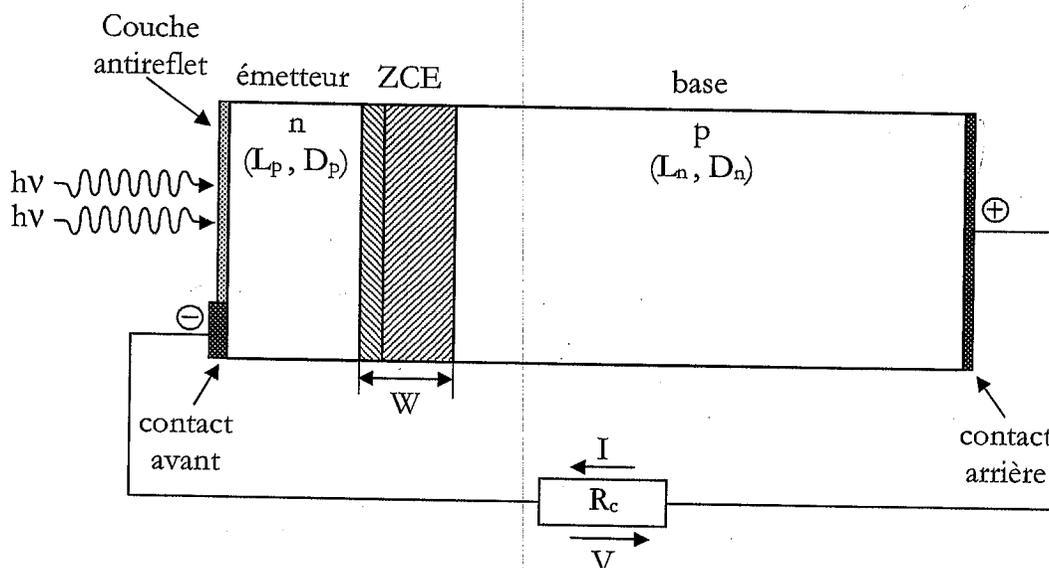


Figure IV-1. Principe du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, débitant dans une charge R_c .

Les électrons et les trous créés respectivement dans les régions p et n diffusent et seuls atteignent la zone de charge d'espace les porteurs minoritaires libérés à une distance inférieure à leurs longueurs de diffusion L , accélérés par les champs électriques internes, ils traversent la zone de charge d'espace (ZCE). La région n reçoit des électrons et se charge négativement alors que la région p accepte des trous et se charge positivement. Si nous relierons les côtés de la jonction à une résistance de charge R_c , un courant I la parcourt et une différence de potentiel apparaît entre ses bornes:

$$I = I_{ph} - I_d(V) \quad (IV-1)$$

avec I_{ph} et I_d représentent respectivement le photocourant et le courant d'obscurité de la diode. Cette relation entre les trois grandeurs I , I_{ph} et $I_d(V)$ représente la caractéristique courant - tension permettant de déterminer quatre grandeurs caractéristiques principales du fonctionnement des cellules photovoltaïques.

IV.2.2. Grandeurs photovoltaïques caractéristiques d'une cellule

La figure IV-2 représente la caractéristique courant – tension d'une cellule photovoltaïque sous illumination avec l'ensemble des points remarquables (V_M , I_M , V_{co} , I_{cc}) permettant la détermination des grandeurs photovoltaïques caractéristiques.

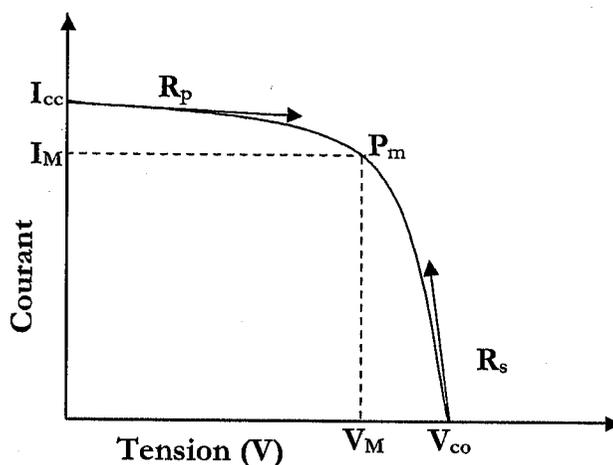


Figure IV-2. Schéma d'une caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque sous illumination

Le dispositif expérimental nécessaire pour la réalisation d'une mesure de la caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque nécessite un simulateur solaire émettant un éclairage normal standardisé (AM1.5G), une interface de mesure avec un ampèremètre, un voltmètre et un rhéostat.

A) Courant de court – circuit I_{cc}

Le courant de court circuit I_{cc} d'une cellule photovoltaïque obtenu pour une tension nulle ($V=0$), définit la quantité des paires électron – trou créés G et qui traverse la jonction sans recombinaison entre les longueurs de diffusion des électrons et trous (L_n et L_p) respectivement :

$$I_{cc} = qG(L_n + L_p) \quad (IV-2)$$

B) Tension en circuit ouvert V_{co}

La tension en circuit ouvert d'une cellule photovoltaïque est la tension pour laquelle la diode à l'obscurité ($I=0$) fournit un courant égal au courant de court circuit I_{cc} .

Dans le cas idéal, elle est déterminée à partir de l'équation de la caractéristique courant - tension d'une cellule photovoltaïque par l'expression :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_0} + 1 \right) \quad (IV-3)$$

I_0 est le courant de saturation de la diode qui détermine le nombre des porteurs collectés à l'obscurité seulement par un effet de température.

Dans le cas réel, la tension en circuit ouvert est calculée numériquement à partir de l'équation du modèle à deux diodes de la caractéristique courant-tension en posant $I=0$, ce qui permet de prendre en considération les facteurs de qualité des diodes et le courant de saturation pour chaque région de la cellule.

C) Facteur de forme FF

Le facteur de forme met en évidence non seulement l'efficacité d'une cellule photovoltaïque mais aussi et surtout son vieillissement. Il est défini par le rapport de la puissance maximale $P_M(V_M, I_M)$ et de la valeur du produit $I_{cc} \cdot V_{co}$:

$$FF = \frac{V_M \cdot I_M}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (IV-4)$$

D) Rendement de conversion η

Le rendement de conversion d'énergie est le rapport de la puissance maximale générée et de la puissance du rayonnement solaire incident P_0 .

$$\eta_M = FF \cdot \frac{I_{cc} \cdot V_{co}}{P_0} = \frac{I_M \cdot V_M}{P_0} \quad (IV-5)$$

Aux conditions d'illumination globale normalisée (AM1.5G), cette puissance incidente est égale à 100mW/cm².

IV.2.3. Modèle de la Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque se comporte sous éclairage comme un générateur de puissance où son fonctionnement est équivalent à celui d'un circuit électrique comportant un générateur de courant I_{ph} , une combinaison des résistances série et parallèle (R_s , R_p) et de deux diodes (D_1 , D_2) qui figurent les exponentielles du modèle (figure IV-3).

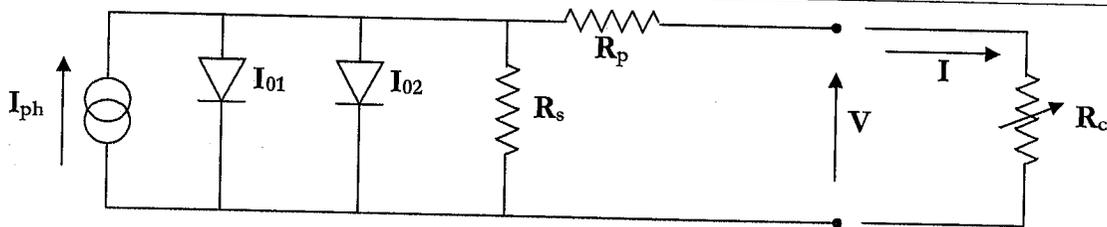


Figure IV-3. Circuit équivalent du modèle à deux exponentielles de la caractéristique I-V.

Pour un éclairement et une température donnés, la caractéristique courant – tension est décrite par l'équation implicite suivante [ch.IV-1]:

$$I = I_{ph} - \frac{V + I.R_s}{R_p} - I_{01} \left[\exp\left(\frac{q(V + I.R_s)}{n_1 kT}\right) - 1 \right] - I_{02} \left[\exp\left(\frac{q(V + I.R_s)}{n_2 kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{IV-6})$$

Dans cette équation du modèle à deux diodes de la caractéristique I-V, le courant de saturation I_{01} traduit les pertes par recombinaison des porteurs minoritaires en volume des régions quasi-neutres (n , p) et aux surfaces avant et arrière de la cellule. Il dépend fortement de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et du niveau de dopage. En revanche, le courant de saturation I_{02} détermine les pertes par recombinaison via les centres des pièges situés dans la zone de charge d'espace.

Les résistances série et parallèle introduites dans l'équation de ce modèle sont déterminées respectivement à partir de la pente ($\partial V / \partial I$) au voisinage de V_{co} et de I_{cc} . Physiquement, la résistance série est due essentiellement à la résistance du matériau semiconducteur et à celle des contacts métal/semiconducteur. Elle dépend non seulement de la géométrie de la grille de collecte mais aussi et surtout de la technique utilisée dans la réalisation des contacts métalliques (sérigraphie, évaporation sous vide ...). Par ailleurs, les mécanismes physiques responsables de l'apparition de la résistance parallèle sont complexes. D'après Martin A. Green (1982), la valeur de cette résistance interprète la fuite des porteurs à travers la surface latérale de la jonction et la précipitation des impuretés métalliques dans la jonction [ch.IV-2]. Toutefois, une faible valeur de R_s ($\sim 0.1-1\Omega$) et une grande valeur de R_p ($> 10^3\Omega$) permettent d'obtenir un rendement de conversion élevé.

L'introduction des facteurs de qualité des diodes (D_1 , D_2) permet de déterminer une fonction implicite $I=f(I,V)$ dont la courbe se superpose à celle de la caractéristique courant – tension expérimentale de la cellule photovoltaïque considérée. En général, n_1 vaut 1 pour la diode modélisant la base et l'émetteur, tandis que n_2 varie en fonction de la

nature, de la densité et de la position des centres des pièges situés dans la zone de charge d'espace [ch.IV-3]. Ce second facteur de qualité n_2 peut avoir l'une des valeurs suivantes :

- ($n_2 = 1$) : la zone de charge d'espace est dépeuplée (cas idéal)
- ($1 < n_2 < 2$) : le niveau piège est peu profond dans la zone de charge d'espace et n dépend de la polarisation.
- ($n_2 = 2$) : les centres de recombinaison sont distribués uniformément dans la zone de charge d'espace et sur un seul niveau au milieu de la bande interdite.
- ($2 < n_2 < 4$) : les centres de recombinaison sont distribués de façon non uniforme avec une densité réduite au centre de la zone de charge d'espace par rapport à la surface.

La connaissance des grandeurs photovoltaïques caractéristiques d'une cellule solaire est très importante car elle fournit de nombreuses informations permettant de connaître la nature et le site des différentes pertes du rendement de conversion et du facteur de forme. L'identification de ces pertes permet de focaliser les différents axes de recherche et de développement des performances des cellules photovoltaïques.

IV.2.4. Réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque

Afin de pouvoir distinguer d'une manière plus précise les phénomènes de recombinaison aux surfaces et dans le volume de la cellule photovoltaïque, nous procédons à une mesure de la réponse spectrale. Cette grandeur photovoltaïque caractéristique R_s est définie par le rapport du courant de court-circuit collecté I_{cc} et de la puissance lumineuse incidente $\Phi(W)$. Toutefois, il est possible de déduire la notion du rendement quantique, après élimination des unités de la réponse spectrale. Ce rendement quantique donne la fraction des porteurs de charge contribuant au courant I_{cc} par rapport au nombre des photons incidents :

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} R_s(\lambda) \quad (IV-7)$$

avec h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière dans le vide et q est la charge de l'électron.

En tenant compte des pertes par réflexion totale (R_T), nous pouvons déterminer le nombre des photons interagissant avec le silicium, ce qui définit la notion du rendement quantique interne IQE :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{(1+R_r)} = \frac{1}{(1-R_r)} \cdot \frac{hc}{q\lambda} \cdot R_s \quad (IV-7)$$

La figure IV-4 représente le montage expérimental de la mesure du rendement quantique réalisé au laboratoire PHASE. Dans ce montage, la lumière incidente de la lampe spectrale traverse une roue à filtres interférentiels qui permet d'obtenir un rayonnement quasi-monochromatique de 350nm à 1200nm. Ensuite, le rayonnement quasi-monochromatique est haché à l'aide d'un modulateur fonctionnant à une fréquence synchronisée avec un amplificateur du type "Lock-in". Puis, il est séparé à part égale dans deux fibres optiques, une part est transportée vers un pyromètre afin de déterminer la puissance lumineuse et l'autre part est amenée vers la cellule à analyser. Le courant de court-circuit mesuré grâce au "Lock-in" est comparé à la puissance lumineuse déterminée par le pyromètre. L'unité de contrôle du pyromètre "Merlin" sert à piloter à la fois la fréquence du hacheur (chopper) et le pyromètre. Les valeurs de I_{cc} et de Φ sont stockées sur un micro-ordinateur, puis mises en rapport. Ainsi, elles donnent le rendement quantique externe "EQE". En utilisant le spectre de réflectivité mesuré auparavant par un spectrophotomètre UV/Vis/NIR, nous pouvons déterminer le rendement quantique interne "IQE".

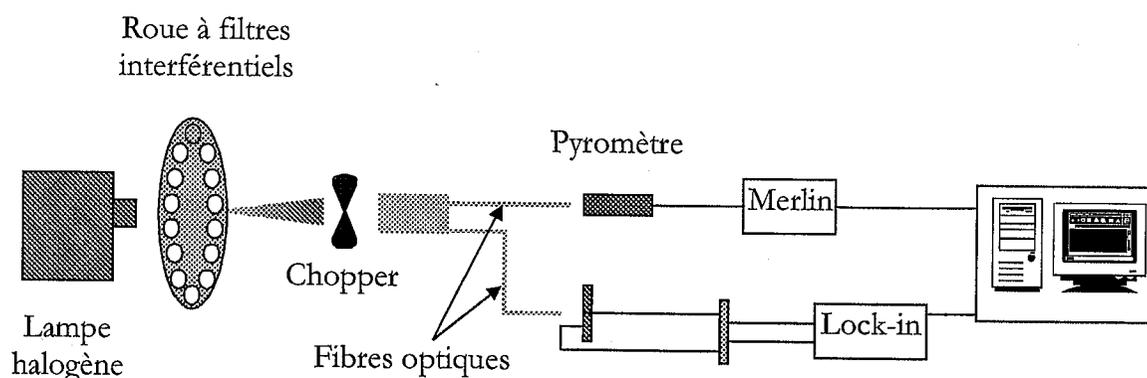


Figure IV-4. Montage expérimental de la mesure du rendement quantique (laboratoire PHASE).

Le rendement quantique interne est la somme des contributions de l'émetteur (IQE_c), de la zone de charge d'espace (IQE_{zcc}) et de la base (IQE_b). La représentation graphique séparée pour chacune des contributions des différentes régions de la cellule

photovoltaïque au rendement quantique interne montre la possibilité de séparer les origines des différentes pertes en fonction de la longueur d'onde (figure IV-5).

