

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
& DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD – TLEMCCEN
ÉCOLE DOCTORALE ÉNERGIES RENOUVELABLES



THESE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du Diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : *Energies Renouvelables*

Par

Monsieur Hocine GHEMBAZA

Sur le Thème

Optimisation du profil de distribution du phosphore dans les émetteurs dopés "Lydop®" des cellules solaires conventionnelles à base de silicium cristallin

Soutenue publiquement le 26/01/2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

Monsieur Nasr-Eddine CHABANE SARI	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Monsieur Kheireddine GHAF FOUR	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Monsieur Abd-Ed-Daïm KADOUN	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes	Examineur
Monsieur Boumediène LASRI	Professeur	Université de Saïda	Examineur
Monsieur Abdellatif ZERGA	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de Thèse
Monsieur Rachid SAÏM	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Directeur de Thèse

DEDICACES

Coeur vaillant rien d'impossible

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce qu'ils méritent pour tous les sacrifices qu'ils m'ont donné depuis ma naissance.

Mes très chers parents ... Allah yerhamboum.

A la personne, qui sans elle ce travail n'aurait jamais vu le jour : Ma femme. Tes sacrifices, ton soutien, ta gentillesse sans égale, tes conseils et tes encouragements m'ont permis de réussir.

A toute ma famille : frères, sœurs, neveux et nièces.

A ma belle famille : Père, sœurs et à Tiba, ma deuxième mère.

A mes anges : Yassine, Mehdi, Ryad & Neyla.

Et enfin, à toutes les personnes, avec cette question récurrente, « quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ? », bien qu'angoissante en période fréquente de doutes, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final.

REMERCIEMENTS

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance au Professeur Abdellatif ZERGA de m'avoir confié ce travail de thèse et également de m'avoir suivi et guidé durant toutes ces années. Sa présence m'a permis de développer la sensibilité, à la fois, pour le photovoltaïque et pour les cellules solaires, qui ont été nécessaires au bon déroulement de ce travail.

Je tiens également à remercier vivement mon co-directeur de thèse, le Professeur Rachid SAÏM pour ses conseils et ses orientations, notamment en thermique ainsi que pour ses encouragements et ses qualités humaines.

Je remercie l'IM2NP Marseille et IRYSOLAR Montpellier de m'avoir accueilli dans leurs locaux et plus particulièrement le Professeur Marcel PASQUINELLI et le Professeur Bachir SEMMACHE. Je ne peux passer sans citer les conseils et les discussions fructueuses de toutes les personnes que j'ai rencontrées.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Nasr-Eddine CHABANE SARI, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, de m'avoir honoré par sa présence et d'avoir accepté de présider ce Jury.

Je remercie sincèrement Monsieur Kheireddine GHAFFOUR, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, Monsieur Abdeddayem KADDOUM, Professeur à l'Université de Sidi Belabbes et Monsieur Boumediène LASRI, Professeur à l'Université de Saïda d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce Jury.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail et plus spécialement mes amis de l'Unité de Recherche Matériaux & Energies Renouvelables.

Table des matières

RESUME	1
ABSTRACT	2
ملخص	3
INTRODUCTION GENERALE	1
La Situation énergétique en Algérie et dans le monde	5
Objectifs de la thèse	7
Feuille de route.....	8
Bibliographie de l'introduction	9
CHAPITRE I : PROBLEMATIQUE ENERGETIQUE : LA REPONSE PHOTOVOLTAÏQUE	10
I- Introduction au chapitre I	11
II- Consommation de l'énergie électrique dans le monde	12
II-1. Production de l'énergie solaire photovoltaïque	13
II-2. La demande mondiale en silicium de qualité photovoltaïque	15
III- Cellules solaires à base de silicium cristallin : Survol des différentes générations	16
III-1. L'effet photovoltaïque	16
III-2. Technologies des cellules solaires – Les différentes générations	17
III-2.1. Les cellules solaires de 1 ^{ère} génération	17
III-2.2. Les cellules solaires de 2 ^e génération	17
III-2.3. Les cellules solaires de 3 ^e génération	18
IV- Les cellules solaires photovoltaïques	20
V- La cellule solaire standard	21
V-1. Caractéristiques importantes d'une cellule solaire PV	21
V-1.1. Courant de court – circuit I_{cc}	22
V-1.2. Tension en circuit ouvert V_{oc}	22
V-1.3. Facteur de forme FF	22
V-1.4. Rendement de conversion η	22
V-1.5. Caractéristique courant – tension d'une cellule solaire	22
V-2. Le protocole standard de fabrication	23
V-3. Les limites de la cellule photovoltaïque conventionnelle.....	25
V-3.1. Pertes dues à la nature du matériau : Pertes physiques	26
V-3.2. Pertes dues à la technologie utilisée	26
V-4. Techniques pour la réduction des recombinaisons	30
V-4.1. La passivation en volume	30
V-4.2. La passivation en surface	30
VI- Amélioration de la cellule conventionnelle	31
VI-1. Les contacts de la face avant	31
VI-2. La couche antireflet	31
VI-3. La texturisation de surface	31
VI-4. La base de la cellule et le BSF	31
VI-5. La région de l'émetteur	32

VII- Conclusion du chapitre I	33
Bibliographie du chapitre I.....	34
CHAPITRE II : DIFFUSION DES DOPANTS DANS LE SILICIUM – MECANISMES ET TECHNIQUES DE REALISATION.....	37
I- Introduction au chapitre II	38
II- Notions élémentaires de base	39
II-1. Le silicium cristallin	39
II-2. Caractéristiques physiques et thermodynamiques du silicium	39
II-3. Dopage du silicium.....	41
II-4. Intérêt du silicium de type p.....	41
III- Formation des émetteurs des cellules solaires photovoltaïques	42
III-1. Technique de réalisation de la jonction p-n.....	43
III-2. Le dopage par diffusion thermique.....	43
III-3. Technologies de dopage par diffusion thermique	44
IV- Etude des défauts ponctuels dans le silicium	45
IV-1. Les défauts ponctuels dans le silicium	45
IV-2. Concentrations des défauts à l'équilibre thermodynamique	47
IV-4. Migration des défauts dans le silicium – L'autodiffusion	48
IV-5. Migration des impuretés dans le silicium : La diffusion	49
V- Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique	50
V-1. Diffusion interstitielle des impuretés	50
V-2. Diffusion substitutionnelle des impuretés.....	51
V-3. Paramètres de la diffusion des dopants dans le silicium	52
V-4. Coefficient de diffusion intrinsèque	52
VI- Phénomènes influençant la diffusion	53
VI-1. Effet de la solubilité limite	53
VI-2. Effet du fort dopage	54
VI-3. Autres effets	55
VII- Mathématiques de la diffusion.....	55
VII-1. Origine des équations de diffusion.....	55
VII-2. Equations de diffusion	56
VII-2.1. Flux simple - Première loi de Fick.....	56
VII-2.2. Flux généralisé : Impureté soumise à diverses forces motrices	58
VII-2.3. Equation de transport - Seconde loi de Fick.....	58
VII-2.4. Profil de diffusion	59
VII-2.5. Coefficient de diffusion	60
VIII- Particularités de la diffusion du phosphore dans le silicium	61
VIII-1. Les paramètres physiques	61
VIII-2. Paramètres Technologiques	62
IX- Effet getter par diffusion du phosphore.....	64
X- Approche à la diffusion $POCl_3$	65
XI- Conclusion du chapitre II	67
Bibliographie du chapitre II.....	68

CHAPITRE III : LA DIFFUSION POCl₃ – DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	71
I- Introduction au chapitre III	73
II- Présentation générale du four de diffusion Lydop®	74
II-1. Le tube de réaction	74
II-2. Le système des gaz.....	74
II-3. Le dispositif de pompage	75
II.4. Le système de chargement et de déchargement (cantilever)	75
III- Principe de fonctionnement et caractéristiques de l'équipement Lydop® Phosphore.....	76
III-1. Principe de fonctionnement	76
III-2. Particularité du système des gaz Lydop®	76
III-3. Caractéristiques techniques du Lydop® phosphore	77
III-3.1. Le logiciel de pilotage	79
III-3.2. Le Management du processus.....	79
IV- Recette standard de diffusion POCl₃ sous Lydop®.....	79
V- Mathématiques de la diffusion thermique	82
V-1. Cas d'une source dopante infinie – Pré-déposition des dopants	82
V-2. Cas d'une source dopante finie – Redistribution des dopants	83
V-3. Profondeur de la jonction.....	84
V-4. Profil 'type' de diffusion du phosphore	84
V-4.1. La mesure SIMS	86
V-4.2. Profil de dopage expérimental	87
VI- Les fours à diffusion thermique	88
VI-1. Transfert de chaleur dans les fours	88
VI-1.1. Transfert de chaleur par conduction	89
VI-1.2. Transfert de chaleur par convection	89
VI-1.3. Transfert de chaleur par rayonnement	89
VI-2. Dynamique des gaz dans les fours à diffusion thermique	89
VI-2.1. Introduction des nombres sans dimensions	90
VI-4.2. Nature de l'écoulement	91
VII- Approche vers la mécanique des fluides dans les fours :	92
VII-1. La solution CFD	92
VII-2. Etapes de la simulation par CFD	93
VII-3. Aspect numérique du problème : Schémas de discrétisation	95
VII-3.1. Résolution des équations et convergence de la solution.....	95
VII-3.2. Prise en compte de la turbulence	95
VII-3.3. Choix d'un modèle de turbulence	96
VII-4. Présentation du code de simulation Fluent™	96
VIII- Simulation du Four Lydop® par Fluent™	97
VIII-1. Représentation simplifiée de la géométrie du four Lydop®	97
VIII-2. Les données (input)	97
VIII-3. Le maillage	98
VIII-4. Les modèles utilisés	99
VIII-5. Conditions aux limites et aux frontières	100
VIII-6. Résultats et discussion.....	101
IX- Conclusion du chapitre III	105

Bibliographie du chapitre III.....	106
CHAPITRE IV : OPTIMISATION DU PROFIL DE LA DIFFUSION DU PHOSPHORE DANS LE SILICIUM CRISTALLIN.....	108
I- Introduction au chapitre IV.....	109
II- Caractérisation des émetteurs.....	110
II-1. Introduction de la notion de la résistance carrée.....	110
II-2. Outils de simulation.....	110
III- Présentation du Simulateur Silvaco®-TCAD.....	111
III-1. Le module Athena®.....	112
III-2. Le module Atlas®.....	112
IV- Modèle général de la diffusion des dopants dans le silicium.....	113
IV-1. Modèle de diffusion dans ATHENA.....	113
IV-2. Modèle de diffusion avancée (Advanced Diffusion Model).....	114
V- Simulation du profil de diffusion du phosphore dans le silicium.....	115
VI- Influence des paramètres du tube de diffusion sur le profil de dopage.....	117
VI-1. Influence de la pression du tube.....	117
VI-2. Influence de la température.....	118
VI-3. Influence du temps de diffusion.....	119
VI-4. Influence de la concentration totale du phosphore.....	119
VII- Optimisation de l'émetteur par la variation des paramètres du four.....	120
VII-1. Optimisation par la manipulation du profil de dopage.....	120
VII-2. Optimisation par la réduction de la couche morte.....	121
VII-3. Simulation de l'oxydation.....	123
VII-4. Evaluation de l'épaisseur de l'oxyde.....	124
VIII- Techniques de réduction de la couche morte.....	125
VIII-1. Etat de l'art.....	125
VIII-2. Evaluation de l'épaisseur optimale de l'oxyde.....	126
IX- Optimisation de l'émetteur par la manipulation du profil de dopage phosphore.....	128
IX-1. Définition de la structure de cellule à simuler.....	128
IX-2. Modèles physiques et méthode numérique de calcul.....	129
IX-3. Définition des profils de dopage à considérer.....	130
IX-4. Influence du profil de dopage sur le rendement quantique.....	132
IX-5. Influence du profil de dopage sur la résistance carrée de l'émetteur.....	132
X- Conclusion du chapitre IV.....	134
Bibliographie du chapitre IV.....	135
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	137
PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES.....	142

RESUME

La formation de l'émetteur pour la création de la jonction p-n est une étape cruciale et déterminante durant le processus industriel de fabrication des cellules solaires conventionnelles. Cet émetteur est obtenu habituellement dans un four de diffusion thermique sous des conditions minutieusement contrôlées afin d'assurer à la fois une bonne passivation de surface et en même temps de donner aux contacts formés par sérigraphie leurs aspect ohmique.

L'objectif de ce travail est de définir les conditions optimales pour l'obtention d'un profil de dopage phosphore capable d'assurer un compromis entre une concentration élevée favorisant la métallisation avec une meilleure collecte des porteurs et une basse concentration limitant la formation d'une couche riche en atomes de phosphore électriquement inactifs connue sous le nom de la 'couche morte'.

Le dispositif expérimental dans cette étude est un four industriel de dopage phosphore à partir d'une source liquide (POCl_3). Il s'agit du four Lydop® développé et breveté par la société Semco Engineering (Montpellier). Ce procédé innovant opère à basse pression, et permet d'augmenter les volumes de production tout en limitant la consommation des gaz de diffusion.

La démarche suivie a commencée par un premier travail de simulation à l'aide du logiciel Fluent™, un des meilleurs codes de calcul en mécanique des fluides numériques (CFD) qui a permis d'avoir une idée sur les paramètres à prendre avec précaution lors de la diffusion Lydop®. Les problèmes de la forte turbulence dans la zone 'source', ainsi qu'une mauvaise distribution de la température sur cellules et sur nacelle, sont les plus marqués.

Une autre modélisation par le code Atlas de Silvaco® a permis d'évaluer l'influence des paramètres de dopage (temps, pression, température et concentration de surface) sur les caractéristiques électriques des cellules formées. Le paramètre température a été largement étudié puisqu'il a déjà montré son rôle prépondérant dans la première simulation du four par Fluent™. En effet, la température permet d'éviter la formation de la couche morte et détermine la valeur de la résistance carrée de l'émetteur. Le modèle développé sous Silvaco® a mis en évidence l'importance de l'outil de simulation dans l'évaluation de l'influence de la température et dans l'optimisation du profil de dopage final.

Mots clés: Cellule solaire, Silicium, Emetteur, Diffusion Lydop, phosphore, Profil de diffusion, Passivation de surface.

ABSTRACT

Nowadays, cost reduction combined with increasing efficiency is fundamental for photovoltaic industry to be competitive. In fact, the relation between emitter quality and electrical properties of crystalline silicon solar cells are strongly dependent. In general practice, solar cells emitters are obtained by phosphorus diffusion in p-type silicon inside a diffusion tube furnace under special conditions of temperature, pressure and gas flow thoroughly controlled in order to form an emitter able to ensure a good passivation of the defects and at the same time to give to the contacts formed by serigraphy their ohmic aspects.

In other hand, the efficiency of solar cell is strongly affected by Auger recombination in the emitter. Experimentally, high dopant concentration made “dead layer” at the surface where the recombination velocities were very high. In this region, there is an excess of non-electrically active phosphorous, which largely contributes to a high emitter saturation current density and results in poor quantum efficiency in the short wavelength region.

In this work, we investigate an industrial POCl_3 diffusion furnace developed for phosphorus doping of p-type crystalline silicon solar cells and operating at reduced pressure; it is built ‘Lydop® Furnace’, developed and patented by Semco Engineering Company (Montpellier). We study the effect of diffusion furnace conditions on emitter performance especially pressure, time and temperature.

To achieve this goal, it is imperative to pass by a furnace simulation by using the Computational Fluids Dynamic (CFD), considered as a powerful tool for gas flow and heat transfer prediction. A control model under Fluent™ simulation code has been derived from some previous works to achieve better wafer to wafer temperature distribution. Overall, encouraging agreement was observed between CFD models and our simulation results.

In a second stage of this work we use Silvaco® simulation package to find the strong relation between high concentration of phosphorus and electrical properties of conventional crystalline silicon solar cells. Our result proves that we can target certain electrical properties only by the manipulation and optimization of doping profile and by the addition of multiple temperature ramps to achieve POCl_3 diffusion. Using these results, we were able to establish a direct relation between the furnace ambient conditions and the quality of manufactured solar cells.

Keywords: Silicon solar cell, Emitter, Diffusion, Phosphorus, Doping profile, Surface passivation.

ملخص

تعتبر الخلايا الشمسية المصنوعة على أساس السيليسيوم البلوري من الطرق الحديثة لتحويل الطاقة الشمسية إلى كهرباء في إطار سعي الدول من أجل إيجاد حلول لمشاكل الطاقة التي يعيشها العامل في الوقت الحاضر.

في هذا الإطار يدخل هدف هذه الأطروحة من أجل المساهمة في تطوير تكنولوجيا صناعة الخلايا الشمسية المعتادة و التي تمثل حوالي 80% من مجموع الخلايا الشمسية المصنوعة في العالم حسب إحصائيات الجمعية الأوروبية EPIA.

يتأثر تشكيل الطبقة الباعثة في الخلية الشمسية بتركيز غاز $POCl_3$ الذي يساهم في تشكيل طبقة من ذرات الفوسفور غير النشطة كهربائيا و التي تساهم بدورها في تكوين طبقة تسمى 'الطبقة الميتة' و هي طبقة غير مرغوب فيها لأنها تحد من جودة الخلية الشمسية المصنوعة. قمنا خلال هذا العمل بدراسة فرن من نوعية جديدة بتقنية $LYDOP^{\circledR}$ مصنوع من طرف شركة SEMCO للهندسة و التي تملك براءة اختراعه. و هو معروف بأنه فرن يعمل تحت ضغط منخفض.

لتحقيق هدف هذه الدراسة، قمنا بعمل محاكاة باستخدام برنامج FLUENTTM الذي يعتبر من الأدوات الدقيقة للتنبؤ بتدفق الغازات بالإضافة إلى التنبؤ بنقل الحرارة. و قد لوحظ تطابق كبير بين نتائج هذه المحاكاة مع بعض الأعمال السابقة.

بعد هذا، قمنا بتطوير برنامج جديد تحت لغة $SILVACO^{\circledR}$ لإيجاد العلاقة القوية التي تربط طريقة نشر الفوسفور على سطح باعث الخلية الشمسية و بعض الخواص الكهربائية لهذه الخلية.

الكلمات المفاتيح : خلية شمسية، سيليسيوم، باعث، نشر LYDOP، فوسفور، منظر النشر، إلغاء النشاط السطحي.

INTRODUCTION GENERALE

La Situation énergétique en Algérie et dans le monde

L'avenir énergétique mondial est l'une des actualités sur la scène internationale. Les problèmes liés à la gestion de la consommation énergétique dans le monde sont multiples. D'une part, les conséquences des rejets de certaines ressources (radioactivité, explosions nucléaires, émissions de CO₂, gaz à effet de serre,...). Et d'autre part, le fait que les réserves en énergies fossiles sont en voie d'extinction.

Ces multiples raisons donnent au développement et à l'utilisation des énergies durables et renouvelables, toute forme confondue, un intérêt particulièrement intéressant et utile du point de vue environnemental et économique.

L'Algérie, comme les autres pays de la communauté internationale entreprend un engagement dans ce sens afin de préserver ses ressources énergétiques d'origine fossile comme le pétrole et le gaz naturel dont elle dispose. Vu son gisement solaire important, l'Algérie a établie un programme national pour le développement des énergies renouvelables centré essentiellement sur le développement de l'énergie photovoltaïque, thermique, photo-thermique ou hybride. [1] Ce programme consiste à installer une puissance d'origine renouvelable de près de 22000 MW entre 2011 et 2030 dont 12000 MW seront dédiés à couvrir la demande nationale en électricité et 10000 MW à l'exportation.

A la faveur de ce programme, les énergies renouvelables se placent au cœur des politiques énergétiques et économiques menées par l'Algérie. Selon les prévisions, d'ici 2030, environ 40% de la production d'électricité destinée à la consommation nationale sera d'origine renouvelable (figure 01).

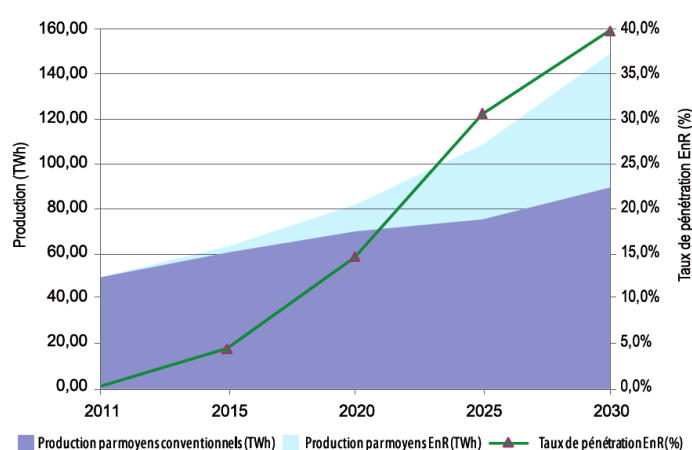


Figure 01 : Pénétration des énergies renouvelables dans la production de l'énergie en Algérie en TWh. [1]

Le potentiel national en énergies renouvelables étant fortement dominé par le solaire, l'Algérie considère cette énergie comme une opportunité et un levier de développement

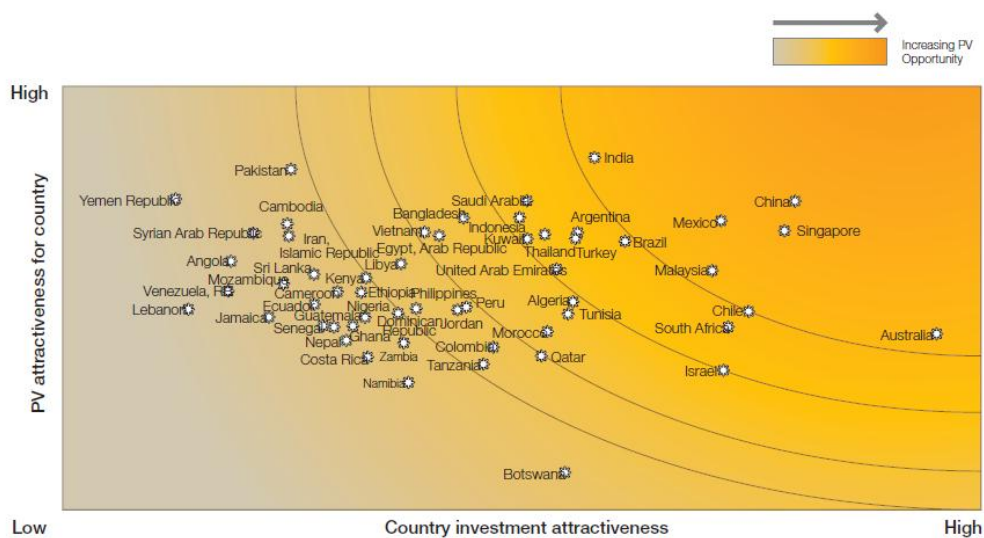
économique et social. En termes de chiffres, les statistiques sont récapitulées dans le tableau suivant : [2-3]

Régions	Régions côtières	Hauts plateaux	Sahara
Superficie (%)	4	10	86
Durée moyenne d'ensoleillement (h/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue (Kwh/m ² /an)	1700	1900	2650

Tableau 01 : Potentiel solaire Algérien. [3]

Afin de préparer le terrain au développement des énergies renouvelables dans le monde, l'Association Européenne de l'Industrie du Photovoltaïque (EPIA) a publiée en 2010 et 2011 un document intitulé : “Unlocking the Sunbelt Potential of Photovoltaics” visant à préparer le terrain pour le développement du photovoltaïque (PV) en dehors des marchés initialement développés. Ce développement a été estimé selon deux critères : l'attraction pour le photovoltaïque (PV) et la disposition du pays pour les investissements.

Tandis que l'attraction du pays pour les investissements peut changer rapidement, l'exactitude de la figure ci-dessous demeure tout à fait importante. Depuis 2010, les marchés suivants ont en effet éprouvé un certain développement du PV comme la Chine, l'Australie, l'Inde, ..., et plusieurs d'autres sont prévus pour se développer rapidement en 2014 et 2015 : Le Mexique, l'Afrique du Sud, le Chili, ... [4]



* Following countries are not shown on the mapping due to poor availability of data: Chad, Côte d'Ivoire, Congo Democratic Republic, Cuba, Iraq, Madagascar, Mali, Myanmar, Somalia, Sudan, Uganda.

Source: EPIA, Unlocking the Sunbelt Potential of Photovoltaics, 2010

Figure 02 : Carte des opportunités par pays en faveur du photovoltaïque. [4]

Si les tendances de cette carte se réalisent, elle devient très intéressante dans le sens où les pays qui sont en tête de liste vont participer d'une façon ou d'une autre à développer ce créneau et le plus important, ce sont les efforts qui seront alloués pour baisser la balance :

rendement énergies renouvelables/rendement énergies fossiles. Un rapport considéré comme l'obstacle principal à soulever pour rendre cette filière compétitive.

Bien que la puissance photovoltaïque installée évolue de manière exponentielle, le PV ne représente que 0.5 % de la production totale d'énergie. Le principal frein à l'installation massive des systèmes PV pour la production d'électricité est le coût qui reste supérieur à celui des autres systèmes classiques. Ses derniers ont été particulièrement favorisés par la baisse du prix baril de pétrole qui a été divisé par 4 entre 2012 et 2015. L'EPIA a estimé un coût plutôt optimiste du Watt-crête (Wc) pour l'année 2015, au environ de 2,35 €.

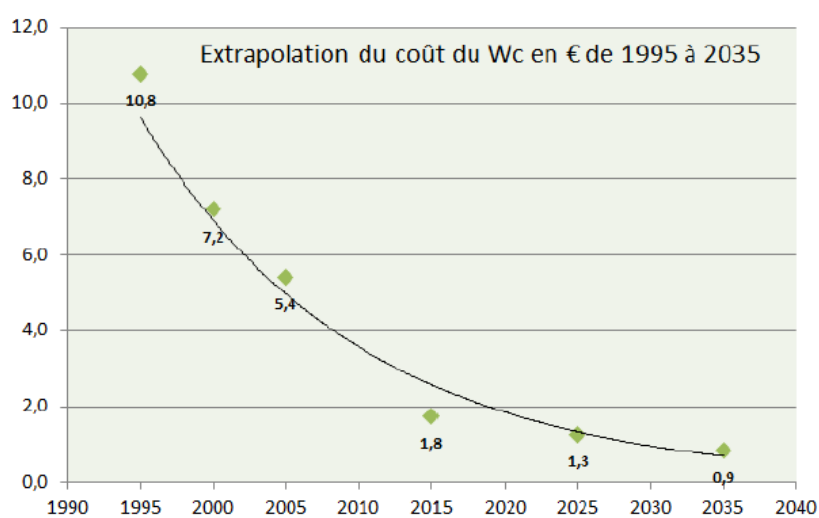


Figure 03 : Evolution du coût du Wc entre 1995 et 2015 selon les données de l'AIE et l'EPIA. [5]

Les possibilités pour augmenter le rapport *rendement énergies renouvelables/rendement énergies fossiles* sont multiples : la recherche de nouvelles structures de cellules et de nouveaux matériaux, ou bien encore l'optimisation des procédés industriels actuels, qui s'avère une approche favorisée par beaucoup d'auteurs et de scientifiques d'autant plus que les plateformes industrielles sont déjà présentes et la recherche ainsi que la comparaison sur les procédés en production est plus facile à mettre en œuvre.

C'est dans cette optique que rentre ce travail de thèse. Notre attention s'est portée particulièrement sur l'analyse d'une étape clef entrant dans le processus industriel de fabrication des cellules solaires à base de silicium cristallin, à savoir l'étape de la formation de l'émetteur pour la création de la jonction p-n : le cœur de la cellule solaire.

Objectifs de la thèse

Les émetteurs des cellules solaires sont formés habituellement dans un four de diffusion sous des conditions de température, de pression et à des concentrations adéquates de phosphore. Sur le plan expérimental, les émetteurs formés par une telle technologie présentent une forte sensibilité aux recombinaisons suite aux fortes concentrations de phosphore qui

dépassent la solubilité limite imposée par la technique de métallisation par sérigraphie. Ceci se manifeste par la création d'une couche sur la surface des plaquettes appelée couche morte (dead layer en anglais) caractérisée la présence d'un phosphore électriquement inactif formant ainsi des précipités. L'évaluation des paramètres de la diffusion influençant la formation de cette couche permet donc, une bonne optimisation des caractéristiques de l'émetteur formé.

Dans le but de réduire au maximum cette couche, une nouvelle recette de diffusion est élaborée en passant par la simulation du four de diffusion et en définissant un modèle capable de reproduire exactement le profil expérimental de la diffusion du phosphore dans le silicium.

Feuille de route

La démarche suivie dans notre travail est scindée en quatre chapitres distincts : Le premier traite d'une façon globale le contexte énergétique mondial en se basant sur des rapports publiés par l'Agence Européenne de l'Energie et positionne les cellules solaires dites conventionnelles à base de silicium cristallin sur l'échelle mondiale de la production de l'énergie. Après un rappel de l'effet photovoltaïque et un survol des différentes générations, la cellule dite 'standard' est décrite en détail et son principe de fonctionnement est présenté.

Le deuxième chapitre est consacré à la formation de la jonction p-n durant le processus de fabrication des cellules. Les différentes technologies existantes sont revues, et la plus répondue, sujet de notre travail est la diffusion thermique, elle est la plus détaillée.

La théorie classique de la diffusion des dopants dans le silicium cristallin ainsi que ses différents mécanismes sont traités dans ce chapitre. La compréhension des phénomènes de diffusion des dopants passe par le rappel des équations générales de Fick et surtout par une bonne connaissance des défauts ponctuels dans le silicium. Il est important tout de même, de signaler que les mécanismes de diffusion mettent en jeu les interactions du dopant avec les défauts ponctuels présents dans le silicium. Pour cela, nous avons rappelé les propriétés importantes de ces défauts.

Après avoir rassemblé toutes les connaissances nécessaires nous entamons le troisième chapitre par la description du dispositif expérimental de dopage, à savoir le four de diffusion Lydop® (Leaktight Yield Doping) fabriqué et breveté par la société Semco Engineering et déjà en production chez beaucoup de fabricants de cellules à l'échelle mondiale. Son mode de fonctionnement, ainsi que les différents paramètres influençant son rendement, et la qualité des cellules produites sont présentés en détails. Suivras aussitôt la simulation du four par le code de simulation Fluent™ et les différents paramètres à optimiser sont extraits. Ces paramètres sont ainsi pris comme 'input' dans un autre logiciel de simulation destiné à la technologie des semi-conducteur (Silvaco®) où la diffusion thermique sous POCl_3 est simulée

et ses effets sur les performances des cellules solaires sont éclairées, ceci fera l'objet du quatrième chapitre de notre travail.

A la fin de ce chapitre, nous serons en mesure d'élaborer un modèle capable de reproduire efficacement les profils expérimentaux de la diffusion phosphore dans le silicium. Ce modèle sera intégré dans le code de simulation Atlas de Silvaco® afin d'optimiser les performances de la cellule solaire conventionnelle.

A la fin du manuscrit, nous rapportons l'objectif fondamental de cette thèse, à savoir l'optimisation du profil de dopage des émetteurs diffusés sous les conditions Lydop®. Une discussion détaillée des différents paramètres sur le processus de diffusion thermique, ainsi qu'une comparaison avec des travaux antérieurs sera projetée. Une conclusion générale et des perspectives clôtureront le présent travail.

Bibliographie de l'introduction

- [1] : Programme des énergies renouvelables et de l'efficacité énergétique, Ministère des Energies et des Mines - Algérie, mars 2011
- [2] : M. A. Yaiche et A. Bouhanik, « Atlas solaire algérien », CDER, Alger, 2002.
- [3] : K. Lagha-Menouer, « Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si-SiO₂-SnO₂-ZnO par APCVD », Université de Tizi-Ouzou et l'IM2NP Marseille, 2011.
- [4] : EPIA (European Photovoltaic Industry Association), "Global market outlook for photovoltaics 2013-2017"
- [5] : Axenne et Ernst & Young Advisory, Rapport PHASE, « Etude du développement de l'énergie solaire en Rhône-Alpes », Rapport interne, Décembre 2010.
- [6] : F. Jay, « Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïques à haut rendement : cas du silicium mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l'oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium », Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, 2016.

CHAPITRE I : PROBLEMATIQUE ENERGETIQUE :

LA REPONSE PHOTOVOLTAÏQUE

I- Introduction

II- Consommation de l'énergie électrique dans le monde

III- Cellules solaires à base de silicium cristallin : Survol des différentes générations

IV- Les cellules solaires photovoltaïques

V- La cellule solaire standard

VI- Amélioration de la cellule conventionnelle

VII- Conclusion

I- Introduction au chapitre I

Les pays industrialisés ainsi que toute la communauté internationale, sont actuellement confrontés à deux problèmes énergétiques largement reconnus à travers le monde, d'une part, la raréfaction des ressources primaires d'énergie d'origine fossile, et d'autre part, les problèmes environnementaux responsables du réchauffement climatique par effet de serre.

La réponse à ces deux problèmes est un véritable défi pour les pouvoirs publics et la communauté internationale, qui nécessite d'agir en parallèle sur le développement des sources d'énergie renouvelables, sur la réduction de la production de CO₂ et des autres gaz à effet de serre, et enfin, sur le contrôle et la rationalisation de la consommation d'énergie.