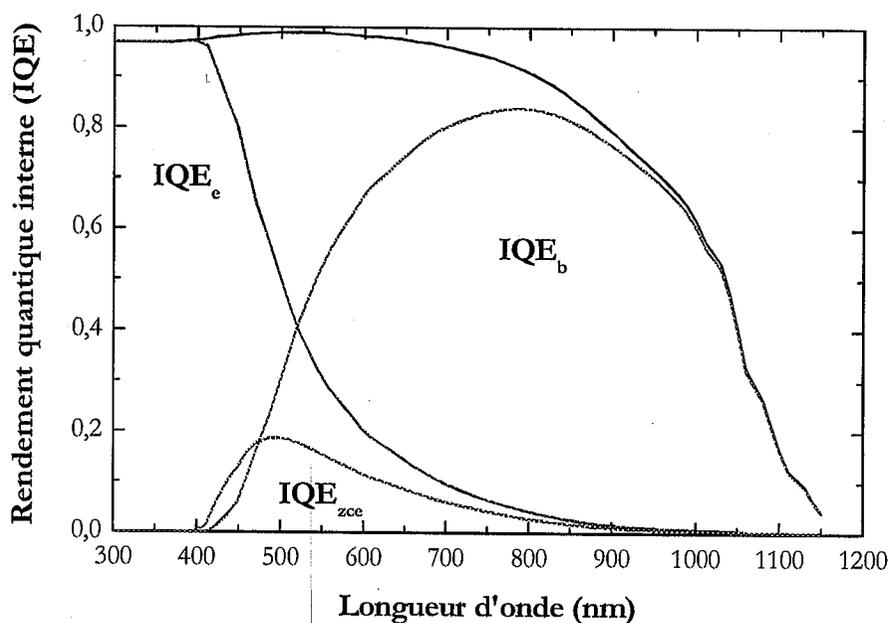


Figure IV-5. Exemple d'un rendement quantique interne avec les contributions de l'émetteur, de la zone de charge d'espace et de la base (S. Bourdais [ch.IV-4])

Par ailleurs, il est possible de déterminer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires de la base à partir des mesures du rendement quantique interne. Pour cela, nous traçons le rendement quantique interne inverse (IQE^{-1}) en fonction de la profondeur de pénétration (α^{-1}) pour les longueurs d'onde supérieures à 800nm. Dans cette région, les contributions de l'émetteur et de la zone de charge d'espace au courant sont négligeables [ch.IV-5]. L'expression du tracé ($IQE^{-1}=f(\alpha^{-1})$) couramment utilisée dans le domaine photovoltaïque afin de déterminer les longueurs de diffusion s'écrit :

$$IQE^{-1} = 1 + \frac{1}{L_{eff}} \alpha^{-1} \quad \text{avec} \quad L_{eff} = \frac{1 + S_b \frac{L_n}{D_n} \tanh\left(\frac{X_b}{L_n}\right)}{\frac{S_b}{D_n} + \tanh\left(\frac{X_b}{L_n}\right)} \quad (IV-8)$$

L_{eff} est la longueur de diffusion effective, L_n est la longueur de diffusion des porteurs minoritaires de la base, S_b est la vitesse de recombinaison en surface arrière, X_b est l'épaisseur de la base et D_n est le coefficient de diffusion des porteurs dans la base.

Pour des longueurs de diffusion L_n nettement inférieures à X_b , la longueur de diffusion effective L_{eff} est très proche, sinon égale à L_n . Dans ce cas, l'expression du rendement quantique inverse (IV-8) est approximée à :

$$IQE^{-1} \approx \frac{1}{\alpha(x_j + L_n)} \quad (IV-9)$$

avec x_j est la profondeur de la jonction. Ainsi, nous déduisons une pente dont l'inverse donne une longueur de diffusion effective L_{eff} égale à la somme ($L_n + x_j$).

Dans le cas du silicium polycristallin à petits grains, les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires sont relativement faibles à cause de la forte densité des joints de grains actifs électriquement. Pour ce type de matériau, il apparaît deux moyens d'augmenter le rendement quantique interne : soit par une amélioration de L_n (qualité du matériau constituant la base par hydrogénation par exemple) ou par une augmentation de la profondeur x_j de la jonction (diffusion préférentielle du phosphore le long des joints des grains).

IV.3. Résultats photovoltaïques expérimentaux

Les mesures de la caractéristique courant-tension et du rendement quantique interne des cellules photovoltaïques effectuées au laboratoire PHASE ont nécessité la réalisation des contacts métalliques avec l'émetteur (n^+) et le champ de surface arrière (p^+). Ces contacts métalliques ont été réalisés différemment pour les deux structures photovoltaïques (Si-poly(n^+pp^+)/SiO₂/Si-mono(p)) et (Si-poly(n^+p)/Si-mono(p^+)). En effet, la présence de la couche isolante SiO₂ dans la première structure exige que tous les contacts soient pris sur la face avant seulement, ce qui mène à la structure d'une diode Mesa "SCMP(side-contacted mesa process)". Par contre, dans la deuxième structure photovoltaïque, le contact (n^+) est pris sur la face avant et le contact (p^+) est pris sur la face arrière, ce qui rend l'utilisation de la sérigraphie possible.

IV.3.1. Réalisation des contacts métalliques par procédé Mesa

Cette technique utilisée souvent en microélectronique pour les dispositifs à petite superficie nécessite moins d'étapes technologiques que les autres techniques de réalisation des contacts métalliques, telle que la sérigraphie ou autres (figure IV-6).

Après la formation de l'émetteur n^+ , nous procédons à un décapage chimique de la source dopante en utilisant un bain d'acide fluorhydrique HF(10%) pendant deux minutes. Ensuite, nous posons au-dessus de la structure un masque ouvert seulement sur la périphérie permettant ainsi de graver l'émetteur et la base jusqu'au champ de surface arrière. Cette gravure du silicium est effectuée en utilisant un réacteur de type "RIE" (Reactive Ion Etcher) dans lequel un plasma froid est produit par une décharge capacitive radiofréquence ($f = 13,56\text{MHz}$, $P_{rf} = 150\text{W}$) à l'intérieur d'un gaz (SF_6) sous une faible pression de l'ordre de $6,6 \cdot 10^{-3}\text{mbar}$. La vitesse de gravure du silicium polycristallin est de $2,3\mu\text{m}/\text{min}$. Puis, nous effectuons une évaporation sous vide d'une couche d'aluminium avec une épaisseur de $1\mu\text{m}$ en contact arrière (p^+). Pour le contact avant, nous changeons le masque par un autre contenant cette fois-ci une ouverture, sous forme d'un peigne, servant comme une grille de collecte. La largeur des doigts minimale de cette grille est de $20\mu\text{m}$ permettant de réduire les pertes des performances du dispositif photovoltaïque par effet d'ombre. Le contact avant est évaporé en une triple couche métallique (Ti : 300Å , Pd : 300Å , Ag : 1000Å) : le titane servant de barrière de diffusion, le palladium comme couche anti-oxydante et l'argent comme contact proprement dit. A la fin de l'évaporation du contact avant, nous effectuons un recuit des contacts à une température de 550°C afin d'améliorer l'adhésion des contacts avec le silicium. Ensuite, nous déposons une couche antireflets à base de nitrure de silicium SiN:H par le procédé "ECR-PECVD indirect".

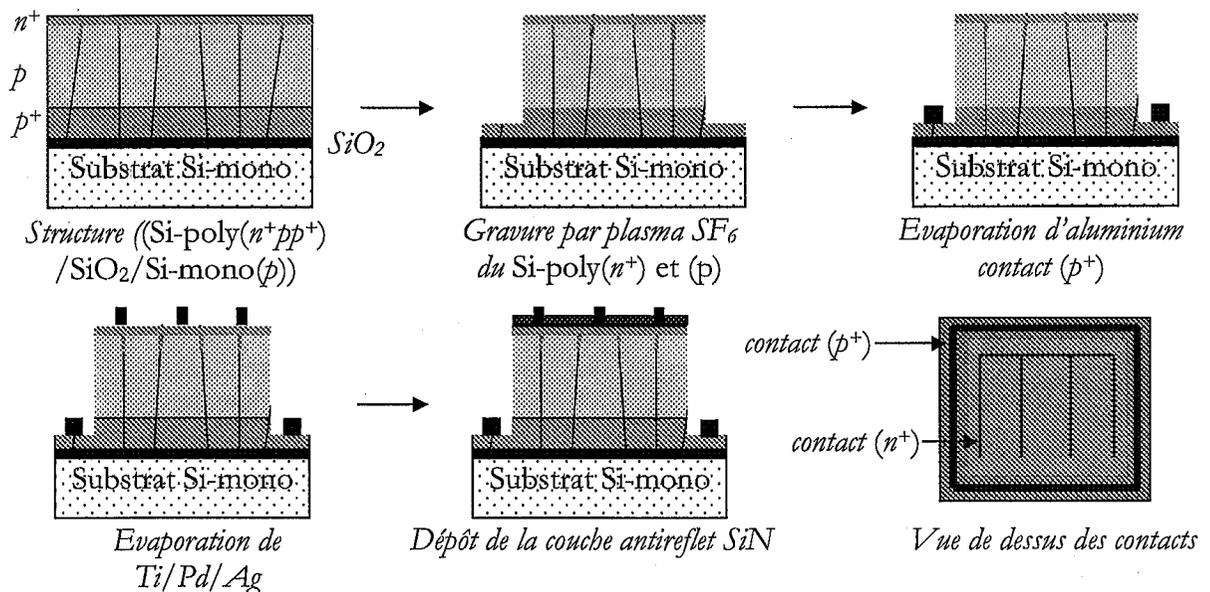


Figure IV-6. Etapes de la réalisation des contacts métalliques "SCMP" par procédé Mesa

IV.3.2. Réalisation des contacts métalliques par sérigraphie

La sérigraphie est une technique très répandue dans l'industrie photovoltaïque car elle permet d'effectuer des dépôts à vitesse très élevée et avec une épaisseur de pâte (ou encre) qui peut atteindre $30\ \mu\text{m}$, ce qui permet de transporter d'importantes densités de courant.

Par ailleurs, le concept de base de la sérigraphie est de forcer le passage d'une encre visqueuse à travers des ouvertures d'une toile en inox pour reproduire le motif du contact métallique sur le substrat. L'outil utilisé pour forcer ce passage de l'encre au travers du maillage de l'écran ou du pochoir "stencil" est une racle "squeegee". La partie en contact avec l'encre est une raclette de section carrée, faite en polyuréthane et enchâssée dans un support métallique, mobile et solidaire du bras de la sérigraphieuse. La figure IV-7 illustre un cycle de la racle lors d'un procédé de sérigraphie.

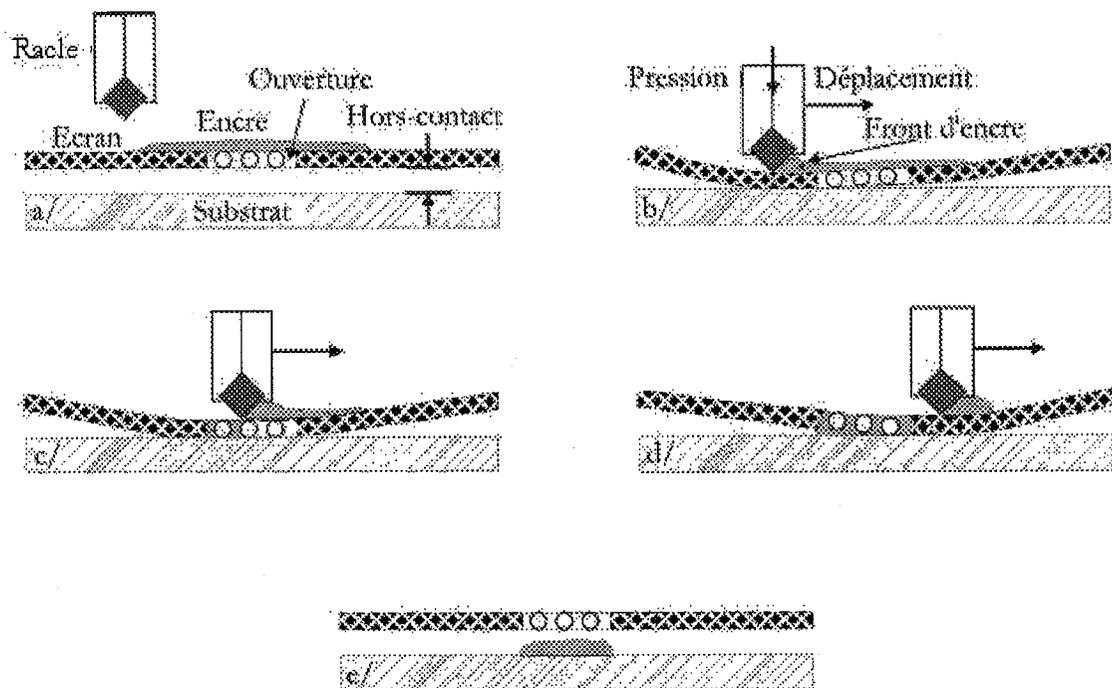


Figure IV-7. Représentation schématique d'un cycle de la racle "squeegee" dans un procédé de sérigraphie [ch.IV-7]

Au départ du cycle, l'écran est placé à une distance donnée du substrat et l'encre est étalée seulement sur le motif de l'écran à imprimer. Ensuite, nous appliquons simultanément une pression à la racle ainsi qu'un déplacement horizontal à vitesse

constante (étape b). La pression appliquée à la racle provoque non seulement une déformation de la toile de l'écran jusqu'au contact avec le substrat mais aussi le passage de la pâte à travers les ouvertures du motif imprimable (étape c). Après la traversée du motif, la racle et l'écran reviennent à leurs hauteurs initiales. Si la distance est suffisante, la pâte reste en totalité sur le substrat lors de la remontée de l'écran. A la fin du cycle, la racle revient vers sa position initiale pour effectuer un nouveau dépôt.

A) exigences et propriétés de la pâte

Les pâtes commerciales d'aluminium (Al-5540) et d'argent enrichi de phosphore (Ag/P-3349) que nous avons utilisées pour la réalisation des contacts métalliques ont été fabriquées par la société Ferro. D'après le fabricant, ces pâtes présentent les propriétés suivantes afin de minimiser les pertes électriques et optiques:

- faibles résistances de contact avec le silicium et interne de la pâte
- adhérence adéquate à la surface du silicium
- possibilité de pouvoir percer une couche antireflet et/ou de passivation pour obtenir un contact métal/semiconducteur
- qualité d'impression optimale avec un rapport hauteur/largeur élevé (faible changement de viscosité de la pâte à la traversée du maillage)
- bonne soudabilité pour monter les cellules en module

Toutefois, les compositions chimiques de ces pâtes montrent la présence de grosses particules d'aluminium ou d'argent/phosphore (45-80%), de silicate de plomb (1-5%), de diéthylène glycol monobuthylether (10-30%), d'éthylène monomethylether (1-5%), des liants organiques (fixer la poudre d'argent et la fritte de verre après l'étuvage), des solvants supplémentaires (évaporés pendant l'étuvage) et de la fritte de verre. Cette fritte de verre est constituée de fines particules de verre de quelques microns, qui est faite à partir de silicate de bore et de plomb. Elle fond à 720°C et elle permet de renforcer le frittage de la pâte ainsi que le contact de la métallisation avec le silicium.

B) recuit des pâtes de sérigraphie

Dans l'industrie photovoltaïque, la plupart des fours de recuit thermique des pâtes de sérigraphie sont des fours à passage, présentant différentes zones de chauffe, avec une vitesse de tapis variable.

Le recuit d'une pâte de sérigraphie doit être effectué suivant les étapes suivantes :

i) Étuvage de la pâte

Cette opération consiste à évaporer les solvants présents dans la pâte grâce à un chauffage modéré à une température de 200°C pendant une durée de (20- 30min). Elle doit être effectuée très rapidement pour éviter l'étalement de la pâte et elle ne peut pas être évitée car le chauffage brusque formerait une croûte sur la surface de celle-ci.

ii) Déliantage de la pâte

Dans cette étape, les composés organiques sont consommés à une température moyenne de 550°C, sous une atmosphère d'oxygène afin d'évacuer les différents éléments carbonés en formant des composés volatils CO_x.

iii) Frittage de la pâte

Cette phase est accomplie à une température élevée de 800°C et pendant une durée de 10-15minutes, sous une atmosphère d'azote.

C) Procédé de réalisation des contacts métalliques par sérigraphie

Après la formation de l'émetteur, nous procédons à un décapage chimique de la source dopante par un bain chimique à base d'acide fluorhydrique HF(10%) pendant deux minutes. Ensuite, nous déposons une couche de nitrure de silicium hydrogéné SiN:H aux conditions (300°C, 4 min) avec un rapport des densités des gaz (NH₃/SiH₄) de 1,50. Les caractéristiques obtenues de cette couche sont : d=70nm, n=1,93 et C_H= 4,9.10²²cm⁻³.

Ensuite, nous fixons l'échantillon sur le support de la sérigraphieuse et nous étalons une pâte d'aluminium (Al-5540) sur toute la face arrière de la structure photovoltaïque (SiN:H/Si-poly(n⁺p)/Si-mono(p⁺)). Cette opération est suivie par un premier étuvage de la pâte d'aluminium (200°C, 20min), puis, nous déposons sur la face avant et au-dessus du film antireflet une grille de collecte avec une pâte d'argent enrichie en phosphore. Un second étuvage est réalisé pour évaporer les solvants de la pâte d'argent cette fois-ci. Cette étape d'étuvage est suivie d'une autre étape de déliantage à 550°C pendant 20 minutes, sous une atmosphère d'oxygène. A la fin, nous traitons thermiquement les échantillons à une température de 800°C pendant 10minutes, sous une atmosphère d'azote. Cette dernière étape permet non seulement de percer le film antireflet mais aussi et surtout de renforcer les contacts métal/silicium. Toutes ces étapes sont représentées sur la figure IV-8.

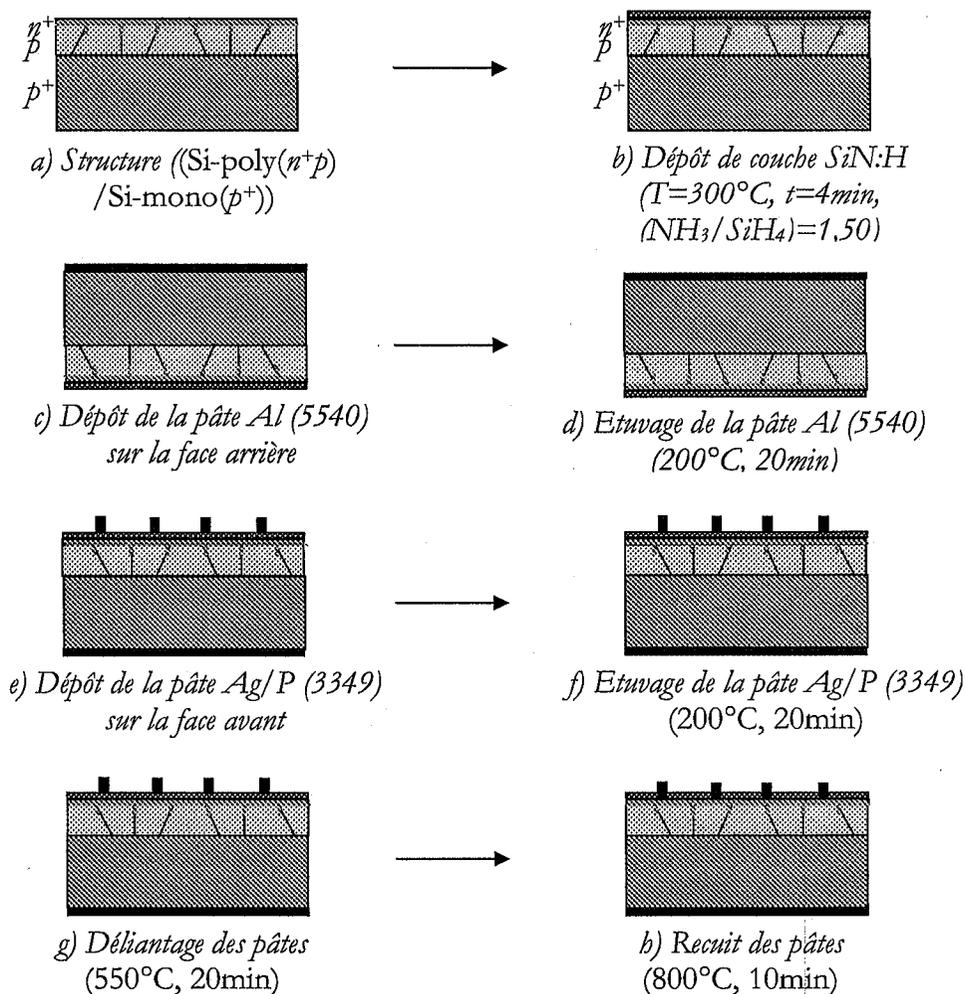


Figure IV-8. Etapes du procédé de réalisation des contacts métalliques par sérigraphie

Ce procédé de réalisation des contacts métalliques par sérigraphie présente plus d'étapes technologiques que celui de l'évaporation des contacts sous vide. Toutefois, il offre la possibilité d'effectuer un recuit à température élevée non seulement des contacts métalliques mais aussi de la couche antireflet à base de nitrure de silicium hydrogéné. Ceci permet une bonne passivation de la surface et du volume des cellules photovoltaïques.

IV.3.3. Caractérisation I-V

Les mesures de la caractéristique courant-tension des deux structures photovoltaïques (Si-poly(n^+pp^+)/SiO₂/Si-mono(p)) et (Si-poly(n^+p)/Si-mono(p^+)) ont été réalisées sous une illumination globale normalisée (AM1,5G). Les résultats obtenus des mesures de la caractéristique I-V sont représentés sur la figure IV-9.

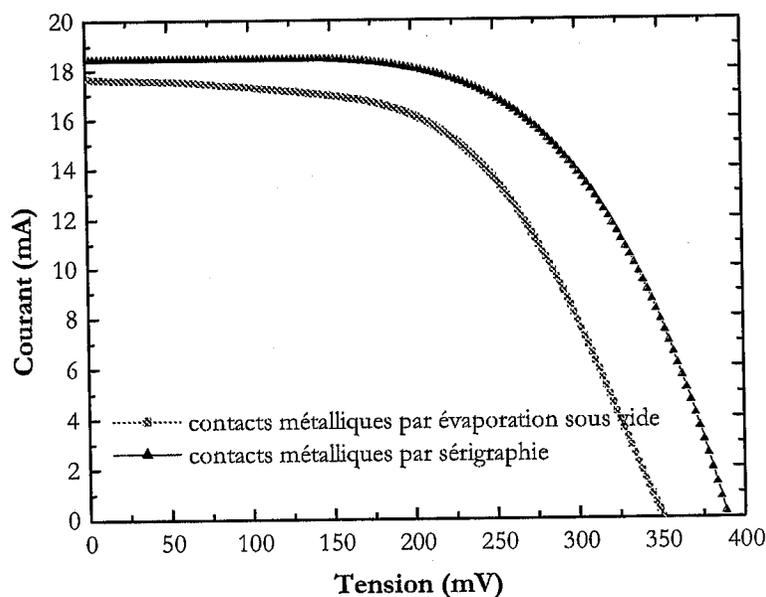


Figure IV-9. Caractéristiques I-V des structures photovoltaïques réalisées avec les procédés de métallisation : évaporation sous vide (*Si-poly*(n⁺pp⁺)/*SiO*₂/*Si-mono*(p)) et sérigraphie (*Si-poly*(n⁺p)/*Si-mono*(p⁺)).

Les résultats de l'analyse des caractéristiques I-V représentées sur la figure IV-9 sont regroupés dans le tableau IV-1. Les valeurs de la résistance série et de la résistance parallèle ont été évaluées à partir de la pente ($\Delta V/\Delta I$) au voisinage de V_{co} et de I_{cc} respectivement.

Tableau IV-1. Résultats des mesures de la caractéristique I-V des deux structures photovoltaïques réalisées avec des procédés de métallisation : évaporation sous vide et par sérigraphie.

procédé de métallisation	I_{cc} (mA/cm ²)	V_{co} (mV)	R_s (Ω /cm ²)	R_p (Ω)	FF(%)	η (%)
Evaporation sous vide	17,69	347,10	6,38	210,33	57,94	3,56
sérigraphie	18,45	386,81	4,50	257	58,12	4,14

Il est difficile d'interpréter les résultats obtenus de ces deux cellules photovoltaïques par comparaison car elles diffèrent non seulement en structure mais aussi en procédé de métallisation. Toutefois, nous pouvons constater les faibles valeurs du courant de court circuit et de la tension en circuit ouvert pour les deux structures

photovoltaïques. Ceci est expliqué essentiellement par les faibles valeurs de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans les couches de silicium polycristallin déposées (1-4 μm). Par ailleurs, des valeurs de la résistance série assez élevées sont dues principalement à la grande résistivité de la couche du silicium polycristallin. Ces valeurs réduisent la tension en circuit ouvert et le rendement de conversion.

IV.3.4. Rendement quantique interne

La figure IV-10 représente les variations du rendement quantique interne en fonction de la longueur d'onde (300-1200nm) pour des cellules photovoltaïques réalisées par deux procédés de métallisation différents (évaporation sous vide et sérigraphie).

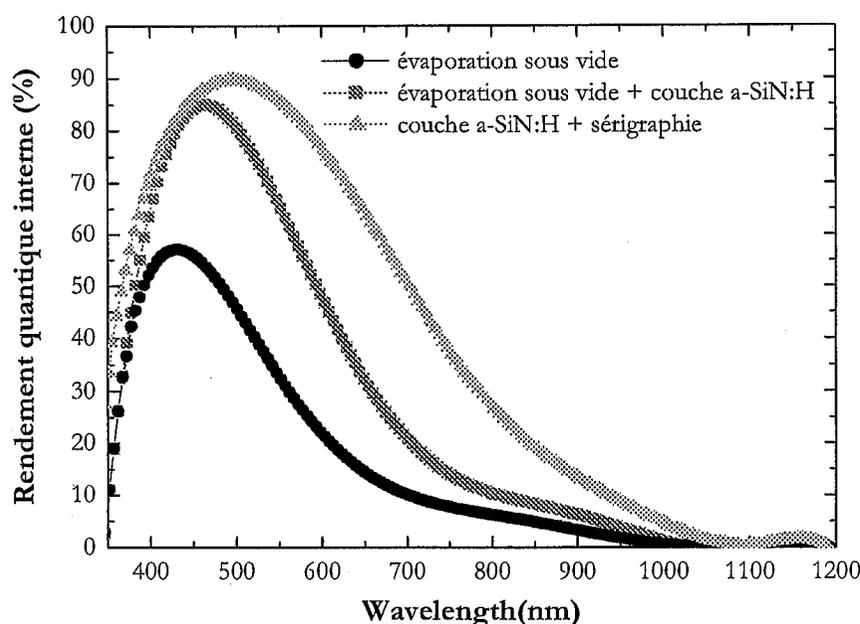


Figure IV-10. Variations du rendement quantique interne en fonction de la longueur d'onde pour des cellules photovoltaïques réalisées par deux procédés de métallisation différents (sérigraphie et évaporation sous vide)

Les mesures des rendements quantiques internes de la structure photovoltaïque (Si-poly(n^+pp^+)/SiO₂/Si-mono(p)) réalisée avec un procédé de métallisation par évaporation sous vide montre l'intérêt de l'ajout d'une couche antireflet SiN:H. Cette couche permet d'améliorer à la fois le rendement quantique interne de l'émetteur et celui de la base. Toutefois, la marche observée de ce rendement pour des longueurs d'onde supérieures à 750nm met en évidence le confinement optique dû à la présence de la

couche SiO_2 à l'interface substrat/silicium polycristallin. Par ailleurs, la mesure du rendement quantique interne de la deuxième structure photovoltaïque dont les contacts métalliques sont réalisés par sérigraphie montre la forte contribution de la base par rapport à la première structure. Ceci est dû à la présence d'une épaisseur importante du champ de surface arrière et aussi à la passivation en volume réalisée par la diffusion de l'hydrogène vers les sites des défauts pendant le recuit thermique des contacts métalliques.

En conclusion de cette partie sur les résultats expérimentaux, nous pouvons dire que les performances photovoltaïques des structures à base de Si polycristallin sont encore très fortement limitées par les propriétés de transports dans le matériau, en particulier la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, elle-même liée à la densité des joints des grains actifs et du dopage dans les grains. Ce sont donc plusieurs paramètres à optimiser avant de réaliser des structures test réels. La simulation numérique est un moyen efficace pour approcher la réalité et de trouver les remèdes.

IV.4. Simulation Numérique bidimensionnelle de la structure TREBLE

Après la réalisation expérimentale des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince déposée par le procédé technologique "RT-CVD" et la caractérisation de celles-ci, nous avons recensé une matrice importante des paramètres géométriques, physiques et technologiques influant les performances optiques et électriques de ces dispositifs. L'optimisation de ces performances photovoltaïques, par la mise en œuvre de l'intégralité de cette matrice, coûte extrêmement cher et nécessite un temps de réalisation très important.

Par ailleurs, le développement actuel de la simulation numérique des dispositifs à semiconducteurs, grâce à l'évolution de l'algorithmique et de l'informatique (software et hardware), permet non seulement une reproduction fiable du fonctionnement de celles-ci mais également une prédiction exemplaire des résultats de l'expérience. Ainsi, l'apport de cette simulation numérique à notre étude permet de limiter le champ des investigations expérimentales aux paramètres les plus influents et d'explorer le potentiel théorique des structures photovoltaïques étudiées.

IV.4.1. Modélisation de la structure photovoltaïque "TREBLE"

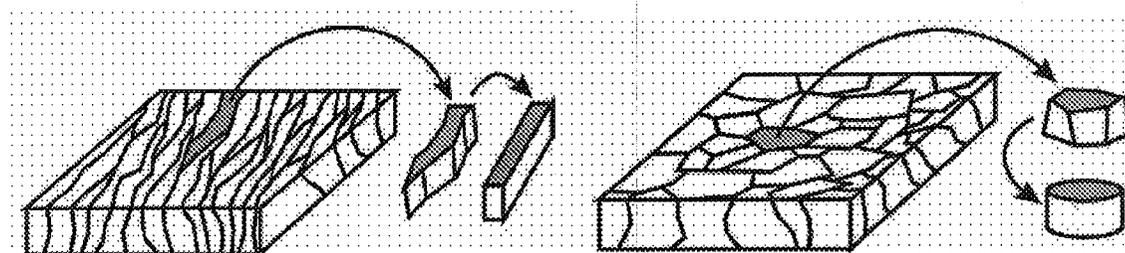
La modélisation joue un rôle important dans la simulation numérique du fonctionnement des dispositifs à semiconducteur. En effet, elle permet de concevoir une structure élémentaire nécessaire à une simulation numérique adéquate du dispositif, en se basant initialement sur la géométrie, la nature des matériaux et le nombre des couches constituant le dispositif à semiconducteur. La multiplication des dimensions de cette structure élémentaire par un entier permet de reproduire la totalité du dispositif.

Dans une première étape, les résultats déduits de la caractérisation par microscopie optique des couches minces du silicium polycristallin réalisées par un dépôt chimique en phase vapeur assisté par lampes halogènes, ont montré une croissance colonnaire des grains. Ces grains sont similaires à des cristallites monocristallines et ils sont séparés, les uns des autres, par des joints qui constituent de véritables zones de défauts. D'après l'étude théorique du silicium polycristallin présentée dans le deuxième chapitre, ces joints agissent comme des interfaces en imposant des barrières de potentiel élevées au passage des porteurs de charge ainsi qu'un nombre important de pièges recombinants. Dans la modélisation des dispositifs photovoltaïques, l'effet de ces zones est interprété par une vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires dans le joint de grain. En 1984, Böhm *et al.*, ont exploité ce concept de la croissance colonnaire des grains du silicium polycristallin dans la simulation numérique bidimensionnelle des cellules solaires [ch.IV-7]. Ainsi, ils ont étudié l'effet de la vitesse de recombinaison au joint de grain sur la réponse spectrale et le photocourant. Des résultats similaires ont été obtenus également par Dugas [ch.IV-8].

Dans une deuxième étape, l'analyse des profils de la diffusion du phosphore, après la formation de l'émetteur n^+ , par une spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) a révélé une diffusion préférentielle des dopants à travers les joints des grains. Par conséquent, l'émetteur de la jonction se prolonge le long et aux bords du joint de grain. En se basant sur ce phénomène de diffusion préférentielle du phosphore le long des joints des grains (formation des jonctions verticales), Ben Arab *et al.*, ont élaboré un calcul analytique des grandeurs photovoltaïques caractéristiques (photocourant, courant de diffusion et tension en circuit ouvert) et de la réponse spectrale des cellules solaires à base de silicium polycristallin, en fonction du niveau de dopage de la base et de la profondeur

de la diffusion du phosphore [ch.IV-9,10]. Dans ce calcul, ils ont considéré que le photocourant est constitué de deux composantes, l'une horizontale et l'autre verticale.