L'enjeu énergétique est de taille et ceci se constate bien en voyant les pouvoirs publics de beaucoup de pays dans le monde, ainsi que pour l'Algérie réserver une attention particulière au développement et à la recherche dans le domaine des énergies renouvelables, toutes filières confondues.

Le présent chapitre met l'accent sur la consommation mondiale en matière d'énergie, et présente la réponse photovoltaïque aux problèmes liées à sa production. L'électricité d'origine photovoltaïque est produite, dans le cadre de la présente thèse, à partir de cellules solaires qui convertissent le rayonnement du soleil en électricité utile.

II- Consommation de l'énergie électrique dans le monde

La consommation mondiale en matière d'énergie est en constante augmentation. En effet selon le rapport annuel publié par l'Agence gouvernementale américaine de l'énergie (EIA) en juillet 2013, sur les perspectives énergétiques à l'échelle mondiale, la consommation énergétique mondiale devrait augmenter de 56% d'ici 2040, entraînant ainsi une hausse de 46% des émissions de CO₂ avec 80% assurée par les énergies fossiles non renouvelables.

La consommation mondiale d'énergie représente 390 tonnes équivalent pétrole (TEP) chaque seconde soit 12,274 Millions de tonnes équivalent pétrole (MTEP) par an.

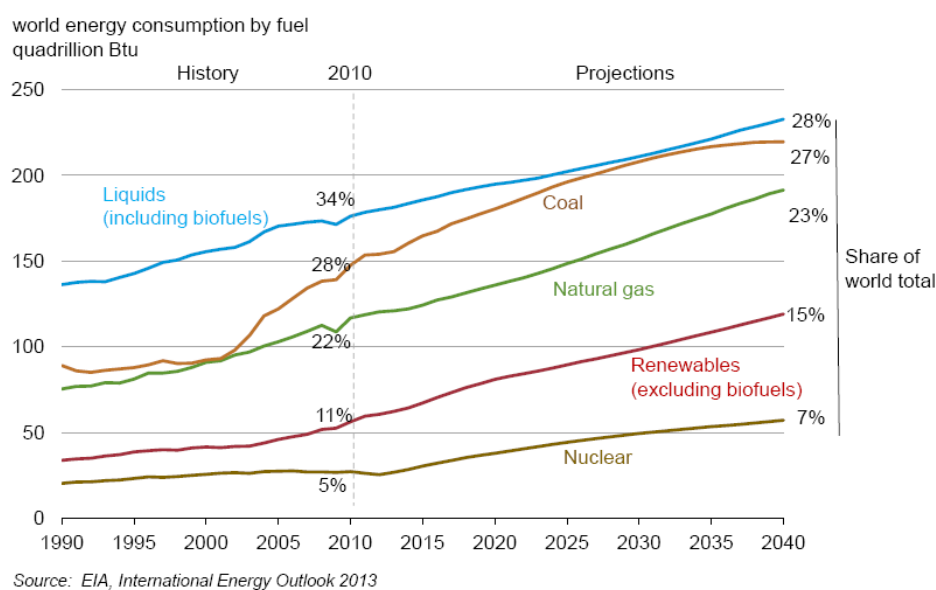


Figure I.1 : Consommation mondiale par source d'énergie [1]

Ainsi, l'augmentation de la consommation mondiale en énergie a atteint un taux élevé du fait du développement de plusieurs pays, autrefois considérés comme des pays à consommation énergétique modérée, tel que la Chine, l'Inde et bien d'autres pays émergents.

Face à la raréfaction progressive des ressources mondiales en énergie traditionnelle et face aux multiples crises d'énergie que connaît le monde, la communauté internationale est obligée de changer ses habitudes en matière de consommation énergétique et de son côté, la science s'est orientée naturellement aux ressources renouvelables et notamment vers la plus ancienne : Le soleil.

Dans ce contexte, il apparaît urgent de développer des moyens de production d'électricité pérenne et plus respectueuse de l'environnement en s'appuyant sur des ressources aussi géographiquement réparties que possible. Le vent, le solaire ou la géothermie se présente actuellement comme des ressources durables et exploitables sur la quasi-totalité de notre planète.

Le soleil considéré comme une source quasiment inépuisable d'énergie envoie à la surface de la terre un rayonnement qui représente chaque année environ 8400 fois la consommation énergétique de l'humanité. Le solaire photovoltaïque (PV) est une source intermittente d'électricité nécessitant un moyen de stockage et une liaison avec le réseau électrique pour la distribution. Malheureusement, cette nouvelle source d'énergie est encore limitée par son coût vis-à-vis du coût de l'électricité d'origine non renouvelable, ainsi que son rendement qui demeure relativement faible. Réduire les coûts et augmenter les performances, tel est donc le cahier des charges pour rendre le solaire photovoltaïque compétitif.

Actuellement la filière photovoltaïque assure 2.6% de la production mondiale d'électricité et 5.2% pour l'Europe [2]. Mais dans l'hypothèse d'une croissance annuelle progressive, l'industrie photovoltaïque pourrait contribuer mieux dans l'avenir aux besoins mondiaux en électricité. Cependant des progrès technologiques récents, ainsi que l'augmentation du coût du pétrole et du gaz enregistrée récemment rendent de plus en plus attractive la filière solaire photovoltaïque, avec l'espoir de disposer, dans les prochaines années, d'une énergie électrique PV à un coût équivalent à celui du réseau électrique, au moins dans les régions très ensoleillées.

Dans ce sens, l'EPIA a estimé un coût plutôt optimiste du Watt-crête pour l'année 2015, au environ de 2.35€. Une projection réalisée par la même association prévoit que l'électricité solaire pourrait occuper une place non négligeable vers 2030.

II-1. Production de l'énergie solaire photovoltaïque

La fabrication d'1KWh d'électricité PV est considérée comme plus « propre » qu'un kWh conventionnel, puisqu'elle entraîne environ 30 fois moins d'émissions de CO₂ [3]. L'énergie solaire présente également l'avantage d'être présente partout autour du globe. Sa croissance actuelle est fulgurante, comme en atteste la Figure suivante qui présente l'évolution de la puissance installée (en Mégawatt crête¹) dans le monde.

Cependant, la place des cellules solaires PV dans le bouquet énergétique mondial reste encore faible. Le frein principal à son essor réside principalement dans le coût de la production du kWh qui demeure plus élevé par rapport aux modes de production conventionnels.

¹ Watt crête : unité de puissance utilisée pour les mesures effectuées dans des conditions standards et internationales : ensoleillement de 1.000 W/m², température des cellules de 25 degrés

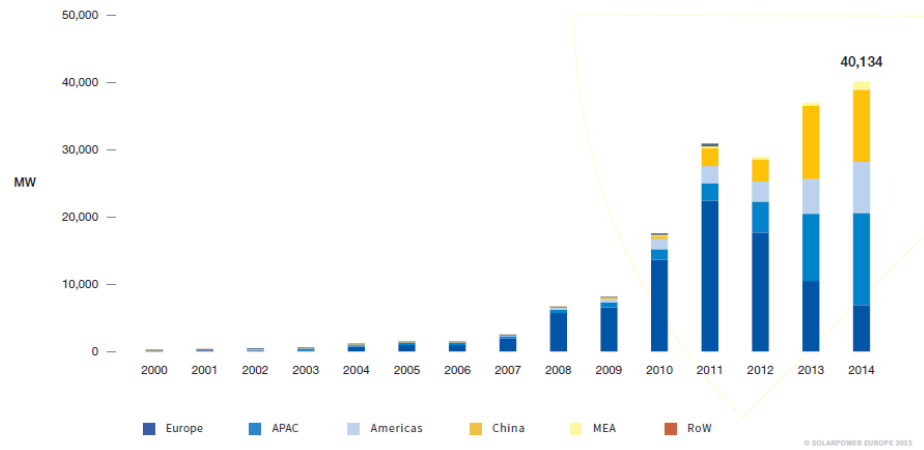


Figure I.2. : Evolution du parc solaire mondial installé de 2000 à 2014. [2]

Plusieurs technologies pour la production de l'électricité PV coexistent. La part de marché ainsi que le rendement associé à chacune d'entre elles sont présentées sur la Figure suivante avec une projection jusqu'en 2020.

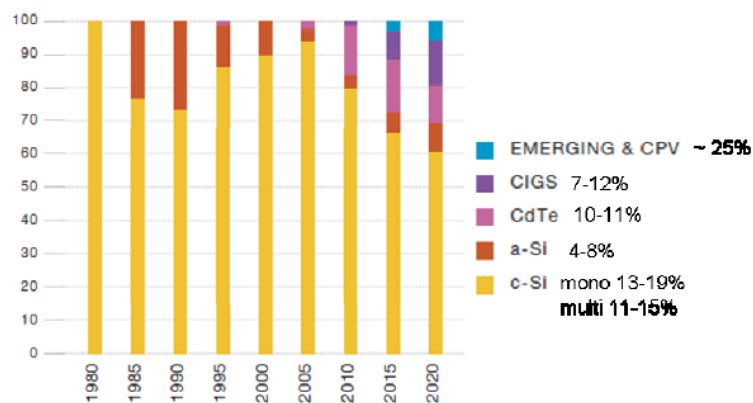


Figure I.3. : Répartition des parts de marché des modules PV par technologie. [3]

Même si les prévisions vont vers une part grandissante du marché dédié aux technologies en couches minces (CdTe, CIGS, a-Si) dans l'avenir, celle au silicium cristallin (c-Si) est vouée à demeurer largement dominante dans les années à venir.

L'année 2012 fût une année historique de la dernière décennie en ce qui concerne la technologie du PV, où il a été enregistré une augmentation dans la capacité mondiale cumulée de 102 GW, ce qui signifie que cette industrie devient de plus en plus mature. Cette capacité est équivalente à la production en énergie de 16 centrales de charbon avec une économie de plus de 52 millions de tonnes de CO₂. Cette quantité est capable de produire au moins 110 TWh de l'électricité chaque année. Ce volume d'énergie est suffisant pour parer aux besoins annuels d'alimentation d'énergie de plus de 30 millions de ménages. [2]

L'Allemagne a été au sommet du marché pour l'année 2012 avec 7.6 GW de nouveaux systèmes connectés, suivi par la Chine avec une estimation de 5 GW, l'Italie avec 3.4 GW, les

USA avec 3.3 GW et le Japon avec une estimation de 2 GW installée. Et pour la deuxième année consécutive les installations PV en Europe occupent la première place en ce qui concerne les nouvelles installations de la production d'énergie.

Le développement du marché européen est le résultat des efforts politiques de certains pays leader comme l'Allemagne qui continue de soutenir politiquement le développement des énergies nouvelles et renouvelables. Cette politique a été soldée par les résultats de ce pays en matière d'installations d'énergie PV à partir de 2009 tout juste après le boom Espagnol de 2008.

II-2. La demande mondiale en silicium de qualité photovoltaïque

La croissance continue et soutenue de l'industrie photovoltaïque impose une production plus importante de silicium de qualité photovoltaïque. Actuellement la demande en silicium pour cette industrie photovoltaïque est quasiment équivalente à la demande de l'industrie électronique. Il est donc impossible de fonctionner comme le début des années 2000, où l'industrie photovoltaïque utilisait les rebuts de l'industrie électroniques.

Dans la période 2003-2010, les besoins en silicium de l'industrie des semi-conducteurs ont augmenté d'environ 8% par année [4]. Une étude sur l'évolution de la demande en silicium montre que celle-ci sera davantage tirée par les applications high-tech que par les applications métallurgiques [5]. Les projections réalisées pour 2020 anticipent la forte évolution de la demande

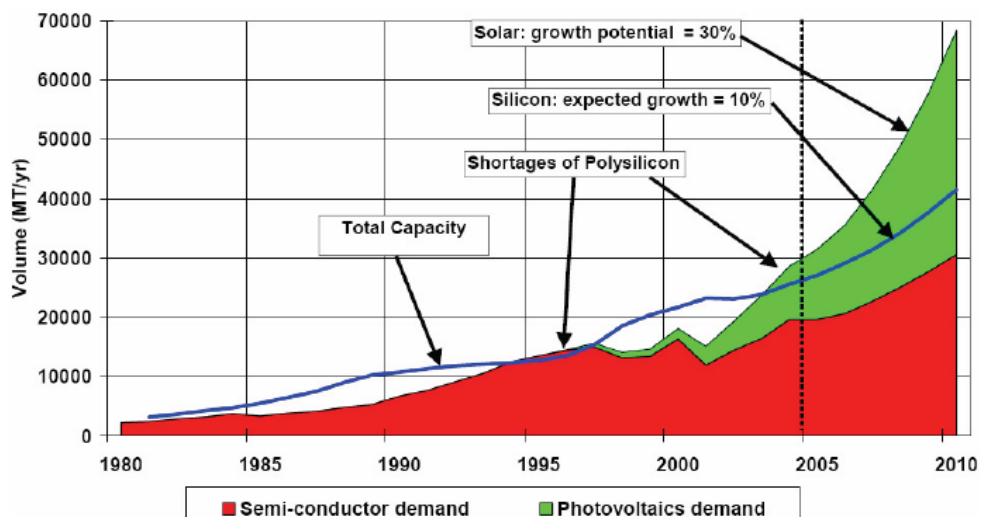


Figure I.4 : Evolution de la production et de la demande en silicium [6]

Le silicium cristallin reste, le matériau principal du photovoltaïque, malgré les innovations attendues dans les technologies couches minces. En effet l'absorption optique du silicium permet une exploitation satisfaisante du spectre du soleil. Le silicium est aussi un élément abondant sur terre et sans doute le mieux connu des scientifiques.

III- Cellules solaires à base de silicium cristallin : Survol des différentes générations

III-1. L'effet photovoltaïque

En 1839, le physicien français A. Becquerel découvre pour la première fois l'effet photovoltaïque. Mais il reste dans les tiroirs jusqu'en 1875 où Werner Von Siemens décrit l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Le phénomène reste malgré cela une curiosité de laboratoire pour plusieurs décennies. En 1954 une mise au point de la première cellule photovoltaïque à haut rendement de l'époque (6%) par des chercheurs américains (Chapin, Pearson et Prince) relança la recherche. Et en 1958, une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont alors envoyés dans l'espace.

L'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique utile. En effet, à chaque photon incident on associe une énergie E , où :

$$E = h \nu \quad (\text{I-1})$$

Et en utilisant la longueur d'onde λ (μm), E devient :

$$E \text{ (eV)} = 1.24/\lambda \text{ (\mu m)} \quad (\text{I-2})$$

Le principe de la cellule solaire est de forcer les électrons et les trous du matériau semi-conducteur la constituant, à se diriger chacun vers une face opposée du matériau au lieu de se recombiner simplement en volume. Ainsi, il apparaîtra une tension entre les deux faces, comme une pile. Pour cela, on s'arrange à créer un champ électrique permanent au moyen d'une jonction p-n entre deux couches dopées respectivement p et n.

Dans cette jonction, il y a deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau N diffusent dans le matériau P. La zone initialement dopée N devient chargée positivement, et la zone initialement dopée P devient chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons vers la zone N et les trous vers la zone P. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones N et P, une diode est obtenue.

Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une paire électron-trou. Si une charge est placée aux

bornes de la cellule, les électrons de la zone N rejoignent les trous de la zone P via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel et *le courant électrique circule*. L'effet photovoltaïque repose donc, sur trois principes : [7]

- L'absorption de photons;
- La conversion de l'énergie absorbée en charges électriques libres;
- et, la collecte de ces particules dans un circuit électrique.

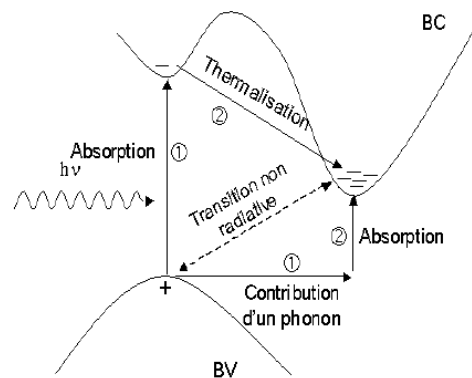


Figure I.5. : Transition inter bande dans les semi-conducteurs à gap indirect (cas du silicium) [8]

III-2. Technologies des cellules solaires – Les différentes générations

Les différents avantages de la filière photovoltaïque : la durée de vie des modules, leur fiabilité et le peu d'entretien qu'ils nécessitent font de cette électricité l'inéluctable source d'énergie du siècle. A partir de là, différentes filières technologiques se sont développées pour permettre à l'électricité d'origine photovoltaïque d'être plus compétitive.

Les cellules solaires peuvent généralement être classées en trois types de générations. Chacune de ces générations présente des nouveautés technologiques. [9]

III-2.1. Les cellules solaires de 1^{ère} génération

La première génération est relative aux cellules mono-jonction obtenues par refroidissement de silicium fondu. On parle communément de trois types de silicium utilisés : monocristallin, poly-cristallin ou en ruban. Les avantages de ces cellules sont la haute mobilité des porteurs de charge et une forte absorption spectrale qui leur confèrent de très bons rendements (entre 11 et 20%). Elles présentent néanmoins l'inconvénient d'avoir une production coûteuse et énergivore. [10]

Les cellules de première génération, représentent actuellement 85% de l'ensemble des installations solaires dans le monde et elles continuent encore à être produites.

III-2.2. Les cellules solaires de 2^e génération

Les couches minces "Thin Films" constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. Dans cette génération, on distingue le silicium amorphe (a-Si), le diséléniure de cuivre indium (CIS), le tellurure de cadmium (CdTe), entre autres.

La production de ce type de cellules est moins coûteuse que la première génération puisqu'elle consomme moins de matériau semi-conducteur et ne nécessite pas de passer par l'étape de transformation du silicium en "wafers". Le problème des cellules de seconde génération est le faible rendement de ce type de cellules (6 à 7 % et 14 % en laboratoire) en plus de la toxicité de certains éléments entrant dans la fabrication, comme le cadmium par exemple.

Néanmoins certaines cellules en couches minces sont en stade de la production industrielle, elles sont à base de diséléniure de cuivre Indium (CIS) avec un rendement de 10 à 12 % pour les modules commerciaux et sans problèmes de toxicité au cadmium. Les réductions de coût attendues à moyen terme pour cette technologie sont donc très prometteuses malgré leurs durées de vie réduite (10 ans).

III-2.3. Les cellules solaires de 3^e génération

La troisième génération est très différente des autres, elle n'est pas basée sur une seule ouverture technologique, mais regroupe plusieurs technologies émergentes comme les cellules à multi-jonctions, qui associent des matériaux ayant des gaps différents pour absorber et convertir une plus grande partie du spectre solaire. Ces cellules sont utilisées dans le domaine spatial et développent des rendements de l'ordre de 35% à 50%.

Une seconde technologie de cellules est fondée sur l'utilisation de nanomatériaux. Celle-ci constitue une rupture technologique qui permettra, à terme, d'absorber une large partie du spectre solaire. Ces cellules sont encore à un stade de recherche.

Une troisième technologie concerne les cellules solaires utilisant uniquement des matériaux organiques. Ces cellules permettent d'accéder à des rendements plus faibles (8 à 13 %) [9], mais à moindres coûts.

Certaines technologies essayent même de substituer le silicium puisqu'il est considéré comme étant un matériau plus ou moins cher pour faire baisser le coût de cette énergie.

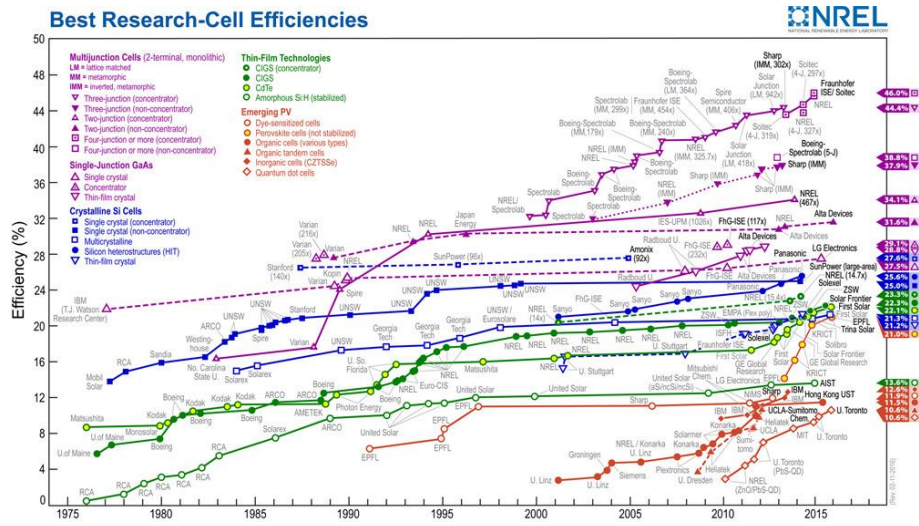


Figure I. 6. : Progression des rendements des différentes filières PV [11]

Il s'avère bien claire que les différentes filières technologiques citées plus hauts ne doivent pas être considérées comme concurrentes mais plutôt complémentaire puisque les besoins énergétiques entre une calculatrice à énergie solaire, une maison avec un toit en modules photovoltaïques et un satellite en orbite ne sont pas les mêmes et ne requièrent guère ni la même technologie, ni le même type de cellules en termes de performance et de coût, d'ailleurs toutes ces filières connaissent aujourd'hui un développement fulgurant.

Le rendement de conversion maximal d'une cellule solaire peut être déterminé par une approche thermodynamique tenant compte des différentes limitations intrinsèque du dispositif. En considérant uniquement les recombinaisons radiatives, sous un éclairage AMG1.5, ce rendement peut atteindre 33% [12] ou un peut moins en considérant aussi les recombinaisons Auger (29.05%). [13]

Un schéma reliant les coûts de production des cellules en fonction des rendements est présenté ci-dessous :

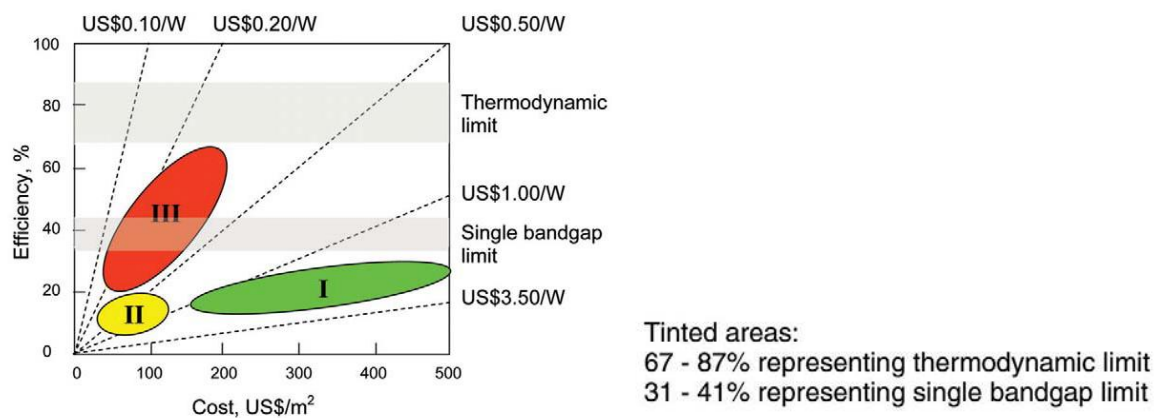


Figure I.7. : Relation : Rendement - coûts des cellules selon leurs générations [14]

IV- Les cellules solaires photovoltaïques

Le principe d'une cellule photovoltaïque repose sur la conversion d'une énergie lumineuse en énergie électrique utilisable. Ce principe est basé sur trois mécanismes :

- L'absorption des photons par le matériau constituant la cellule
- La conversion en énergie électrique, c'est-à-dire la création de paires électron/trou dans le matériau
- La collecte des porteurs générés dans un circuit électrique extérieur.

La cellule solaire est une diode à jonction p-n. Lorsqu'elle est éclairée par des photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de bande interdite du silicium, ces photons créent des électrons de conduction et des trous par rupture des liaisons de valence. La dissociation des paires électron/trou nécessite la présence d'un champ électrique permanent dans la zone de charge d'espace (ZCE). Dans cette zone isolante règne un champ électrique intense, dirigé de la région n vers la région p, qui repousse dans les régions neutres les porteurs majoritaires. Cette ZCE se forme par suite d'un début de diffusion des électrons et des trous majoritaires qui tentent de passer dans la région où ils sont minoritaires. Si un porteur minoritaire créé dans la région n (ou dans la région p) atteint par diffusion la limite de la ZCE, il est happé par le champ électrique et traverse immédiatement la jonction, échappant ainsi aux recombinaisons. On peut dire aussi que les porteurs minoritaires collectés par la jonction et qui participent au photo-courant, sont ceux qui sont créés à moins d'une longueur de diffusion L des limites de la ZCE. L est la distance moyenne entre le lieu de création et le lieu de recombinaison des porteurs minoritaires.

Si la diode est isolée électriquement mais éclairée par des photons d'énergie supérieure au gap, des porteurs minoritaires traversent la jonction : des trous viennent s'accumuler dans la région p et des électrons dans la région n. Cet excès de charges négatives du côté n et positives du côté p polarise la jonction en direct, ce qui se traduit par une photo-tension. Si cette diode est reliée à un circuit extérieur, elle va fonctionner comme un générateur de courant et la puissance fournie va surtout dépendre de l'éclairement reçu par la diode.

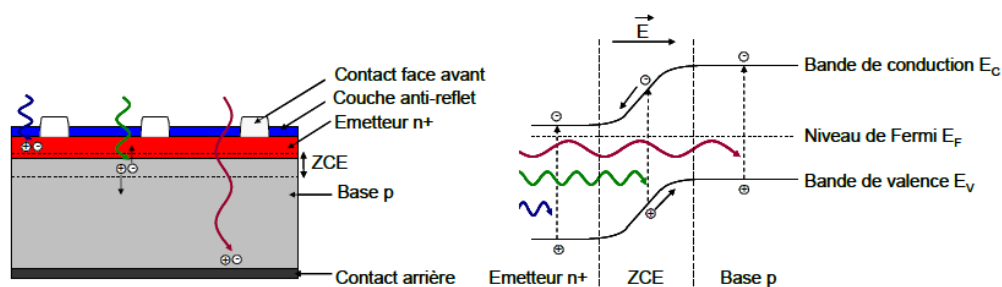


Figure I.8. : Structure d'une cellule photovoltaïque de type p et son diagramme de bandes. [15]

V- La cellule solaire standard

Pour pouvoir jouer son rôle de conversion et de collecte de l'énergie, la cellule solaire photovoltaïque ressemble à une diode de grande dimension. Elle doit comporter une jonction dite 'jonction p-n' et des contacts métalliques pour le transport de l'énergie électrique produite. D'une façon générale et simplifiée, une cellule solaire dite conventionnelle de (type p) peut être schématisée comme suit :

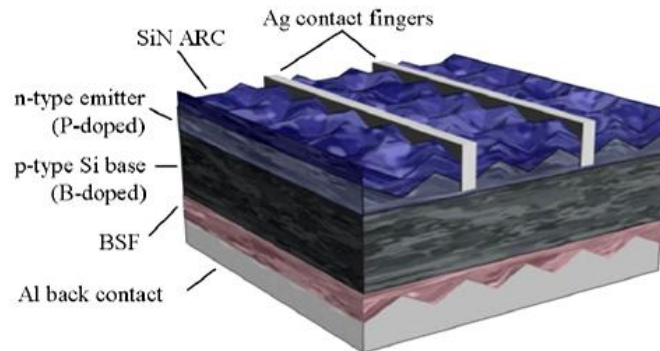


Figure I.9. : Schéma simplifié d'une cellule solaire photovoltaïque standard

La couche supérieure de la cellule est composée de silicium dopé phosphore. Dans cette couche, il existe une quantité d'électrons libres supérieure à une couche de silicium pur, d'où l'appellation de dopage N, comme négatif (charge de l'électron). La couche inférieure est composée de silicium dopé P. Cette couche possèdera donc en moyenne une quantité d'électrons libres inférieure à une couche de silicium pur. Les différents éléments composant cette structure sont :

- La base : C'est le substrat de type p (dopé au bore).
- L'émetteur est dopé n+ (au phosphore) pour la formation de la jonction p-n.
- le BSF ou champ répulsif en face arrière dopé p+.
- La couche antireflet en face avant : En nitrure de silicium SiN_x ou à base de SiO_2 .
- Les contacts métalliques en face avant et arrière pour permettre la collecte des porteurs de charge.

V-1. Caractéristiques importantes d'une cellule solaire PV

La connaissance des caractéristiques photovoltaïques 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 mieux les cerner et ainsi de fixer les différents axes de recherche pour un meilleur développement des performances des cellules photovoltaïques. En effet, une cellule solaire photovoltaïque peut être schématisée de la façon suivante :

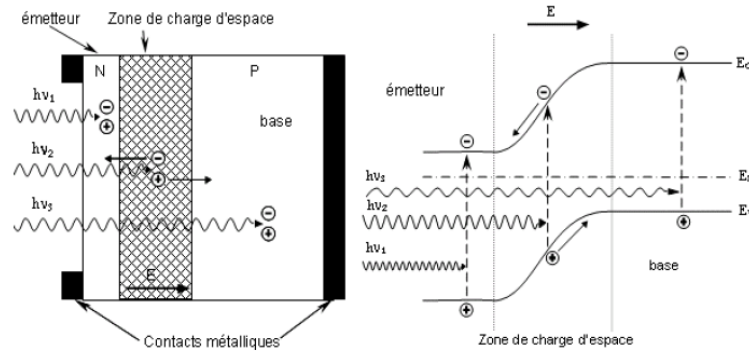


Figure I.10. : Structure d'une cellule photovoltaïque avec son diagramme de bande [16]

V-1.1. Courant de court – circuit I_{cc}

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

$$I_{cc} = q G (L_n + L_p) \quad (I.3)$$

V-1.2. Tension en circuit ouvert V_{oc}

Sous obscurité ($I=0$), la cellule fournit un courant égal au courant de court circuit I_{cc} pour une tension, appelée tension en circuit ouvert V_{oc} .

$$V = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_0} + 1 \right) \quad (I.4)$$

I_0 : Le courant de saturation. T : la température en K. k : la constante de Boltzmann

V-1.3. Facteur de forme FF

Le facteur de forme est défini par le rapport de la puissance maximale P_M et de la valeur du produit $I_{cc} \cdot V_{co}$:

$$FF = \frac{V_M \cdot I_M}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (I.5)$$

V-1.4. Rendement de conversion η

C'est le rapport de la puissance maximale générée et de la puissance incidente P_0 .

$$\eta_M = FF \frac{I_{cc} V_{co}}{P_0} = \frac{I_M V_M}{P_0} \quad (I.6)$$

V-1.5. Caractéristique courant – tension d'une cellule solaire

La figure suivante représente la caractéristique courant – tension d'une cellule solaire photovoltaïque sous obscurité et sous éclaircissement. Tous les points importants (V_M , I_M , V_{co} , I_{cc}) permettant la détermination des grandeurs photovoltaïques caractéristiques sont représentés.

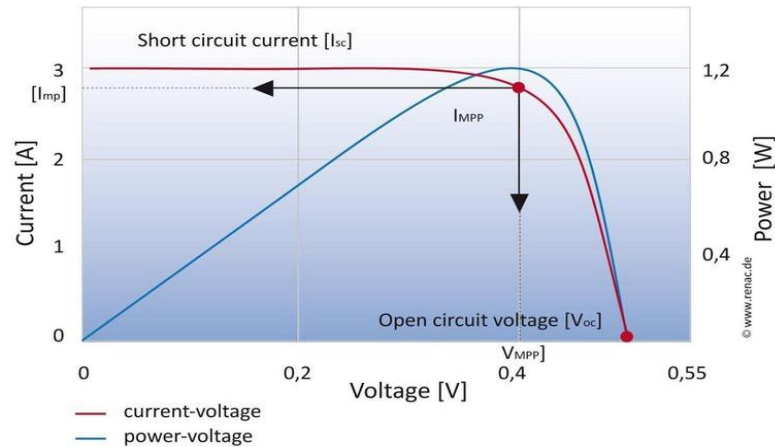


Figure I.11. : Caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire. [9]

V-2. Le protocole standard de fabrication

La production standard d'une cellule solaire photovoltaïque passe par une multitude de processus successives et cadencées, mais d'une façon très simple et dans une production courante, les étapes de fabrication suivantes sont classiquement réalisées : [15-18]

V-2.1. Elimination des dégâts de découpe et texturisation

A cause de l'étape du sciage, les plaques de silicium présentent des surfaces pleines d'impuretés à la surface et sur plusieurs microns. La texturisation acide (Si multi) ou basique (Si mono) permet d'éliminer les dégâts de découpe. Les plaques sont ensuite plongées dans un bain au KOH à 1% pour une gravure alcaline à une température de l'ordre de 90°C. Cette attaque engendre des pyramides de 4 à 10 μm de hauteur permettant des réflexions multiples et un meilleur piégeage la lumière.

V-2.2. Formation de l'émetteur

La jonction p-n est formée par diffusion de phosphore à l'intérieur d'un four de diffusion thermique, dans le cas d'un émetteur de type p. L'épaisseur de l'émetteur est le résultat d'un compromis entre :

- le fait qu'il doit être assez mince pour laisser la lumière pénétrer jusqu'à la jonction,
- le fait qu'il doit être assez épais pour que l'on puisse y attacher les contacts métalliques.