Plus récemment, Kurobe et *al* ont publié les résultats d'une simulation numérique quasi-tridimensionnelle, effectuée par le logiciel MEDICI, des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince obtenue par deux procédés technologiques différents : recristallisation de la zone fondue "ZMR" (zone melting recrystallization) et dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma "PECVD" [ch.IV-11,12]. Pour les couches minces réalisées par le premier procédé, ils ont considéré une forme parallélépipédique des grains avec une vitesse de recombinaison des porteurs distribuée sur la surface latérale (joints des grains). En revanche, une forme cylindrique des grains a été considérée pour les couches obtenues par le deuxième procédé technologique. La



a) forme parallélépipédique du grain

b) forme cylindrique du grain

figure IV-11 illustre les modèles de la simulation numérique des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin d'après Kurobe.

Figure IV-11. Modèles de la simulation numérique des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin (d'après Kurobe et al. [ch.IV-11]).

Les résultats théoriques de la simulation numérique des performances des cellules photovoltaïques obtenus d'après les deux modèles de Kurobe et ses collaborateurs ont permis de montrer l'effet de l'épaisseur des couches, de la taille des grains et de la vitesse de recombinaison des porteurs dans les joints des grains. Toutefois, nous pouvons reprocher à cette simulation numérique la négligence du mécanisme physique important de la diffusion préférentielle des dopants.

Par ailleurs, Matsui et ses collaborateurs ont simulé numériquement une structure photovoltaïque en couche mince de type *p-i-n* comprenant des joints de grain

perpendiculaires seulement dans la couche intrinsèque [ch.IV-13]. En 2002, Fujisaki et *al*, ont repris la structure photovoltaïque *p-i-n* pour étudier l'effet de la forme du joint de grain sur les performances photovoltaïques [ch.IV-14].

Cette revue bibliographique de la modélisation des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince nous a permis de développer, au laboratoire PHASE, notre modèle de simulation numérique bidimensionnelle propre. Ce modèle regroupe à la fois l'effet de la diffusion préférentielle des dopants le long des joints des grains induisant le concept d'un émetteur quasi-tridimensionnel "TREBLE" (ThRee-dimensional Emitter Based on Locally Enhanced Diffusion), et celui des joints des grains (croissance colonnaire) représenté par une vitesse de recombinaison en surface [ch.IV-15]. La figure IV-11 représente le modèle TREBLE utilisé dans la simulation numérique des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince.

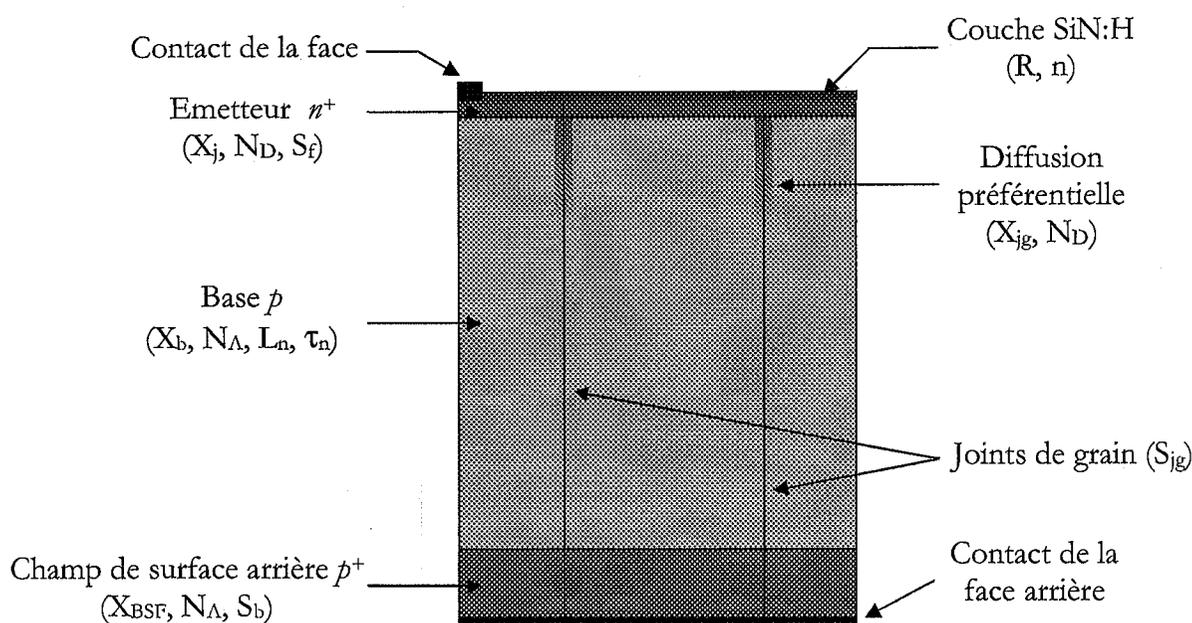


Figure IV-12. Représentation schématique du modèle TREBLE

Dans ce modèle, nous avons supposé une structure photovoltaïque composée d'un émetteur mince n^+ ($0,25\mu\text{m}$) dopé à 10^{20}cm^{-3} , d'une base p d'épaisseur $20\mu\text{m}$ et d'un champ de surface arrière p^+ d'épaisseur $5\mu\text{m}$. Le niveau de dopage du champ de surface arrière est fixé à 5.10^{18}cm^{-3} tandis que celui de la base varie dans un intervalle (10^{15} - 10^{18}cm^{-3}).

La taille du grain GS déterminée à partir de la caractérisation des couches minces du silicium polycristallin est prise égale à $4\mu\text{m}$. Ce grain est limité par deux joints de grain de largeur 100nm chacun. La vitesse de recombinaison en surface S_{jg} des porteurs varie entre 10^3 et 10^6cm/s . Des valeurs similaires ont été considérées dans plusieurs études publiées récemment concernant la modélisation des recombinaisons dans les joints des grains [ch.IV-15 à 19].

La diffusion préférentielle du phosphore le long de ces joints des grains est représenté par une profondeur de diffusion X_{jg} (profil gaussien de la diffusion) qui varie dans un intervalle ($1-7\mu\text{m}$). Cette profondeur a été considérée comme un paramètre important de la simulation numérique. Par ailleurs, les vitesses de recombinaison aux surfaces avant et arrière de la structure photovoltaïque sont de 10^5cm/s et de 10^7cm/s , respectivement.

Les pertes optiques par réflexion à la surface avant de la structure ont été réduites par l'ajout d'une couche antireflet à base de nitrure de silicium de 70nm d'épaisseur et d'indice de réfraction égale $1,93$. Cependant, un taux de réflexion interne à la face arrière du silicium polycristallin de 80% a été considéré afin de représenter l'effet de la couche SiO_2 .

Les contacts métalliques recouvrent 5% de la face avant et 100% de la face arrière avec une résistivité de $10^{-6}\Omega/\text{cm}$ à l'interface émetteur / Métal et de $0.1\Omega/\text{cm}$ à l'interface BSF / Métal.

IV.4.2. Simulation numérique de la structure TREBLE par le logiciel ISE-TCAD

La simulation numérique bidimensionnelle de la structure photovoltaïque "TREBLE" a été effectuée à l'aide du logiciel commercialisé ISE-TCAD (version 8.5) [ch.IV-20]. Ce logiciel est un produit perfectionné de la technologie de conception assistée par ordinateur (Computer Aided Design). Il a été développé par la société suisse ISE (Integrated System Engineering - Zürich), pour la simulation numérique (1D, 2D et 3D) des procédés technologiques de fabrication, du fonctionnement des dispositifs à semiconducteur et des composants optoélectroniques, de la circuiterie et d'autres systèmes physiques (laser, fibres optiques, échangeurs de chaleur,...). Un autre avantage

du logiciel réside dans la possibilité de fonctionnement sur des micro-ordinateurs et sous environnement Unix ou Windows.

Dans ce logiciel, de nombreuses interfaces graphiques conviviales ont été conçues afin de faciliter l'introduction des données et la visualisation des résultats sous une forme de tableau ou de graphe. Toutefois, l'accès aux programmes est accompli par l'utilisation des éditeurs de texte du logiciel, ce qui permet de choisir les algorithmes et les paramètres des méthodes de résolution numérique des systèmes des équations différentielles décrivant le fonctionnement des dispositifs à semiconducteur et d'avoir aussi la possibilité de modifier les paramètres des modèles physiques du transport des porteurs (durée de vie, longueur de diffusion, mobilité,...) et optiques (réflectivité, absorption, indice de réfraction, ...).

Dans une première étape, après l'introduction de la géométrie et la désignation des matériaux ainsi que des niveaux de dopage pour chaque couche constituant la structure, nous procédons à un maillage par zone. En effet, un maillage excessivement fin implique un temps de calcul numérique important alors qu'un maillage étendu diminue la précision des résultats. Pour éviter ces deux cas extrêmes, nous avons effectué un maillage étendu dans les zones dopées uniformément et situées loin des interfaces et un maillage fin au voisinage des zones de charges d'espace (verticale et horizontale) et des interfaces. La distance inter-nœud varie de 10 à 100nm et le nombre des noeuds est optimisé à la valeur 10^3 nœuds. La figure IV-13 montre un exemple du maillage de la structure TREBLE.

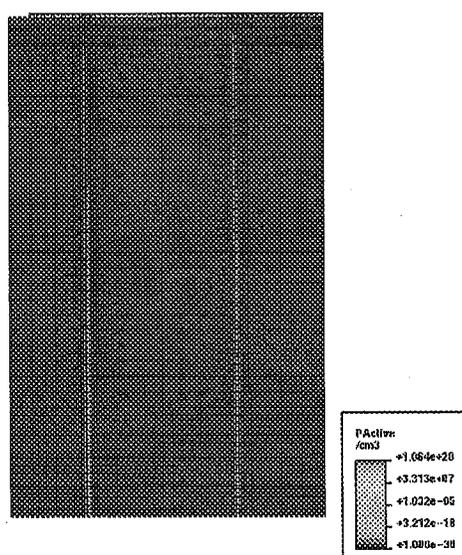


Figure IV-13. Exemple du maillage de la structure TREBLE (M-Draw du logiciel ISE-TCAD).

Ensuite, nous introduisons les données optiques pour chaque couche afin de calculer le taux de génération optique en tenant compte du taux de recouvrement dû à la présence des contacts métalliques de la face avant. Ce taux de génération optique est calculé à partir de l'intégrale suivante :

$$G(x, \lambda) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \alpha_{Si}(\lambda) N_{pi} \cdot \exp(-\alpha_{Si}(\lambda) \cdot x) d\lambda \quad (IV-10)$$

avec α_{Si} est le coefficient d'absorption du silicium, N_{pi} est le flux des photons incidents et x est la profondeur de génération dans le matériau.

Dans une deuxième étape, une résolution numérique bidimensionnelle des équations couplées de Poisson et de continuité des électrons et des trous, est effectuée sous un régime quasi-stationnaire. Dans le cas général, ces équations s'écrivent :

- équation de poisson :

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} (p - n + N_D - N_A) \quad (IV-11)$$

avec ρ est la densité des charges (C.cm⁻³), ϵ_r et ϵ_0 sont respectivement les constantes diélectriques du matériau et du vide.

- équations de continuité des électrons et des trous :

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = G - U + \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_n \\ \frac{\partial p}{\partial t} = G - U + \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_p \end{cases} \quad (IV-12)$$

avec G et U sont les taux de génération optique et de recombinaison, J_n et J_p sont les densités du courant des électrons et des trous définies par :

$$\begin{cases} J_n = q \cdot n \cdot \mu_n \cdot E + q \cdot D_n \cdot \text{grad} n \\ J_p = q \cdot p \cdot \mu_p \cdot E - q \cdot D_p \cdot \text{grad} p \end{cases} \quad (IV-13)$$

(μ_n , μ_p) représentent les mobilités des électrons et des trous (cm²/V.s) et (D_n , D_p) sont les coefficients de diffusion des électrons et des trous (cm²/s).

Les conditions aux limites imposées à cette résolution sont représentées par des vitesses de recombinaison en surface avant, arrière et aux joints des grains. Le potentiel électrostatique et les concentrations des électrons et des trous résultant de cette résolution numérique permettent le calcul des densités de courant des électrons et des trous, des

paramètres physiques du transport et de recombinaison des porteurs ainsi que des caractéristiques courant-tension et du rendement quantique interne.

Toutefois, il est à noter que le modèle physique de la réflexion interne a été modifié en utilisant le modèle de Heavens [ch.IV-21]. Ce modèle est mieux adapté aux calculs des propriétés optiques des couches minces.

Dans le logiciel ISE-TCAD, la durée de vie est calculée à partir du modèle de Scharfetter par l'équation :

$$\tau_n = \tau_{\min} + \frac{\tau_{\max} - \tau_{\min}}{\left(1 + \left(\frac{N_A}{N_{\text{ref}}}\right)^\gamma\right)} \quad (\text{IV-14})$$

avec τ_{\min} est la durée de vie minimale ($\tau_{\min}=0\text{s}$), τ_{\max} est la durée de vie maximale calculée par l'équation ($L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$), N_{ref} est le dopage de référence ($N_{\text{ref}}=10^{16}\text{cm}^{-3}$) et γ est un coefficient qui vaut 1. Le coefficient de diffusion D_n est déterminé à partir de la relation d'Einstein ($\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{kT}{q}$). Cependant, la mobilité des électrons est calculée en utilisant l'équation générale du modèle de Masetti [ch.IV-23] permettant de prendre en considération l'effet du dopage et de la température du matériau :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{\text{dop}} = \mu_{\text{min1}} \exp\left(-\frac{P_c}{N_A + N_D}\right) + \frac{\mu_{\text{const}} - \mu_{\text{min2}}}{1 + \left(\frac{N_A + N_D}{C_r}\right)^\alpha} - \frac{\mu_1}{1 + \left(\frac{C_s}{N_A + N_D}\right)^\beta} \\ \text{avec } \mu_{\text{const}} = \mu_L \left(\frac{T}{300}\right)^{-2,2} \end{array} \right. \quad (\text{IV-15})$$

Dans le cas d'un silicium monocristallin de type p, cette équation s'écrit :

$$\mu_{\text{dop}} = 52,2 + \frac{1417 \left(\frac{T}{300}\right)^{-2,2} - 52,2}{1 + \left(\frac{N_A}{9,8 \cdot 10^{16}}\right)^{0,68}} - \frac{43,3}{1 + \left(\frac{3,34 \cdot 10^{20}}{N_A}\right)^2}$$

Enfin, un effet de rétrécissement de la largeur de la bande interdite doit être considéré au fort dopage ($N > 7 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-3}$). Cet effet a été modélisé par l'équation du modèle de Del Alamo [ch.IV-24]:

$$\Delta E_g^{\text{eff}} (\text{eV}) = A \ln\left(\frac{N}{B}\right) \quad (\text{IV-16})$$

Les coefficients A et B de cette équation déterminés par le modèle de Del Alamo, ne décrivaient pas convenablement le comportement réel du rétrécissement de E_g pour des dopages ($7 \cdot 10^{17}$ - 10^{18}cm^{-3}). En 2003, nous avons proposé après correction de ce modèle, les valeurs des coefficients suivantes ($A=15,5 \cdot 10^{-3} \text{e.V}$ et $B=3 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) [ch.IV-24].

IV.4.4. Résultats de la simulation numérique

La simulation numérique des structures photovoltaïques TREBLE a été effectuée sous les conditions d'éclairement global AM1,5G (100mW/cm^2). Le choix des paramètres à étudier était guidé par les études théoriques et expérimentales déjà réalisées ainsi que par les moyens technologiques utilisés pour la réalisation des cellules photovoltaïques. Cinq paramètres à faire varier sont retenus : la taille du grain, le dopage de la base, la profondeur de diffusion du phosphore dans les joints de grain, la vitesse de recombinaison dans les joints des grains, et la durée de vie dans le grain. Les autres paramètres caractéristiques de la structure TREBLE sont fixés à des valeurs (décrites précédemment) proches de celles mesurées expérimentalement.