En faisant varier les différents paramètres du four de diffusion, plusieurs types d'émetteurs peuvent être obtenus (température, temps, ...), ainsi la qualité de la jonction p-n résultante est fortement liée aux paramètres du four. [19]

Une fois la diffusion terminée, les plaques sont trempées dans un bain HF à 5% de manière à éliminer le verre de phosphore (P_2O_5) présent à la surface des plaques.

V-2.3. Ouverture de la jonction

Lors de la formation de l'émetteur par diffusion phosphore, celui-ci est présent sur les faces avant et arrière et sur les côtés des plaques. La cellule est donc, après le recuit des contacts métalliques, court-circuitée par la présence de la jonction sur ses bords. Il faut donc isoler la zone n+. Cette isolation est réalisée à l'aide d'un laser en suivant le pourtour de la plaque, ou bien par gravure latérale par plasma ($\text{CF}_4 + \text{O}_2$) pendant 15 min à environ 100°C . L'émetteur n'est ainsi plus en contact avec la face arrière de la cellule.

V-2.4. Dépôt de la couche antireflet (CAR)

La surface du silicium cristallin est réfléchissante, on peut réduire la réflexion en déposant à la surface des cellules une couche transparente ayant un indice de réfraction moyen situé entre celui du verre d'encapsulation et celui du silicium. La couche antireflet est souvent constituée d'un nitrure de silicium (SiN , ou $\text{SiN}_x:\text{H}$), qui peut être déposée par différentes techniques comme la technique du PECVD par exemple. Cette couche peut aussi être constituée d'un oxyde de silicium. Elle permet aussi une amélioration de la passivation en surface et en volume. Certains auteurs ont même proposé d'utiliser plusieurs CAR. [20] En effet, l'épaisseur de la couche antireflet à déposer peut être déterminée à partir des lois de Snell-Descartes. [17]

Le rôle de la couche antireflet est aussi de passiver la surface avant. Les atomes d'hydrogène présents dans la couche de SiN_x et provenant des précurseurs gazeux SiH_4 et NH_3 diffusent sur quelques microns dans la plaque lors de l'étape de recuit des métallisations et vont passiver, d'une part les liaisons pendantes à l'interface CAR/silicium, et d'autre part les défauts cristallographiques et les impuretés présentes dans le volume du semi-conducteur. [21]

V-2.5. Pose des contacts métalliques avant et arrière

Les contacts métalliques sur la face avant et arrière permettent une bonne conduction du courant. Ils sont déposés par différentes méthodes de métallisation dont principalement la sérigraphie. La sérigraphie consiste à faire passer une pâte visqueuse au travers d'un écran de sérigraphie pour former une grille sur la face avant et une surface pleine sur la face arrière. L'épaisseur des dépôts est relativement élevée et peut atteindre $30\ \mu\text{m}$ de hauteur. [22]

Les contacts métalliques de la face avant déposés par sérigraphie doivent être optimisés pour améliorer la collecte du courant débité par les cellules solaires. En effet, de larges contacts sont nécessaires pour augmenter la collecte mais ils provoquent un taux d'ombre élevé. De ce fait, une recherche des conditions optimales des paramètres physiques et technologiques est cruciale pour minimiser les pertes résistives et l'effet d'ombre. [23]

La face arrière de la plaque est sérigraphiée sur toute sa surface à l'aide d'une pâte d'aluminium. L'aluminium étant un élément dopant dans le silicium, il permettra lors du recuit des métallisations la création d'un champ arrière répulsif [17] et une passivation de volume par effet getter.

V-2.6. Co-firing ou recuit des métallisations

La cuisson simultanée des contacts (co-firing) permet de combiner la formation des contacts avant de la grille qui vient percer la couche du SiN pour entrer en contact avec l'émetteur et sur la face arrière il y a création du BSF dans les zones p de la base et p+ créée par l'aluminium. Celui-ci, agira comme une force répulsive sur les électrons. Les porteurs minoritaires de la base seront repoussés de l'arrière de la cellule, zone recombinaison, vers la jonction p-n. Cette couche surdopée permet donc une passivation par effet de champ en diminuant les recombinaisons en face arrière.

Dans le volume, il y a passivation par les atomes d'hydrogène provenant de la couche de nitrure ainsi qu'une passivation volumique par effet getter de l'alliage Al-Si. Cet effet est principalement développé par un mécanisme de ségrégation. [17, 24]

Le co-firing se fait généralement par cuisson rapide sous air à environ 800°C pendant 30 secondes. [16]

V-3. Les limites de la cellule photovoltaïque conventionnelle

La plupart des cellules solaires industrielles ont aujourd'hui des rendements de conversion entre 13 et 16%. Néanmoins, des prototypes de laboratoire ont dépassé ce seuil en limitant les pertes physiques et technologiques.

Malgré cette différence dans les rendements, les cellules dites standards ou conventionnelles conservent toujours leur place sur le marché, et ont encore un potentiel d'amélioration aussi important. La difficulté principale réside dans l'équilibre à trouver entre une technologie industrielle efficace et reproductible avec un prix raisonnable de l'électricité photovoltaïque résultante.

Différentes solutions pour améliorer le rendement final des cellules existent en jouant sur la qualité du matériau de départ, des techniques de croissance et sur le processus industriel de la fabrication des cellules.

La conversion de la puissance lumineuse éclairant une cellule photovoltaïque en énergie électrique n'est pas totale. Plusieurs pertes viennent influencer cette conversion et du côté le rendement de conversion de la cellule solaire. Ces pertes peuvent être classées en deux catégories : [25]

- Les pertes dues à la nature du matériau semi-conducteur,

- Et les pertes dues à la technologie utilisée.

V-3.1. Pertes dues à la nature du matériau : Pertes physiques

Elles sont communément appelées ‘pertes physiques’. Elles limitent le rendement de conversion théorique à environ 29 % (mesuré sous AMG1,5). [26]

Dans le cas des cellules photovoltaïques en silicium, les quatre principales causes des pertes physiques sont les suivantes : [15]

- *L'absorption incomplète* : Les photons dont l'énergie est inférieure à celle du gap du silicium ne sont pas absorbés et ne permettent pas la génération de paires électron/trou.
- *L'excès d'énergie* : L'énergie des photons dont qui est supérieure à celle du gap (1,12 eV) est dissipé sous forme de chaleur par émission de phonons (c'est la thermalisation).
- *Le facteur de tension* : La tension maximale de circuit ouvert V_{oc} ne peut excéder la valeur de (E_g/q) , à savoir environ 1,12 V. Les recombinaisons Auger limitent également la valeur de V_{oc} à des valeurs comprises entre 680mV et 720mV pour des cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement. [25]
- *Le facteur de forme FF* : La puissance maximale pouvant être générée par une cellule n'est pas égale au produit du courant de court-circuit I_{sc} par la tension de circuit ouvert V_{oc} . Dans ce cas, le FF vaudrait 1. En effet, le courant varie exponentiellement avec la tension en raison des courants de recombinaison limitant le FF à 89 %.

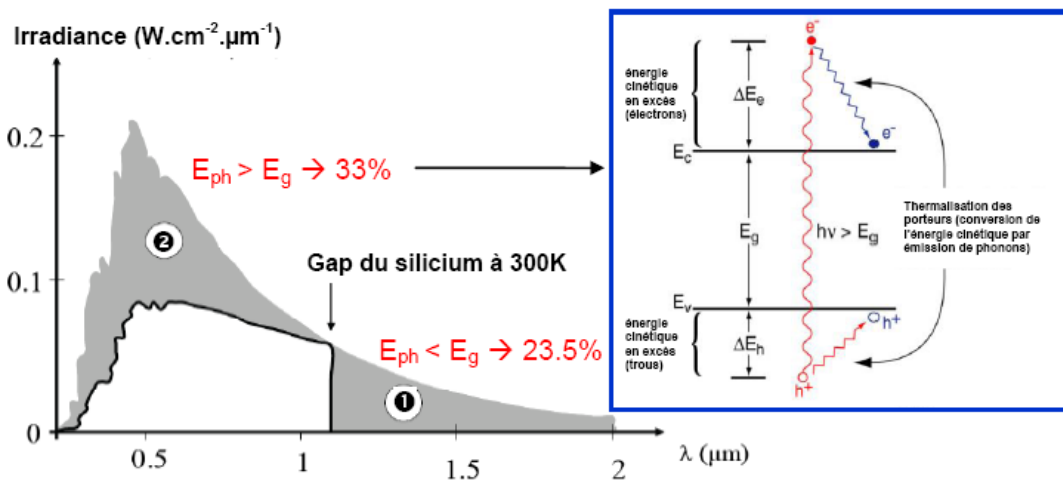


Figure I.12. : (1) Pertes dues à l'absorption incomplète et (2) Pertes dues à l'énergie excédentaire dans une cellule solaire PV. L'insert schématise le phénomène de thermalisation. [15]

V-3.2. Pertes dues à la technologie utilisée

D'autres pertes, liées à la technologie de la cellule photovoltaïque, sont également responsables de la limitation du rendement : les pertes optiques, les pertes par recombinaison et les pertes résistives sont les principales. [15]

V-3.3.1. Les pertes optiques

Les pertes optiques empêchent l'absorption d'une partie de l'éclairement incident. Leur principal effet sur les performances de la cellule photovoltaïque est la réduction du courant de court-circuit I_{cc} . Les origines possibles de ce phénomène technologique sont les suivantes :

L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction du silicium est de ($n=4$ à 650nm) qui est différent de celui de l'air ($n=1.5$ à 650nm) ce qui provoque une réflexion au niveau de la surface du silicium des rayons incidents. Cette valeur peut être réduite à 10 % environ par le dépôt d'une couche antireflet appropriée en face avant. Il est également possible de réaliser une texturation de la surface du silicium, qui aura pour effet d'augmenter la probabilité d'absorption grâce aux multiples réflexions [27]. L'association de ces deux traitements permet de réduire le coefficient de réflexion à environ 5%.

Le taux d'ombrage :

Les contacts métalliques sur la face avant pour la collecte des porteurs, forment une partie opaque limitant l'arrivée d'une partie du rayonnement solaire à la cellule et même temps ils réfléchissent une partie du rayonnement incident, ce qui limite le courant photo-généré. On définit alors, le taux de recouvrement, également appelé le taux d'ombrage, comme le rapport entre la surface de recouvrement de la grille métallique et la surface totale de la cellule. A titre d'exemple, le taux d'ombre d'une cellule industrielle typique en silicium est compris entre 7 et 10 %. [28]

Les paramètres géométriques des grilles métalliques en face avant peuvent être optimisés en trouvant un compromis pour minimiser à la fois les pertes résistives et les pertes optiques dues à la réflexion de l'éclairement incident par la grille. [15]

Le rendement d'absorption :

L'épaisseur de la cellule solaire est faible (220 μ m), cela conduit à une perte d'une partie des photons traversant l'épaisseur de la cellule sans qu'ils soient absorbés malgré que leurs énergies est suffisante. Ce phénomène est plus présent pour les cellules minces (<100 μ m) mais il peut être minimisé en utilisant une couche réfléchissante sur la face arrière par exemple.

Le rendement de collecte :

C'est le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteur photo générés. En effet, certains porteurs se recombinent dans le volume ou à la surface avant leur collecte. Ce phénomène dépend de la durée de vie des porteurs minoritaires c'est-à-dire, du temps moyen entre la génération et la recombinaison de ces porteurs. [27]

Ces recombinaisons peuvent être réduites en mettant en œuvre différents traitements. Détaillons plus ces recombinaisons :

V-3.3.2. Les pertes par recombinaisons

Les porteurs minoritaires générés doivent diffuser jusqu'à la ZCE pour pouvoir être collectés. C'est pourquoi la minimisation des phénomènes de recombinaison apparaît comme un enjeu technologique essentiel pour l'amélioration de la durée de vie des porteurs et donc du rendement de conversion. D'une façon très générale, on distingue deux types de recombinaisons dans un semi-conducteur : [22]

- La recombinaison dite *directe* ou bien *bande à bande* où un électron de la bande de conduction franchit la bande interdite vers un état inoccupé de la bande de valence ;
- Et la recombinaison dite *indirecte* où l'électron de la bande de conduction transite par un niveau profond dans la bande interdite avant de se recombiner avec un trou de la bande de valence.

En effet, lors de la recombinaison, une énergie égale à l'énergie de la paire électron-trou est réémise dans le réseau cristallin, soit sous forme de radiation par émission d'un ou plusieurs photons ; soit sous forme de chaleur par émission de phonons.

Les principaux mécanismes responsables de la recombinaison en surface et en volume, sont les suivants :

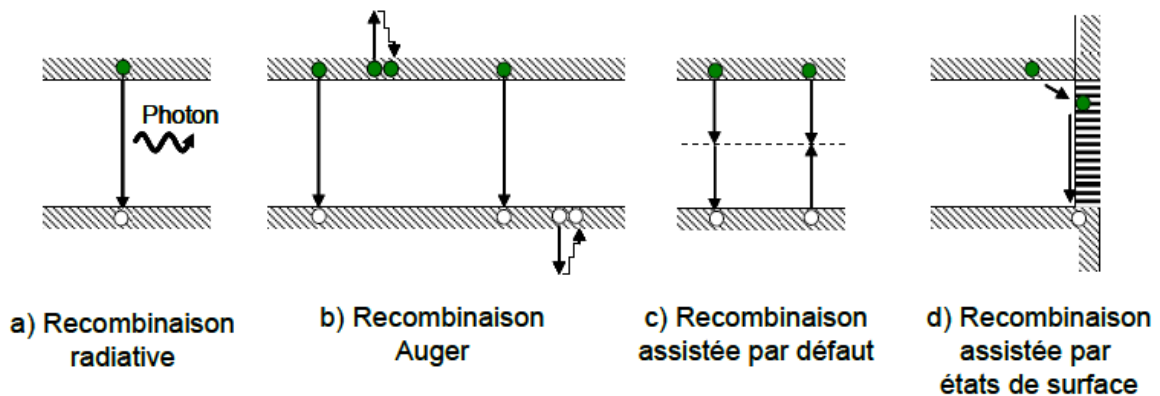


Figure I.13. : Les mécanismes de recombinaison dans une cellule solaire en silicium [15]

V-3.3.3. Les recombinaisons radiatives

Le processus de la recombinaison radiative ou inter-bandes est défini comme l'inverse du processus de la photo-génération qui correspond à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence avec émission d'un photon. Ce processus est faible pour les matériaux à gaps indirects comme le Silicium. De ce fait, ce mécanisme n'influe pas considérablement sur la durée de vie des porteurs minoritaires. [28]

Les recombinaisons Auger

Ce type de recombinaison est décrit comme un mécanisme à trois entités. En effet, l'excès d'énergie issu de la recombinaison d'un électron de la bande de valence peut être transféré à une troisième particule libre, électron ou trou. Ces charges sont considérées comme quasi-libres et n'interagissant pas entre elles. La particule ainsi activée émet ensuite cette énergie sous forme de phonons dans la matrice de silicium.

Dziewior et Schmid dans [29] ont déterminés les coefficients de recombinaisons Auger pour des dopages supérieurs à $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ils ont démontrés la forte relation entre les niveaux de concentration et les recombinaisons Auger. Cette remarque est bien vérifiée sur la figure suivante puisque le mécanisme de recombinaison Auger est proportionnel au carré du dopage [17] et il intervient surtout dans les zones de l'émetteur (n+) ou la zone de champ de surface arrière (p+). [30]

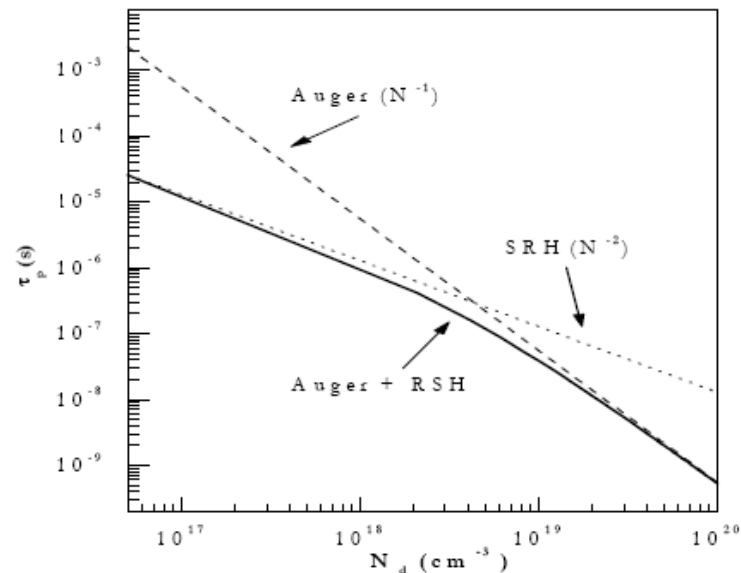


Figure I.14. : Influence du dopage sur les durées de vie Auger et SRH dans le volume du silicium monocristallin. [30]

Par conséquent, la recombinaison Auger aux forts dopages réduit rapidement la durée de vie des porteurs. [31]

Dans ce même contexte, on peut citer aussi, les recombinaisons bande à bande assistées par phonons, qui impliquent deux électrons et un trou, et sont valables pour un semi conducteur indirect (cas du silicium) où, la participation de phonons à ce mécanisme est imposée par les lois de la conservation de l'énergie. D'autres part les recombinaisons Auger assistées par des niveaux peu profonds causées par l'augmentation des donneurs dans le silicium qui a la propriété d'augmenter la solubilité des lacunes, introduisant des niveaux d'énergies proches de la bande de conduction.

Les recombinaisons Shockley Read Hall (SRH) :

Encore appelée recombinaisons assistées par les défauts du matériau. Elles sont liées à la présence de niveaux « pièges » dans la bande interdite induits par des défauts cristallins, tels que des dislocations ou les impuretés dans la matrice du silicium. Les électrons passent d'abord de la bande de conduction au niveau d'énergie associé au défaut, pour finalement atteindre la bande de valence. [32]

Dans le cas du silicium multi-cristallin à la surface et aux joints de grains, où une grande densité de défauts, notamment des liaisons pendantes sont présentes, et qui donnent des niveaux pièges dans la bande interdite des recombinaisons de type SRH sont présentes.

V-4. Techniques pour la réduction des recombinaisons

Les recombinaisons radiatives et Auger sont dites intrinsèques puisqu'elles sont dépendantes du matériau de la cellule. D'une façon générale, les pertes dues à la recombinaison des porteurs affectent à la fois le courant de court-circuit I_{cc} et la tension de circuit ouvert V_{oc} . On différencie en général les phénomènes de recombinaison ayant lieu en surface et dans le volume de la cellule. Les moyens de réduction des recombinaisons passent nécessairement par la neutralisation de l'activité électrique des défauts en utilisant la passivation surfacique ou bien volumique ainsi que l'annulation des défauts par effet Getter. Ces activités sont rendues possibles par l'ajustement des paramètres techniques et technologiques lors du procédé de fabrication de la cellule.

Plusieurs techniques de passivation sont envisageables pour limiter ces recombinaisons : [17,33]

V-4.1. La passivation en volume

C'est la neutralisation des pièges par diffusion d'hydrogène en volume ce qui conduit au déplacement des impuretés vers des zones inactives du matériau, cette passivation est appelée aussi 'effet Getter'. On reviendra en détail sur le gettering, ces principes et sa relation avec la diffusion phosphore lors de la formation de l'émetteur de la cellule plus loin dans ce manuscrit.

V-4.2. La passivation en surface

Elle consiste en la diminution des densités de défauts d'interface par dépôt d'une couche diélectrique passivante (SiN_x :H, SiO_2 ...), conduisant à la réduction des porteurs minoritaires à la surface par dopage ou grâce aux charges fixes contenues dans la couche diélectrique de passivation.

VI- Amélioration de la cellule conventionnelle

Le rendement de ce type de cellules est influencé par plusieurs paramètres intrinsèques et extrinsèques. Néanmoins quelques remèdes peuvent rehausser le rendement de conversion de ces cellules :

VI-1. Les contacts de la face avant

Ils sont en général déposés par la technique de sérigraphie [34] et afin d'assurer leur rôle de transport de charges, les doigts doivent être les plus larges et les plus courts possible.

Dans la cellule conventionnelle, les doigts ont une largeur d'environ 100 μm et une épaisseur de 10 à 20 μm . [35]

Pour réduire le taux d'ombrage sans engendrer une augmentation de la résistance série, il est nécessaire d'augmenter la hauteur des doigts. Mais, la qualité du contact dépend aussi de la texturation utilisée et du niveau de dopage à la surface de l'émetteur. Un compromis doit donc, être trouvé.

Des nouvelles techniques utilisant des écrans de sérigraphie adaptés et des nouvelles générations d'encre sont en voie de développement et leurs résultats sont optimistes. [36-39]

VI-2. La couche antireflet

Elle permet de réduire la réflectivité de la cellule sur la face avant. Son développement est lié donc, à la qualité du matériau anti-réfléchissant déposé. Le SiNx actuellement utilisé est favorisé aussi pour son action de passivation. Plusieurs travaux de recherche ont aussi envisagés le dépôt de plusieurs couches de SiN. [22,40-41]

VI-3. La texturisation de surface

Plusieurs types de texturations sont possibles (alcaline, acide, plasma, mécanique). La texturisation par plasma présente actuellement un intérêt de plus en plus important sur le coté industriel car elle limite la consommation des produits chimiques, mais son utilisation requiert des précautions adaptées, à cause des gaz à effet de serre dégagées. [35]

VI-4. La base de la cellule et le BSF

Pour la base de la cellule, le travail de développement concerne essentiellement l'amélioration des durées de vie des porteurs par effet Getter, en piégeant les impuretés métalliques pendant la diffusion POCl_3 . [42]

D'autres travaux sont en cours concernant la passivation en volume par le dépôt des couche SiNx :H, ...

VI-5. La région de l'émetteur

Dans le processus industriel actuel, l'émetteur de la cellule est formé par la diffusion POCl_3 , sujet de la présente thèse.

Le compromis actuel est une concentration de phosphore au environ de $2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$, avec une profondeur de la jonction entre 0.4 à 0.5 μm pour une résistance carrée de l'ordre de 40 à 60 Ω/sq . Ce niveau de dopage, même s'il favorise la formation des contacts avant par sérigraphie, il joue un rôle plutôt néfaste sur la résistance carrée de l'émetteur puisqu'un faible dopage mène vers une résistance carrée élevée [43] et augmente les recombinaisons par mécanisme Auger à la surface, faisant augmenter ainsi le courant de saturation. [44]

Dans la suite du présent travail, nous présenterons des techniques d'amélioration du rendement en jouant sur l'optimisation du profil de diffusion phosphore, et sur la recette POCl_3 par la technique Lydop®.

VII- Conclusion du chapitre I

Avec une consommation annuelle de 12,274 Millions de TEP en matière d'énergie, dont 80% est assurée par les énergies fossiles, les énergies renouvelables doivent avancer à grands pas afin de prendre leur place souhaitée sur l'axe mondiale de la production énergétique. Après le boom espagnol de 2008, la capacité cumulée installée est passée de 24 GW en 2009 à 40,7 ensuite à 71,1 GW en 2010 et 2011 respectivement. L'année 2012 était historiquement marquée avec 102 GW installée et une forte dominance de l'Allemagne à raison de 7.6 GW. [Source : Rapport EPIA, Juillet 2013].

A partir de là, l'EPIA a dressée des prévisions plutôt optimistes pour l'avenir en ce qui concerne le rapport électricité conventionnelle/électricité renouvelable avec 2.35€ le watt-crête pour 2015 et une parité réseau à l'horizon 2030. Cette parité mise comme objectif ne peut être obtenue qu'en rassemblant tous les efforts pour augmenter le rendement des installations de l'électricité renouvelable, tout type confondu.

Avant d'entamer notre travail de recherche entrant dans le cadre de l'amélioration du rendement des cellules solaires à base de silicium cristallin, il était indispensable de mettre le point sur l'état actuel de la production de l'électricité par voie renouvelable, et se diriger ensuite vers les cellules solaires photovoltaïques, sujet principal de cette thèse.

Les différentes générations de ces cellules, ainsi que le schéma général et le processus de fabrication des cellules dites conventionnelles, ont été présentés. Le rendement de ces cellules est limité par des barrières physiques et technologiques.

Notre contribution dans l'amélioration du rendement des cellules solaires standards par l'optimisation du profil de diffusion du phosphore pendant le dopage POCl_3 par la technique Lydop® fera l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie du chapitre I

- [1] : EIA, “International Energy Outlook”, Juillet 2013
- [2] : EPIA (European Photovoltaic Industry Association), “Global market outlook for photovoltaics 2013-2017”
- [3] : J. Veirman, « Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2011
- [4] : Analysis of the silicon market : Will thin films profit ?, W.G.J.H.M. van Sark et al, Energy Policy, Vol. 35, Issue 6, pp. 3121-3125, June 2007.
- [5] : E. Williams, “Forecasting material and economic flows in the global production chain for silicon”, Technological Forecasting & Social Change Vol. 70, N° 343, pp. 341–357, 2003.
- [6] : J. Dégouange, « Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque », Thèse Institut National Polytechnique De Grenoble, 2008
- [7] : B. Thuillier « Caractérisation structurale des contacts ohmiques réalisés à partir d'encres métalliques sur cellules photovoltaïques en silicium multicristallin », Thèse de doctorat, INSA, Lyon, 2001.
- [8] : F. Abdo, « Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques », Thèse Doctorat, INSA Lyon, 2007
- [9] : B. Chavillon, « Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2011.
- [10] : B. Padmanabhan, “Modeling of Solar Cells”, PhD Thesis, Arizona State University, 2008.
- [11] : National Renewable Energy Laboratory (NREL). National center of photovoltaics. Disponible sur <http://www.nrel.gov/ncpv/>, consulté le 09.11.2016.
- [12] : Shockley W., Queisser HJ. “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells”, J. appl. Physics, vol. 32, N°3, pp. 510-519, 1961.
- [13] : Kerr MJ, Campbell P., Cuevas A., “Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells”, Conf. Record of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, USA, pp. 438-441, 2002]
- [14] : G. Conibeer Review Article “Third-generation photovoltaic's”, Vol. 10, N° 11, Nov. 2007.
- [15] : C. Boulord, « Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2011.
- [16] : N. Oleksiy « Simulation, fabrication et analyse de cellule photovoltaïques à contacts arrières interdigités », Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2005.
- [17] : J. F. Lelievre, « Elaboration de SiNx:H par PECVD : Optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2007.
- [18] : T. Schutz-Kuchly, « Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Paul Cézanne, Marseille, 2011.
- [19] : H. Ghembaza, « Optimisation du profil de distribution du phosphore dans les cellules solaires à base de silicium cristallin », Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2010.
- [20] : N. Sahouane et A. Zerga, « Optimization of antireflection multilayer for industrial crystalline silicon solar cells”, Energy Procedia Vol. 44, pp. 118-125, 2014

- [21] : M. Sheoran, D. S. Kim, A. Rohatgi, H. F. W. Dekkers, G. Beaucarne, M. Young and S. Asher, "Hydrogen diffusion in silicon from plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride film at high temperature", J. Appl. Phys. Vol. 92, 172107, 2008
- [22] : L. Debarge. « Etude de procédés industrialisables de réalisation d'émetteurs sélectifs de cellules photovoltaïques à base de silicium », Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2001.
- [23] : A. Bouyelfane et A. Zerga, « Effet de la résistance carrée de l'émetteur diffusé POCl₃ et de la largeur des doigts sérigraphiés d'une cellule solaire conventionnelle au mc-Si », Journal of Scientific Research, Vol. 1, N°0, 2010.
- [24] : S. Dubois, « Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin », Thèse de l'Université Paul Cézanne, 2007.
- [25] : J. Szlufcik, S. Sivonthaman, J.F. Nijs et al., "Low cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells". IEEE Proc., vol. 85, N°05, pp.711-730, 1997.
- [26] : R. Swanson, "Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells", Conf. Record of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 889-894, 2005.
- [27] : M. Green, "Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice", Centre for photovoltaic devices and systems, UNSW, Australia, 1995.
- [28] : N. B. Benabdallah, « Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe », Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2006.
- [29] : J. Dzierwior and W. Schmid, "Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon" Appl. Phys. Lett. Vol. 31(5), pp. 346-348, 1977.
- [30] : A. Zerga, « Caractérisation, Modélisation et Simulation Numérique des Cellules Photovoltaïques à base de Silicium Polycristallin en Couche Mince Déposée par "RT-CVD" », Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2005.
- [31] : M. Kerr, "Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells", PhD thesis, Australian National University, 2002.
- [32] : W. Shockley and W. Read, "Statistics of the recombinations of holes and electrons," Physical Review, vol. 87, no. 5, pp. 835-842, 1952.
- [33] : J. Dupuis, « Elaboration et caractérisation de couches de SiO_xN_y :H et SiN_x :H réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2009.
- [34] : Y. Veschetti, « Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince », Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2005.
- [35] : A. Dzedzic, J. Nijs, J. Szlufcik, « Thick-film fine line fabrication techniques – Application to front metallisation of solar cells », Hybrid Circuits, N° 30, 1993.
- [36] : B. Raabe, F. Huster, M. McCann, P. Fath, "High aspect ratio screen printed fingers", Proc. 20th European PV Solar Energy Conference, Barcelona, 2005.
- [37] : A. Mette, D. Erath, R. Ruiz, G. Emanuel, E. Kasper, R. Preu, "Hot melt ink for the front side metallization of silicon solar cells", Proc. 20th EUPVSEC, Barcelona, 2005.
- [38] : S.R. Wenham, M.A. Green, "United States Patent", N°04, 726-850, 1988.
- [39] : M. McCann, "Angle buried contact: A front contacting scheme for high efficiency cells with low shading losses", Proc. 20th EUPVSEC, Barcelona, 2005.

- [40] : B. S. Richard, S. F. Rowlands, C. B. Honsberg, J.E. Cotter, "TiO₂ DLAR Coating for planar silicon solar cells", *Prog. Photovol. res. Appl.* Vol. 11, pp. 27-32, 2003.
- [41] : B. Kumar, T. B. Pandian, E. Sreekiran, S. Narayanan, "Benefit of dual layer silicon nitride anti-reflection coating", *Proc. 31st IEEE PV Specialists Conference*, pp. 1205, Florida, 2005.
- [42] : I. Perichaud, F. Floret, S. Martinuzzi, "Limiting factors of phosphorous external gettering efficiency in multicrystalline silicon", *Proc. 23rd IEEE PV Specialists Conference*, pp. 243, Louisville (USA), 1993.
- [43] : H. Ghembaza, A. Zerga, R. Saïm, "Optimization of the diffused phosphorus profile – Application to the industrial crystalline silicon solar cells emitters", *15èmes Journées Internationales de Thermique*, 24-26 Septembre 2011, Université de Tlemcen.
- [44] : R.R. King, R. A. Sinton, R.M. Swanson, "Studies of diffused phosphorous emitters: saturation current, surface recombination velocity and quantum efficiency", *IEEE Transaction on electron devices*, Vol. 37, N°02, 1990.

CHAPITRE II : DIFFUSION DES DOPANTS DANS LE SILICIUM – MECANISMES ET TECHNIQUES DE REALISATION

- I- Introduction
- II- Notions élémentaires de base
- III- Formation des émetteurs des cellules solaires photovoltaïques
- VI- Etude des défauts ponctuels dans le silicium
- V- Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique
- VI- Phénomènes influençant la diffusion
- VII- Mathématiques de la diffusion
- VIII- Particularités de la diffusion du phosphore dans le silicium
- IX- Effet getter par diffusion du phosphore
- X- Approche à la diffusion POCl_3
- XI- Conclusion

I- Introduction au chapitre II

Durant l'année 2010, 80 % des cellules solaires photovoltaïques ont été fabriquées avec des plaquettes de silicium de type-p [1], ceci montre la position actuelle de ce matériau dans les processus industriels de la fabrication des cellules solaires. Cette importance nous impose de faire une connaissance très approfondie de ce semi-conducteur, quoi qu'il soit le mieux connu dans la gamme de ces composants, connaissances héritées depuis des décennies de l'industrie microélectronique.

Le présent chapitre donne le principal de ce qu'il faut savoir sur le silicium du point de vue cristallographique et électronique. En plus, un aperçu sur les caractéristiques et paramètres physico-chimiques de ce semi-conducteur est présenté.

La fabrication de ce matériau passe nécessairement par le procédé de dopage, puisque à la base, une cellule solaire n'est qu'une diode d'une grande surface fabriquée à partir d'un semi-conducteur dopé. Le dopage peut être réalisé par plusieurs techniques, dont la diffusion thermique, sujet principal du présent chapitre. Une description détaillée de cette technique, ainsi que les paramètres qui l'influencent sont minutieusement décrits.

Le dopage par diffusion thermique dans le silicium cristallin est un phénomène qui se produit à haute température (entre 800 et 1000°C). Il nécessite la présence d'atomes dopantes, en l'occurrence le phosphore dans notre cas, obtenu à partir d'une source liquide, le POCl_3 .

Les mécanismes de diffusion dans le silicium (interstitielle et substitutionnelle), ainsi que les procédés et paramètres de diffusion sont traités dans ce qui suit. Une description de l'aspect mathématique de la diffusion passant par les lois de Fick s'impose, pour arriver enfin, à tracer les profils de diffusion du phosphore dans le silicium cristallin.

II- Notions élémentaires de base

II-1. Le silicium cristallin

Le silicium cristallin domine encore l'industrie photovoltaïque. En effet l'absorption optique du silicium permet une exploitation satisfaisante du spectre solaire. Le silicium est aussi un élément abondant sur terre et sans doute le mieux connu des scientifiques suite aux recherches sur les technologies de fabrication pour l'industrie de la microélectronique.

Le silicium apparaît sous différentes formes selon son mode d'élaboration : monocristallin, multi-cristallin, poly-cristallin ou amorphe. La différence entre ces types réside dans leur régularité cristallographique.

Du point de vue cristallographique, le silicium possède une structure cubique diamant covalente, avec un paramètre de maille de $5,431 \text{ \AA}$ à température ambiante. La densité atomique est de $5.10^{22} \text{ atomes/cm}^3$ et la distance interatomique est de $2,35 \text{ \AA}$. La caractéristique de ce réseau est qu'il est « ouvert », c'est-à-dire avec une faible densité atomique, d'où la possibilité de le doper avec des atomes étrangers.

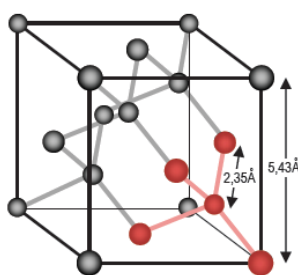


Figure II.1. : Structure cristallographique du silicium avec les paramètres de la maille [2]

II-2. Caractéristiques physiques et thermodynamiques du silicium

Les propriétés thermodynamiques du silicium cristallin interviennent dans l'étude de la simulation du four de diffusion, sujet de la présente étude, il est nécessaire d'en rappeler quelques unes :

II-2.1. La densité

La densité du silicium cristallin est très légèrement proportionnelle à la température, en général on peut la considérer comme constante. Néanmoins lors d'un changement de phase vers le liquide, elle subit brusquement une augmentation d'environ 10% pour passer de $2,329 \text{ g.cm}^{-3}$ à $2,520 \text{ g.cm}^{-3}$. [3-4]

II-2.2. La chaleur spécifique

Dans un solide, la chaleur spécifique C_s du matériau, encore appelée *capacité calorifique*, est une grandeur thermodynamique qui prend compte de la quantité de chaleur dQ absorbée

par ce dernier. Les conditions de pression ou de volume n'ont pas besoin d'être prise en compte car la dilatation thermique du silicium est extrêmement faible. La chaleur spécifique du silicium cristallin, dépend de la température, elle est donnée par l'équation suivante : [4-5]

$$C_s = dQ/dT \quad (\text{II.1})$$

Aussi : $C_s = 0.184 \cdot \exp(4.5 \cdot 10^{-3} \cdot T)$ pour $T < 300\text{K}$
 $C_s = 0.694 \cdot \exp(2.375 \cdot 10^{-4} \cdot T)$ pour $T \geq 300\text{K}$

Avec C_s exprimé en $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et T en K

II-2.3. La conductivité thermique

Lorsqu'un gradient de température traverse un solide, l'énergie calorifique est transférée de la partie la plus chaude vers la partie la plus froide. La conductivité thermique est comparable à la conductivité électrique, qui tend à devenir négligeable à basse température. La variation de la conductivité thermique du silicium cristallin avec la température est donnée par : [5]

$$K_t = 1521 T^{1.226} \quad \text{pour } T \leq 300 \text{ K} \quad (\text{II.2})$$

$$K_t = 8.99 T^{0.502} \quad \text{pour } 1200 < T \leq T_f \quad (\text{II.3})$$

Avec K_t exprimée en $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et T en K et T_f (K) est la température de fusion du silicium.

II-2.5. La dilatation thermique

La dilatation thermique est l'expansion du volume d'un corps sous l'influence d'une élévation de la température et sans changement de phase. Pour le silicium cristallin elle est faible et elle vaut : $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. [5]

Paramètres	Valeurs
Energie de gap	1.12 eV
Résistivité	220 $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}$
Absorption à 355 nm	10^8 m^{-1}
Température de fusion	1487 K
Température d'ébullition	2528 K
Densité	2.329 g/cm^3 à 2.520 g/cm^3
Chaleur latente de fusion	1650 à 1797 J/g
Capacité calorifique à l'état liquide	965 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Capacité calorifique à l'état solide	$703 + 1.68 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Masse volumique à l'état liquide	2500 kg/m^3
Masse volumique à l'état solide	2330 kg/m^3
Conductivité thermique à l'état liquide	200 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Conductivité thermique à l'état solide	$26.212 + 647 \exp(-T/196.47) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Tableau II.1. : Propriétés thermodynamiques et physico-chimiques du silicium cristallin [4,6-7]

II-3. Dopage du silicium

Lorsque le silicium cristallin est dans son état intrinsèque, il est considéré comme un piètre conducteur électrique, il agit donc comme un isolant. La fabrication de la cellule solaire est basée, sur une étape technologique indispensable qui consiste en l'introduction contrôlée d'impuretés dans la matrice du silicium ; C'est le dopage !

Le dopage des semi-conducteurs constitue une étape clef dans la fabrication des composants de la microélectronique d'une façon générale. Ce procédé va permettre de conférer au silicium pur dit intrinsèque des propriétés électriques exploitables par la suite dans le système.

En effet, le fonctionnement des cellules photovoltaïques repose en grande partie sur la possibilité de former des jonctions p-n dans le silicium, c'est-à-dire de mettre en contact des zones dopées avec un accepteur (impureté ayant un déficit d'électrons) et des zones dopées avec un donneur (impureté ayant un excès d'électrons). Pour le silicium (élément de la colonne IV de la classification périodique), les donneurs sont les éléments de la colonne V (le plus utilisé étant le Phosphore), tandis que les accepteurs sont les éléments de la colonne III (le plus utilisé étant le Bore). La quasi-totalité des cellules actuellement produites sont de type p, malgré les tendances vers le silicium de type n, mais la disponibilité des équipements industriels n'est pas encore en stade de production, du moins à grande échelle.

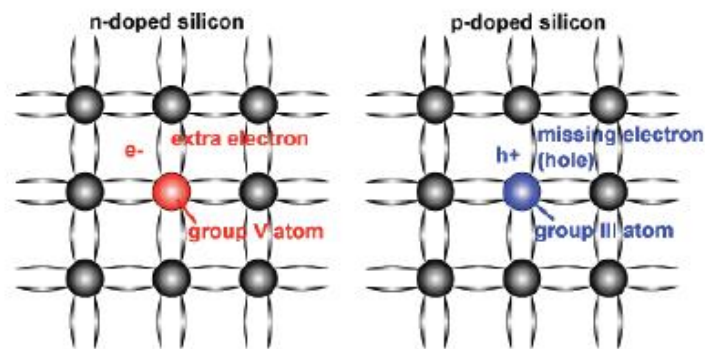


Figure II.2. : Schématisation du procédé de dopage du silicium (à gauche type n et à droite type p)

II-4. Intérêt du silicium de type p

Le choix entre le type du dopage du silicium (type p ou type n) pour la réalisation des cellules photovoltaïques a retenu l'attention de nombreux chercheurs. En effet, 95% des cellules solaires en silicium sont fabriquées actuellement sur du silicium de type p. Les raisons de cette dominance dans le marché actuel sont historiques et techniques avec des procédés de fabrication de plus en plus optimisés.

En effet, à l'origine du photovoltaïque, ce sont les applications spatiales qui dominaient le marché. A cette période, il a été démontré que le silicium de type p était plus

stable dans l'espace que le silicium de type-n [8] et que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires du silicium de type-p était perçue comme étant plus longue que celle du silicium de type-n à cause d'un coefficient de diffusion des électrons plus élevé que celui des trous. Cette propriété traduisant un meilleur courant de court-circuit puisque la longueur de diffusion des porteurs est directement reliée à cette grandeur. Pour ces raisons, les cellules en silicium de type-p furent privilégiées pour la majorité des applications terrestres jusqu'à ces dernières années. [9] Néanmoins, plusieurs recherches sont actuellement en voie pour trouver une place au silicium de type n dans le procédé industriel avec une cadence supportée.

III- Formation des émetteurs des cellules solaires photovoltaïques

Dans le cas des cellules solaires à base de silicium cristallin, la formation d'une jonction p-n consiste à « mettre en contact » un semi-conducteur de type p et un semi-conducteur de type n. La jonction p-n est la structure de base de la cellule photovoltaïque. Il y a à ce moment un gradient de concentration de porteurs de charge de part et d'autre de la jonction, ce qui fait que les trous diffusent de la région de type p (où ils sont majoritaires) vers la région de type n (où ils sont minoritaires) et se recombinent avec les électrons.

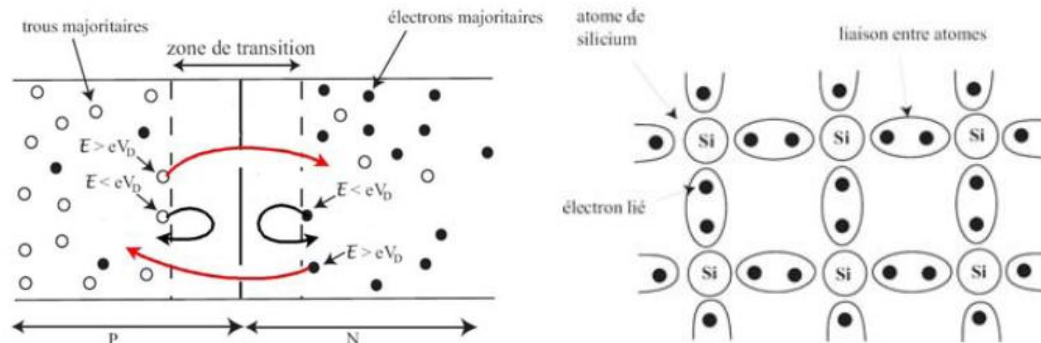


Figure II.3. : Structure cristalline du silicium non dopé (à droite) et schéma de la ZCE (à gauche)

Il en est de même pour les électrons dans l'autre sens. Il s'établit alors à l'interface entre les deux régions une zone de charge d'espace (ZCE) qui résulte de la présence des atomes dopants ionisés ; cela donne naissance à un champ électrique qui s'oppose à la diffusion des porteurs de charge. La courbure de bande au niveau de la ZCE fait apparaître une différence de potentiel appelée tension de diffusion V_D . Cette tension varie d'un potentiel V_p dans la zone p à un potentiel V_n dans la région n et $V_D = V_n - V_p$. [2]

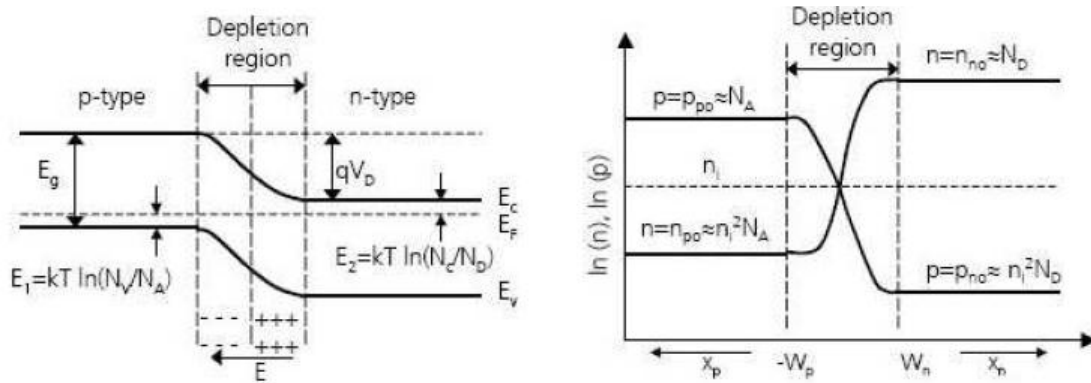


Figure II.4. : Diagramme de bandes (gauche) et densité des porteurs à l'équilibre (droite). [2]

III-1. Technique de réalisation de la jonction p-n

La jonction p-n constitue l'élément de base de la conversion photovoltaïque. En technologie microélectronique, elle est réalisée soit par 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. [10]

L'émetteur résultant après la formation de la jonction p-n doit être optimisé de façon à obtenir un émetteur relativement épais et faiblement dopé ou bien un émetteur mince avec une concentration élevée. [11-14]

Dans l'industrie, les techniques de sérigraphie actuellement utilisées exigent des hautes concentrations de phosphore au environ de 10^{20} cm^{-3} et une jonction profonde. Généralement, les résistances carrées obtenues par ces techniques sont au voisinage de 40 à 60 Ω/sq . Ces émetteurs sont formés habituellement par diffusion du POCl_3 liquide dans un tube de diffusion. Dans un cadre général, différents moyens existantes pour introduire des impuretés dans les semi-conducteurs, dont nous pouvons retenir [15, 16] : La diffusion thermique, l'implantation ionique, la diffusion par atomisation spray, l'épitaxie, le spin-on, le sol gel, ...

Dans le cadre de notre étude, nous utiliserons la diffusion thermique à partir d'une source liquide (POCl_3). Comme son nom l'indique, le mécanisme de la diffusion est déclenché thermiquement par apport de chaleur.

III-2. Le dopage par diffusion thermique

D'une façon générale, dans la technologie des semi-conducteurs le terme « diffusion » a plusieurs significations :

- Le déplacement des porteurs de charges quand les densités de charges ne sont pas uniformes (diffusion des porteurs);

- La diffusion est aussi un procédé technologique pour introduire des impuretés dans les semi-conducteurs thermiquement stables (à environ de 1000°C) (diffusion des impuretés)

Le phénomène de diffusion thermique est très courant dans la nature. Il correspond à une tendance d'étalement d'espèces, de particules, d'atomes ou de molécules grâce à une excitation énergétique apportée par la chaleur. Suivant le milieu dans lequel se déplacent ces espèces, l'étalement sera plus ou moins grand. A température ambiante la diffusion est très importante dans gaz, plus faible dans un liquide et quasi-nul dans un solide.

Pour obtenir un phénomène de diffusion dans un solide ou un cristal (c'est le cas qui nous intéresse), la première condition nécessaire est la température auquel se trouvent les impuretés et le support de diffusion (le substrat). La compréhension des concepts théoriques de la diffusion est importante puisque ce sont ces derniers qui permettent de décrire le transport des dopants au cours des étapes de transformation à hautes températures. [9]

Les mécanismes fondamentaux, par lesquels diffusent les dopants dans le silicium cristallin, sont actuellement assez bien compris. En effet, en raison de la forte énergie de liaison existant entre les défauts du réseau cristallin du silicium et l'atome du dopant, la diffusion de ce dopant ne pourra s'effectuer que par l'intermédiaire de la migration de complexe Dopant-Interstitial [17] ou Dopant-Lacune [18-19].

L'idée d'utiliser des techniques de diffusion pour changer la conductivité dans le silicium a été divulguée pour la première fois, dans un brevet déposé en 1952 par William Gardner Pfann. La diffusion des impuretés d'une région de forte concentration vers une région de concentration plus faible est une propriété physique de base résultant du mouvement brownien des atomes. [4]

En effet, en raison de la différence de concentration, les atomes excédentaires sont déplacés à l'intérieur du solide par le biais d'un gradient de potentiel chimique qui tend à s'uniformiser. Le paramètre qui caractérise la capacité d'un atome à se déplacer dans le matériau est appelé « coefficient de diffusion » ou diffusivité. L'étude de la diffusion des dopants dans le silicium doit prendre en considération l'état de charge des défauts, le rôle de la surface et la recombinaison entre chaque espèce présente. [20] Une étude détaillée des défauts ponctuels dans le silicium cristallin sera donnée dans la suite du manuscrit.

III-3. Technologies de dopage par diffusion thermique

Les procédés de diffusion dépendent de la nature des sources de dopants. Il existe trois grands types de sources qui permettent de fournir les éléments dopants que l'on doit faire pénétrer dans les substrats. Ces sources sont : gazeuses, liquides ou solides.

Les sources gazeuses sont les gaz tels que l'arsine, AsH_3 , la phosphine, PH_3 ou le diborane B_2H_6 .

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

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

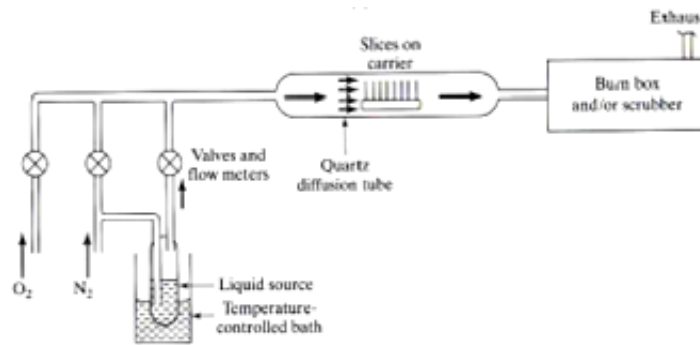


Figure II.5. : Diffusion dans un four thermique à partir de source liquide (cas du four Lydop®) [21]

IV- Etude des défauts ponctuels dans le silicium

Le silicium est, après l'oxygène, l'élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre puisqu'il représente 25,7% de sa masse. Dans la nature, il n'existe pas à l'état pur, mais sous formes composées : Soit sous forme de silice, qui est un dioxyde de silicium (SiO_2) et que l'on trouve dans le sable. Soit sous forme de silicates qui sont des sels dérivants de la silice et qui rentrent dans la composition des minéraux.

Le silicium a été isolé pour la première fois par le Suédois Jöns Jacob Berzelius en 1823. Le silicium à l'état cristallin a été obtenu en 1854 par le chimiste français Henry Sainte-Claire Deville. Son utilisation la plus ancienne est sous sa forme d'oxyde de silicium amorphe pour la fabrication du verre ensuite comme alliage avec l'aluminium.

Actuellement, avec l'arrivée de l'électronique, le silicium a retrouvé de nouveaux usages de ses propriétés comme matériaux semi-conducteur.

IV-1. Les défauts ponctuels dans le silicium

Les liaisons silicium-silicium sont covalentes entraînant une faible solubilité des impuretés métalliques (de l'ordre de la ppm) sauf pour les impuretés qui font des liaisons covalentes avec les donneurs et les accepteurs [20,22-23]. On distingue deux principaux types

de défauts fondamentaux dans les semi-conducteurs. Le premier est la lacune notée V et le second est l'auto-interstitiel noté I :

- **La lacune V** (pour Vacancy en anglais) correspond à un atome manquant dans un réseau cristallin parfait. La formation d'une lacune engendre quatre liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes peuvent former de nouvelles liaisons avec les atomes voisins, entraînant des déplacements atomiques. Les lacunes peuvent se déplacer sur une longue distance avant de se recombinaison avec un auto-interstitiel, ou d'être capturés par une impureté.
- **L'auto-interstitiel I** (Self Interstitial) représente un atome de silicium intercalée dans le réseau périodique du silicium. Les auto-interstitiels peuvent se déplacer sur une longue distance avant de se recombinaison avec une lacune, ou d'être capturés par une impureté.

Ces deux défauts constituent les deux briques élémentaires à partir desquelles se construisent tous les autres défauts complexes comme la bi-lacune, l'agrégat ou la boucle de dislocation.

La diffusion des dopants est intimement liée à ces défauts ponctuels et à la formation de défauts étendus. C'est pourquoi, l'étude et la compréhension des défauts ponctuels dans le silicium ont fait l'objet, depuis plusieurs décennies, de nombreuses publications et discussions concernant leurs configurations stables ou leurs propriétés de diffusion et constituent le premier pas nécessaire à la compréhension et à l'approfondissement de processus plus complexes qui interviennent dans la diffusion.

On citera aussi deux autres types de défauts ponctuels, aussi importants que les précédents pour pouvoir comprendre les mécanismes de diffusion à l'échelle atomique :

- **Le défaut ponctuel, noté Ai** : C'est une impureté en site interstitiel. Il s'agit d'un atome étranger (différent du silicium), qui occupe un site interstitiel du réseau du silicium.
- **Le défaut ponctuel, noté As** : C'est une impureté en site substitutionnel. Il s'agit d'un atome étranger, prenant la place d'un atome de silicium sur un site du réseau du silicium.

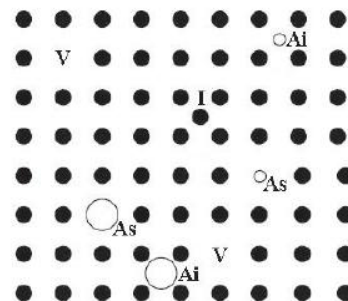


Figure II.6. : Représentation schématique des défauts ponctuels dans un réseau carré à deux dimensions (V : lacune, I : auto-interstitiel, AI : impureté interstitielle, AS : impureté substitutionnelle) [22]

Les deux principales propriétés de ces défauts qui nous intéressent le plus dans l'étude de la diffusion, sont les concentrations à l'équilibre et les vitesses de migration dans le silicium où, l'énergie de formation d'un défaut ponctuel va nous donner une estimation de la concentration du défaut à l'équilibre, et l'énergie de migration permet de calculer le coefficient de diffusion. Voyons ces deux caractéristiques de plus près.

Il faut noter qu'en raison de la forte interaction entre l'atome dopant et les défauts ponctuels un même défaut X (lacune ou auto-interstitiel) peut rester au voisinage d'un atome dopant donné A . On peut alors considérer que l'on a une "paire" défaut-impureté AX . Nous nous intéresserons particulièrement à deux types de paires défaut-impureté, l'association d'une lacune avec une impureté (AV) et l'association d'un auto-interstitiel avec une impureté (AI).

IV-2. Concentrations des défauts à l'équilibre thermodynamique

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

IV-2.1. Défauts non chargés

La concentration C_{X^0} de défauts non chargés (neutres) à l'équilibre, est donnée par l'équation (II.4). Cette concentration est indépendante du niveau de Fermi dans le silicium. [22]

$$C_{X^0} = \theta_{X^0} C_S \exp\left(-\frac{\Delta G_{X^0}^f}{kT}\right) \quad (\text{II.4})$$

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

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

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

IV-2.2. Défauts chargés

Les défauts ponctuels peuvent exister sous plusieurs états de charge électrique. Nous considérons en général que les auto-interstitiels peuvent avoir trois états de charge stables (I^0 , I^+ et I^-) et que les lacunes existent sous la forme de quatre états de charge (V^0 , V^- , V^{2-} , V^{2+}). Chaque espèce chargée résulte d'une réaction du type équation II.5 : [24]



Où X représente un défaut ponctuel (I , V) dans son état de charge j , e est soit un électron ($i = -1$) ou un trou ($i = +1$).

On considère généralement, que les réactions mettant en jeu des électrons (ou trous) sont plus rapides que les réactions chimiques (ions). Par conséquent, l'équilibre de ces réactions est atteint beaucoup plus rapidement que pour l'ensemble des autres réactions des différents mécanismes de diffusion.

La concentration d'un défaut ponctuel chargé s'exprime à l'équilibre (équations II.6), en fonction de C_X^0 , du niveau de Fermi et des concentrations locales des porteurs :

$$\left. \begin{aligned} C_{I^-} &= C_{I^0} \exp\left(-\frac{E^{I^-} - E_F^i}{k T}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right) \\ C_{I^+} &= C_{I^0} \exp\left(-\frac{E^{I^+} - E_F^i}{k T}\right) \left(\frac{p}{n_i}\right) \\ C_{V^-} &= C_{V^0} \exp\left(-\frac{E^{V^-} - E_F^i}{k T}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right) \\ C_{V^{2-}} &= C_{V^0} \exp\left(-\frac{E^{V^{2-}} + E^{V^-} - 2E_F^i}{k T}\right) \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \\ C_{V^{2+}} &= C_{V^0} \exp\left(-\frac{E^{V^{2+}} + E^{V^+} - 2E_F^i}{k T}\right) \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.6})$$

Sachant que :

$$\frac{n_i}{p} = \frac{n}{n_i} = \exp\left(\frac{\Delta E_F}{k T}\right) \quad (\text{II.7})$$

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

IV-4. Migration des défauts dans le silicium – L'autodiffusion

La structure et les énergies de formation des auto-interstitiels et des lacunes vont nous permettre de mieux comprendre les mécanismes et les chemins de migration des défauts dans le silicium. D'un point de vue général, lorsqu'un défaut migre d'un site stable s_1 vers un autre site stable s_2 équivalent, il doit franchir une barrière énergétique notée ΔG_m .

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

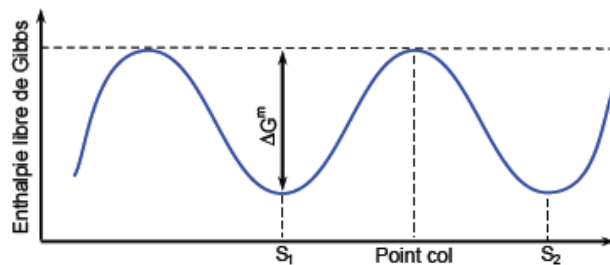


Figure II.7. : Schéma de principe illustrant la migration d'une particule et la notion de l'énergie d'activation

Si on considère qu'au cours de son déplacement l'espèce diffusante ou le défaut saute d'un site stable S_1 à un autre S_2 avec une fréquence ν , cette barrière énergétique que doit franchir le défaut est également l'énergie d'activation de ν , notée Q :

On obtient alors : [20, 35]

$$\nu = \nu_0 \exp(-Q/kT) \quad (\text{II.8})$$

De même :

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta G^m/kT) \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T \Delta S^m \quad (\text{II.10})$$

L'enthalpie libre de Gibbs (G) du cristal est minimale lorsque l'on se situe sur un site stable (situation d'équilibre thermodynamique). A cause de l'agitation thermique, l'atome vibre avec une fréquence ν_0 proche de la fréquence de Debye du cristal (qui de l'ordre de 10^{13} s^{-1} pour le silicium)[25]. Ce déplacement s'accompagne obligatoirement d'une déformation du réseau cristallin et donc d'une augmentation de G .

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

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

$$D = g a^2 \nu \quad (\text{II.11})$$

Ou :

$$D = D_0 \exp(-\Delta G^m/kT) \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$$D_0 = g a^2 \nu_0 \quad (\text{II.13})$$

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

IV-5. Migration des impuretés dans le silicium : La diffusion

Le silicium intrinsèque (dépourvu de toutes impuretés) a sa bande de valence presque totalement pleine et sa bande de conduction presque totalement vide. Dans cet état, on peut affirmer qu'à température ambiante, il est presque un isolant. [4]

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

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

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

Le mécanisme relatif au dopage d'impuretés (donneurs ou accepteurs) est celui dit de « diffusion ». Les mécanismes mis en jeu lors de la diffusion dans un cristal vont dépendre de la nature du cristal et de celle de l'espèce diffusante. On peut noter que les atomes constituant le cristal peuvent eux-mêmes diffuser ; on parlera alors de mécanisme d'autodiffusion. L'autodiffusion est importante puisqu'elle permet notamment de créer des lacunes dans le réseau cristallin.

On peut aussi retenir que : la diffusion de dopants est proportionnelle à la concentration de défauts qui lui sert de véhicule. Les mécanismes de la diffusion sont liés aussi à la position d'équilibre de l'impureté dans le réseau cristallin.

V- Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique

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

V-1. Diffusion interstitielle des impuretés

Il s'agit du mécanisme le plus simple, illustré sur la figure (II.8), au cours duquel l'impureté "saute" de proche en proche de site interstitiel en site interstitiel et peut ainsi parcourir aisément des distances importantes. Ce mécanisme conduit donc à des coefficients de diffusion élevés.

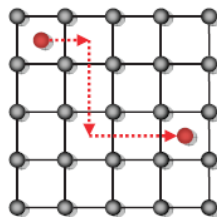


Figure II.8. : Diffusion interstitielle simple (en rouge impureté) [4]

Dans le silicium, les éléments légers (H, He, ...) et les métaux de transition de la 4^{ème} ligne de la classification périodique (Ti, V, Cr, etc...) se comportent suivant ce schéma.

V-2. Diffusion substitutionnelle des impuretés

Elles mettent en jeu deux types de mécanismes de diffusion :

V-2.1. Le mécanisme lacunaire

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

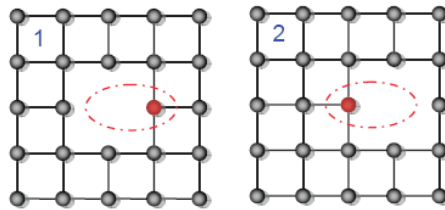


Figure II.9 : Mécanisme de diffusion lacunaire [4]

Dans le cas général, après échange des sites, la lacune peut alors s'éloigner de l'impureté par échange de site avec les atomes de Silicium, et l'impureté doit attendre de voir passer une autre lacune pour continuer à diffuser. Mais il peut arriver, du fait d'une forte liaison entre l'impureté et la lacune, que ces deux dernières forment une paire et diffusent ainsi ensemble, c'est une explication des phénomènes de diffusions accélérées qui ont pu être observés expérimentalement. [25]

V-2.2. Le mécanisme de diffusion assisté par les auto-interstitiels

Ce mécanisme est illustré sur la figure (II.10) : En (1), deux atomes de silicium se partagent un seul site du réseau c'est un « auto-interstitiel dissocié ». En (2), si cet « auto-interstitiel dissocié » s'approche d'une impureté substitutionnelle, il peut y avoir interaction, et formation d'une impureté interstitielle sous la forme d'un « interstitiel mixte dissocié » qui peut diffuser sur de longues distances comme si on avait la diffusion d'une « paire » impureté / auto-interstitiel, ce cas est observé expérimentalement dans le silicium.

En fait, dans le vrai réseau du silicium à trois dimensions, l'impureté interstitielle peut effectuer plusieurs sauts et donc diffuser sur de longues distances, avant de se dissocier. Tout se passe alors comme si on avait la diffusion d'une paire : impureté/auto-interstitiel.

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

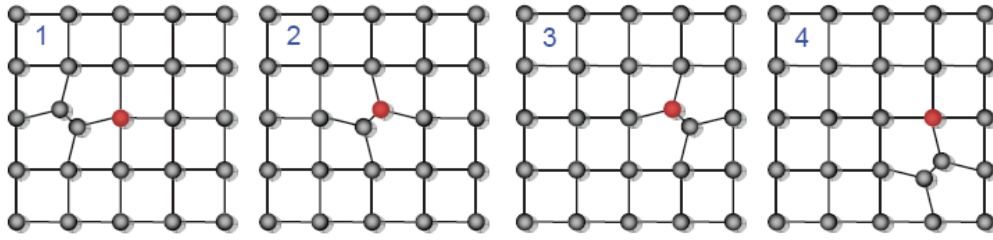


Figure II.10. : Diffusion assistée par les auto-interstitiels [4]

Les impuretés dont le site stable est substitutionnel, mais qui ont une probabilité non négligeable de se trouver en site interstitiel où elles diffusent très rapidement.

V-3. Paramètres de la diffusion des dopants dans le silicium

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

Nous avons déjà décrit les deux mécanismes atomiques de migration des dopants via la formation de paires dopant-défaut. Un dopant n'utilise pas dans la même proportion de l'un ou l'autre des mécanismes. Le bore et le phosphore utilisent préférentiellement le mécanisme interstitiel alors que l'antimoine migre via un mécanisme lacunaire.

V-4. Coefficient de diffusion intrinsèque

Le premier stade de la diffusion des dopants dans le silicium est le pré-dépôt. Il peut se faire sous de nombreuses conditions différentes. Le profil final de dopant ayant diffusé dans le silicium est fortement conditionné par les paramètres technologiques reliés à la surface.

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

$$C(x, t) = C^{surf} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \right) \quad (\text{II.14})$$

Dans l'équation (II.14), le coefficient de diffusion D_i obtenu dans ces conditions est appelé le *coefficient de diffusion intrinsèque* et est utilisé comme point de référence dans les différents calculs de la diffusion.

Expérimentalement, le coefficient de diffusion intrinsèque est déterminé dans des conditions de recuits sous ambiance neutre, en évitant soigneusement divers effets tels que les contraintes thermiques, ou la contamination de surface.