Les différentes tailles des grains $G_S = 4 \mu\text{m}$, $G_S = 10 \mu\text{m}$, $G_S = 30 \mu\text{m}$ sont choisies par rapport aux procédés technologiques utilisés. En effet le laboratoire PHASE réalise des dépôts de silicium polycristallin de $3 \mu\text{m}$ à $30 \mu\text{m}$ selon les traitements utilisés.

Les niveaux de dopage de la base affectent les performances des structures photovoltaïques. Ils réduisent la durée de vie des porteurs minoritaires s'ils sont élevés ($> 10^{17} \text{cm}^{-3}$). De ce fait, nous considérons des valeurs de N_A (10^{15} - 10^{17}cm^{-3}) [ch.IV-22].

La vitesse de recombinaison aux joints de grain S_{jg} varie entre 10^2 et 10^6cm/s . Cette grandeur traduit la qualité du matériau en volume et elle varie des valeurs expérimentales à des valeurs surestimées afin de mettre en évidence le potentiel des matériaux possédant de meilleures propriétés.

Les calculs sont effectués pour une profondeur de diffusion du phosphore dans les joints de grains variable X_{jg} (1 - $7 \mu\text{m}$). En technologie, il est possible de maîtriser cette diffusion en variant le temps et la température lors de la réalisation de l'émetteur. De ce fait, il est intéressant d'explorer les possibilités théoriques de ce phénomène.

La durée de vie dans le grain est un paramètre important de la simulation numérique. Pour cela, nous avons choisi des valeurs de τ_n possibles à réaliser ($1 \mu\text{s}$ - $0.01 \mu\text{s}$).

Enfin, notre étude consiste à programmer l'ensemble des combinaisons possibles des paramètres décrits précédemment, afin d'obtenir pour chaque cas : le courant de court circuit, la tension en circuit ouvert, le facteur de forme, le rendement de conversion et le rendement quantique interne.

A) Effet de la taille des grains

La figure IV-14 illustre l'effet de la taille des grains sur le rendement de conversion pour deux structures photovoltaïques simulée chacune par un ensemble différent des paramètres. Le premier ensemble correspond au cas le plus défavorable avec une forte vitesse de recombinaison en surface des joints des grains ($S_{jg}=10^6\text{cm/s}$), une faible durée de vie des porteurs minoritaires dans le grain ($\tau=0.01\mu\text{s}$) et une faible profondeur de diffusion du phosphore dans les joints des grains ($X_{jg}=1\mu\text{m}$). Tandis que le deuxième ensemble représente le cas optimal de la structure TREBLE avec un minimum de recombinaison dans les joints des grains ($S_{jg}=10^2\text{cm/s}$), une profonde diffusion du phosphore dans les joints ($X_{jg}=7\mu\text{m}$) et une durée de vie importante ($\tau=1\mu\text{s}$).

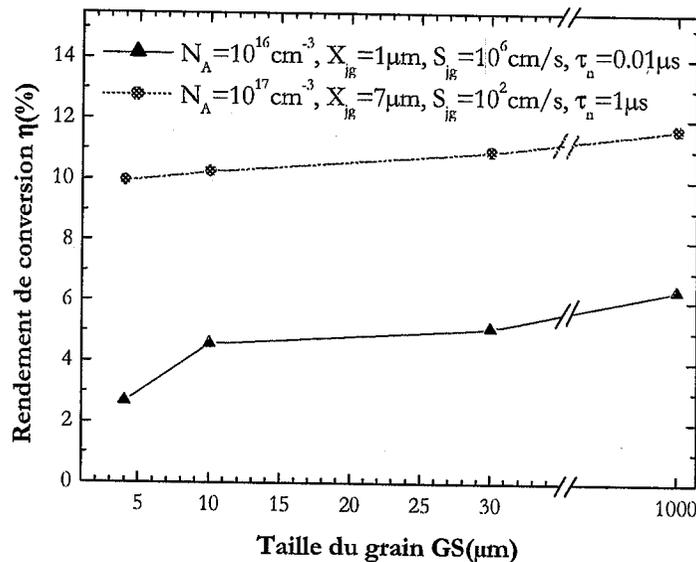


Figure IV-14. Effet de la taille des grains sur le rendement de conversion des structures photovoltaïques TREBLE.

L'augmentation de la taille des grains affecte le rendement de conversion des cellules photovoltaïques. Cette augmentation est très importante pour des tailles des grains inférieures à $10\mu\text{m}$. Au-delà de cette valeur, le rendement de conversion dépend

beaucoup plus des autres paramètres tels que la vitesse de recombinaison en surface des joints des grains, la durée de vie dans les grains et la profondeur de diffusion du phosphore le long des joints.

Le tableau IV-2 indique les résultats des caractéristiques I-V de la simulation numérique des structures photovoltaïques avec les deux ensembles des paramètres cités et en fonction de la taille des grains.

Tableau IV-2. Résultats des simulations numériques de la caractéristique I-V en fonction de la taille des grains.

Ensemble des paramètres	GS(μm)	I_{cc} (mA)	V_{co} (mV)	FF(%)	η (%)
$N_A=10^{15}\text{cm}^{-3}$, $\tau_n=0,01\mu\text{s}$ $S_{ig}=10^6\text{cm/s}$, $X_{ig}=1\mu\text{m}$	4	11,11	363,18	66,23	2,67
	10	14,07	419,23	68,18	4,59
	30	15,63	444,04	73,96	5,13
	1000	19,99	463,12	74,18	6,38
$N_A=10^{17}\text{cm}^{-3}$, $\tau_n=0,01\mu\text{s}$ $S_{ig}=10^2\text{cm/s}$, $X_{ig}=7\mu\text{m}$	4	21,45	510,13	70,47	9,98
	10	28,63	525,51	74,06	10,28
	30	28,64	538,27	81,11	9,98
	1000	30,1	550,07	83,05	11,7

La figure IV-15 illustre l'effet de la taille des grains sur le rendement quantique interne, pour les deux structures photovoltaïques caractérisées par les paramètres du tableau IV-2.

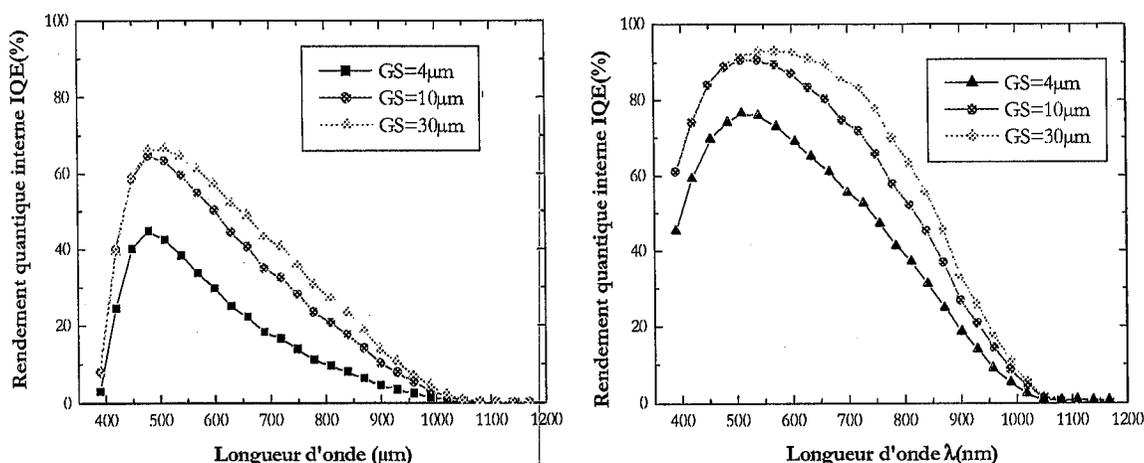


Figure IV-15. Effet de la taille des grains sur le rendement quantique interne des deux cellules solaires.

Pour les deux structures photovoltaïques simulées, nous constatons qu'une augmentation de la taille des grains permet une bonne amélioration des performances électriques (courant de court-circuit, tension en circuit ouvert et rendement) et du rendement quantique interne. Ces variations sont d'autant plus importantes pour le premier ensemble des paramètres. En effet, ceci peut être expliqué par le fait qu'une augmentation de la taille des grains induit moins de joints des grains et par conséquent moins de recombinaison en volume du silicium polycristallin. Aux grandes tailles des grains, les performances électriques et le rendement quantique interne présentent des faibles variations. Pour ces valeurs, le comportement du silicium polycristallin tend vers celui d'un matériau monocristallin, avec un rendement de conversion de 11,7%.

Par ailleurs, le rendement quantique interne est déterminé non seulement par la taille des grains mais aussi par l'ensemble des autres paramètres (dopage de la base, vitesse de recombinaison dans le joint, profondeur de diffusion et durée de vie). De ce fait, l'étude des autres paramètres est indispensable pour une meilleure compréhension des facteurs limitatifs des performances de ces structures photovoltaïques. L'étude qui suit n'est présentée que pour la taille du grain $GS=4\mu\text{m}$ observée sur nos échantillons.

B) Effet du dopage de la base

La figure IV-16 montre l'effet du niveau de dopage de la base sur le rendement de conversion des structures photovoltaïques TREBLE en fonction de la profondeur de diffusion du phosphore et de la vitesse de recombinaison dans le joint de grain.

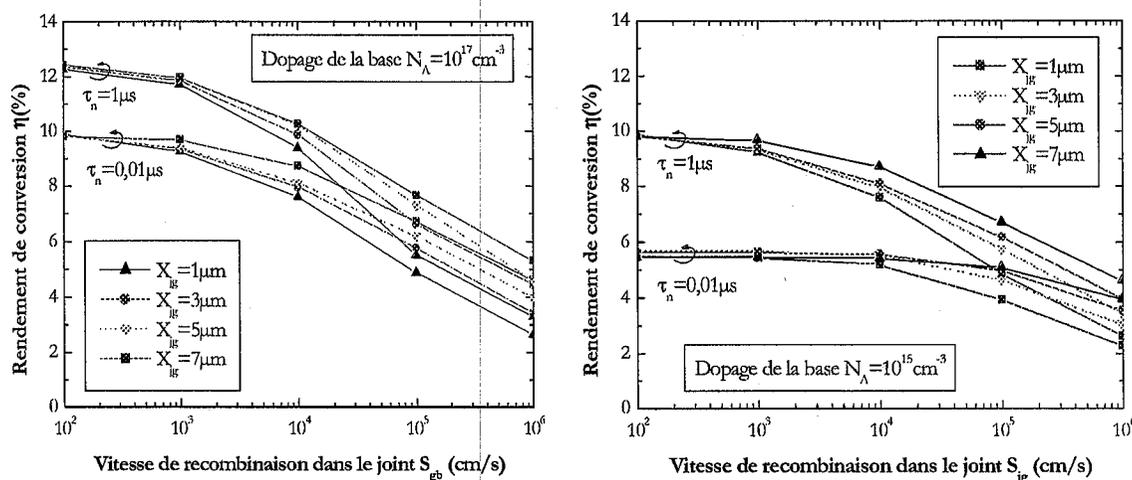


Figure IV-16. Effet du dopage sur le rendement de conversion en fonction de S_{jg} et de X_{jg} .

L'augmentation du niveau de dopage de la base permet une amélioration remarquable du rendement de conversion des structures photovoltaïques. Cette amélioration est d'autant plus importante que la durée de vie des porteurs minoritaires dans la base est élevée. En effet, lorsque le niveau du dopage de la base augmente, la concentration des porteurs minoritaires augmente aussi, ce qui permet de compenser les pertes des porteurs recombinés dans les joints des grains. Si ces pertes deviennent importantes, cas des grandes vitesses de recombinaison S_{ig} (10^5 - 10^6 cm/s), le rendement de conversion diminue rapidement en présentant plutôt une forte dépendance avec la profondeur de la diffusion du phosphore dans le joint de grain.

Les rendements quantiques internes des structures photovoltaïques modélisées par une durée de vie $\tau_n=0,01\mu s$ et une taille des grains $GS=4\mu m$, sont illustrés sur la figure IV-17.

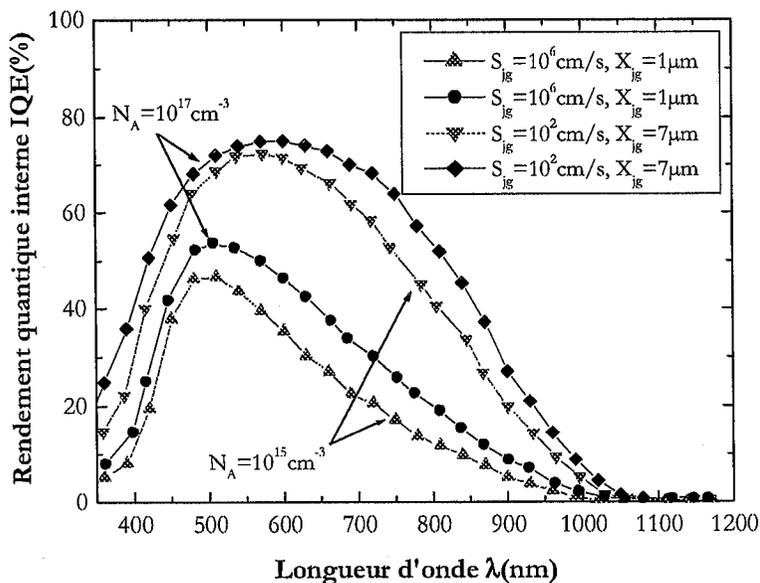


Figure IV-17. Effet du dopage sur le rendement quantique interne des structures photovoltaïques TREBLE.

Ces courbes du rendement quantique interne montrent l'effet important du niveau de dopage de la base qui se présente essentiellement aux longueurs d'ondes (500-1000nm). Toutefois, nous observons une légère amélioration du rendement quantique de l'émetteur (300-500nm). Ceci est dû au fait que la jonction métallurgique est repoussée vers la surface (amincissement de l'émetteur).

Enfin, comme il est illustré sur la figure IV-17, les variations du rendement quantique interne les plus importantes sont dominées par les changements de la vitesse de recombinaison et de la profondeur de la diffusion du phosphore dans le joint de grain.

C) Effet de la profondeur de diffusion des dopants dans les joints des grains

La figure IV-18 montre l'effet de la profondeur de la diffusion du phosphore dans les joints des grains sur les performances électriques des structures photovoltaïques TREBLE. Dans cette étude, nous avons considéré seulement un niveau du dopage de la base de 10^{17}cm^{-3} et une durée de vie des porteurs minoritaires de $0,01\mu\text{s}$. Ces valeurs sont proches des valeurs mesurées sur nos échantillons.