Pour chacune des espèces diffusantes dans le silicium, D_i (cm^2/s) peut se mettre sous la forme d'une relation d'Arrhenius :

$$D_i = D_{i0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{II.15})$$

Où D_{i0} est considéré comme une constante et est appelé le facteur de fréquence ou le facteur d'entropie car il est relié à la fréquence de saut atomique du dopant ainsi qu'à l'entropie générée ($10^{13} - 10^{14}$ Hz) et E_a est l'énergie d'activation reliée à la barrière énergétique que le dopant doit franchir. (k) est la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K ou $8.62 \cdot 10^{-5}$ eV/K) et T est la température absolue. [21]

Dans le tableau suivant, on présente les D_{i0} et E_a du bore et du phosphore :

Dopants	D_{i0} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	E_a (eV)
Bore	0.76	3.46
Phosphore	3.85	3.66

Tableau II.2 : Valeurs de D_{i0} et E_a pour le bore et le phosphore [21]

VI- Phénomènes influençant la diffusion

Au dessus de la limite de précipitation, de nouveaux phénomènes sont à prendre en considération en plus des mécanismes précédents, comme la formation d'agrégats d'auto-interstitiels ou le phénomène de percolation à haute concentration de dopants. Ce type de phénomène influence la diffusion des dopants en créant des puits et des sources d'auto-interstitiels. Par exemple, pour les fortes concentrations de dopants, une très forte accélération de la diffusion est observée. [25]

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

VI-1. Effet de la solubilité limite

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

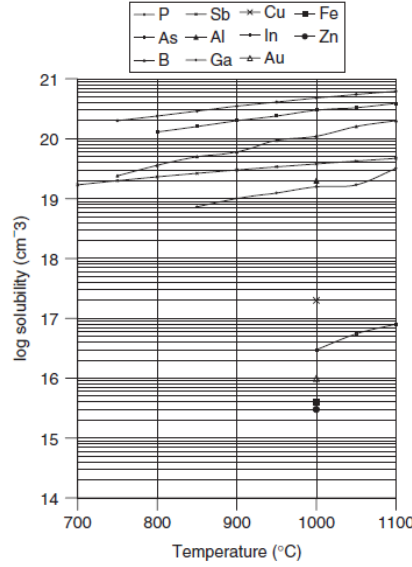


Figure II.11. : Solubilité limite N_L de divers dopants en fonction de la température. [21]

La solubilité limite (dite aussi précipitation limite) est à la fois fonction du dopant et de la température. En microélectronique, on utilise le plus souvent une loi d'Arrhenius pour quantifier cette concentration limite. Dans le cas du phosphore, elle est donnée par : [20]

$$N_L = 2,5 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{0,62 \text{ eV}}{k T}\right) \quad (\text{II.16})$$

VI-2. Effet du fort dopage

Le nombre de défauts ponctuels présents à l'équilibre change quand le dopage dépasse la concentration des porteurs intrinsèques n_i . Cela modifie la quantité des différents états de charge, sachant que la concentration des défauts chargés dépend du niveau de Fermi alors que la concentration des défauts non chargés est indépendante du niveau de Fermi, comme déjà introduit. [25] Par conséquent, le dopage modifie la quantité totale de défauts ponctuels.

Si on définit :

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

On peut montrer à l'équilibre que :

$$\frac{C^-}{C_i^-} = \frac{n}{n_i}, \quad \frac{C^{2-}}{C_i^{2-}} = \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \quad (\text{II.17})$$

$$\frac{C^+}{C_i^+} = \frac{p}{n_i}, \quad \frac{C^{2+}}{C_i^{2+}} = \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \quad (\text{II.18})$$

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

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

VI-3. Autres effets

Il existe cependant d'autres phénomènes très souvent rattachés au domaine d'étude de la diffusion, qui vont aussi bouleverser la migration des dopants, entre autres :

- **Effet de l'oxydation du silicium :** Puisque la solubilité limite des dopants n'est pas identique dans le silicium et dans l'oxyde de silicium, on observe alors un phénomène de ségrégation. Nous revenons en détail sur l'effet de l'oxydation sur la diffusion du phosphore plus loin dans ce manuscrit. D'autres effets peuvent être cités, le lecteur peut consulter les ouvrages spécialisés pour plus de détails :
- Ainsi que : l'Effets des agglomérats d'auto-interstitiels, l'effet des agglomérats de paires dopants-défauts et l'effet de percolation

VII- Mathématiques de la diffusion

VII-1. Origine des équations de diffusion

Les flux des différentes espèces chimiques dans un corps solide est le résultat de différentes forces d'entraînement. [26]. Toutes les forces d'entraînement affectant la diffusion des impuretés peuvent être exprimées d'une façon générale par le potentiel de diffusion (Φ_β). Le flux atomique des impuretés, notés \vec{J}_β est représenté par le gradient négatif de ce potentiel, tel que : [27]

$$\vec{J}_\beta = -\nabla\Phi_\beta \quad (\text{II.19})$$

Où, le flux atomique est causé seulement par le gradient de concentration et aucune autre force d'entraînement n'existe. Le potentiel de diffusion est identique à celui du potentiel chimique de la diffusion des impuretés, donc, on peut affirmer que :

$$\vec{J}_\beta = -\nabla\mu_\beta \quad (\text{II.20})$$

Le potentiel chimique d'une espèce μ_β , quant à lui est lié à la concentration C_β par la relation suivante :

$$\mu_\beta = \mu_\beta^0 + k_B T \ln(\gamma_\beta C_\beta) \quad (\text{II.21})$$

\mathbb{E}_β^0 est la concentration partielle du potentiel β des impuretés et dépend seulement de la température et d'un coefficient dit coefficient d'activation noté γ_β .

Puisque l'estimation expérimentale d'un gradient de concentration est beaucoup plus facile que celle d'un gradient de potentiel chimique, le flux atomique dû à un gradient de concentration est habituellement exprimé sous la forme empirique par :

$$\vec{J}_\beta = -D_\beta \nabla C_\beta \quad (\text{II.22})$$

Où : le facteur D_β est appelé diffusivité ou bien encore coefficient de diffusion des impuretés β .

L'équation précédente est la base des équations de diffusion d'une façon générale, elle est nommée Equation ou bien *Première Loi de Fick* qu'on va la présenter dans ce qui suit.

VII-2. Equations de diffusion

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

En revanche, si la température est suffisamment élevée sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes de (A) sont mobiles et peuvent se déplacer à l'intérieur de la matrice. Ils obéissent alors au phénomène de diffusion : un gradient de potentiel chimique des éléments au sein de la phase entraîne un transport de matière (un déplacement des atomes A) à l'intérieur du solide dans le sens inverse du gradient. [22]

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

VII-2.1. Flux simple - Première loi de Fick

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

Considérons, deux tranches d'un matériau d'égales épaisseurs et où les deux tranches ont différentes concentrations en atomes C_1 et C_2 .

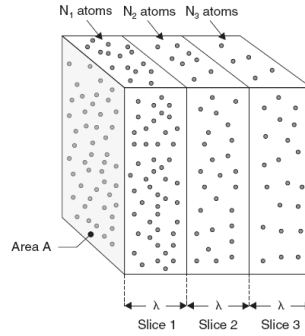


Figure II.12. : Diffusion à partir d'un gradient de concentration. [28]

Les concentrations sont données par :

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

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

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

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II.23})$$

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

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

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

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

$$\vec{J}_Q = -k\vec{\nabla}(T) \quad (\text{II.24})$$

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

$$\vec{J} = -\sigma\vec{E} = -\sigma\vec{\nabla}(V) \quad (\text{II.25})$$

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

VII-2.2. Flux généralisé : Impureté soumise à diverses forces motrices

Dans le cas précédent, nous avons considéré que l'impureté diffusante n'était soumise qu'à son gradient de concentration. Considérons maintenant le cas le plus général où l'impureté est soumise à des forces motrices d'origines diverses (gradient de concentration, champ de contrainte, champ électrique, ...) et que sous l'effet de ces forces (et de ses interactions avec le réseau cristallin) l'impureté acquiert une vitesse stationnaire moyenne u . Il est alors aisé de montrer que le flux des impuretés est donné par l'équation : [20, 25]

$$J = u C \quad (\text{II.26})$$

Le problème général revient donc à identifier la nature des différentes forces et à établir la relation entre force et vitesse.

Dans l'hypothèse où la force motrice est due uniquement au gradient de concentration, la thermodynamique des processus irréversible permet de montrer que la force motrice est le gradient de l'entropie partielle de mélange et les calculs conduisent alors à l'équation (II.23).

Dans le cas général d'un ensemble de forces motrices, et en admettant que la vitesse moyenne de l'impureté est la somme des vitesses élémentaires qui seraient induites par chacune des forces motrices prises séparément, le flux d'impureté s'écrit sous la forme : [25]

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + u C \quad (\text{II.27})$$

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

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

$$u = \pm \mu E \quad (\text{II.28})$$

où μ est la *mobilité* et E le champ électrique, le signe \pm dépendant du signe de la charge portée par l'impureté. Dans ces conditions le flux s'écrit simplement : [25]

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \mp \mu E C \quad (\text{II.29})$$

Cette expression du flux, qui est bien connue en théorie du transport des charges électriques, a aussi son utilité pour le problème de la diffusion des dopants dans un semi-conducteur. Ce cas particulier est très intéressant pour le silicium (voir plus loin).

VII-2.3. Equation de transport - Seconde loi de Fick

Dans la réalité, la diffusion dépend d'un autre paramètre aussi important que la température, c'est : *le temps de diffusion*.

Dans l'hypothèse où aucune particule n'est créée ou perdue, l'évolution temporelle de la concentration C de la particule dans le volume est égale à la divergence du flux de la particule. C'est la loi de conservation de la masse (équation (II.30)) : [25]

$$\frac{\partial}{\partial x} C(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) \quad (\text{II.30})$$

En substituant l'équation (II.23) dans l'équation (II.30), on obtient l'équation générale de la diffusion (équation (II.31)) :

$$\frac{\partial}{\partial x} C(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right) \quad (\text{II.31})$$

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

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

VII-2.4. Profil de diffusion

A partir des équations précédentes, et avec un simple bilan de matière on est conduit à l'équation de conservation (ou de continuité) suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{II.32})$$

D'où l'on tire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{II.33})$$

Si D peut être considéré comme constant, c'est à dire indépendant de la concentration, et donc indépendant de x et de t , dans l'hypothèse d'une diffusion sous le seul effet d'un gradient de concentration, l'équation (II.33) donne : [25]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II.34})$$

Pour une espèce soumise à des forces d'entraînement supplémentaires, l'équation (II.33) avec D constant conduit à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - C \frac{\partial u}{\partial x} \quad (\text{II.35})$$

Les équations (II.34) ou (II.35) permettent le calcul de $C(x,t)$, mais s'agissant d'équations aux dérivées partielles, du premier ordre en t et du second ordre en x , leurs solutions ne sont pas uniques. $C(x, t)$ peut être représenté graphiquement, elle représente la distribution temporelle de la concentration des dopants dans la direction (x). Cette distribution

s'appelle le *profil de dopage (ou de diffusion)*. Ce profil est très important, car il présente la répartition de l'impureté dopante dans le silicium.

VII-2.5. Coefficient de diffusion

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

$$D = \mu \frac{kT}{q} \quad (\text{II.36})$$

Les coefficients de diffusion des différents dopants varient en fonction de la température. Leurs valeurs expérimentales dans le silicium intrinsèque sont présentées dans la figure (II.13). On constate que suivant le dopant, les valeurs expérimentales présentent des différences de plusieurs ordres de grandeurs. Cette diversité reflète simplement les différents mécanismes microscopiques par lesquels un atome peut se déplacer dans le silicium. [22]

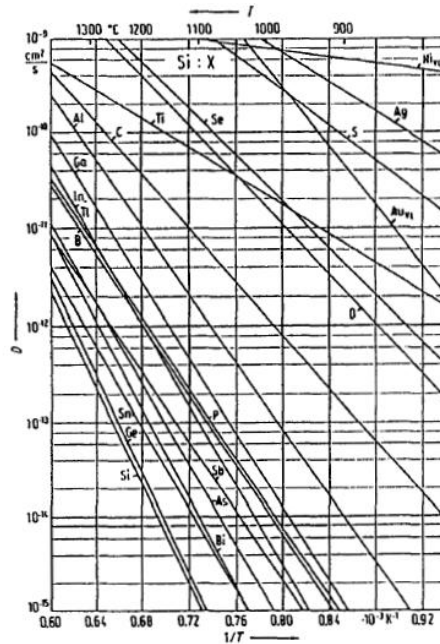


Figure II.13. : Coefficient de diffusion en fonction de la température pour différent dopants dans Si. [29]

Comme on peut le constater, la diffusion est un phénomène activé thermiquement. Les variations expérimentales des coefficients de diffusion avec la température peuvent en général être décrites par une loi d'Arrhenius de type : [22]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (\text{II.37})$$

Où : T est la température absolue (en Kelvin) et k est la constante de Boltzmann. Le paramètre ΔG (noté aussi E_a) s'appelle la différence d'énergie d'activation de la diffusion qui est une grandeur caractérisant le degré de difficulté de la diffusion d'une impureté. Elle

correspond à l'enthalpie libre de Gibbs. La valeur de E_a est plus importante pour les impuretés qui diffusent par le mécanisme interstitiel que celles qui diffusent par le mécanisme lacunaire.

VIII- Particularités de la diffusion du phosphore dans le silicium

Dans le cas de la diffusion thermique du phosphore dans le silicium, la diffusion dépend aussi d'autres paramètres physiques et technologiques qui peuvent influencer le comportement de la diffusion par rapport aux lois de Fick.

VIII-1. Les paramètres physiques

VIII-1.1. Influence du champ électrique induit

Lors de l'introduction de dopants dans le silicium, les atomes dopants sont ionisés. Il faut donc considérer le déplacement simultané de donneurs (ou d'accepteurs) ionisés et d'électrons (ou de trous) lors de la diffusion thermique. Les deux espèces chargées n'ont pas la même mobilité. Pour rétablir l'équilibre, un champ interne est créé, permettant le déplacement des espèces les plus lentes et ralentissant celui des espèces les plus rapides. Le flux d'impuretés est donc modifié et apparaît sous la forme : [9]

$$J = -D \left[1 + \frac{1}{\sqrt{1+4\left(\frac{n_i}{c}\right)^2}} \right] \frac{\partial c}{\partial x} = -D_{eff} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{II.38})$$

Avec n_i (cm^{-3}) correspondant à la concentration d'ions ionisés et C (cm^{-3}) la concentration en impuretés ionisées. D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif, il prend en compte l'effet dû au champ électrique interne. Ce coefficient effectif varie en fonction de la concentration en impuretés dopantes. On notera h , le facteur d'accélération dû au champ électrique :

$$h = 1 + \frac{1}{\sqrt{1+4\left(\frac{n_i}{c}\right)^2}} \quad (\text{II.39})$$

En supposant que l'on se trouve à une température donnée, pour une concentration intrinsèque n_i :

- Si la concentration en impuretés est faible ($c \ll n_i$), alors $D_{eff} = D$. Il n'y a pas d'effet du champ électrique interne.
- Si la concentration en impuretés est forte ($c \gg n_i$), alors $D_{eff} = 2D$.

Au maximum, l'effet du champ électrique interne peut conduire à une valeur du coefficient de diffusion deux fois plus grande et donc à une accélération de la diffusion dans le volume ce qui explique certaines augmentations du coefficient et de la longueur de diffusion.

VIII-1.2. Influence du dopage

Il a été très rapidement observé expérimentalement que la valeur des coefficients de diffusion dans un semi-conducteur est affectée par le niveau de dopage du matériau. Par exemple dans le cas du phosphore, dans un premier temps (concentrations superficielles de l'ordre 10^{19}cm^{-3}), au cours de l'étape de pré-dépôt, une augmentation locale du coefficient de diffusion aux fortes concentrations conduit à des profils "rectangulaires" en échelle semi-logarithmique. Puis, petit à petit, une inflexion apparaît sur les profils, avec une zone à fort gradient en surface, suivie par une "queue" de courbe correspondant à une augmentation importante du coefficient de diffusion effectif. L'apparition d'un plateau aux très fortes concentrations en surface de phosphore (au-delà de $2 \text{ à } 3 \cdot 10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$), correspondant à une diffusion très rapide, et visible à la surface, suivi par la zone à fort gradient et la « queue » de courbe qui signifie que la limite de solubilité a été atteinte et que les dopants ne sont plus actifs électriquement et qu'ils forment alors des précipités.

VIII-1.3. Influence de la co-diffusion

Il est parfois nécessaire de prendre en compte les mécanismes de diffusion par couplage ou par co-diffusion entre impuretés ou bien entre impuretés et défauts. Par exemple, dans le cas du phosphore, la diffusion par couplage peut expliquer les variations du profil de dopage. En effet, les atomes de phosphore ne diffusent pas seuls mais en s'associant pour former des complexes Phosphore-Interstitiels (P-I) ou Phosphore-Lacune (PV).

Le premier complexe a été démontré comme paire de diffusion préférentielle dans le substrat de silicium [30] alors que la diffusion P-V, était jusqu'à maintenant supposée. [31-32] Ces mécanismes expliquent la forme des profils de concentration phosphore après la diffusion.

VIII-2. Paramètres Technologiques

Généralement des variations entre les profils théoriques issus des équations de Fick et les profils expérimentaux sont observées. Les paramètres physiques n'expliquent pas à eux seuls ces différences parfois importantes. Les technologies utilisées pour la diffusion du dopant sont également une cause probable de la modification des profils de concentration. La formation de la jonction p-n est sous l'influence de ces paramètres technologiques.

VIII-2.1. Influence de la diffusion latérale

Dans la résolution des équations de Fick, nous avons par approximation considéré que la diffusion n'avait lieu que dans une seule direction, soit dans la profondeur de la plaque. Il sera cependant nécessaire dans certains cas de tenir compte de la diffusion latérale pouvant se produire au cours du procédé de diffusion. Celle-ci aura une importance lors de l'utilisation de

masque barrière à la diffusion [16] ou encore lors de procédés de dopage 'back to back' pour une diffusion sur une seule face.

VIII-2.2. Influence de l'oxydation

La diffusion accélérée par l'oxydation - OED

Il a été remarqué, quel que soit le type de diffusion, qu'une diffusion sous ambiance d'oxygène favorise fortement la diffusion. Ce phénomène est appelé couramment dans la littérature : Diffusion Améliorée par l'Oxydation (Oxidation Enhanced Diffusion – OED).

Les principaux effets de l'OED dépendent fortement de la nature de l'impureté dopante dont la diffusion est généralement accélérée ou diminuée par les propriétés suivantes : [25]

- L'OED est plus importante pour une oxydation en atmosphère humide que pour une atmosphère d'oxygène sèche, ce qui est directement lié à l'augmentation de la vitesse d'oxydation. [33]
- Pour chacun des dopants, l'accélération dépend de l'orientation du substrat, l'OED étant plus prononcée pour les orientations (100) que (111).
- La durée de la diffusion influence également l'accélération de la diffusion.
- L'importance relative de l'OED augmente quand la température diminue
- L'addition de composés chlorés diminue l'OED.
- Une diffusion retardée est observée pour le phosphore et le bore dans certaines conditions expérimentales : oxydation de Si (111) à température très élevée pendant des temps très longs.

La redistribution en ambiance oxydante

Les mécanismes de diffusion des impuretés sont modifiés au cours de l'étape de redistribution lorsque celle-ci est réalisée sous ambiance oxydante. Deux paramètres influencent particulièrement cette redistribution : [16, 34]

- **Le coefficient de ségrégation m** : Ce coefficient est défini par le rapport des concentrations en impuretés à l'équilibre dans les deux phases (silicium et oxyde), après redistribution. Pour le phosphore le coefficient m vaut la valeur de 10 (sans unités). [28]
- **Les coefficients de diffusion de l'impureté dans l'oxyde et dans le silicium** : Selon les valeurs des coefficients de diffusion dans le silicium et dans l'oxyde, les particules vont diffuser plus ou moins rapidement dans l'un ou dans l'autre. Ainsi, l'impureté pourra s'échapper à travers l'oxyde, si le coefficient de diffusion est élevé dans ce dernier.

IX- Effet getter par diffusion du phosphore

Durant la croissance du lingot de silicium certaines espèces présentes dans le réseau cristallin de silicium sont inévitables comme : l'oxygène, le carbone ainsi que d'autres impuretés métalliques indésirables telles que le fer, le cuivre et le nickel. D'autre part, des défauts cristallins tous types confondus, sont générés au cours de ce processus. [2, 35] En raison de leur coefficient de diffusion élevé, les métaux de transition sont les plus observés dans les composants optoélectroniques à base de silicium. Leur présence dans le matériau ou le composant joue un rôle néfaste sur la qualité du matériau et les performances des cellules solaires PV. En plus de leur origine durant la croissance du lingot, le procédé de fabrication des cellules solaires joue un rôle dans la contamination des plaquettes. [36]

La diffusion du phosphore permet également de purifier le volume par effet getter. La couche dopée au phosphore piège les impuretés indésirables comme le fer, le cuivre ou le nickel. Le gettering a pour effet de retirer ces impuretés dans des zones peu actives où elles ne pourront pas influencer le fonctionnement de la cellule. Cet effet se décompose en :

1. L'extraction des impuretés des précipités ou des sites substitutionnels à une température élevée, souvent supérieure à 800°C.
2. La diffusion rapide vers les zones de piégeage.
3. Et la fixation des impuretés qui parviennent aux sites ou zones de piégeage soit par précipitation des impuretés en sursaturation, soit par ségrégation des impuretés.

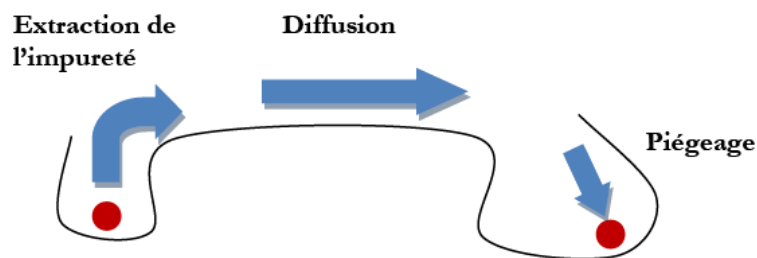


Figure II.14. : Les trois étapes du gettering

Durant l'étape de la diffusion phosphore un taux considérable d'impuretés métalliques (Fe, Cu, Ni, Co, Au) sont réduites par l'effet getter à des températures de 850 °C à 1200 °C pendant différents temps de traitement. Ce procédé de "gettering" s'effectue par deux voies : interne ou externe. [37] Les techniques utilisant les régions superficielles qui peuvent être, plus tard décapées, sont appelées gettering externe, tandis que celles qui exploitent d'avantage les régions internes du dispositif tels que les précipités d'oxygène, les dislocations, les joints de grains, ou des micro-défauts, sont connues sous le nom de gettering interne. [38]

X- Approche à la diffusion POCl_3

La diffusion thermique utilisant l'oxychlorure de phosphore POCl_3 dans un four de diffusion dit aussi : 'tube à quartz' est fréquemment employée pour la formation de la jonction p-n dans l'industrie photovoltaïque. Même si d'autres techniques essaient de prendre surface, elle est toujours la plus répandue.

En effet, l'émetteur dans une cellule solaire exige de faibles vitesses de recombinaison et une résistivité superficielle uniforme pour obtenir des rendements de conversion plus élevés. Beaucoup de recherches ont été effectuées pour améliorer davantage le procédé industriel de la diffusion de phosphore, d'ailleurs le présent travail en fait parti. Ceci explique l'importance de la formation de l'émetteur dans le processus industriel.

En effet, l'oxychlorure du phosphore ou bien encore le trichlorure de phosphore (POCl_3) est utilisé sous sa forme liquide pour le dopage type-n par diffusion thermique. Les propriétés physiques du POCl_3 sont :

Paramètres	Valeurs
Densité (g/ml)	1.675
Masse volumique	1,6 g·cm ⁻³
Poids moléculaire (g/mole)	153.332 ± 0,006
Température d'ébullition	105°C
Température fusion	1.2°C
Paramètre de solubilité δ	19,8 J ^{1/2} ·cm ^{-3/2} (25 °C)
Pression de vapeur saturante à 27,3 °C	5,3 kPa

Tableau II.3. : Quelques caractéristiques physiques du POCl_3 [39–40]

Le verre de phosphore (Phosphorus Silicate Glass 'PSG' en anglais) quant à lui, est le résultat de l'oxydation du POCl_3 , selon la relation :



Le P_2O_5 servira alors comme source de dopants lors de la réalisation de l'émetteur par diffusion. Quelques paramètres physiques du verre de phosphore sont présentés dans le tableau suivant :

Paramètres	Valeurs
Indice optique	1.5
Capacité calorifique	730 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Masse volumique	2200 kg.m ⁻³
Conductivité thermique	1.4 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Tableau II.4. : Propriétés physiques du verre de phosphore [41]

Le profil de diffusion obtenu par SIMS¹ (Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires) et observé après une diffusion POCl_3 suit une allure connue sous le nom de 'kink-and-tail' comme le montre l'exemple de la figure (II.5). où un plateau dû à la forte concentration du dopant est suivi d'une longue 'queue' de profil caractérisant la redistribution dans le volume du substrat [42-43] et une augmentation du coefficient de diffusion. Cette forte concentration contribue à un fort courant de court circuit et donc, à une mauvaise réponse spectrale aux petites longueurs d'ondes. [44]

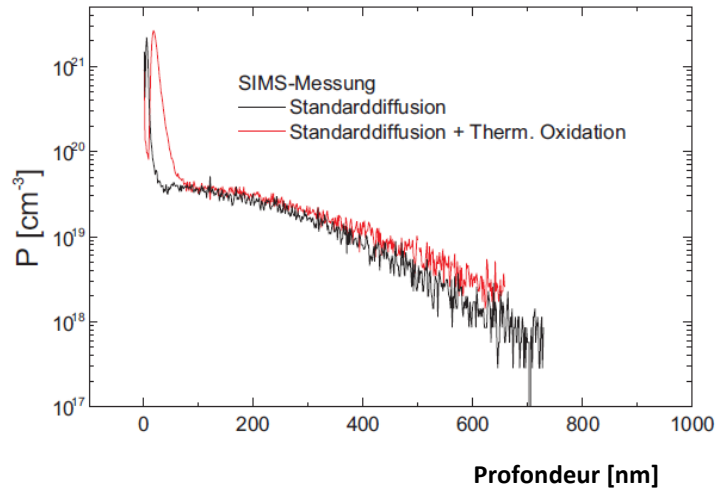


Figure II.5.: Profil de diffusion phosphore obtenu par SIMS pour une diffusion standard et une diffusion avec oxydation. [47]

Pour contrer l'effet de cette forte concentration, certains auteurs ont tenté l'ajout de la pré-oxydation avant la diffusion phosphore. [33, 44-45] Même si l'allure du profil est la même, l'avantage de l'oxydation a été confirmé comme un facteur pour la diminution des atomes résiduels du phosphore électriquement inactifs sur la surface des cellules, [46] gravés autrefois chimiquement pour s'en débarrasser, avec les inconvénients de l'ajout de cette étape dans les processus de fabrication industriels.

Dans le chapitre suivant nous nous intéresserons à la technique de diffusion par POCl_3 avec plus de détails.

¹ SIMS : Spectroscopie de masse des ions secondaires (de l'anglais : Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique d'analyse in situ destructive basée sur la pulvérisation de la surface d'un échantillon par bombardement d'ions primaires, qui sont accélérés et focalisés à la surface de l'échantillon. Les ions libérés peuvent être analysés en masse, par une séparation électrostatique et magnétique. Le profil de dopant est obtenu du fait que l'analyse est effectuée dans le temps. Ainsi, à mesure que le faisceau d'ions pulvérise la surface, un cratère se forme et un profil d'ions secondaires est obtenu en fonction du temps d'analyse, c'est à dire en fonction de la profondeur sondée. [Source : B. Boyer. La Microsonde Ionique (SIMS). Disponible sur : <http://www.gm.univ-montp2.fr>]

XI- Conclusion du chapitre II

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

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

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

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

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter une résolution mathématique détaillée des équations de diffusion, et nous allons tracer un profil de diffusion du phosphore dans le silicium.

La diffusion POCl_3 est réalisée dans un four de diffusion, un dispositif industriel innovant sera présenté en l'occurrence, le four 'Lydop®'. Son principe de fonctionnement, ses caractéristiques et avantages seront aussi détaillés pour pouvoir arriver à présenter une simulation numérique de ce four.

Cette simulation à l'aide du code Fluent™ nous permettra de définir les points à corriger lors du processus industriel de la formation de l'émetteur avant de valider nos résultats par des caractérisations concernant les paramètres électriques des cellules solaires.

Bibliographie du chapitre II

- [1] : D. C. Wong, "Diffusion Techniques, From Blue-Cell Theory To In-Fab Practice", Solar Industry Magazine., Zackin Publications Inc., Mars 2010.
- [2] : T. Schutz-Kuchly, « Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Paul Cézanne, Marseille, 2011.
- [3] : M. Toulemonde, R. Heddache, S. D. Unamuno, « Un modèle Thermodynamique pour le Recuit par Laser Pulsé », CRN/CPR pp. 83-18, Strasbourg 1983.
- [4] : S. Coutanson, « Étude Du Dopage Laser En Phases Solide Et Liquide : Application À La Formation De Jonctions Ultra-Minces Dans Le Silicium » Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I - France, 2008.
- [5] : S. D. Unamuno, E. Fogarassy, "A thermal description of the melting of c- and a-silicon under pulsed excimer lasers", J. Applied Surface Science, Vol. 36, 1989.
- [6] : N. Boubakour, « Analyse bidimensionnelle de la diffusion du bore implanté dans des films de silicium », Mémoire de Magister, Université de Batna, 2011.
- [7] : S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Ed. Wiley, 1981.
- [8] : K. D. Smith, R. J. Nielsen, H. K. Gummel, D. B. Cuttriss, W. Rosenzweig, and J. D. Bode, "Solar cells and their Mounting", Bell System Technical Journal, Vol. 42, pp.1765-+, 1963.
- [9] : C. Oliver, « Dopage bore du silicium multicristallin de type n : Application à la fabrication de cellules photovoltaïques par un procédé industriel », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2011.
- [10] : A. Zerga, « Caractérisation, Modélisation et Simulation Numérique des Cellules Photovoltaïques à base de Silicium Polycristallin en Couche Mince Déposée par "RT-CVD" », Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2005.
- [11] : R. R. King, R. A. Sinton, R. M. Swanson, "Studies of diffused phosphorus emitters: Saturation Current, Surface Recombination Velocity and Quantum efficiency", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.37, pp. 365-371, 1990.
- [12] : A. M. Acevado, "Optimization of surface impurity concentration of passivated emitter solar cells" J. Appl. Phys., Vol. 60, pp. 815-819, 1986.
- [13] : M. Wolf, "The influence of heavy doping effects on silicon solar cells performance", Solar cells, Vol. 17, pp. 53-63, 1986.
- [14] : A. M. Acevado, "Theoretical study of thin and thick emitter silicon solar cells" J. Appl. Phys., Vol. 70, pp. 3345-3347, 1991.
- [15] : T. Markvart et L. Castaner, "Solar cells: Materials, Manufacture and Operation", Ed. Elsevier, 2005.
- [16] : S. M. Sze. "Semiconductor Devices Physics and Technology", Ed. Wiley, 2002.
- [17] : U. Gösele and H. Strunk. "High-Temperature diffusion of phosphorus and boron in silicon via vacancies or via self-interstitials ?", J. Applied Physics, Vol. 20, pp. 265, 1979.
- [18] : M. Yoshida, E. Arai, H. Nakamura and Y. Terunuma, "Excess vacancy generation mechanism at phosphorus diffusion into silicon", J. Appl. Phys., Vol. 45, N° 04, pp. 1498, 1974.
- [19] : D. Mathiot and J.C. Pfister, "Influence of the nonequilibrium vacancies on the diffusion of phosphorus into silicon", J. Appl. Phys., Vol. 53, N° 04, pp. 3053, 1982.
- [20] : F. Boucard, « Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium pour la réalisation de jonctions fines », Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, 2003.

- [21] : S. Franssila, "Introduction to microfabrication", Ed. Wiley & Sons, 2010.
- [22] : N. Rodriguez, « Diffusion des dopants dans les dispositifs de la microelectronique : Co-diffusion de l'arsenic et du phosphore dans le silicium monocristallin, Etudes unidimensionnelle et bidimensionnelle », Thèse de Doctorat, Université Paul Cézanne (Aix – Marseille III), 2008.
- [23] : P. Pichler, "Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon", Ed. Springer, 2004.
- [24] : R.B. Fair, "Impurity doping processes in silicon", J. Appl. Sol. State Science Suppl. 2B, F.F.Y. Wang editor, north Holland, 1981.
- [25] : D. Mathiot, « Dopage et diffusion dans le silicium », Cours DEA, InESS Strasbourg, disponible sur : www-iness.c-strasbourg.fr/~mathiot/ressourceDopageDiff.pdf.
- [26] : R.W. Balluffi, S.M. Allen, and W. C. Carter, "kinetics of materials", Ed. John Wiley and Sons, 2005.
- [27] : J. Hofstetter, "Defect engineering strategies for solar grade silicon and their optimization by predictive simulation", Doctoral Thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 2011.
- [28] : W. J. Scotten, "Diffusion in silicon", IC Knowledge LLC, April 2008.
- [29] : A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Vob, "Crystalline silicon solar cells", John Wiley and Sons, 1998.
- [30] : A. Ural, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, "Fractional contributions of microscopic diffusion mechanisms for common dopants and self-diffusion in silicon", J. American Institute of Physics, USA, Vol. 85, 1999.
- [31] : R. B. Fair and J. C. C. Tsai, "A Quantitative Model for the Diffusion of Phosphorus in Silicon and the Emitter Dip Effect", J. of The Electrochemical Society, Vol. 124, pp. 1107-1118, 1977.
- [32] : D. Mathiot, "Diffusion modelling from a fundamental view point", Proc. of the 5th International Symposium on Silicon Materials Science and Technology, 1986.
- [33] : H. Ghembaza, A. Zerga and R. Saïm "Effects of Thickness and Chemical Quality of SiO₂ Barrier on POCl₃ Diffusion during the Formation of Emitter" Energy Procedia, Vol 18, pp. 733-740, 2012.
- [34] : A. S. Grove, O. Leistiko, and C. T. Sah, "Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon" AIP, Vol. 35, 1964.
- [35] : S. Dubois. « Influence des interactions impureté-défaut et impureté-impureté sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin », Thèse de Doctorat, Université Paul Cézanne-Aix Marseille, 2007.
- [36] : D. H. Macdonald, "Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells", Thèse de Doctorat, Australian National University, 2001.
- [37] : B. Djoudi, « Contribution au développement de cellules solaires au silicium multi-cristallin par gettering au phosphore et atomisation d'émulsions dopantes », Thèse de Doctorat, Université de Boumerdes, 2009.
- [38] : I. Périchaud et S. Martinuzzi, « Effet getter dans des plaquettes de silicium multicristallin par diffusion de phosphore », J. Phys. III, Vol. 2, pp.313-324, 1992.
- [39] : S. Dhellemmes, « Contribution à l'étude de l'épitaxie par jets moléculaires à grande échelle de semi-conducteurs phosphorés », Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2006.
- [40] : Site web « www.wikipedia.org », Consulté le 20.02.2014.
- [41] : G. Poulain, « Procédés laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2012.
- [42] : A. Bentzen, G. Schubert, J. S. Christensen, B. G. Svensson and A. Holt, "Influence of Temperature During Phosphorus Emitter Diffusion From a Spray-on Source in Multicrystalline Silicon Solar Cell Processing", Prog. Photovolt: Res. Appl., Vol. 15, pp. 281-289, 2007.