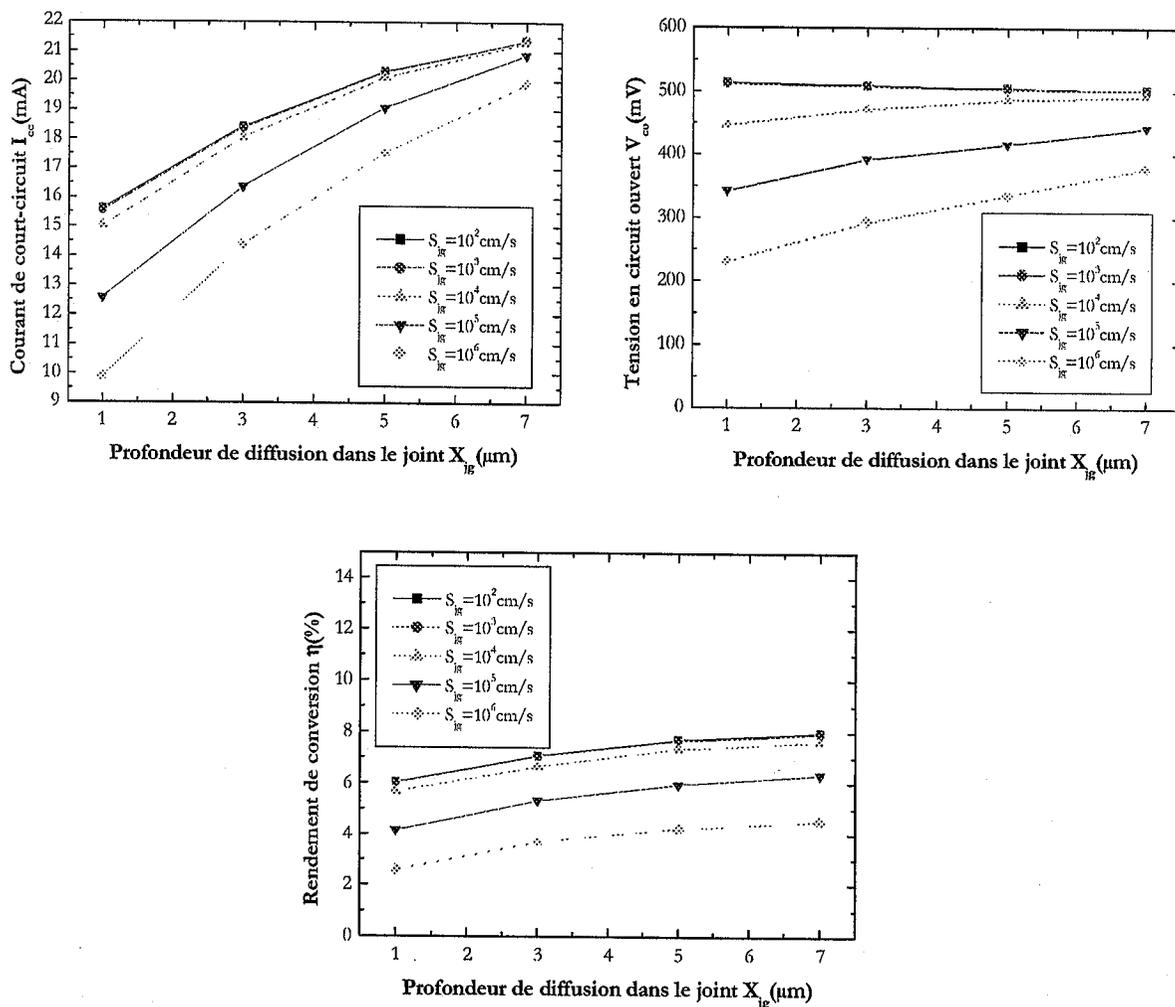


Figure IV-18. Effet de la profondeur de diffusion des dopants sur les performances électriques de la structure TREBLE.

Lorsque la profondeur de la diffusion des dopants dans les joints des grains s'accroît, nous constatons une augmentation de chacune des performances électriques (courant de court-circuit, tension en circuit ouvert et rendement de conversion). En effet, quand la diffusion du phosphore est profonde dans le joint de grain, la densité des pièges recombinants diminue et il s'en déduit une augmentation de la tension en circuit ouvert ainsi qu'un nombre important des porteurs collectés qui contribuent au courant de court-circuit. En conséquence, cette diffusion de dopant dans les joints des grains joue le rôle d'un procédé de passivation des défauts du silicium polycristallin.

L'effet de la profondeur de diffusion des dopants dans les joints des grains sur le rendement quantique interne est représenté sur la figure IV-19.

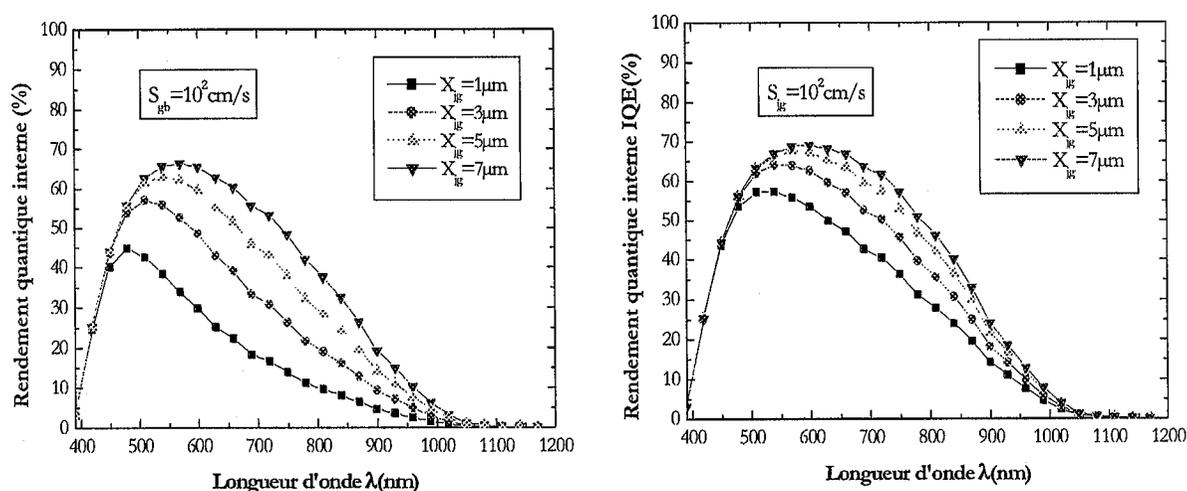


Figure IV-19. Effet de la profondeur de diffusion des dopants sur le rendement quantique interne.

L'accroissement de la profondeur de diffusion des dopants dans les joints des grains permet une nette amélioration de la collection des porteurs minoritaires, essentiellement dans la base. Par ailleurs, dans le cas des diffusions profondes des dopants, la vitesse de recombinaison en surface S_{ig} n'influe presque plus sur la collection des porteurs, contrairement au cas des faibles profondeurs de diffusion. Ceci montre clairement l'effet de compensation des pertes dues aux recombinaisons en volume de la base. Par conséquent, le concept de la structure photovoltaïque "TREBLE" offre une possibilité d'augmenter la collection des porteurs et de diminuer les recombinaisons en volume en utilisant une diffusion préférentielle "naturelle" des dopants.

D) Effet de la vitesse de recombinaison des porteurs dans les joints des grains

La figure IV-20 représente l'effet de la vitesse de recombinaison dans le joint de grain sur les performances électriques des structures photovoltaïques "TREBLE".

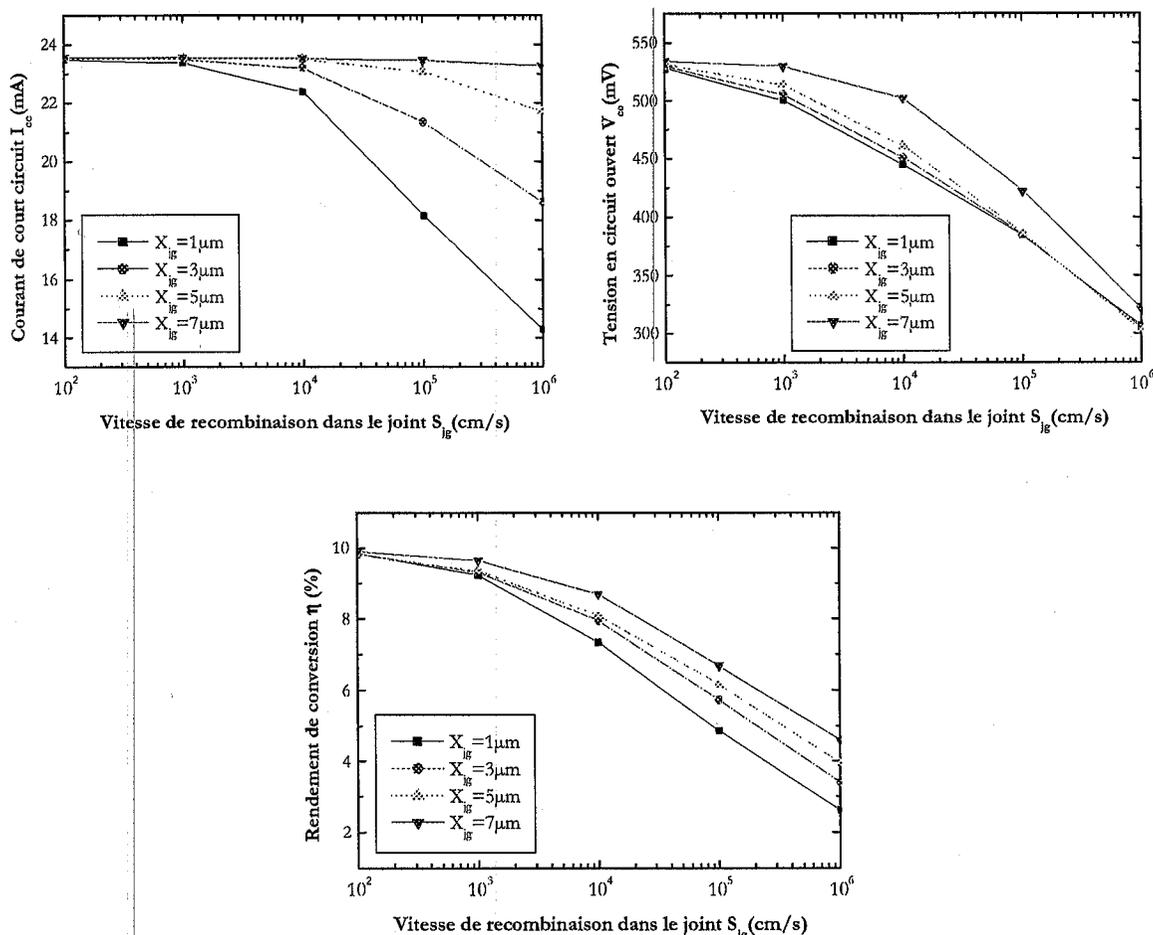


Figure IV-20. Effet de la vitesse de recombinaison dans le joint de grain sur les performances électriques de la structure TREBLE

L'augmentation de la vitesse de recombinaison dans le joint de grain diminue de façon considérable les performances électriques des structures TREBLE. Cette diminution est beaucoup plus importante pour les faibles profondeurs de diffusion des dopants dans les joints des grains. Cependant, le paramètre le plus affecté par l'augmentation de la vitesse de recombinaison S_{gb} est la tension en circuit ouvert. En effet,

une forte recombinaison en volume de la base augmente le courant de saturation de la diode, ce qui se traduit par une chute importante de la tension en circuit ouvert.

Ces résultats sont corroborés par les courbes des rendements quantiques internes obtenus dans les mêmes conditions (figure IV-21).

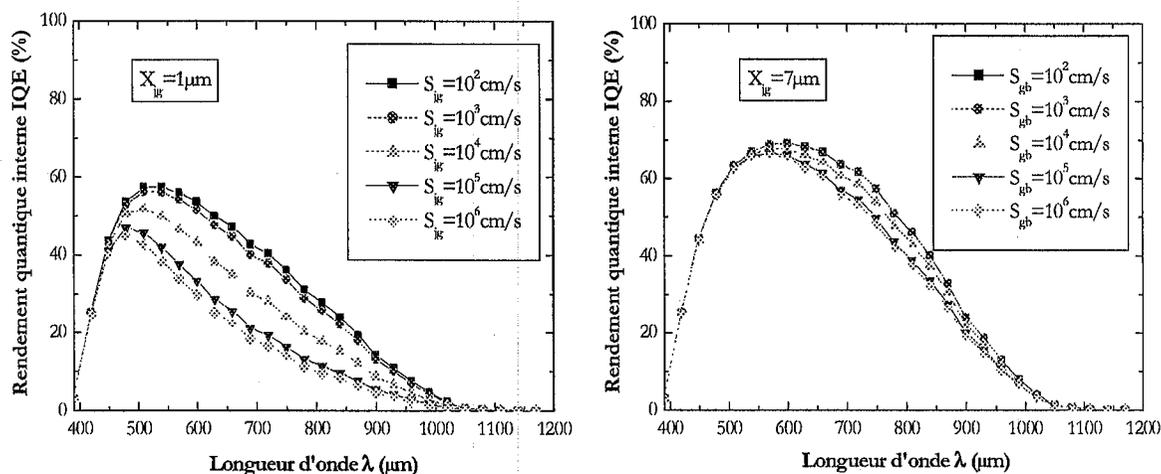


Figure IV-21. Effet de la vitesse de recombinaison S_{jg} sur le rendement quantique interne.

Comme nous l'avons prévu, l'augmentation de la vitesse de recombinaison S_{jg} conduit à une dégradation de la collection des porteurs, essentiellement dans la région de la base où les joints des grains constituent des sites importants de recombinaison. Cette dégradation est beaucoup plus importante pour une faible profondeur de la diffusion des dopants. Ceci montre l'effet de passivation des joints des grains par une diffusion préférentielle des dopants le long des joints.

Dans la technologie, afin de pallier cet effet néfaste des recombinaisons localisées dans les joints des grains du silicium polycristallin, nous faisons recours généralement aux procédés de passivation des défauts du silicium polycristallin par les techniques conventionnelles de l'hydrogénation (in-situ ou ex-situ) ou encore par les recuits thermiques des couches antireflets à base de nitrure de silicium hydrogéné durant le recuit des contacts métalliques déposés par sérigraphie. Toutefois, si la diffusion préférentielle du phosphore le long des joints des grains est contrôlée technologiquement, alors elle peut constituer une nouvelle voie de passivation des défauts du silicium polycristallin.

E) Effet d'un champ de dérive en surface arrière

Dans la littérature, plusieurs chercheurs ont montré que l'incorporation d'un champ de dérive dans la région de la base donne la possibilité d'augmenter la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et par conséquent améliorer le rendement quantique interne et le rendement de conversion des cellules photovoltaïques à base de silicium en couche mince [ch.IV-25,26]. L'augmentation de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires peut être effectuée en variant le dopage de la base en fonction de l'épaisseur de la base. De ce fait, un champ électrique se forme et entraîne les porteurs minoritaires vers la jonction, ce qui conduit à une longueur de diffusion améliorée.

La longueur de diffusion des porteurs minoritaires L_e est liée à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires sans champ de dérive L_n , par l'équation [ch.IV-27] :

$$L_e = L_n(\beta L_n + 1) \quad (\text{IV-17})$$

où β est un coefficient déterminé par le profil de dopage :

$$N_a(x) = N_a(0) \cdot \exp(\beta x) \quad (\text{IV-18})$$

Dans le cas de notre structure photovoltaïque, l'épaisseur totale est de $25\mu\text{m}$ répartie entre un champ de surface arrière p^+ dopé à $5 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ et une base de type p dopé à 10^{17}cm^{-3} , le coefficient β vaut $0,1574\mu\text{m}^{-1}$. Si nous considérons la longueur de diffusion $L_n=4\mu\text{m}$, estimée à partir des mesures du rendement quantique interne, l'équation IV-17 donne une longueur de diffusion $L_e=6,07\mu\text{m}$ (figure IV-22).

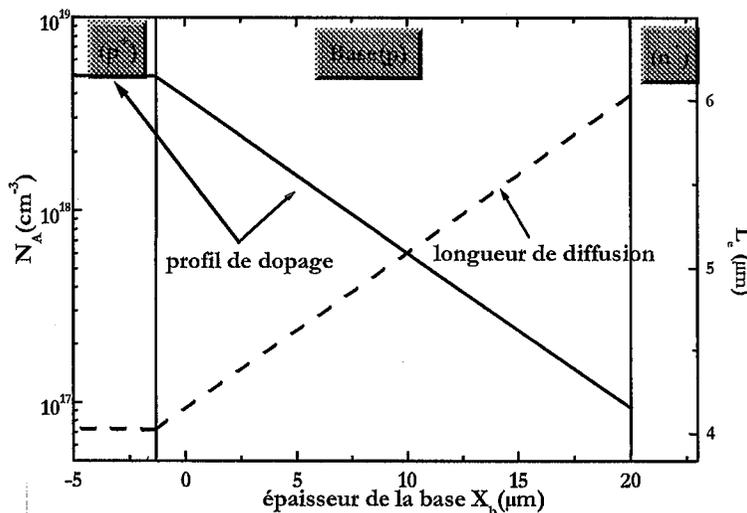


Figure IV-22. Longueur de diffusion des porteurs minoritaires et niveau de dopage de la base de la structure photovoltaïque à base de silicium polycristallin en couche mince.

La contribution du champ de dérive au rendement quantique interne des cellules photovoltaïques au silicium polycristallin est représentée sur la figure ci-dessous. Le champ de dérive permet une collection importante des porteurs minoritaires dans la région de la base où la longueur de diffusion de ces porteurs est améliorée.

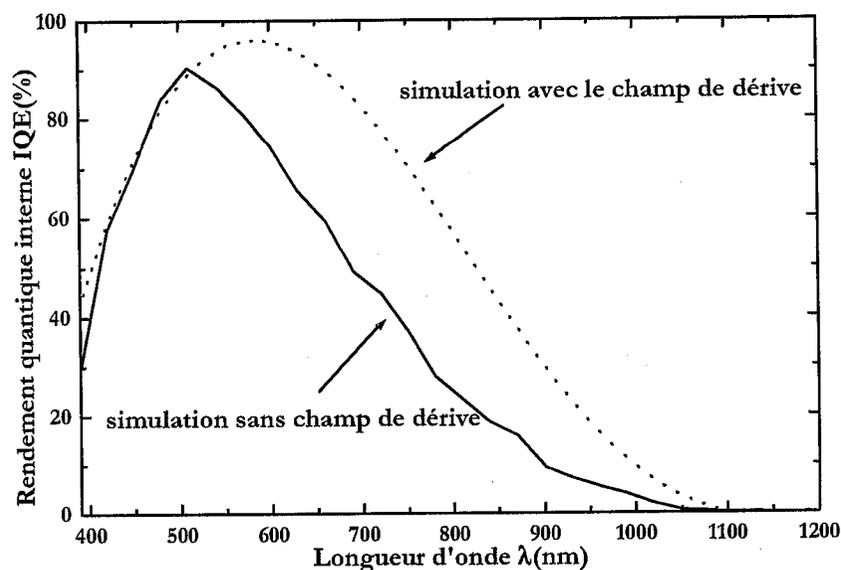


Figure IV-23. Contribution du champ de dérive dans le rendement quantique interne [ch.IV-28].

Ces résultats sont confirmés également par ceux de la caractéristique courant-tension calculée et qui montrent qu'un rendement de conversion de 5,6% peut être obtenu en incorporant un champ de dérive dans la région de la base. Ce rendement de conversion n'est que de 3,56% dans le cas d'une cellule photovoltaïque sans champ de dérive au niveau de la base.

IV.4.5. Etude comparative : simulation et expérience

Afin de valider notre modèle "TREBLE" de la simulation numérique bidimensionnelle des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince, nous avons comparé les résultats obtenus de la simulation avec ceux des mesures expérimentales de la caractéristique I-V et du rendement quantique. Nos paramètres déduits de la caractérisation montrent qu'une taille du grain de $4\mu\text{m}$ et une longueur de diffusion des électrons dans la base de $4\mu\text{m}$ ont été observées sur nos cellules photovoltaïques.

La figure IV-24 compare le rendement quantique interne entre la simulation numérique et l'expérience pour les mêmes paramètres.

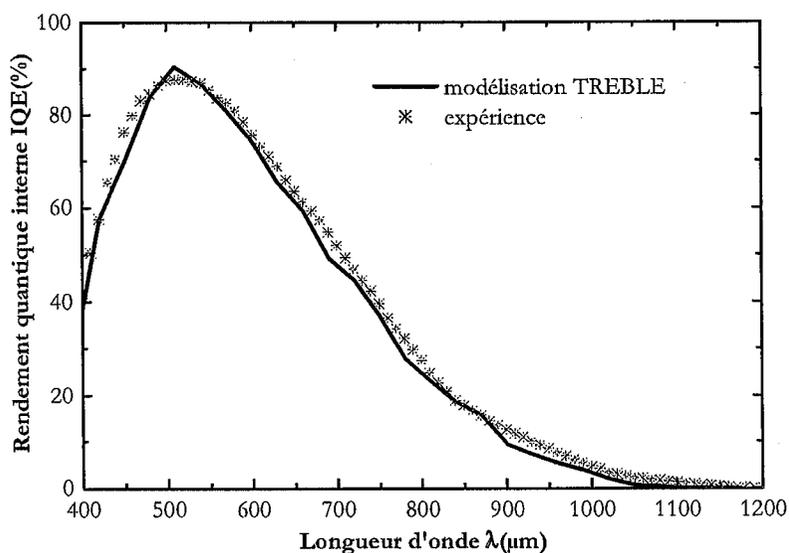


Figure IV-24. Comparaison des résultats de l'expérience et de la simulation numérique en utilisant le modèle TREBLE.

Les écarts simulation - expérience du rendement quantique interne ont été minimisés par la méthode des moindres carrés pour chaque ensemble des paramètres (X_{jg} et S_{jg}) de la simulation numérique. Ainsi, les paramètres optimaux obtenus sont : $X_{jg}=2,5\mu\text{m}$ et $S_{jg}=10^5\text{cm/s}$. Ces résultats sont en bonne corrélation avec les données expérimentales déduites à partir des différentes caractérisations.

Par ailleurs, ces résultats sont confirmés aussi par l'étude comparative simulation - expérience de la caractéristique I-V. Un rendement de conversion théorique obtenu de 4,04% proche de celui de l'expérience 3,7% (tableau IV-3). La différence provient essentiellement du facteur de forme qui est « presque » idéal dans le cas de la simulation, et qui donc engendre un rendement potentiel plus élevé.

Tableau IV-3. Etude comparative simulation - expérience de la caractéristique I-V

Résultats	I_{cc} (mA)	V_{co} (mV)	FF(%)	η (%)
simulation	17.75	356.67	67.65	4.04
expérience	17.69	347.1	57.94	3.70

Ainsi, notre modèle "TREBLE" est validé non seulement pour analyser les cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince mais aussi pour être employé comme outil dans l'optimisation des paramètres internes du silicium polycristallin dans l'objectif d'augmenter efficacement le rendement de conversion. Par exemple, pour une longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans la base de $4\mu\text{m}$ et une taille du grain de $4\mu\text{m}$, les valeurs optimales de $S_{jg} = 10^3 \text{ cm/s}$ et $X_{jg} = 7\mu\text{m}$ permettront d'atteindre un rendement de conversion de 10%. D'autre part, la fabrication des couches du silicium polycristallin beaucoup plus minces ($< 5\mu\text{m}$) relaxe facilement le mécanisme de la diffusion préférentielle des dopants le long des joints des grains X_{jg} . Il va sans dire que le contrôle expérimental de la diffusion préférentielle le long des joints de grains n'est pas facile dans la mesure ou celui-ci induit simultanément une diffusion du dopant dans le grain, créant ainsi une zone morte importante. Des traitements thermiques spécifiques sont actuellement en cours d'étude pour favoriser l'un au détriment de l'autre. Concernant la réduction de la vitesse de recombinaison aux joints de grains, une optimisation très poussée de l'hydrogénation du poly-Si, soit par plasma hydrogène atomique ou par nitrure de silicium hydrogéné est absolument nécessaire. Il faut noter que le plasma d'hydrogène fournit une concentration importante d'hydrogène atomique mais engendre un décapage de la surface, donc un compromis doit être trouvé. En revanche, le dépôt de nitrure de silicium riche en hydrogène a un effet bénéfique sur la passivation de surface mais produit peu d'hydrogène atomique diffusant dans le poly-Si mais qui est absolument nécessaire à la passivation des joints des grains. Un traitement thermique postérieur au dépôt est donc nécessaire mais doit également être optimisé car il peut favoriser la diffusion des dopants et créer un court-circuit (shunt) dans la structure.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé l'effet photovoltaïque ainsi que les grandeurs physiques de la caractéristique I-V et du rendement quantique interne des cellules solaires. Ensuite, nous avons présenté les résultats des mesures expérimentales effectuées sur deux structures photovoltaïques différentes : (Si-poly(n^+pp^+)/SiO₂/Si-mono(p)) et (Si-poly(n^+p)/Si-mono(p^+)). L'aspect isolant de la couche SiO₂ de la première structure a nécessité un procédé de métallisation par évaporation sous vide, tandis qu'une sérigraphie

a été utilisée pour le dépôt des contacts métalliques sur la deuxième structure. Les rendements de conversion de ces structures sont de 3,56 et 4,14%, respectivement.

Ensuite, nous avons présenté un état de l'art de la modélisation et de la simulation numérique bidimensionnelle des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin. Puis, nous avons exposé notre modèle original "TREBLE" permettant de prendre en considération non seulement l'aspect colonnaire de la croissance des grains avec des joints de grain caractérisés par une vitesse de recombinaison en surface mais aussi du phénomène de la diffusion préférentielle des dopants le long des joints. La simulation numérique des structures photovoltaïques a été effectuée par le logiciel "ISE-TCAD" en utilisant ce modèle. Les résultats issus de cette simulation nous ont permis de déterminer les paramètres limitatifs des performances des cellules. Ces paramètres sont : la taille du grain G_S , le niveau du dopage de la base N_A , la profondeur de la diffusion préférentielle du phosphore X_{jg} et la vitesse de recombinaison dans le joint de grain S_{jg} . Cependant, l'étude de l'effet de ces paramètres sur la caractéristique I-V et le rendement quantique interne ont montré qu'une taille du grain $G_S=4\mu\text{m}$, un niveau de dopage de la base $N_A=10^{17}\text{cm}^{-3}$, une grande profondeur de diffusion $X_{jg}=7\mu\text{m}$ et une faible vitesse de recombinaison dans le joint de grain $S_{jg}=10^2\text{cm/s}$, permettent d'obtenir un rendement de conversion théorique optimal proche de 10%. Toutefois, nous avons montré l'intérêt que joue la diffusion préférentielle du phosphore dans la passivation du volume de la structure photovoltaïque grâce à une réduction de l'effet néfaste des recombinaisons dans les joints des grains.

L'étude théorique de l'incorporation d'un champ de dérive de la base a montré la possibilité d'amélioration du rendement quantique interne, essentiellement dans la région de la base, et du rendement de conversion qui atteint une valeur de 5,6% avec une longueur de diffusion des électrons de $4\mu\text{m}$, une profondeur de la diffusion de $2,5\mu\text{m}$ et une vitesse de recombinaison de 10^5cm/s .

Par ailleurs, l'étude comparative des résultats de la simulation numérique et de l'expérience a permis la validation du modèle TREBLE en montrant sa capacité dans la simulation des cellules photovoltaïques au silicium polycristallin en couche mince.

IV.6. Bibliographie

- [ch.IV-1]- **A. Zerga, B. Benyoucef and J.-P. Charles** "Insufficiencies of the Single Exponential Model and Efficiency of the Double Exponential Model in the Optimization of Solar Cells Efficiency" *Active and Passive Electronic Components, Vol. 21, p. 265* (1998)
- [ch.IV-2]- **M. A. Green** "Solar Cells – Operating Principles, Technology and System Applications" edited by Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J. 07632 (1982)
- [ch.IV-3]- **J.-P. Charles, I. Mekkaoui-Allaoui and G. Bordure** "A Critical Study of the Effectiveness of the Characterization of Solar Cells" *Solid-State Electronics, Vol. 28, N°08, p. 807* (1985)
- [ch.IV-4]- **S. Bourdais** "Etude du Dépôt et des Propriétés Physiques du Silicium Polycristallin obtenu par le procédé RTCVD sur Substrats de Mullite. Application aux Cellules Photovoltaïques en Couches Minces" *Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg* (2000)
- [ch.IV-5]- **R. Brendel, M. Hirsch, R. Plieninger and R. Werner** "Quantum efficiency analysis of thin-layer silicon solar cells with back surface fields and optical confinement" *IEEE Transactions on Electronics Devices, ED-43(7), p.1104* (1996)
- [ch.IV-6]- **L. Debarge** "Etude de Procédés Industrialisables de Réalisation d'émetteurs Sélectifs de Cellules Photovoltaïques à Base de Silicium" *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg – France* (2001)
- [ch.IV-7]- **M. Böhm, H. C. Scheer and H.-G. Wagemann** "A Two-Dimensional Model for Polycrystalline Silicon Solar Cells" *Solar Cells, Vol. 13, p. 29* (1984)
- [ch.IV-8]- **J. Dugas** "Modeling of Material Properties Influence on Back Junction Thin Polycrystalline Silicon Solar Cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 43, p. 193* (2001)
- [ch.IV-9]- **A. Ben Arab, N. Fourati and N. Lakhoua** "Preferential Doping Contribution to the Photoresponse of Polysilicon Solar Cells" *Solar Cells, Vol. 29, p. 49* (1990)
- [ch.IV-10]- **A. Ben Arab** "Photovoltaic Properties and High Efficiency of Preferentially Doped Polysilicon Solar Cells" *Solid State Electronics, Vol. 38, N° 08, p. 1441* (1995)
- [ch.IV-11]- **K.-I. Kurobe, Y. Ishikawa, Y. Yamamoto, T. Fuyuki and H. Masunami** "Analysis of Device Performance by Quasi Three-Dimensional Simulation for Thin Film Polycrystalline Silicon Solar Cells with Columnar Structure" *Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40, p. 6738* (2001)
- [ch.IV-12]- **T. Matsui, T. Yamazaki, A. Nagatani, K. Kino, H. Takakura and Y. Hamakawa** "2D-Numerical Analysis and Optimum Design of Thin Film Silicon Solar Cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 65, p. 87* (2001)
- [ch.IV-13]- **Y. Ishikawa, Y. Yamamoto, T. Hatayama, Y. Uraoka and T. Fuyuki** "Effects of Grain Boundaries in Polycrystalline Silicon Thin-Film Solar Cells Based on the Two-Dimensional Model" *Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 65, p. 201* (2001)
- [ch.IV-14]- **T. Fujisaki, A. Yamada and M. Konagai** "Effects of Grain Boundaries on Cell Performance of Polysilicon Thin Film Solar Cells by 2D-Simulation" *Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 74, p. 331* (2001)

- [ch.IV-15]- **S. Bourdais, A. Slaoui, G. Beaucarne, J. Poortmans, E. Christoffel and A. Zerga** "Three-Dimensional Emitter Based on Locally Enhanced Diffusion (TREBLE) Structure : Modelling and Formation" *Solid State Phenomena, Vol. 82-84, p.713* (2002)
- [ch.IV-16]- **S. A. Edminston, G. Heiser, A.B. Sproul and M.A. Green** "Improved Modelling of Grain Boundary Recombination in Bulk and p-n Junction Regions of Polycrystalline Silicon Solar Cells" *Journal of Applied Physics, Vol. 80(12), p. 6783* (1996)
- [ch.IV-17]- **P. A. Altermatt and G. Heiser** "Development of a Three-Dimensional Numerical Model of Grain Boundaries in Highly Doped Polycrystalline Silicon and Applications to Solar Cells" *Journal of Applied Physics, Vol. 91(7), p. 4271* (2002)
- [ch.IV-18]- **Y. Ishikawa, K. Nishioka, Y. Yamamoto, T. Hatayama, Y. Uraoka and T. Fuyuki** "Effect of Hydrogen Plasma Passivation for Columnar Poly-Si Thin Film Deposited on Foreign Substrate" *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich (Germany), p. 1682* (2001)
- [ch.IV-19]- **E. Christoffel, M. Rusu, A. Zerga, S. Bourdais, S. Noël and A. Slaoui** "A Two-Dimensional Modelling of the Fine-Grained Polycrystalline Silicon Thin Film Solar Cells" *Thin Solid Films, Vol. 403-404, p. 258* (2002)
- [ch.IV-20]- **T. Fichtner** "ISE-TACD Release 8.5 Manuals" *published by the Integrated System Engineering -Zürich* (2002)
- [ch.IV-21]- **O. S. Heavens** "Optical Properties for Thin Films" *Edited by Dover, New-York* (1965)
- [ch.IV-22]- **A. Zerga, F. Dujardin, J.-P. Charles and B. Benyoucef** "Etude de la Modélisation du Silicium Polycristallin Déposé en Couche Mince sur Substrat Economique par un Procédé Technologique non Polluant RT-CVD" *Congrès Euro - Méditerranéen de la Matière Condensée, Tlemcen -Algérie* (2001)
- [ch.IV-23]- **G. Masetti, M. Severi, and S. Solmi** "Modeling of carrier mobility against carrier concentration in Arsenic-, Phosphorus- and Boron-doped Silicon," *IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-30, p. 764* (1983)
- [ch.IV-24]- **A. Zerga, F. Dujardin, B. Benyoucef and J.-P. Charles** "A New Coefficients of the Minority Carrier Lifetime and Bandgap Narrowing Models in the Transparent Emitter of the Thin Film Silicon Solar Cells" *Active and Passive Electronic Components, Vol. 24(3), p.141*(2003)
- [ch.IV-25]- **G. F. Zheng, W. Zhang, Z. Shi, D. Thorp, R. B. Bergmann and M. A. Green** "High-Efficiency Drift-Field Thin Film Silicon Solar Cells Grown on Electronically Inactive Substrates" *Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 51, p.95* (1998)
- [ch.IV-26]- **A. Zerga, E. Christoffel and A. Slaoui** "Two-Dimensional Modelling of Polycrystalline Silicon Thin Film Solar Cells" *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vol.2, p. 1053* (2003)
- [ch.IV-27]- **K. J. Weber, A. Cuevas and A. W. Blakers** "The Influence of Drift-Fields in Thin Silicon Solar Cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 45, p.151* (1997)
- [ch.IV-28]- **A. Zerga, A. Slaoui, J.-P. Charles, N.-E. Chabane-Sari and B. Benyoucef** "Drift-Field Effects on Thin Film Polycrystalline Silicon Solar Cells Using Two-dimensional Numerical Modelling" *International Conference on Photovoltaic and Wind Energies ICPWE, Tlemcen (Algeria)* (2003)

Conclusion générale et perspectives

V.I. Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse était non seulement la mise en évidence des différents paramètres physiques et technologiques responsables sur la dégradation des performances des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince déposée par procédé "RT-CVD", mais aussi la démonstration du potentiel théorique de cette filière qui présente une alternative intéressante pour la réalisation des dispositifs efficaces et à faible coût.