- [43] : S. Bruijn “Diffusion phenomena in chemically stabilized multilayer structures”, PhD Thesis, University of Twente (Germany),2011.
- [44] : P. Choulat, F. Duerinckx, E. Van Kerschaver, F. Dross, G. Beaucarne, “Minimizing the Dead layer of Industrial Phosphorous Emitters Formed by POCl₃ Diffusion”, Proc. 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference, Shanghai, China, pp. 1-2, 2005.
- [45] : B. Bazer-Bachi, P. Papet, B. Semmache, Y. Pellegrin, O. Nichiporuk, N. Le Quang, M. Lemiti, “Control of phosphorus diffusion using lydop® technology for obtaining various phosphorus emitters”, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp, 1793-1796, Valencia (Spain), 2008.
- [46] : K. Dinesh, S. Saravanan and S. Prakash, “Effect of oxygen ambient during pocl₃ diffusion on the performance of silicon solar cells”, IEEE Transaction, pp. 2167-2170, 2011.
- [47] : G. Hahn, “RGS-Silizium Materialanalyse und Solarzellenprozessierung”, Dissertation Thesis, Konstanz University, Germany, 1999

CHAPITRE III : LA DIFFUSION POCl_3 – DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I- Introduction

II- Présentation générale du four de diffusion Lydop®

III- Principe de fonctionnement et caractéristiques de l'équipement Lydop® Phosphore

IV- Recette standard de diffusion POCl_3 sous Lydop®

V- Mathématiques de la diffusion thermique

VI- Les fours à diffusion thermique

VII- Approche vers la mécanique des fluides dans les fours

VIII- Simulation du Four Lydop® par Fluent™

IX- Conclusion

I- Introduction au chapitre III

La diffusion POCl_3 a été adaptée depuis le début pour la formation des émetteurs des cellules solaires. Elle est bien connue et largement répandue en utilisant des fours de diffusion dits ‘four à quartz’. Cependant, ces fours fonctionnaient à pression atmosphérique (four à convoyeur ou bien four ouvert) et les rendements, ainsi que la cadence de production n’étaient pas à la hauteur de la demande exigeante de l’industrie PV.

La diffusion POCl_3 dans le four de diffusion LYDOP® pour la formation des émetteurs de type N est la solution la mieux adaptée permettant ainsi de diminuer les coûts de production tout en assurant une bonne production à l’échelle industrielle.

Dans ce chapitre nous présentons d’une façon détaillée un four de diffusion Lydop® disponible au sein de l’entreprise IRYSOLAR (Montpellier), filiale de recherche et de développement de la société qui détient son brevet ‘SEMCO ENGINEERING’, ainsi qu’un autre prototype à échelle de laboratoire constaté à l’IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences De Provence - Université Aix Marseille) lors de notre stage de courte durée.

L’objectif de la présente thèse est d’arriver à proposer une recette adaptée sous diffusion Lydop® phosphore et qui sera capable de réduire au mieux la présence de la couche morte observée sur les profils de diffusion. Pour cela, l’influence de plusieurs paramètres a été étudiée (température, pression, débits des gaz, distribution des dopants, ...) et une évaluation de leurs impacts sur les caractéristiques des cellules solaires a été présentée. L’outil de simulation du four par le code de simulation ‘Fluent®’ a été, pour la première fois-à notre connaissance- utilisé pour pouvoir mener ce travail d’optimisation.

Les caractéristiques techniques, ainsi que les données concernant les proportions des gaz et les paramètres de fonctionnement ont été aimablement fournies lors de notre séjour à la société IRYSOLAR (Montpellier) et à l’IM2NP (Marseille) par Monsieur le Professeur M. Pasquinelli de l’Université Aix Marseille, et Monsieur le Professeur B. Semmache de l’Irysolar que je les remercie encore une fois.

II- Présentation générale du four de diffusion Lydop®

Le four de diffusion Lydop® développé et breveté par la société SEMCO ENGINEERING (Montpellier) [1] utilise une technique à mi-chemin entre les méthodes standards de dopage du silicium et les techniques classiques de dépôt. C'est une combinaison entre la technologie de la diffusion à pression atmosphérique et le dépôt LPCVD et MOCVD. [2]

L'équipement en question dans le présent travail est un four à quatre tubes, utilisé pour le procédé de dopage phosphore disponible au sein de la filiale IRYSOLAR du groupe SEMCO. Des systèmes d'automatisation en amont et en aval permettent la gestion du chargement et du déchargement des tubes. Le four est composé de quatre parties :

II-1. Le tube de réaction

Ce tube fabriqué en quartz comprend plusieurs ouvertures au fond permettant l'arrivée des gaz (dopant et oxygène), l'introduction d'une canne de mesure de la température par thermocouple et la récupération des gaz par une ligne d'évacuation des réactifs non consommés (Exhaust).

La figure suivante présente une schématisation du four avec l'indication de l'entrée des gaz et la position de la nacelle en quartz supportant les cellules.

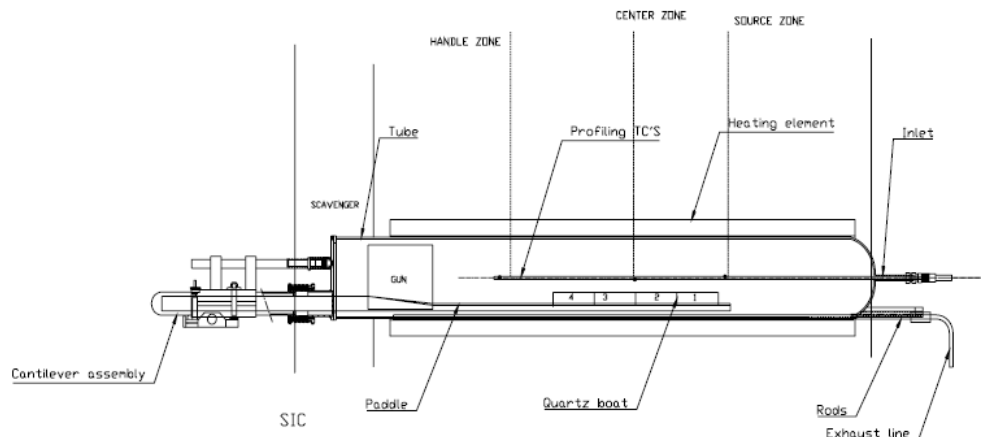


Figure III.1. : Vue en coupe du tube de diffusion Lydop. [2]

II-2. Le système des gaz

Cette partie assure le transport des gaz précurseurs jusqu'aux substrats. Des contrôleurs de débit et des vannes pneumatiques ou manuelles sont utilisées pour contrôler le flux des gaz circulant dans le tube. L'acier inoxydable n'est pas utilisé dans les différentes parties du système de pompage Lydop® dans le but d'éviter la corrosion par le chlore. Toutes les parties sont en téflon, en quartz ou en alumine. [3]

Ce système comprend différentes vannes et débitmètres massiques nécessaires au contrôle de la quantité de gaz introduite dans le tube.

II-3. Le dispositif de pompage

Le dispositif de pompage permet de contrôler la pression dans le tube à partir d'un ajustement de la pression dans le ballast qui se trouve entre le tube et la pompe. Un condenseur permet de collecter les vapeurs et les composés résiduels néfastes pour l'environnement et pour la pompe.



Figure III.2. : Système de pompage du four Lydop phosphore IRYSOLAR et IM2NP (droite)

II.4. Le système de chargement et de déchargement (cantilever)

Le tube est fermé hermétiquement par une porte en quartz afin de maintenir une dépression constante à l'intérieur de l'enceinte.

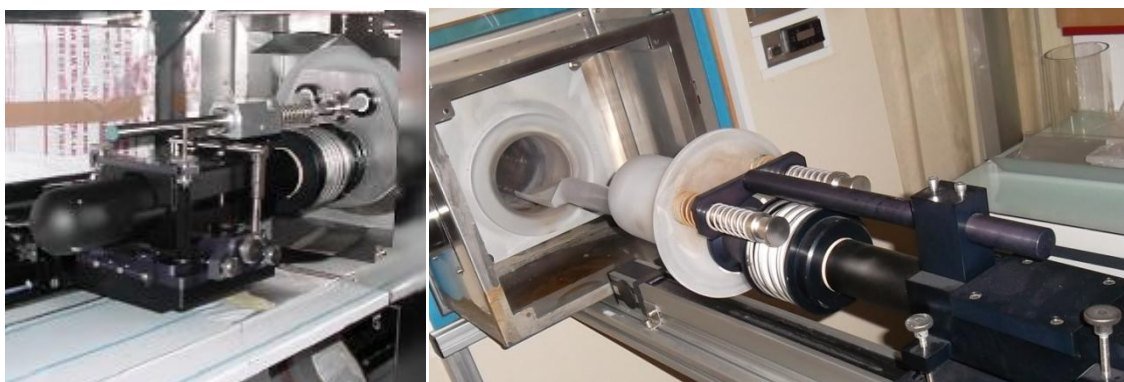


Figure III.3. : Porte en quartz du four Lydop phosphore IRYSOLAR et IM2NP (droite)

Une pelle en carbure de silicium (SiC) permet de supporter la charge des plaques à haute température. Un écran thermique (appelé Gun en anglais) est placé sur la pelle devant la porte de façon à faire tampon au flux de chaleur et à protéger le joint de la porte. Deux types de nacelles peuvent être utilisés à l'intérieur du tube : des nacelles en quartz ou des nacelles en carbure de silicium.

Le système de fermeture garde le four fermé hermétiquement, la porte en quartz est équipée d'un joint torique qui est protégé par un écran en quartz opaque.

Le four est contrôlé à l'aide du logiciel Mycore développé par Semco. Ce logiciel permet de contrôler la température, les flux de gaz, la pression et les vannes du four, ainsi que la mise en place des recettes de diffusion.

III- Principe de fonctionnement et caractéristiques de l'équipement Lydop® Phosphore

III-1. Principe de fonctionnement

L'équipement Lydop® tire profit de la pression réduite afin d'augmenter la vitesse des gaz introduits à l'intérieur du réacteur et ainsi permettre l'obtention d'une meilleure uniformité en surface à chaque plaque et de 'run' en 'run'. Le contrôle du vide est obtenu par la régulation d'un flux d'azote injecté directement au niveau de la pompe. A l'intérieur du tube, seuls les gaz participant aux réactions de dopage sont présents.

Avant de détailler le fonctionnement du four Lydop®, il est utile d'expliquer quelques points importants dans le système des gaz.

III-2. Particularité du système des gaz Lydop®

- **Les lignes d'Oxygène :** Deux lignes d'acheminement de l'oxygène vers le four existent : La première est appelée O_{2MIX} (V4) elle est utilisée pour l'étape de la pré-oxydation et la seconde est appelée O_{2Dil} (V2) qui est utilisée pour la première étape de la diffusion (le pré-dépôt). Cette configuration permet de séparer les deux gaz de réaction (O_2 et $POCl_3$) dans le but de prévoir les réactions dans les tubes et de pouvoir contrôler l'étape de pré-oxydation.
- **La ligne d'Azote :** La ligne (N_2 Ballast line) sert à acheminer l'azote vers le tube, et permet ainsi de régler la pression à l'aide du contrôleur de pression (PC11) qui règle le débit d'azote introduit dans le tube. Une pompe aspire de manière constante. Lorsque l'on diminue le débit de N_2 dans le ballast, la pression dans le tube augmente. La pression moyenne est entre 100 et 200mbars.
- **La ligne N_2 ballast auxiliaire :** Cette ligne avec un débit d'azote fixe permet de travailler avec une pression constante supérieure à 600mbars, sans passer par le contrôleur de pression.
- **Réglage de la pression de vapeur (Vapor Pressure Controller – VPC7) :** Le $POCl_3$ étant un précurseur liquide, il est véhiculé par un gaz neutre porteur (azote). La quantité de $POCl_3$ est fonction de la température du barboteur et de sa pression totale (équation III.1). A la sortie du barboteur se trouve un débitmètre qui permet de contrôler la pression entre

le tube et le barboteur. Alors que le liquide se trouve à pression atmosphérique, la pression dans le tube est de l'ordre de 200 mbars. Fixer ce débitmètre à 850 mbars permet d'assurer un flux de gaz constant. Des lignes de purge permettent de nettoyer le contrôleur de pression de vapeur ainsi que les autres lignes afin d'éviter la corrosion.

Le flux massique de POCl₃ introduit dans le tube est donc contrôlé à partir de différents paramètres [2, 4] :

$$M = \frac{P_0}{P-P_0} \cdot 153.33 \cdot \frac{V}{22400} \quad (\text{III.1})$$

Où : M est le flux massique de POCl₃ (g/mn)

P_0 est la pression de vapeur saturante du POCl₃ en Torr (ou mm Hg)

P est la pression totale en Torr

V est le débit de N₂carriér (sccm)¹

La masse molaire du POCl₃ = 153.33 g/mole

Le volume molaire à 0°C et 1 atm = 22400 (cm³/mole)

La pression de vapeur saturante du POCl₃ est donnée par :

$$\text{Log}_{10}P = -\frac{1892.5}{T} + 7.89 \quad (\text{III.2})$$

Où : T (K) est la température du barboteur. Pour le four Lydop® $T=25^\circ\text{C}$ et $P_0=35.31\text{mmHg}$. Pour le four atmosphérique : $T=20^\circ\text{C}$ et $P_0=27.52\text{mmHg}$

III-3. Caractéristiques techniques du Lydop® phosphore

Les principales caractéristiques techniques du LYDOP® phosphore d'IRYSOLAR sont présentées sur le tableau suivant :

Paramètres	Caractéristiques du Lydop® Phosphore
Pression (mbars)	100 – 600
Température (Handle, center, source)	600 – 1100
N ₂ (sccm)	5000
Pression POCl ₃ bubbler	800 – 1000
O ₂ dilute (sccm)	2000
O ₂ mix (sccm)	2000
Wafers/run	400
Espacement inter-wafers (mm)	2.38
Process Equipment Throughput (wafers/h)	400

Tableau III.1. : Caractéristique du four Lydop® Phosphore (IRYSOLAR) [2]

¹ (sccm) : L'unité sccm, de l'anglais "standard cubic centimeters per minute", soit cm³.mn⁻¹ dans les conditions standard de température et de pression suivantes : $T = 0^\circ\text{C}$ et $P = 101\,325\text{ kPa}$.

La configuration actuelle du LYDOP® permet théoriquement d'obtenir le dopage de presque 400 plaques de silicium simultanément. Pour cela, il est nécessaire d'ajuster le dopage et le positionnement des plaques aux différents formats disponibles, car la répartition des gaz dans le tube peut être influencée par les caractéristiques géométriques des plaques. [5]

A la fin de l'opération, la mesure 4 pointes peut être utilisée comme moyen de caractérisation du procédé de diffusion. Elle permet d'obtenir la mesure de la résistance carrée, qui est le paramètre le plus couramment utilisé pour caractériser l'émetteur, et l'uniformité des plaques après une diffusion. Généralement, le fait de connaître la valeur de cette résistance permet l'ajustement des paramètres du procédé de diffusion [3, 6]. Enfin, il est à noter qu'il faudra prendre en compte le volume des plaques introduites dans le tube pour ne pas dégrader l'uniformité des plaques entre elles et le long de la nacelle.

Les résistances chauffantes ont une utilisation convenable aux températures élevées du procédé de diffusion du phosphore. L'équipement est composé de trois zones de chauffe (Handle, Center & Source) contrôlées à l'aide d'une canne de température interne et de thermocouples externes répartis le long du tube.

Le système de filtration utilisé sur le procédé phosphore en amont de la pompe, permet de collecter les particules issues de la condensation des gaz dans la ligne de pompage après le dopage phosphore (POCl₃) qui condense sous forme liquide à la température ambiante.

Une comparaison entre un four Lydop® et un four de diffusion à pression atmosphérique peut être résumé dans le tableau suivant : [2-4, 6]

	Four atmosphérique	Four Lydop®
Wafers/run	250	500
Pression (mbars)	1000	100-500
Uniformité/wafer(50ohm.sq par exemple)	8%	4%
Uniformité wafer/wafer	9%	4%
Consommation en POCl ₃ (unité arbitraire)	100	12
Consommation en N ₂ (unité arbitraire)	100	65
Consommation en O ₂ (unité arbitraire)	100	50
Condensation d'acide phosphorique	Oui	Non
Fréquence de nettoyage du tube (unité arbitraire)	100	30
Heure de maintenance (unité arbitraire)	100	50
Capacité de production (MWc)	12.5	20
Process time	5h15min	2h30

Tableau III.2. : Principales caractéristiques du four Lydop et du four atmosphérique.

On peut remarquer à partir du tableau précédent que le processus Lydop® est moins long, son rendement (Process Equipment Throughput PET) est de 18% plus élevé et la consommation en POCl₃ pour chaque cellule est 2 fois moins que le système à pression atmosphérique, ce qui lui donne plus d'avantages.

III-3.1. Le logiciel de pilotage

Le four est piloté par un logiciel de pilotage (Mycore) développé sous LABVIEW qui tient compte des panneaux de gaz ainsi que du système de pompage. Le logiciel de pilotage est au cœur de l'équipement, il permet de composer les procédés de dopage par le contrôle de tous les paramètres utilisés au cours du procédé. Il permet également l'utilisation et la gestion de plusieurs tubes en simultané. On retiendra que les principaux paramètres contrôlables sur l'interface MYCORE sont :

III-3.2. Le Management du processus

Il permet de concevoir et télécharger « une recette » de dopage pour chaque nouvelle application souhaitée. Cette « recette » inclut toutes les étapes du procédé de dopage.

- **Contrôle de la température** : Il autorise la régulation des températures très élevées du procédé de dopage du silicium.
- **Contrôle des flux de gaz** : Son but est d'injecter précisément les quantités de gaz en régulant leur débit et en effectuant leurs mélanges dans les ratios demandés par les réactions chimiques du dopage.
- **Chargement/Déchargement des plaques** : Il permet de maintenir le haut rendement de l'équipement, la fiabilité et la répétition des procédés. Cette étape permet le pilotage du chargement et du déchargement automatique des plaques de silicium.

IV- Recette standard de diffusion POCl₃ sous Lydop®

Via l'interface de pilotage, il est possible de programmer « une recette de dopage » qui permet la commande complète du processus sur l'équipement. Dans cette partie sont présentées les principales étapes du procédé de dopage phosphore. Cette « recette » doit cependant être adaptée au type d'émetteur que l'on souhaite réaliser, elle constitue la base du procédé. Dans l'industrie les étapes suivantes du procédé de dopage au cours d'une recette sont suivies :

- **Etat de veille de l'équipement** : C'est l'état dans lequel le dispositif est maintenu à une température constante permettant d'éviter la contamination du tube. C'est l'état à partir duquel le procédé de dopage va débiter.
- **Fermeture du tube** : Cette étape permet de contrôler l'introduction de la charge froide à l'intérieur de l'enceinte. En limitant la vitesse, les problèmes de chocs thermiques sont évités ce qui limite les risques de casse de la pelle, de la nacelle ou des plaques.
- **Purge des circuits** : Cette étape permet d'évacuer la pollution induite par l'atmosphère et de créer ainsi le vide à l'intérieur de l'enceinte.
- **Détection de fuites (Leakcheck)**: Ce contrôle permet de vérifier l'étanchéité du tube et d'éviter ainsi tout problème de régulation dans la suite du procédé de dopage.
- **La montée en température et la stabilisation** : L'équipement permet le contrôle minutieux de la température (de l'ordre du degré) au cours du procédé de dopage. Il est ainsi possible de réguler la température selon la pression à l'intérieur de l'enceinte.
- **Le dépôt** : Cette étape permet la formation d'un verre de phosphore (P_2O_5), sur la surface des plaques, qui constitue la source de diffusion de l'élément dopant pendant le procédé de dopage.
- **La diffusion ou redistribution (Drive-in)** : Cette étape permet la redistribution de l'élément dopant en profondeur dans les plaques de silicium. Elle nécessite d'être parfaitement contrôlée en pression, en température, en temps et en débit de gaz. Elle permet la création de l'émetteur n+ sur les plaques de silicium de type p.
- **Descente en température** : Elle permet de diminuer progressivement la température à l'intérieur du four et de stopper l'étape de diffusion. Les résidus de gaz dans l'enceinte sont évacués au cours de cette étape.
- **Retour à la pression Atmosphérique (ou Backfill)**: Cette étape permet par l'injection d'un gaz neutre (Azote) de revenir à haute pression et de pouvoir ensuite ouvrir le tube.
- **Ouverture du tube** : Lorsque le procédé de dopage est terminé les plaques peuvent être récupérées par le système de déchargement du tube.
- **Retour en veille de l'équipement** : L'équipement revient dans l'état initial dans l'attente d'un nouveau « run ».

La recette standard de la diffusion POCl_3 sous Lydop® se déroule alors selon l'ordre des étapes consécutives suivantes :

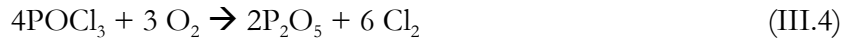
1. La croissance d'une première couche d'oxyde (SiO_2) selon l'équation :



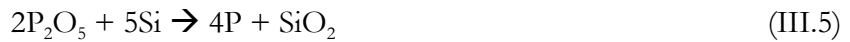
Le film d'oxyde formé permet de :

- Protéger le substrat du silicium de la Chlorine produite par la réaction du POCl₃ avec l'O₂
- Aider à introduire le phosphore dans le substrat.

2. L'oxydation du POCl₃ en phase gazeuse pour former le verre de phosphore (PSG) selon :



3. Le dépôt du P₂O₅ résultant à la surface du silicium.
4. La diffusion du P₂O₅ à travers la couche d'oxyde.
5. La réaction à l'interface silicium-verre de phosphore :



Le P₂O₅ formé se dépose alors à la surface du wafer et il va ensuite réagir avec le silicium, libérant ainsi le phosphore qui peut alors diffuser loin dans le volume du substrat.

6. La diffusion du phosphore à l'intérieur du silicium. Cette étape est la plus lente, elle limite la vitesse du processus. La diffusion préférentielle des atomes de phosphore dans la matrice du silicium se déroule par voie interstitielle, elle est conduite par la constante de diffusion, la concentration et la température.

Si le débit du phosphore à l'interface PSG-Silicium est plus élevé que le débit du phosphore introduit dans le silicium, il y a concentration du phosphore à cette interface. Le phosphore ne peut pas diffuser dans le silicium se précipite à la surface. A la fin du processus, les cellules de silicium incluent à la fois : [6, 7]

- des atomes de phosphore actifs. Le taux du phosphore actif augmente avec la température de pré-dépôt et décroît avec l'augmentation de la concentration en POCl₃.
- Et des précipités de phosphate qui sont électriquement non actifs.

On peut montrer que plus la concentration du phosphore actif est élevée, plus la résistance carrée de l'émetteur est faible. [8]

Dans le cas d'un four conventionnel, la diffusion est effectuée à pression atmosphérique. Cependant, cette technique présente quelques inconvénients dont, la grande quantité du gaz porteur, ce qui entraîne une consommation élevée. De plus, l'utilisation de POCl₃ engendre la condensation d'acide phosphorique sur les parois du four, qui, au bout de plusieurs opérations peut entraîner la dégradation des éléments du four par corrosion. La condensation d'acide a aussi des répercussions sur la reproductibilité du traitement.

Enfin, travailler à pression atmosphérique oblige à laisser un espace important entre les wafers (de l'ordre de 15mm), ce qui réduit le nombre de wafers utilisables durant une diffusion. [6]

V- Mathématiques de la diffusion thermique

On se propose de calculer la concentration $C(x,t)$ au point d'abscisse x et au temps t , à partir de la seconde loi de Fick, qui stipule que :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III.6})$$

Cette équation possède des solutions analytiques simples pour des conditions initiales et aux limites particulières. Ces conditions sont fortement liées à l'expérimentation pour pouvoir déterminer les valeurs du coefficient de diffusion par comparaison entre les profils mesurés et le calcul analytique.

Cette équation décrit à la fois l'étape de pré-dépôt des dopants et de la redistribution des impuretés.

Considérons, les solutions dans les cas pratiques ci-dessous :

- Diffusion avec une concentration superficielle constante (source illimitée)
- Diffusion avec une concentration superficielle variable (source limité)

La résolution de cette équation nécessite deux conditions aux limites : la première stipule que l'épaisseur d de la couche dans laquelle a lieu la diffusion est très importante par rapport aux profondeurs de diffusion expérimentales. Ceci se traduit par : $C(d) = C(\infty, t) = 0$

Ceci nous ramène aussi, à deux cas pour la source de diffusion : cas où la source de diffusion est limitée et le cas où la source est illimitée.

Les équations de Fick sont générales et peuvent être appliquées à différents types de problèmes de diffusion. Dans le cas où le coefficient de diffusion est constant, avec une source de diffusion infinie, cette étape de diffusion est appelée « pré-dépôt » ou diffusion à étape unique.

V-1. Cas d'une source dopante infinie – Pré-déposition des dopants

Avec la supposition que l'on maintienne une concentration d'impuretés C_s constante à la surface du semi-conducteur (ou plus exactement dans la couche immédiatement sous la surface). C'est la concentration maximale d'impuretés qui peut s'incruster à la surface du solide. Les conditions aux limites pour la résolution mathématique sont dans ce cas : [9]

$$C(x, 0) = 0 \quad C(0, t) = C_s \quad C(\infty, t) = 0$$

Elles sont celles de l'étape appelée *pré-déposition* :

La résolution de la seconde loi de Fick selon ces conditions donne :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad (\text{III.7})$$

Quand D est constant :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{III.8})$$

Pour $t > 0$ la solution est de la forme :

$$C(x,t) = Cs \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{\sqrt{4Dt}}}^{\infty} \exp(-\eta^2) d\eta \quad (\text{III.9})$$

Le terme : $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta$ est bien la fonction mathématique erreur complémentaire. Ainsi :

$$C(x,t) = Cs \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (\text{III.10})$$

V-2. Cas d'une source dopante finie – Redistribution des dopants

Dans ce cas, l'espèce diffusante est déposée à l'instant initial sous forme d'une source finie de dopant ou d'un film mince à la surface ($x=0$) d'un échantillon très épais.

On introduit d'abord une quantité d'impuretés Q dans une couche mince superficielle et on élimine la source. Les conditions de cette diffusion sont celles de l'étape appelée *drive-in* (redistribution des impuretés).

S'il n'y a pas de pertes de l'impureté, dès que la profondeur de pénétration est très grande devant l'épaisseur du film initial le profil de concentration suit une loi Gaussienne à l'intérieur de l'échantillon :

$$C(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp \left(-\frac{x^2}{4 D t} \right) \quad (\text{III.11})$$

Qui a une dérivée nulle à l'origine suivie d'un point d'inflexion et se termine par une queue presque exponentielle. [9]

Quand la longueur de diffusion est plus grande que la largeur du profil initial, ce dernier peut être approximé à une fonction delta et les conditions aux limites seront : [10]

$$C(x, 0) = 0 \quad x \neq 0 \quad \frac{dC(0, t)}{dx} = 0 \quad C(\infty, t) = 0$$

Et :

$$\int_0^{\infty} C(x, t) dx = Q_T = Cste \quad (\text{III.12})$$

La solution de la 2^e loi de Fick sera quand $t > 0$:

$$C(x,t) = \frac{Q_T}{\sqrt{\pi D t}} \exp \frac{-x^2}{4 D t} \quad (\text{III.13})$$

La concentration de surface décroît avec le temps comme suit :

$$C_S = C(0, t) = \frac{Q_T}{\sqrt{\pi D_T}} \quad (\text{III.14})$$

V-3. Profondeur de la jonction

La figure (III.4), montre les profils de concentration des impuretés pour les deux conditions aux limites décrites plus haut.

Le profil de la concentration d'impuretés due à une diffusion avec une source illimitée est raide. La concentration $C(0,0)$ a toujours la même valeur C_s à la surface du semi-conducteur quelle que soit la durée de la diffusion.

Le profil de la concentration due à une source limitée est plus étalé, la valeur de la concentration $C(0,0)$ à la surface baisse en fonction de la durée de la diffusion.

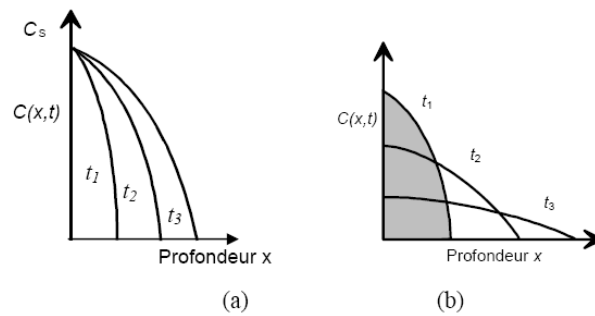


Figure III.4. : Profils de la concentration d'impuretés en fonction de la profondeur pour des durées $t_1 < t_2 < t_3$ après une pré-déposition (a) et un drive-in (b)

En Supposons que l'on dispose d'une concentration de l'impureté qui est responsable du type de conductivité supposée constante tout le long du solide et égale à C_0 , alors la diffusion va changer le type de conductivité sur toute la profondeur dans laquelle $C(x)$ est supérieure à C_0 .

Pour calculer la profondeur de la jonction X_j qui résulte de la diffusion, on calcule la valeur de x qui égalise la concentration $C(x)$ de l'impureté diffusée avec celle de l'impureté initiale C_0 .

La valeur de X_j se calcule à partir des deux solutions des équations de Fick citées plus haut (solution erfc et solution gaussienne). En prenant le logarithme de la solution gaussienne, on obtient pour une source limitée :

$$X_j = 2 \left[D t \text{Log} \left(\frac{q}{C_0 \sqrt{\pi D t}} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{III.15})$$

On peut remarquer dans la solution gaussienne de la deuxième équation de Fick, que la durée de la pré-déposition est proportionnelle au carré de la profondeur de la jonction. Ceci veut dire que des jonctions profondes exigent des temps de diffusion très longs.

V-4. Profil 'type' de diffusion du phosphore

La diffusion préférentielle du phosphore dans le silicium est dominée principalement par le mécanisme de diffusion lacunaire (vacancy). Le profil type de diffusion du phosphore dans le silicium peut être schématisé comme suit :

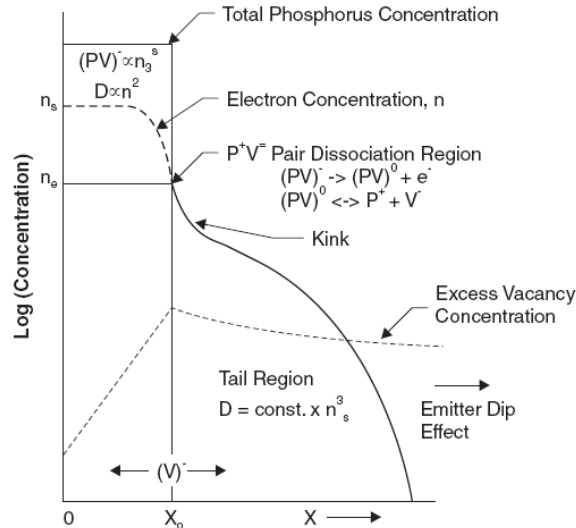


Figure III.05. : Profil 'type' de diffusion du phosphore dans le silicium. [9]

Ce profil montre 3 régions distinctes :

- La région de la forte concentration où la totalité de la concentration du phosphore dépasse la concentration des porteurs libres.
- Une région appelée « kink »
- Une région arrière caractérisant l'augmentation de la diffusivité

Dans la région à forte concentration, une fraction des paires des ions P^+ se couplent avec des paires de lacunes V^- pour former des unités P^+V^- notées (PV) .

Le pré-dépôt désignant une étape de diffusion pendant laquelle la concentration superficielle est maintenue constante, les lois de Fick indiquent que le profil de concentration doit être une simple fonction erreur complémentaire pour un coefficient de diffusion constant.

Dans un premier temps ($C_s \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) il y a une augmentation locale du coefficient de diffusion aux fortes concentrations, conduisant à des profils "rectangulaires" en échelle semi-logarithmique, puis, petit à petit, une inflexion apparaît sur les profils, avec une zone à fort gradient en surface, suivie par une "queue" de courbe correspondant à une augmentation importante du coefficient de diffusion effectif.