Après une introduction présentant l'évolution de la production photovoltaïque dans le monde, ainsi que l'intérêt potentiel des couches minces de silicium polycristallin pour une future industrie photovoltaïque, nous avons présenté un état de l'art de la filière photovoltaïque silicium polycristallin en couche mince. En outre, nous avons abordé les notions fondamentales concernant les dépôts CVD qui nous ont permis de comprendre les mécanismes physiques et chimiques de croissance responsables sur la détermination de la qualité des couches de silicium polycristallin réalisées. Ensuite, nous avons présenté le principe du dépôt CVD assisté par lampes halogènes et le réacteur RT-CVD utilisé pour la réalisation des couches minces Si-poly. La caractérisation de ces couches Si-poly déposées sur substrats Si-mono et SiO₂ a montré que la température joue un rôle important dans la détermination de la taille du grain et de la vitesse de dépôt. Les épaisseurs de ces couches sont proches de 30µm, pour une température de dépôt de 1100°C. Cependant, la taille du grain varie entre 1-4µm et jusqu'à 10µm avec une croissance colonnaire. La qualité optique des couches Si-poly réalisées montre une réflectivité importante à la surface avant et aux interfaces qui nécessite l'ajout d'une couche antireflet.

Ensuite, nous avons présenté une étude détaillée des effets des joints de grain sur les propriétés de transport des porteurs et de la diffusion du phosphore dans le silicium polycristallin. Cette étude a révélé la présence des niveaux pièges à l'intérieur des joints de grain qui favorisent le piégeage des porteurs libres et la ségrégation des dopants. Dans le cas où ces pièges sont chargés électriquement, ils introduisent une barrière de potentiel et une zone de charge d'espace. Ensuite, nous avons présenté les principaux modèles de la

littérature décrivant les propriétés de transport des porteurs majoritaires et minoritaires dans les grains et les joints de grain.

Par ailleurs, la caractérisation physico-chimique par SIMS des profils de diffusion du phosphore durant la réalisation des émetteurs n^+ , nous a permis de mettre en évidence un phénomène de diffusion préférentielle du phosphore dans les joints des grains de type B selon la classification de Harrison. D'après les calculs de la diffusion du phosphore dans le grain et le joint de grain effectués par Ornaghi, les profondeurs de diffusion (900°C, 30min) sont 2,5 μm et 0,25 μm , respectivement. Ce type donne un aspect quasi-tridimensionnel à l'émetteur qui se prolonge le long et aux abords du joint de grain.

Les couches antireflets SiN:H ont été réalisées grâce à un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à haute densité électronique "ECR-PECVD indirect". L'étude des paramètres électriques des décharges et des paramètres influant la qualité de la couche antireflet (température, densités des gaz et temps des dépôts) a montré la possibilité d'obtenir une couche antireflet adéquate pour les applications photovoltaïques. Cette couche a été réalisée avec une température de 300°C, un rapport des densités des gaz (NH_3/SiH_4) de 1,50 et un temps de 4 minutes, sous une pression inférieure à 2.10⁻²mbar. Dans ces conditions de dépôt, cette couche est caractérisée par une épaisseur de 80nm (vitesse de dépôt \sim 20nm/min), un indice de réfraction de 1,93 et une réflectivité minimale. Par ailleurs, la caractérisation physico-chimique par spectroscopie infrarouge a révélé la présence d'un pic d'absorption infrarouge intense pour la liaison moléculaire étirée Si-N et de deux pics d'absorption moyens correspondant aux liaisons Si-H et N-H. La concentration d'hydrogène confinée dans les pics des liaisons Si-H et N-H calculée à partir du modèle de Lanford et al (1978) a été estimée à la valeur de 4,9.10²²cm⁻³. Cette quantité importante d'hydrogène est utile à la passivation des défauts de surface et en volume durant le recuit thermique des contacts métalliques.

Les mesures des caractéristiques I-V effectuées, après réalisation des contacts métalliques par évaporation sous vide et sérigraphie, sur les deux structures (Si-poly(n^+pp^+)/SiO₂/Si-mono(p)) et (Si-poly(n^+p)/Si-mono(p^+)) ont montré la possibilité d'obtenir des rendements de 3,56% et de 4,14%, respectivement.

La simulation numérique bidimensionnelle a été effectuée par le logiciel ISE-TCAD en utilisant notre modèle original "TREBLE". Ce modèle permet de prendre en

considération à la fois l'aspect colonnaire des grains avec des joints caractérisés par une vitesse de recombinaison en surface et le phénomène de la diffusion préférentielle des dopants le long des joints. Les résultats issus de cette simulation nous ont permis de déterminer les paramètres les plus limitatifs des performances des cellules (G_S , N_A , X_{jg} et S_{jg}). Cependant, l'étude de l'effet de ces paramètres sur la caractéristique I-V et sur le rendement quantique interne ont montré que les paramètres ($G_S=4\mu\text{m}$, $N_A=10^{17}\text{cm}^{-3}$, $X_{jg}=7\mu\text{m}$ et $S_{jg}=10^2\text{cm/s}$) permettent d'obtenir un rendement de conversion théorique optimal proche de 10%. Toutefois, nous avons montré l'intérêt que joue la diffusion préférentielle du phosphore dans la passivation du volume de la structure photovoltaïque grâce à une réduction de l'effet néfaste des recombinaisons dans les joints des grains.

L'étude théorique de l'incorporation d'un champ de dérive de la base a montré la possibilité d'amélioration du rendement quantique interne, essentiellement dans la région de la base, et du rendement de conversion qui atteint une valeur de 5,6% avec ($L_n=4\mu\text{m}$, $X_{jg}=2,5\mu\text{m}$ et $S_{jg}=10^5\text{cm/s}$). Par ailleurs, l'étude comparative des résultats de simulation numérique et de l'expérience a permis la validation du modèle "TREBLE" en montrant sa capacité dans la simulation des cellules photovoltaïques au silicium polycristallin en couche mince.

V.2. Perspectives

V.2.1. Perspectives de la filière Si-poly couche mince

Nous sommes convaincus que dans le domaine de la conversion photovoltaïque, le silicium en couche semi-mince (5 à 10 μm d'épaisseur) sur substrats économiques (graphite, mullite, SiSiC, SiN) est une approche prometteuse car elle allie les avantages de la bonne maîtrise de la technologie silicium et ceux de la couche mince en plus du confinement optique. Le dépôt du silicium sur des céramiques à des vitesses de 4-5 $\mu\text{m}/\text{min}$ a été possible dans le réacteur CVD assisté par lampes halogènes travaillant à pression atmosphérique de gaz à base de chlorosilane. Nous avons montré que le matériau résultant est du silicium polycristallin (épaisseur et grains de quelques micromètres) dont il faut encore améliorer les propriétés structurales (taille des grains, grains colonnaires, dislocations,...) et électroniques (mobilité et durée de vie des

porteurs,...) en innovant soit dans la méthode d'élaboration soit dans la réalisation de la structure absorbante.

Concernant les propriétés électroniques dans le silicium polycristallin, nous avons démontré (par expériences et simulations) qu'elles sont essentiellement dominées par les joints de grains où la présence des barrières de potentiel, due au piégeage des porteurs, affecte la conductivité du matériau et donc le transport de charges. Pour réduire l'effet délétère des joints des grains, la méthode consistant à hydrogéner les couches polycristallines en remplaçant les liaisons pendantes aux joints des grains par des liaisons covalentes Si-H est intéressante. Les états localisés aux joints des grains sont ainsi diminués et la conductivité du matériau s'en trouve améliorée. Pour les matériaux à petits grains, l'autre méthode analysée a consisté à doper sélectivement les joints des grains afin de former des jonctions np de collections qui vont « envelopper » les joints des grains et en conséquence prévenir la recombinaison des porteurs photo-excités à ces endroits. Si les grains sont colonnaires, cela revient à former des multi-jonctions verticales. Enfin, la méthode absolument à étudier consiste à diminuer la densité des joints de grain par unité de surface, ce qui signifie d'augmenter la taille des grains.

Ainsi, nous comptons poursuivre nos études afin de lever les verrous qui permettront d'atteindre les objectifs du haut rendement et du faible coût. Notre démarche est subdivisée en trois parties en fonction de la taille des grains :

A) Couche Si à petits grains (< 10 μ m) obtenue par dépôt direct CVD à haute température sur les céramiques :

Bien que les effets de la diffusion préférentielle des dopants le long des joints de grains peuvent être avantageusement utilisés pour la passivation des joints de grains et/ou l'augmentation de la collecte des charges, il y a un risque de mettre en contact les régions n^+ et p^+ et donc d'engendrer un court-circuit. En conséquence, nous proposons d'évaluer les potentialités des hétérostructures qui combinent la couche Si polycristalline avec l'émetteur HIT (Heterojunction Intrinsic Thin Layer) obtenu à basses températures (< 400°C). Ainsi, le risque du shunt est réduit. L'émetteur HIT est en fait une structure pi (ou ni) en silicium amorphe. Cette région permet une forte absorption de la radiation lumineuse et assure un champ électrique suffisamment intense pour séparer et accélérer les charges. La principale exigence est une faible vitesse de recombinaison à l'interface

entre la région i amorphe et le silicium cristallin. La formation de tandem à base de silicium Si amorphe et cristallin en couches conduirait à une meilleure collecte du rayonnement solaire à cause de la complémentarité de leurs réponses spectrales. De plus, cela permettrait de réaliser un nouveau type de composant interconnecté sur substrats céramiques isolants et qui combine les avantages du contact enterré et l'approche HIT.

Nous envisageons d'élaborer ces hétérostructures en associant des couches de silicium polycristallin et amorphe. La couche poly-Si sera réalisée par la technique de dépôt "RT-CVD" sur des substrats céramiques, alors que la structure HIT sera obtenue par la technique "ECR-CVD". La couche absorbante est choisie de type n , dopée phosphore, afin de bénéficier de la diffusion le long des joints des grains (passivation) et de l'effet getter. Au préalable à la réalisation pratique, une simulation 2D sera entreprise afin de définir les dimensions et les niveaux de dopage optimaux de la structure.

B) Couche Si à gros grains réalisée par CVD sur couches visqueuse (CVDOVL)

Il est bien établie que lors du dépôt CVD, le liquide augmente la mobilité des atomes à la surface et conduit à une croissance latérale bien plus importante que la croissance verticale, ce qui devrait engendrer des grands grains plats. La méthode associant la "CVD" et la surface visqueuse a été nommée "CVDOVL". Cette technique a été appliquée avec succès au dépôt du sulfure de cadmium "CdS" sur un substrat de plomb par exemple. Concernant le silicium, le peu de travaux existant utilise l'étain comme métal liquide. En cas de "CVDOVL" sur métaux, l'évaporation du métal est un facteur. Des expériences préliminaires de "CVDOVL" ont été réalisées dans le réacteur "RT-CVD" du la boratoire PHASE, en choisissant l'aluminium pour sa disponibilité et surtout sa potentialité de doper le silicium p , formant ainsi la région de champ répulsif p^+ . Des grains de silicium de tailles supérieures à 50 μm mais discontinus ont pu être obtenus sur des substrats d'alumine recouverts d'aluminium. Les analyses plus fines montrent que l'aluminium s'agglomère en forme de boules liquides qui constituent des sites privilégiés de germination et sont les précurseurs des grands grains observés, mais dispersés.

L'obtention d'une couche continue passe par le contrôle de la tension de surface entre le métal liquide et le substrat aussi bien que celle entre le silicium et le liquide. De nouvelles expériences sont en perspectives sur d'autres substrats céramiques avec comme

couche visqueuse plutôt *des silices vitreuses* dont la température de ramollissement est assez basse. Elles serviraient également comme couche barrière aux impuretés qui pourraient diffuser dans le film de silicium lors du dépôt. Des tailles de grains de l'ordre de la centaine de microns sont attendues.

C) Cristallisation induite par aluminium (AIC)

Parmi les solutions alternatives au dépôt direct, il y a la formation du silicium polycristallin par le procédé de cristallisation induite par métaux (MIC) du Si amorphe suivi d'une épitaxie en phase vapeur pour épaissir la couche tampon. En effet, certains métaux en contact avec le silicium amorphe (a-Si) induisent le processus de transformation de la phase amorphe à la phase cristalline à des températures bien inférieures à la température de l'eutectique du système métal/Si. Le procédé MIC permettrait la formation du Si polycristallin sur des substrats étrangers et bon marché à des températures qui évitent la diffusion des impuretés métalliques du substrat vers la couche active du silicium ($< 600^{\circ}\text{C}$). Parmi les métaux potentiels, nous avons choisi l'aluminium car il présente l'avantage de pouvoir être déposé facilement et également d'être un dopant *p* du silicium.

Ces études sur le procédé AIC sont déjà entamées au laboratoire PHASE. Il s'agira de collaborer très fortement à ce sujet en procédant à des expériences d'échanges de couches et également à la simulation numérique de ces nouvelles structures à gros grains.

V.2. Perspectives de la passivation du silicium poly- et multi-cristallin par recuit thermique post-sérigraphie des couches SiN:H

Il s'agit de réaliser une meilleure adéquation entre l'effet de passivation et l'effet antireflet. Dans l'industrie photovoltaïque, le nitrure de silicium déposé par PECVD est utilisé à la fois comme couche anti-reflet et comme couche de passivation dans la fabrication des cellules solaires en silicium poly- et multi-cristallin. En effet, les couches de nitrure de silicium ainsi déposées sont très riches en hydrogène, espèce qui va passiver les liaisons pendantes du silicium et améliorer sa durée de vie. Une optimisation des paramètres couplés du dépôt de nitrure de silicium SiN:H et du recuit thermique des contacts sérigraphiés est indispensable.

Par ailleurs, la réalisation d'une couche SiN:H avec un indice optique graduel ou d'une couche à base d'oxyde du nitrure de silicium SiON:H peuvent constituer des nouvelles voies technologiques pour l'amélioration de la qualité optique et la diminution des pertes par réflexion. A ce jour, l'application de ces couches dans la passivation des défauts du silicium cristallin n'a pas encore été étudiée. De ce fait, nous pouvons également inscrire cette étude pour nos futurs travaux de recherche.