Quand la concentration de surface dépasse $2 \text{ à } 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, un phénomène supplémentaire apparaît : un plateau de concentration, correspondant à une diffusion très

rapide, qui est visible dans la zone de surface, suivi par la zone à fort gradient et la queue de courbe comme précédemment.

V-4.1. La mesure SIMS

Pour des fortes concentrations de surface, il est difficile d'évaluer l'épaisseur de la couche dopée avec des méthodes ordinaires comme la méthode des quatre pointes par exemple pour la mesure de la résistivité ou la méthode de redressement pour les faibles dopages. La résistance carrée quant à elle, peut être le paramètre permettant d'évaluer le dopage. Elle se définit comme :

$$R_{sq} = \rho/e \quad (\text{III.16})$$

où avec R_{sq} est la résistance superficielle en Ω , ρ est la résistivité en (cm) et e l'épaisseur de la zone dopée en (cm).

La résistance carrée est définie par la résistance mesurée entre 2 contacts parfaits larges de 1 cm et distants de 1 cm. A partir de la mesure 4 pointes, il est donc également possible de déterminer la résistance carrée :

$$R_{sq} = 4.532(V/I) \quad (\text{III.17})$$

Elle ne dépend donc pas de l'épaisseur. Ce paramètre est très utile pour la détermination d'un dopage superficiel.

Nous allons étudier l'évolution du profil de diffusion du phosphore grâce à des mesures de résistance carrée par la méthode SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). Pour cela des plaquettes de silicium de type p monocristallines avec des surfaces polies et texturisées ont subi une diffusion thermique Lydop® pour former un émetteur phosphore en surface. Des émetteurs de résistance carrée entre 40 et 60 ohm/sq peuvent être obtenus. Après gravure du verre de phosphore résultant de la diffusion thermique, un dépôt de nitrure standard peut être réalisé.

La base de la technique SIMS repose sur la pulvérisation de la surface d'un échantillon par bombardement d'ions primaires, qui sont accélérés et focalisés sur la surface de l'échantillon. Ce bombardement entraîne l'éjection d'atomes et de molécules neutres, mais également d'ions positifs et négatifs, hors de la surface. Provenant d'une très faible profondeur de la surface bombardée, ces ions libérés peuvent être analysés en masse, par une séparation électrostatique et magnétique. Selon la source d'ions primaires, ainsi que le détecteur utilisé en sortie, il sera possible d'accéder à la composition chimique et sur la concentration relative des éléments sélectionnés.

Le profil de dopant est obtenu du fait que l'analyse est effectuée dans le temps. Ainsi, à mesure que le faisceau d'ions pulvérise la surface, un cratère se forme et un profil d'ions secondaires est obtenu en fonction du temps d'analyse, c'est à dire en fonction de la profondeur sondée. [12]

Le profil de diffusion obtenu par les mesures SIMS permet de connaître la concentration chimique en phosphore. Cette quantité chimique ne correspond pas forcément à la quantité de phosphore actif électriquement.

V-4.2. Profil de dopage expérimental

La diffusion du phosphore s'effectue dans un tube de diffusion Lydop® sous une basse pression de 200mbars. Les plaquettes sont disposées verticalement sur une nacelle en SiC à 2.38 mm de distance entre chaque cellule et la suivante. La nacelle est déposée au centre du four et portée à une température entre 800 et 860°C. Un flux d'azote qui traverse le barboteur où se trouve le POCl₃ sous forme liquide, transporte la source de dopage sous forme gazeuse jusqu'au four. Le débit du gaz dopant est de l'ordre de 1000sccm, contrôlé par le biais du flux du N₂dilute. Un flux d'oxygène à 500sccm pénétrera le four, ouvrant la voie aux réactions chimiques de prendre place (oxydation et diffusion), ceci tout en montant en température. Les atomes de phosphore commencent à diffuser dans la matrice du silicium selon les mécanismes et les réactions déjà décrites plus haut. Le substrat dopé initialement bore à une concentration d'environ 10¹⁷cm⁻³ possède une résistivité entre 0.1 à 0.3 Ω.cm. Toutes les cellules solaires ont une épaisseur d'environ 200µm.

Avant de tracer le profil de diffusion par des mesures SIMS, les plaquettes passent par une gravure HF à 10% pendant 5 minutes afin de décaper le verre de phosphore restant à la surface des cellules. Un profil de diffusion est alors obtenu, il caractérise la distribution des atomes de phosphore dans le substrat.

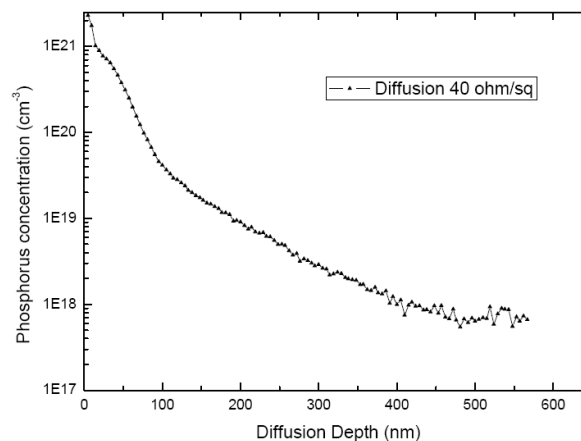


Figure III.06. : Profil de diffusion expérimental du phosphore dans le silicium obtenu par SIMS. [11]

VI- Les fours à diffusion thermique

Le four de diffusion est considéré comme une atmosphère pour le traitement thermique des dispositifs, il permet de maîtriser les caractéristiques des gaz dans l'enceinte fermée, à la surface des wafers, et dans le volume.

Les gaz mélangés ou séparés, sont ensuite introduits dans le four en contact avec les cellules. L'ensemble atmosphère-four-cellules est régi par les lois de la thermique et de la mécanique des fluides.

L'industrie photovoltaïque a eu toujours appel à différents types de fours thermiques durant tout le processus de fabrication puisque les procédés qui font appel à la haute température sont nombreux. La mise au point de ces atmosphères de traitement thermique doit obligatoirement répondre aux exigences de chaque procédé industriel. Cependant, des problèmes d'homogénéité des écoulements et de distribution du budget thermique sont toujours à résoudre.

La simulation des fours de diffusion thermique destinée à la formation des émetteurs s'avère donc, nécessaire pour optimiser le procédé de diffusion thermique afin d'arriver à une augmentation de la qualité de l'émetteur formé et obtenir ainsi un meilleur rendement des cellules.

La méthode de simulation choisie doit inclure tous les paramètres en se posant des conditions aux limites semblables à ceux rencontrés dans l'expérimental et en calculant les bilans influençant le four, à savoir :

- Le bilan de matière
- Le bilan de la conservation de la quantité de mouvement,
- Et le bilan de la conservation de l'énergie,

L'écoulement des gaz est décrit mathématiquement par des équations différentielles représentant conjointement, les lois de la physique et de la thermodynamique qui sont trop complexes pour pouvoir être résolues manuellement, le recours à des méthodes numériques s'avère donc inévitable. De nombreux modèles physiques sont nécessaires pour tenir compte de la complexité des phénomènes on distingue en particulier les modèles de la prise en considération de la turbulence ou bien les modèles incluant les transferts de chaleur sous toutes leurs formes.

VI-1. Transfert de chaleur dans les fours

Le premier objectif d'un four à diffusion est de transférer l'énergie thermique aux cellules à traiter pour en assurer l'introduction des dopants, puisque et comme déjà signalé

dans le chapitre précédent, la diffusion est un phénomène qui se déclenche thermiquement. Ainsi avant que nous analysions le processus de diffusion dans les cellules, nous devrions avoir une connaissance complète des principes fondamentaux des transferts de chaleur qui naissent dès qu'il y a une différence de la température (c.-à-d. une force d'entraînement) entre deux parties d'un système, alors la chaleur sera transférée par un ou plusieurs des trois méthodes suivants : [12-14]

VI-1.1. Transfert de chaleur par conduction

Dans un solide, le transfert de la chaleur par conduction est le résultat du transfert de l'énergie vibratoire à partir d'une molécule vers la prochaine voisine. La conduction peut également être créée par le mouvement des électrons libres (cas des métaux par exemple). Elle est sensible au gradient de température et on peut l'exprimer par la loi de Fourier qui relie la densité du flux thermique au gradient de température :

$$\vec{J} = -\lambda \overrightarrow{grad}(T) \quad (\text{III.18})$$

Où λ est la conductivité thermique du milieu considéré.

VI-1.2. Transfert de chaleur par convection

Ce mode est attribué macroscopiquement au mouvement d'un fluide en raison du transfert de l'énergie cinétique. Il est ainsi réservé aux liquides et aux gaz.

La convection normale résulte de la différence des densités provoquées par des gradients de température dans le système. La convection forcée se produit en raison de la présence de mouvements dans un fluide. Elle se produit en présence d'un milieu qui génère le transfert de chaleur par transport de matière. Le flux thermique s'exprime par :

$$J = b (T_{solide} - T_{fluide}) \quad (\text{III.19})$$

Où b est le coefficient d'échange convectif en $W.m^{-2}.K^{-1}$.

VI-1.3. Transfert de chaleur par rayonnement

Tous les matériaux rayonnent de l'énergie thermique sous forme d'ondes électromagnétiques. Quand un rayon touche sur une surface, il peut être réfléchi, transmis, ou absorbé. La fraction de l'énergie qui est absorbée se présente sous forme de chaleur.

Le flux de chaleur issu du rayonnement thermique suit la loi de Stefan-Boltzmann :

$$\Phi = \sigma \cdot T^4 \quad (\text{III.20})$$

VI-2. Dynamique des gaz dans les fours à diffusion thermique

Dans un four de diffusion thermique, les phénomènes de transport (dynamique des gaz, transfert de chaleur et de masse, mécanique des fluides) pilotent l'introduction des gaz

précurseurs à la surface et dans le volume des cellules solaires déposées dans l'enceinte du four, ainsi les réactions entre gaz dopant et substrat sont gouvernées par l'interaction de tous ces paramètres, qu'il faut en tenir compte lors des modélisations.

La complexité de la géométrie du four, les forts gradients de température et des concentrations conduisent à des phénomènes de transport d'énergie et de masse très compliqués.

VI-2.1. Introduction des nombres sans dimensions

Une autre approche rapide de caractérisation des écoulements des gaz peut être faite par 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 (III.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.

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 ($Pe > 10$), la convection domine. En outre, la diffusion de masse s'impose surtout aux faibles taux de gaz précurseurs et aux pressions réduites ($Pe < 1$).

Le nombre de Grashof (Grt) quant à lui, permet de déterminer quantitativement la convection naturelle régnante dans les fours.

Pour le type d'écoulement, on calcul le nombre de Reynolds : [15]

$Re < 2300$: l'écoulement est laminaire

$Re > 2300$: l'écoulement est turbulent

Le nombre sans dimension de Nusselt (Nu) varie toujours de l'amont à l'aval dans les géométries ouvertes où le régime n'est donc jamais établi. Mais dès que le nombre de Reynolds augmente et que l'on atteint des régimes turbulents, le nombre de Nusselt croît très sensiblement et très brusquement. Ce nombre, dont on tire le coefficient convectif h , peut aussi s'exprimer en fonction des nombres de Reynolds et de Prandtl. On peut supposer que lorsqu'on a une géométrie fermée, en régime établi et en régime laminaire, le nombre de Nusselt est une constante. [16]

$$Nu = C \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad (III.21)$$

C : est une constante qui dépend des conditions thermiques aux parois et de la géométrie.

Nombre sans dimension	Signification physique	Formule
Nombre de Reynolds (Re)	Type d'écoulement : Inertie volumique/force de viscosité	$Re = \rho \frac{v \cdot L}{\mu}$
Nombre de Grashof (Gr)	Caractérise la convection naturelle : Force de flottement/force de viscosité	$Gr = \frac{g \cdot \rho^2 \cdot h^2 \cdot \Delta T}{T}$
Nombre de Peclet (Pe)	Flux de convection/flux de conduction	$Pe = \frac{v \cdot L}{D}$
Nombre de Strouhal (St)	Écoulement non stationnaire : Forces d'inertie locale/ forces d'inertie convectives	$St = w \cdot L / v$
Nombre de Prandtl (Pr)	Diffusion de la quantité de mouvement/Diffusion de chaleur	$Pr = \frac{1/Re}{1/Pe}$
Nombre Nusselt (Nu)	Gradient de température à surface / Gradient de température de référence	$Nu = \frac{h \cdot L}{\lambda}$
α : coef. de dilatation thermique	μ : viscosité dynamique (Pa.s)	k : conductivité thermique
ρ : masse volumique (g.m-3)	ν : viscosité cinématique (m ² .s-1)	L : longueur du four (m)
g : accélération terrestre (m ² /s)	h : hauteur du tube (m)	D : Coef. de diffusion du gaz (m ² /s)
C_p : chaleur spécifique du gaz	v : vitesse de l'écoulement (m.s-1)	λ : conductivité thermique (W/K .m)

Tableau III.3. : Nombres sans dimensions pour la dynamique des gaz et le transfert de chaleur dans un four de diffusion thermique. [16- 19]

VI-4.2. Nature de l'écoulement

Le phénomène de la diffusion thermique dans les fours est gouverné par les lois de la diffusion thermique (loi de Fick), d'une part et par la dynamique des gaz d'autre part. La qualité des émetteurs formés ainsi que du dispositif à la fin de l'opération en dépendent.

L'écoulement des gaz précurseurs dans l'enceinte du four et à la surface des wafers joue un rôle primordial dans la cinétique de la diffusion et sur la qualité de l'émetteur. La dynamique des gaz est influencée par les paramètres des écoulements (gradient de température, vitesse de l'écoulement) ainsi que les autres paramètres propres à la diffusion thermique : température à la surface du substrat, pression, rapport des gaz précurseurs).

Les régimes des écoulements sont régis par les lois des mécaniques des fluides associés aux transferts thermiques toutes formes confondues. Les forces de friction et de pression déterminent alors le mouvement des particules gazeuses.

Les cellules solaires sont déposées sur la nacelle à l'intérieur du four de diffusion. Dans un premier temps on considère le problème comme un cas d'écoulement des gaz autour d'obstacles solides immobiles de forme carrée. Ces écoulements sont dits 'écoulements internes' dans un domaine fermé par opposition aux écoulements qui se déroulent en milieu ouverts (externes).

Les écoulements autour d'obstacles carrés ont suscité un peu moins d'attention par rapport aux écoulements autour des obstacles circulaires. Les phénomènes et les différents régimes observés sont similaires, mais les résultats quantitatifs diffèrent en raison de la présence d'arêtes vives qui induisent des décollements plus brutaux des lignes de courant que pour des sections circulaires. Ces arêtes vives compliquent également la mise en œuvre de schémas numériques. [20-22]

Pour commencer, on doit d'abord mettre en évidence les différents régimes d'écoulement.

On considère le bloc des wafers comme un cylindre à section carrée de côté D (dans notre cas D = 156mm), si la vitesse de l'écoulement des gaz est U₀ (Pour le four Lydop U₀=0.35m/s), on peut calculer le nombre de Reynolds :

$$Re = (U_0 \cdot D) / \nu \quad (III.22)$$

Quand Re est très petit (Re << 5) l'écoulement autour des wafers est un écoulement de Stokes. Il se comporte comme un écoulement potentiel (fluide parfait), il n'y a qu'un très faible décollement des lignes de courants dû à la présence des angles

Pour un Re > 5 l'écoulement est stationnaire symétrique et on observe des recirculations au passage des wafers. Pour des Re >> 45, l'écoulement est instationnaire. A partir de là on peut construire le nombre sans dimension de Strouhal tel que :

$$St = \frac{f \cdot D}{U_0} \quad (III.23)$$

Dans des cas d'écoulements autour d'obstacle à section circulaire St augmente en fonction de Re pour atteindre un palier de St=0.21. Mais, dans le cas des écoulements autour des sections carrées, les valeurs expérimentales et numériques sont très dispersées (jusqu'à 30% de différence). [20]

VII- Approche vers la mécanique des fluides dans les fours :

VII-1. La solution CFD

La CFD (Computational Fluid Dynamics) est le calcul numérique appliqué à la mécanique de fluides. Cela consiste à résoudre dans une géométrie donnée les équations fondamentales de la mécanique des fluides, que l'on peut éventuellement coupler aux équations de transfert thermique ou de réaction chimique.

Historiquement, la CFD a commencé à se développer en génie mécanique, pour étudier les écoulements autour d'un objet afin de mieux le profiler (ailes d'avions, automobiles, les hélices des turbines, ...). Dans le domaine du génie chimique, les problèmes sont, en général, beaucoup plus complexes, en particulier, le caractère multiphasique des écoulements, les réactions chimiques et le comportement rhéologique des fluides.

Parmi les logiciels de CFD disponibles : PHOENICS®, a été le premier logiciel CFD commercial, dans les années 1970. Les grandes marques aujourd'hui sont ANSYS CFX™, STAR-CD® et FLUENT™ qu'on va l'utiliser par la suite.

Bien que fondés sur les mêmes principes et proposant globalement les mêmes services, ils ont chacun leurs points forts du point de vue des modèles physiques proposés.

VII-2. Etapes de la simulation par CFD

Nous nous intéresserons ici à la méthode des volumes finis, qui consiste à discrétiser le volume étudié sous la forme de petits volumes. Le théorème de Gauss est ensuite utilisé pour transformer les équations aux dérivées partielles en équations algébriques. C'est la méthode la plus utilisée par les codes commerciaux de la CFD. [23-24]

La CFD repose principalement sur la bonne position du problème. L'ordinateur ne peut résoudre les équations que pour des points discrets dans l'espace qui sont appelés 'nœuds'. Le nombre de nœuds dans le système à traiter peut être très élevé pour permettre une bonne discrétisation de la géométrie mais cela pose des problèmes pour le temps de calcul et de traitement. [23]

Lorsqu'un problème d'écoulement des fluides est posé, il peut être décrit par les lois de la thermodynamique et de la physique réduites en équations différentielles : [18-19, 25]

- La loi de la conservation de la masse,
- Les lois de la conservation de la quantité de mouvement,
- Les lois de la modélisation de la turbulence,
- En plus du bilan énergétique.

Cet ensemble d'équations décrit le comportement des gaz dans le four, mais il est trop complexe pour être résolu. Cependant, des approches existent pour pouvoir ne traiter qu'une géométrie discrétisée.

La figure suivante représente un organigramme de la démarche à suivre pour traiter un problème avec la CFD :

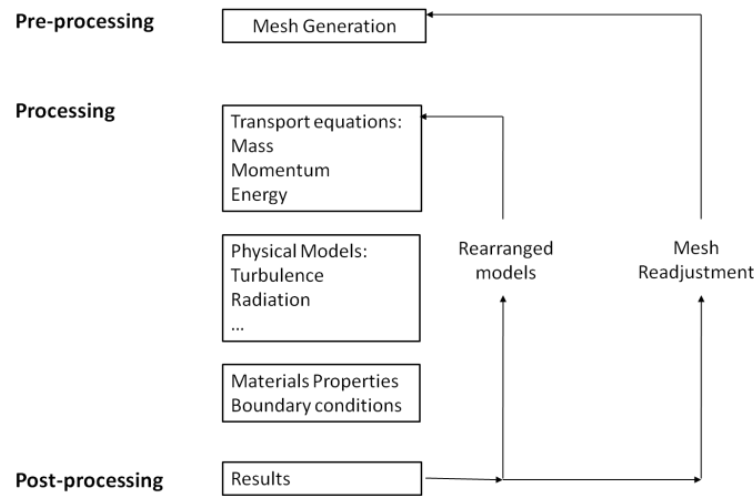


Figure III.07. : Organigramme d'une résolution d'un problème par CFD. [26]

Représentation simplifiée de la géométrie

La première tâche est de borner le domaine de la simulation. A partir des plans réels du four, on définit un sorte de 'croquis' qui est ensuite représenté par des logiciel de CAD (comme Gambit™ par exemple qu'on a utilisé). Les outils numériques permettent aujourd'hui de prendre en compte toute la complexité géométrique du système mais pour simplifier les calculs certains détails peuvent être négligés.

Le maillage

L'étape du maillage est une étape clé pour s'assurer de la validité des simulations. C'est l'étape de découpage du volume étudié en petits volumes élémentaires. Le maillage en général n'est pas régulier : les mailles doivent être plus petites (maillage fin) dans les zones où les gradients de vitesse, de température ou de concentration vont être les plus importants.

Les modèles

Dans tous les cas, il faudra faire appel à un ou plusieurs modèles pour représenter la turbulence, le caractère non newtonien du fluide, la coexistence de plusieurs phases et les interactions entre elles, ceci en plus de l'introduction de l'équation de l'énergie.

Conditions aux limites et aux frontières

Au niveau des frontières du domaine simulé, certaines variables doivent être fixées. Par exemple s'il y a une entrée du fluide, on fixera sur le plan d'entrée le profil des vitesses, la concentration des espèces et la température. Sur le plan de sortie, on pourra se contenter de fixer la valeur de la pression. Au niveau des parois, on spécifie les conditions de température ou le flux de chaleur.

La résolution par le Solveur

C'est la partie du code de calcul consacrée à la résolution proprement dite du système d'équations discrétisées couplées aux modèles choisis. Plus le solveur est puissant, moins l'utilisateur a besoin d'intervenir.

Le traitement des résultats

Les codes de calcul proposent en général un logiciel de post-traitement, qui permet de visualiser facilement les champs de vecteurs, de température, les surfaces d'iso-valeurs,

VII-3. Aspect numérique du problème : Schémas de discrétisation

D'une façon générale, toutes les équations qui doivent être résolues peuvent être écrites sous la forme de l'équation de transport suivante : [18]

$$\underbrace{\frac{\partial \rho \varphi}{\partial t}}_{1^{\text{e}} \text{ terme}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho \varphi \mathbf{u})}_{2^{\text{e}} \text{ terme}} - \nabla \cdot \left(\underbrace{\frac{\mu}{\sigma_{\varphi}}}_{3^{\text{e}} \text{ terme}} + \underbrace{\frac{\mu_t}{\sigma_{\varphi t}}}_{4^{\text{e}} \text{ terme}} \nabla \varphi \right) = S_{\varphi} \quad (\text{III.24})$$

Où les quatre termes représentent physiquement dans l'ordre :

- L'effet instationnaire ;
- Le transport convectif ;
- Le transport diffusif ;
- Les « sources ».

Si la variable φ vaut (1), l'équation précédente représente la conservation de la masse. Si φ vaut (u, v ou w), l'équation représente la conservation de quantité de mouvement et pour φ égal à (h ou c), l'équation représente la conservation de l'enthalpie ou de la concentration. La quantité $(\mu / \sigma_{\varphi} + \mu_t / \sigma_{\varphi t})$ représente le coefficient de transport diffusif, qui comprend une partie laminaire et une partie turbulente. Pour chaque cas on peut retrouver les équations des bilans déjà présentés.

La modélisation des termes de l'équation précédente est très importante pour la stabilité et la précision des résultats.

VII-3.1. Résolution des équations et convergence de la solution

La méthode de résolution la plus utilisée s'appuie sur l'algorithme SIMPLE ou sur une de ses variantes. [18]

Les équations de conservation de la matière et de la quantité de mouvement sont résolues de façon itérative. L'algorithme démarre à partir de valeurs supposées des vitesses, de la pression et de la température, puis les utilise dans les équations de conservation de la quantité de mouvement pour arriver à une nouvelle estimation des vitesses.

VII-3.2. Prise en compte de la turbulence

La plupart des écoulements simulés dans des applications industrielles sont turbulents. La turbulence se caractérise par le développement dans l'écoulement de tourbillons de différentes tailles et de différentes durées de vie.

Dans les modèles CFD et afin de prendre en compte la turbulence, chaque variable est décomposée en deux termes, un terme moyen et un terme fluctuant. Par exemple, une composante de la vitesse, la pression et la température s'écrivent à un instant donné sous la forme suivante :

$$u = \bar{u} + u' \quad (\text{III.25})$$

$$p = \bar{p} + p' \quad (\text{III.26})$$

$$T = \bar{T} + T' \quad (\text{III.27})$$

Par définition, le second terme, qui est le terme fluctuant, lié aux petites échelles, a une valeur moyenne nulle. L'équation générale de transport (III.24) est alors modifiée en conséquence.

VII-3.3. Choix d'un modèle de turbulence

Plusieurs modèles existent pour simuler le phénomène de la turbulence des écoulements. Pour ce qui nous concerne, on a choisit le modèle (k-ε). Ce modèle est basé sur les deux équations de conservation de l'énergie cinétique turbulente k et du taux de dissipation de l'énergie cinétique ε. L'équation de conservation de l'énergie cinétique turbulente est très proche de l'équation exacte que l'on peut obtenir par le processus du moyennement de Reynolds, mais l'équation relative au taux de dissipation de l'énergie cinétique est très approximative et s'appuie sur l'analyse dimensionnelle. Ce modèle, qui a été construit dans les années 1970 et reste l'un des plus utilisés en dépit de ses défauts. Il a en effet tendance à prédire des viscosités turbulentes trop élevées dans les zones stagnantes, dans les écoulements rotationnels et dans les cas où la courbure des lignes de courant est importante. Le modèle est souvent construit avec une seule source de turbulence

Le modèle k – ε est adapté aux écoulements où la turbulence est bien développée, c'est-à-dire où le nombre de Reynolds est élevé. On l'utilise avec une fonction de parois qui permet de faire l'hypothèse que, dans la zone proche des parois, le profil des vitesses peut être modélisé par une loi logarithmique. [18, 27]

VII-4. Présentation du code de simulation Fluent™

Fluent™ est un logiciel pour la modélisation des transferts de chaleur et de la mécanique des fluides dans les géométries complexes. Le package Fluent™ s'appuie sur la

méthode des volumes finis pour résoudre les équations régissant le mouvement du fluide en écoulement et comprend des modèles physiques différents. [28]

L'ensemble de la géométrie et la génération du maillage est traité à l'aide du logiciel GAMBIT qui constitue un préprocesseur livré avec Fluent™.

La force de Fluent™ comme un des meilleurs codes de calcul en dynamique des fluides numérique vient du très grand nombre de modèles disponibles, pouvant faire face à de très nombreux aspects de la mécanique des fluides et des transferts de chaleur.

VIII- Simulation du Four Lydop® par Fluent™

VIII-1. Représentation simplifiée de la géométrie du four Lydop®

A partir d'un plan du four Lydop® phosphore fourni par Irysolar, nous dressons un schéma simplifié de la géométrie à mailler (figure suivante) :

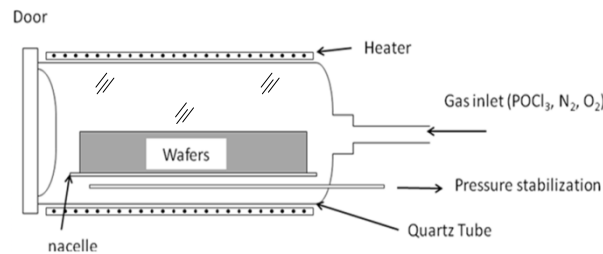


Figure III.08. : Schéma descriptif du tube de diffusion. [29]

VIII-2. Les données (input)

Toutes les données des gaz ainsi que des matériaux entrant dans la simulation du four ont été regroupés et une base de donnée a été créée. Pour l'azote et l'oxygène les paramètres sont regroupés dans le tableau suivant :

Gaz	Masse Molaire (kg/mol)	Masse volumique (kg/m ³)	Densité relative à l'air	Conductivité thermique (W/m.K)	Capacité calorifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)		
					Température (°C)	800	900
N ₂	0.028	1.250	0.967	0.0242	1182	1201	1215
O ₂	0.032	1.429	1.105	0.0246	1100	1113	1123

Tableau III.5. : Propriétés physiques des gaz utilisés lors de la diffusion POCl₃. [2,30-31]

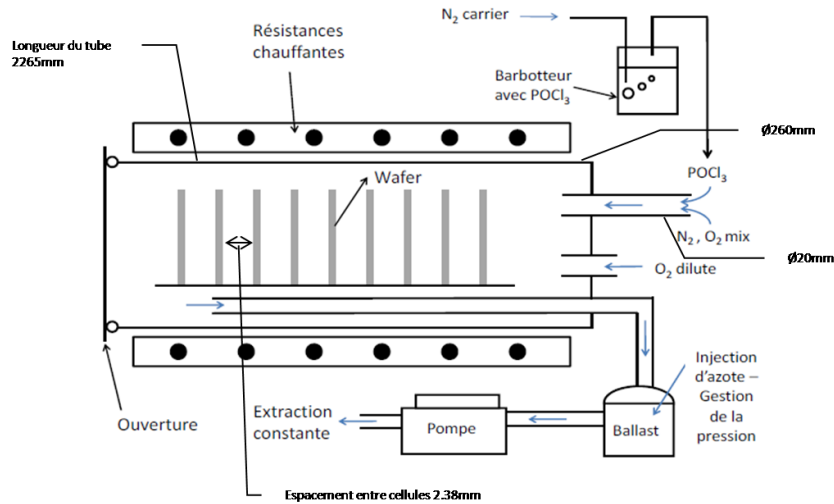


Figure III.09. : Quelques dimensions du four nécessaire à la simulation.

Le tube du four est en quartz, les performances du tube de diffusion sont intimement liées à la qualité et la pureté du matériau utilisé.

Le tube Lydop® travaille à basse pression, il est important de connaître la pression nominale de travail du four à température ambiante. Elle peut être calculée par la formule suivante :

$$S = p \cdot r / t \quad (\text{III.28})$$

Avec : S : tension circulaire (Pa), p : pression du tube (Pa), r : le rayon intérieur du tube (mm), et t l'épaisseur du tube (mm). [30-32]

Néanmoins, il faut noter que cette formule est une formule empirique déduite à partir des expérimentations, elle reste quand même limitée et à appliquer avec précaution. La formule précédente n'est pas valable pour une pression au dessus de 7.10^5 Pa.

Pour le POCl₃ et le silicium, les propriétés physiques ont été déjà présentées dans le précédent chapitre.

VIII-3. Le maillage

Le maillage de la géométrie du four Lydop® commence par la préparation d'un schéma simplifié qu'on introduit dans notre logiciel Gambit™, un préprocesseur fourni avec Fluent™. Afin d'arriver à définir un bon maillage de notre structure, un nombre important d'éléments va nous permettre d'améliorer la précision des calculs, mais nous pénalise en termes de ressources informatiques. Par conséquent, un compromis entre précision et temps de calcul s'impose et on sera amené à alléger notre géométrie en supprimant les petits détails du four d'une part et d'autre part, on choisissant un maillage non-structuré pour la totalité du four à cause de l'existence des blocs de cellules solaires à l'intérieur de l'enceinte. Néanmoins la fonction adaptation du maillage nous permet de raffiner notre maille dans certaines zones.

Pour simplifier le problème et gagner ainsi en temps de calcul, on dépose 3 blocs de 5 wafers chacune dans les 3 zones de chauffe du four :

- La zone « Handle » : côté porte de chargement
- La zone « Center » : La zone centrale
- Et la zone « Source » : du coté des ouvertures d'introduction des gaz et de la ligne Exhaust.

On choisit un maillage tétraédrique pour mailler l'ensemble du four et les blocs des wafers. En affichant le maillage du four en 1 dimension on obtient :

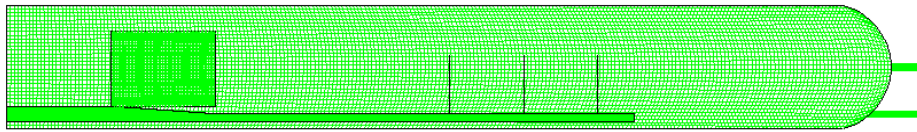


Figure III.10. : Maillage de la géométrie du four

VIII-4. Les modèles utilisés

Les phénomènes qui règnent dans le four de diffusion pendant le processus de dopage sont très compliqués et plusieurs variables entre en jeu : le transfert de chaleur sous toutes ses formes, en plus des lois qui régissent la dynamique des gaz. Choisir un modèle existant, ou définir notre propre modèle, n'est pas une mince affaire, et le recours à des algorithmes avec des variables multiples devient une nécessité.

Toute fois, il faut se mettre à l'esprit qu'aucun modèle complet de transfert de chaleur à l'intérieur des fours n'existe encore. [33]

Pour modéliser les transferts de chaleur, on commence par dresser un schéma pour les types de transfert de chaleur qui règnent à l'intérieur du four :

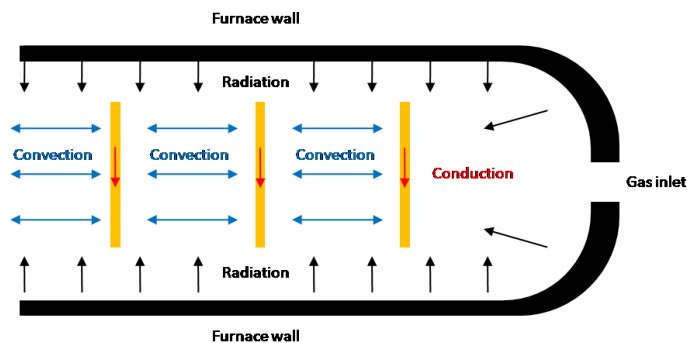


Figure III.11. : Schématisation des phénomènes de transferts de chaleur dans le four de diffusion.

Le mode de transfert de chaleur par conduction est présent dans le volume des plaquettes de silicium, et le gradient de température est dirigé de la surface vers le volume. Le transfert de chaleur à partir du mur du four vers les gaz précurseurs et ensuite vers la surface

des plaquettes est un transfert convectif. Tandis que le transfert de chaleur par rayonnement domine toute l'enceinte du four.

Pour prendre en considération le bilan d'énergie, on active l'équation de l'énergie en définissant les modèles physiques dans Fluent™. Le modèle de radiation considéré est le modèle « surface to surface » (S2S). En effet, l'échange d'énergie entre deux surfaces dépend en partie de leur taille, la distance de séparation, et l'orientation. Ces paramètres sont pris en compte par une fonction géométrique appelé « view factor » incorporée dans le modèle. L'hypothèse principale du modèle S2S est que toute absorption, émission ou diffusion du rayonnement peuvent être ignorés et par conséquent, uniquement le rayonnement « surface to surface » est considéré pour la modélisation. [28]

Le régime d'écoulement des gaz précurseurs dans le four est non-stationnaire, puisque on envoyant un flux d'azote dans le four on retrouve un nombre de Reynolds qui est de l'ordre de 6000, bien supérieur à la valeur annoncée par certain auteurs pour déterminer le type d'écoulement (2000 à 2300). [15,34]

Pour tenir compte de cette turbulence, on utilise le modèle (k-ε) inclus dans le package Fluent™. Il est considéré parmi les modèles les plus utilisés basé sur l'idée d'une viscosité turbulente. Ce modèle est basé sur les deux équations de conservation de l'énergie cinétique turbulente k et du taux de dissipation de l'énergie cinétique ε .

VIII-5. Conditions aux limites et aux frontières

A partir des conditions aux limites et aux frontières disponible dans Fluent (figure suivante), on introduit les paramètres du four Lydop® (température du mur, vitesse d'entrée, pression, ...)

Le tableau suivant résume les conditions aux limites et aux frontières considérées :

Type de condition	Descriptions	Valeur
Inlet	Velocity inlet	0.35 m/s
	Pressure inlet	200 mbars
Outlet	Pressure outlet	Pression atmosphérique
Wall	Heating wall	+50°C que la température de diffusion. [5]

Tableau III.6. : Conditions aux limites et aux frontières pour la simulation Fluent du four

Et pour les matériaux :

Nature du matériau	Descriptions	Spécifications
Fluide	Gaz précurseurs	POCl ₃ , N ₂ , O ₂
Solide	Quartz tube, gun, quartz door	Quartz
	Wafer	Silicium (Si)
	Paddle	Carbure de silicium (SiC)

Tableau III.7. : Définition de la nature des matériaux pour la simulation Fluent du four

VIII-6. Résultats et discussion

Lorsque le gaz précurseur pénètre dans le four, sous l'effet de la basse pression il y a une augmentation de la vitesse d'écoulement. On rappelle que la régulation de la pression dans le tube est effectuée via une injection d'azote dans le ballast. Et que la pompe extrait de manière constante, donc, lorsqu'on désire augmenter la pression, on diminue la quantité d'azote introduite dans le ballast. Ainsi, lorsque la ligne reliant le tube au ballast est ouverte, la pression dans le tube est la même que celle dans le ballast.

La turbulence de l'écoulement est bien visible en traçant les contours de la vitesse axiale (figure III.26), on voit bien la formation des trainées sur les deux cellules des deux cotés du bloc. En pratique, et durant le processus industriel, on peut supposer que ce phénomène se produit seulement sur les cellules du début et de la fin du bloc de plaquettes. On utilise généralement sur les premières et les dernières cellules, des plaquettes sacrifiées.

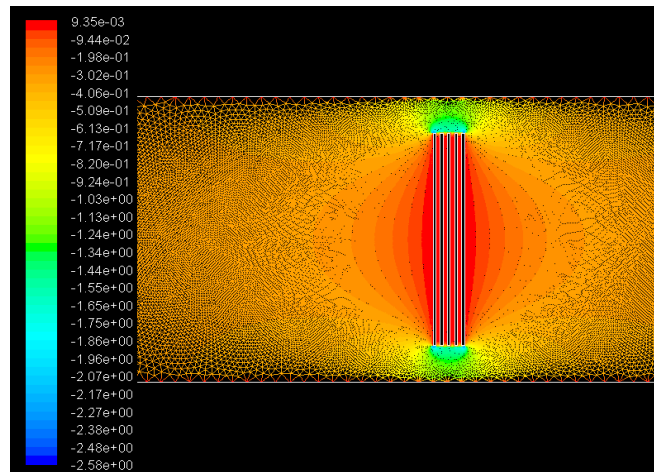


Figure III.12. : Contours de vitesse axiale (temps = 4min)

En calculant le nombre de Nusselt, dans les trois zones du four, on retrouve que ses valeurs dans la zone source sont les plus basses, et qu'il augmente progressivement en allant vers la zone 'Center' et la zone 'Handle'. L'explication de cette augmentation peut être décrite par le fait que ce nombre se présente pratiquement toujours, en convection forcée, et qu'il dépend de la distance depuis l'entrée de l'écoulement vers la sortie, donc de la géométrie.

Concernant la température, nous avons utilisé des valeurs fixes sur la face intérieure du four, là où les éléments de chauffe sont placés et aucun flux de chaleur vers l'extérieur du tube n'est permis. Ceci nous donne une condition adiabatique à la limite du mur en quartz. Mais la distribution est très influencée par la présence des zones de turbulences, notamment près des bords des plaquettes, ceci confirme notre première supposition que l'écoulement des gaz précurseurs dans le four de diffusion peut être considéré comme un écoulement autour d'un obstacle à section carrée.

Pour des facilitations dans le calcul, certains auteurs dans des travaux antérieurs ont modélisé les plaquettes de silicium en tant que groupe de matériau poreux et non pas de manière individuelle pour permettre un transport des gaz parallèle à la surface des cellules. Avec un coefficient de conductivité plus élevé dans les cellules, et contrairement pour la conductivité des gaz qui a des valeurs faibles dans le volume qui sépare les plaquettes. [25] Malheureusement, cette supposition tend vers des vecteurs de vitesse se dirigeant vers la zone 'source' avec presque une distribution uniforme.

Nos résultats ont montré que l'écoulement des gaz dans la zone 'source' est caractérisé par des fortes recirculations dues à la présence d'un fort gradient thermique dans cette région causé par la différence de température entre les gaz précurseurs et l'enceinte du four.

L'utilisation de plusieurs zones de chauffe peut réduire ce problème. En effet, durant le processus de diffusion il est impossible de mesurer la température directement à la surface des cellules. Une estimation est faite par les valeurs affichées par les thermocouples. Notre équipement est composé de trois zones de chauffe. Dans les dernières générations de four, la société propose à ses clients des éléments chauffants allant jusqu'à six zones afin de permettre un contrôle précis de la température le long du tube. [3]

En effet, La distribution de la température dans le four est liée directement à la circulation des gaz lorsque le régime est établi. Le processus de dopage est divisé en plusieurs étapes déjà décrites plus haut. Dans le cas d'une recette dite 'standard', la montée vers la température optimale de diffusion se fait en 02 rampes : un préchauffage 800°C ensuite une montée à 849°C pour le pré-dépôt, et à 851°C pour le drive-in avant de commencer à descendre. Dans certains cas on divise même l'étape de redistribution des dopants en deux parties (drive-in 1 et drive-in2) où la deuxième est conduite à 750°C avant de revenir à la température de veille de l'équipement (700°C).

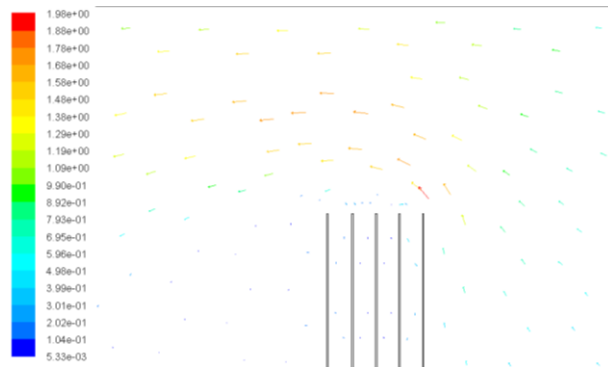


Figure III.13. : Direction des écoulements près des bords des cellules (zone source)

Cette configuration nous mène vers l'apparition d'une forte turbulence près des cellules et la température sur les bords extérieurs des plaquettes s'avère est plus élevée qu'au centre. Ce phénomène est plus marqué sur les plaquettes déposées au centre du four (zone center) que sur les autres emplacements. La même description de ce phénomène a été reportée par Van Schravendijk et al. dans le cas d'un four atmosphérique. [33] D. Franke dans [34] a rapporté des différences de température de 150°C dans la zone de chargement entre le bord des plaquettes et leurs centres.

Afin d'assurer une meilleure distribution de la température, on a modifié la recette standard de diffusion en ajoutant plusieurs rampes de températures durant le processus. Un diagramme de température a pu être dressé, de même qu'un profil de l'injection des gaz précurseurs.

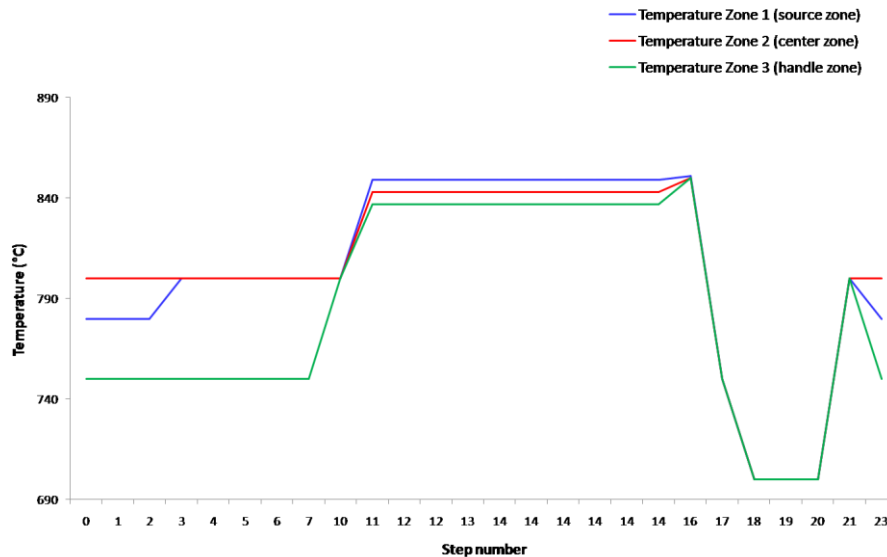


Figure III.14. : Diagramme de température pour le cas de 3 rampes de température en montée et 3 rampes en descente.

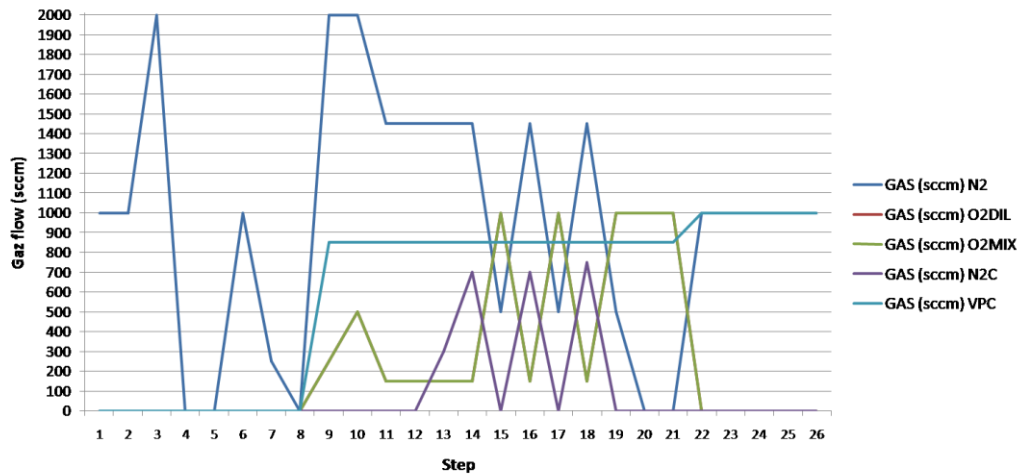


Figure III.15. : Diagramme de l'injection des gaz dans le four pour le modèle de température considéré.

Les résultats de cette modification dans la montée de la température ne peuvent pas être visualisés dans notre programme de simulation par Fluent™, à cause des petites différences dans la température qui est de l'ordre de quelques degrés.

Pour voir l'influence de ce changement, on a eu recours à un autre code de simulation destiné à la fabrication microélectronique Atlas® de Silvaco® qui va nous permettre de voir l'influence des changements des températures de diffusion sur les caractéristiques électriques des cellules solaires produites. Cette simulation sera détaillée dans le chapitre suivant.

IX- Conclusion du chapitre III

Dans le présent chapitre, nous avons présenté le four de diffusion Lydop® qui fonctionne à basse pression, son principe de fonctionnement et ses caractéristiques, en plus d'une comparaison avec un four à pression atmosphérique.

La diffusion POCl_3 suit des étapes bien définies, nommées 'Recette de diffusion' établies dans le but d'avoir des cellules solaires avec des émetteurs de haute qualité en matière de performance et de rendement. Une recette standard de diffusion a été présentée et toutes les réactions chimiques entre le gaz dopant, l'oxygène et le silicium ont été définies.

Une position des problèmes que rencontre la diffusion POCl_3 du point de vue technique a été dressée. Cela n'était pas possible sans le retour vers les mathématiques de diffusion et la description des deux cas de la résolution des équations de diffusion établies par Fick, à savoir, le pré-dépôt avec une source de dopant finie, et la redistribution sous une source infinie de dopants contenus dans le verre de phosphore formé suite à la réaction de l'oxygène avec le POCl_3 .

Une présentation de l'état de l'art dans l'utilisation des fours de diffusion thermique dans l'industrie photovoltaïque a pris place ensuite dans ce chapitre, et un zoom particulier a été focalisé sur la présentation des phénomènes à traiter dans la simulation des fours, puisqu'il faut traiter les transferts de chaleurs et la dynamique des gaz en même temps pour mener à bien un tel travail.

Une approche a été présentée en introduisant les nombres sans dimensions pour simplifier l'étude et déterminer la nature des écoulements dans le four à haute température. Un 'flowchart' pour la modélisation du four a été dressé et une analyse des trois étapes de la simulation a été faite : 'pré-processing – processing – post-processing'. Les premiers résultats de la simulation ont été ensuite discutés.

Dans le prochain chapitre, une autre simulation sera entamée par le code de simulation Silvaco® ayant comme 'input' les résultats du présent chapitre, ceci dans le but de voir l'effet des paramètres de la simulation du four sur les caractéristiques électriques des cellules solaires.

Bibliographie du chapitre III

- [1] : Y. Pellegrin, "Method and device for doping, diffusion and oxidation of silicon wafers under reduced pressure," France Patent, 2002.
- [2] : Semco Engineering, Document interne, « Lydop® User's & Maintenance Guide », 3rd Version 06/2005.
- [3] : C. Oliver, « Dopage bore du silicium multicristallin de type n : Application à la fabrication de cellules photovoltaïques par un procédé industriel », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2011.
- [4] : G Goer, N. Le Quang, C. Bourcheix, Y. Pellegrin, JC Loretz, S. Martinuzzi, I. Perichaud, and F. Warchol. Cost reduction in mass production of large dimension multicrystalline solar cells by introduction of Lydop process. In Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2004.
- [5] : P Akhter, A Baig, B Ahmed and A Mufti, « The effect of a peak in the temperature profile of the diffusion furnace for silicon solar cell Fabrication », *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 4 pp. 409-411, 1989.
- [6] : B. Bazer-Bachi, « Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2010.
- [7] : B. Bazer Bachi & al. « Control of phosphorus diffusion using Lydop® technology for obtaining various phosphorus emitters » Proc. 23rd EUPSEC, Valencia, Spain, 2008.
- [8] : A. Bentzen, "Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells", Dissertation Thesis, Oslo University - Norway, 2006.
- [9] : Scotten W. Jones, « Diffusion in silicon », IC Knowledge LLC, Avril 2008.
- [10] : S. A. Campbell, « The science and engineering of microelectronic fabrication », Oxford University Press, 2001.
- [11] : A. Zerga, et al., in Proc. of the 21st EPVSEC, Dresden, Germany, 2006.
- [12] : P. Mullinger, B. Jenkins, "Industrial and Process Furnaces- Principles, Design and Operation", Ed. Elsevier Ltd., 2008.
- [13] : B. Weigand, "Analytical method for heat transfer and fluid flow problems", Ed. Springer, 2004.
- [14] : S. V. Patankar, "Numerical heat transfer and fluid flow", Ed. Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- [15] : S. Amtblan, « Du transfert de films minces de silicium monocristallin vers un procédé cellule à faible budget thermique », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2008.
- [16] : J. Padet, Technique de l'ingénieur, « Convection thermique et massique, Principes généraux », Ed. TI, 2005.
- [17] : A. Zerga, « Caractérisation, Modélisation et Simulation Numérique des Cellules Photovoltaïques à base de Silicium Polycristallin en Couche Mince Déposée par "RT-CVD" », Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2005.
- [18] : D. F. Fletcher and C. Xuereb, « Mécanique des fluides numérique », Ed. Les Techniques de l'ingénieur, 2004.
- [19] : B. Weigand, "Analytical Methods for Heat Transfer and Fluid Flow Problems", Ed. Springer 2004.
- [20] : S. Pellerin et C. Nore, « Dynamique tourbillonnaire d'écoulement autour d'obstacles et de réseaux d'obstacles », Rencontre utilisateurs Fluent, septembre 1998.
- [21] : R.W. Davis and E.F. Moore, "A numerical study of vortex shedding from rectangles", *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 116, pp. 475-506, 1982.
- [22] : M. Rieutord, « Une introduction à la mécanique des fluides », Ed. Masson, 1997.
- [23] : K. Versteeg and W. Malalasekera, "An introduction to Computational Fluid Dynamics – The finite volume method", Ed. Pearson Education Ltd., 2007.

- [24] : D. Kuzmin, "A Guide to Numerical Methods for Transport Equations", Ed. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2010.
- [25] : S. Howell, J. I. Ulacia and Ch. Werner, 'Numerical simulation of gas flow and temperature in a diffusion furnace', IEEE 19th European Solid State Device Research Conference, pp. 302-305, 1989.
- [26] : H. Ghembaza, A. Zerga and R. Saïm, "Influence of diffusion tube furnace parameters on phosphorus profile – Application to the industrial crystalline silicon solar cells emitters", 2nd Asia-Arab Sustainable Energy Forum, Oran, 2012.
- [27] : N. Ashgriz and J. Mostaghimi, "An introduction to Computational Fluid Dynamics-Chapter 20 in Fluid Flow Handbook", University of Toronto, 2010.
- [28] : Fluent Inc., Fluent User's Guide (Version 6.3) , 2006.
- [29] : H. Ghembaza, A. Zerga, R. Saïm, "Optimization of the phosphorus emitter formation from POCl₃ diffusion for p-type silicon solar cells processing", 6th International Ege Energy Symposium & Exhibition, June 28-30, 2012, Izmir, Turkey.
- [30] : Article « Phosphorus oxychloride » J. Haz. Mat., Vol. 4, pp.291, 1981.
- [31] : Web : <http://www.chemicalbook.com/>, Article "Phosphorus oxychloride" consulté le 09/03/2014.
- [32] : National Scientific Company Inc., « Quartz_Thermal_Properties » disponible sur <http://www.quartz.com/gedata.html>, site consulté le 09/03/2014.
- [33] : B. J. Van Schravendijk , W. L. De Koning, and W. C. Nuijen, "Modeling and control of the wafer temperatures in a diffusion furnace", J. Appl. Phys. Vol. 61, pp. 1620-1627, 1987.
- [34] : Dieter Franke, "Rise of dislocation density in crystalline silicon wafers during diffusion processing", Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka (Japan), 2003.

CHAPITRE IV : OPTIMISATION DU PROFIL DE LA DIFFUSION DU PHOSPHORE DANS LE SILICIUM CRISTALLIN

- I- Introduction
- II- Caractérisation des émetteurs
- III- Présentation du Simulateur Silvaco®-TCAD
- IV- Modèle général de la diffusion des dopants dans le silicium
- V- Simulation du profil de diffusion du phosphore dans le silicium
- VI- Influence des paramètres du tube de diffusion sur le profil de dopage
- VII- Optimisation de l'émetteur par la variation des paramètres du four
- VIII- Techniques de réduction de la couche morte
- IX- Optimisation de l'émetteur par la manipulation du profil de dopage phosphore
- X- Conclusion

I- Introduction au chapitre IV

La simulation du four de diffusion Lydop® par le code de CFD Fluent™ nous a orientée vers l'utilisation de plusieurs rampes de température en montée et en descente, durant le déroulement de la recette de dopage. Un profil de température a été dressé en même temps qu'un diagramme de l'injection des gaz.

Dans le processus industriel, le contrôle de la recette de diffusion permet d'obtenir différents types de profils d'émetteurs applicables à différentes structures des cellules solaires photovoltaïques. Un compromis doit être trouvé entre :

- La concentration des dopants de l'émetteur,
- Et l'effet de la résistance du contact.

En effet, quand la concentration en surface du phosphore est supérieure à la solubilité limite du matériau, des atomes de phosphore électriquement inactifs sont libérés. Ces atomes ont des effets sur les caractéristiques de la cellule solaire par la création de centres de recombinaisons et la diminution de la réponse spectrale de la cellule dans les petites longueurs d'ondes. D'autre part, diminuer la concentration en dessous de la limite de solubilité du solide peut améliorer la qualité de l'émetteur, mais une telle diminution conduit à une augmentation de la résistance carrée.

En s'appuyant principalement sur l'effet du changement des différents paramètres de la diffusion du phosphore dans le silicium obtenue dans le chapitre 3 par le code de simulation CFD (Fluent™), nous procédons à une simulation par le code Silvaco®, et nous verrons l'effet de ces variations sur les performances d'une cellule solaire conventionnelle.

Un travail d'optimisation des paramètres de la diffusion a été mené et les résultats sont présentés et discutés.

II- Caractérisation des émetteurs

II-1. Introduction de la notion de la résistance carrée

En pratique, la caractérisation des émetteurs formés après une diffusion POCl_3 dans un four Lydop® est réalisée par des mesures de la résistance carrée qui est le paramètre le plus couramment utilisé pour caractériser l'émetteur et pour avoir une idée sur l'uniformité des plaques après la diffusion. La mesure 4 pointes est utilisée généralement. C'est une mesure non destructive qui permet de mesurer la résistivité. Quatre pointes, généralement alignées, à égale distance les unes des autres, mesurent le courant et la tension.

Généralement, le fait de connaître la valeur de cette résistance permet l'ajustement des paramètres du procédé de diffusion. [1]

Théoriquement, si l'on suppose des profils de diffusion suffisamment dopés pour que les variations de mobilité ainsi que la contribution des impuretés du substrat puissent être négligeables, la résistance carrée de l'émetteur obéit à la relation : [2-3]

$$R_s = \frac{1}{q \int_0^{x_j} \mu C(x,t) dx} \quad (\text{VI.1})$$

Avec : q : la charge électrique de l'électron, x_j : la profondeur de la jonction, μ : la mobilité de l'électron, C le profil de concentration, et ρ la résistivité de l'émetteur.

Dans le cas des jonctions abruptes, comme l'émetteur la résistance carrée est réduite à la forme connue suivante : [2]

$$R_s = \frac{\rho}{x_j} \quad (\text{VI.2})$$

Avec : ρ la résistivité de l'émetteur.

II-2. Outils de simulation

La mesure de la résistance carrée est la méthode la plus courante pour obtenir une information sur l'activité électrique du dopant dans le silicium. [4]

Avant de débiter l'étude sur l'influence des paramètres de la diffusion sur les caractéristiques des cellules solaires conventionnelles. Des mesures de l'influence de chaque paramètre en fonction de la résistance carrée de l'émetteur seront établies puisque l'évolution de cette résistance permet en effet de visualiser l'augmentation du niveau de dopage de l'émetteur, cette dernière étant inversement proportionnelle à la concentration en dopants actifs. Ensuite l'effet de ces paramètres sur le profil (SIMS) sera présenté afin de comprendre les mécanismes mis en jeu.

Dans un cadre général, les outils de simulation des procédés de fabrication peuvent fournir une aide précieuse et un apport significatif à la diminution des coûts et des temps de

développement des procédés. Ainsi, les différents effets physiques engendrés peuvent être analysés plus rapidement et plus finement au cours de la simulation sur ordinateur. Pour cela, les logiciels de simulation des procédés de fabrication doivent combiner à la fois la connaissance des phénomènes physiques intervenant dans les étapes technologiques, les algorithmes avancés de maillage et les solveurs performants indispensables pour ce type d'outils. Manifestement, ces programmes de simulation technologique n'ont pas atteint une maturité et une sophistication suffisantes pour pouvoir totalement abandonner les essais expérimentaux mais ils sont devenus le complément indispensable à tout avancement dans le développement de la nouvelle génération de l'industrie photovoltaïque.

Parmi les procédés de fabrication, on distingue d'une part les étapes structurales où l'on façonne la géométrie d'un dispositif et d'autre part les étapes correspondantes aux procédés thermiques et de dopage, où l'on manipule les profils d'impuretés.

L'ensemble de ces étapes peut être étudiée par simulation. D'un point de vue industriel, elle est incontournable car des expériences répétées peuvent s'avérer très coûteuses. La pertinence des résultats de simulation, cependant, dépendra intimement des modèles physiques utilisés et une précision accrue implique également un temps de calcul plus important.

Dans la suite du travail, nous présentons les profils de diffusion sous le simulateur Silvaco® TCAD (Abréviation de Silicon Valley Corporation Technology Computer Aided Design) en utilisant le model PLS (Phase-Lite-Silvaco) pour la diffusion des dopants inclus dans le module Athena de Silvaco.

Nous exposons, en premier lieu, le paquet des programmes Silvaco avec la description du model PLS, ensuite nous traitons l'influence des paramètres technologiques sur les profils de diffusion.

III- Présentation du Simulateur Silvaco®-TCAD

SILVACO est une société Américaine basée à Santa Clara en Californie. Elle est un des principaux fournisseurs professionnels de logiciels de simulation par éléments finis et de conception assistée par ordinateur pour les technologies de l'électronique et de la microélectronique.

Le code de simulation Silvaco® est un simulateur de procédés qui permet de modéliser les différentes étapes de la fabrication des composants électroniques comme l'implantation ionique, la diffusion, l'oxydation, la gravure, les dépôts, la lithographie... et la majorité des étapes des procédés de fabrication être simulées. [5]

Sous Silvaco® l'ensemble des outils de simulation et des outils interactifs permettant la conception et l'analyse de la plupart des dispositifs semi-conducteurs s'appel VWF (Virtual Wafer Fab).

Le package Silvaco® est divisé en plusieurs modules, ceux qui nous intéressent sont :

III-1. Le module Athena®

C'est un environnement bidimensionnel de simulation de processus de fabrication du semi-conducteur. Athena® peut combiner la modélisation des processus à hautes températures, comme la diffusion, l'oxydation, la lithographie, ... dans un cadre simple et facile à utiliser. Athena® possède des extensions modulaires comme SSUPREM, ELITE, OPTHOLITH qui sont utilisées selon la modélisation souhaitée et du dispositif à simuler.

Athena, est également employé en même temps que le simulateur de dispositif ATLAS®, où il prévoit les structures physiques qui résultent du traitement, ensuite ces structures sont employées comme 'input' par ATLAS, qui prévoit alors les caractéristiques électriques du dispositif liées aux conditions spécifiques utilisées dans Athena.

La simulation des processus Physiques dans Athena est basée sur la résolution des systèmes d'équations qui décrivent la physique et la chimie des processus de semi-conducteur que le lecteur peut retrouver dans [6] et [7].

Cette simulation prédit les résultats attendus, mais ne pourra jamais remplacer l'expérimentation. Dans un cadre général, sous Athena, le problème à simuler doit être spécifié en définissant :

- La géométrie initiale de la structure à simuler,
- L'ordre des étapes du processus qui doivent être simulées (par exemple, implantation, gravure, diffusion, ...),
- Les modèles physiques à utiliser selon les cas.

III-2. Le module Atlas®

Atlas® est un environnement de simulation à une, deux ou trois dimensions du dispositif du semi-conducteur. Il est souvent employé en même temps que le simulateur de processus Athena. Cette combinaison permet pour déterminer l'impact des paramètres du processus sur des caractéristiques électriques du dispositif final résultant.

Atlas prédit les caractéristiques électriques du dispositif simulé, en associant les structures physiques spécifiques sous les conditions expérimentales et en faisant des approximations sur des mailles à 2 ou à 3 dimensions en constituant des nœuds. En appliquant des équations différentielles dérivées des lois de Maxwells sur ces nœuds on peut simuler le

transport des porteurs de charges dans la structure. Ceci nous permet de modéliser les performances et les caractéristiques électriques du dispositif final.

La simulation des dispositifs sous Atlas® passe nécessairement par la définition physique du dispositif à simuler en spécifiant :

- La structure physique à simuler,
- Les modèles physiques à utiliser,
- Et les caractéristiques électriques qui doivent être simulées.

IV- Modèle général de la diffusion des dopants dans le silicium

IV-1. Modèle de diffusion dans ATHENA

Dans un précédent chapitre, il a été démontré que la diffusion des impuretés n'est possible qu'en mettant en jeu les défauts ponctuels structuraux du silicium. Il existe de nombreux modèles sur ce sujet [8], chacun ayant plus ou moins axé son développement sur la physique du problème.

Le modèle de diffusion dans ATHENA décrit comment les profils de diffusion des dopants sont redistribués après un traitement thermique dû au gradient de concentration et aux champs électriques internes. La diffusion des dopants dans ATHENA, repose sur un grand nombre de modèles spécifiques. Les trois principaux sont les suivants :

- Le modèle de diffusion de Fermi (The Fermi diffusion model).
- Le modèle de diffusion bidimensionnelle (The two dimensional diffusion model).
- Le modèle de diffusion complet (The fully coupled diffusion model).

Le modèle intégré dans Athena est l'extension naturelle de chacun de ces trois modèles, dans le sens où le modèle de Fermi est inclus dans le modèle bidimensionnel, qui est à son tour inclus dans le modèle de diffusion complet. La principale différence significative entre eux est la façon avec laquelle les défauts ponctuels sont présentés et traités tout au long de la simulation et comment la diffusivité des dopants est formulée.

Les trois modèles sont réunis autour de l'idée qu'aucun dopant ne peut diffuser seul, il doit mettre en jeu un défaut ponctuel (lacune ou interstice), et diffuser ainsi selon la paire dopant-défaut.

D'une façon générale, la définition mathématique d'un modèle de diffusion doit prendre en considération, pour chaque impureté :

- L'équation de diffusion.
- Un ou plusieurs termes du flux.

- Des conditions initiales et aux frontières notamment aux interfaces gaz/solide et solide/solide.

Dans le cas de la diffusion dans les semi-conducteurs, nous avons besoin d'un ensemble d'équations pour chaque dopant présent et pour chaque type de défauts ponctuels. L'équation de continuité des dopants est en fait la même pour les paires dopants-défauts.

IV-2. Modèle de diffusion avancée (Advanced Diffusion Model)

Description du model PLS

Le nouveau modèle de la diffusion des dopants dans Athena™ est nommé PLS (Phase-Leti-Silvaco). Il est développé en collaboration avec CNRS-Phase (Strasbourg, France), CEA-LETI (Grenoble, France) et Silvaco®. Il est mis à jour avec les modèles et les paramètres physiques actuels. Le modèle PLS est composé de trois modèles à savoir :

- Le modèle de diffusion classique (classical dopant diffusion (CDD) model) ;
- Le modèle relatif aux amas d'interstitiels (interstitials clusters (IC) model) ;
- Et le modèle relatif aux amas mixtes de dopants et d'interstitiels (the model of mixed dopant-defect clustering (DDC)).

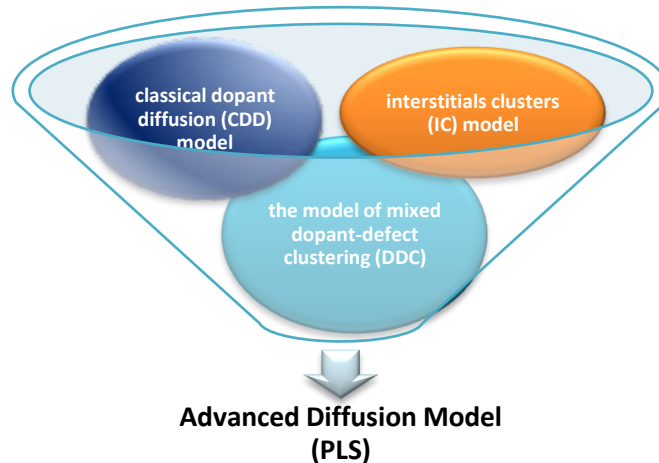


Figure IV.1. : Principe du modèle de diffusion PLS de Athena

Ce modèle est différent du modèle de diffusion complet, et il comporte les points importants suivants :

- La diffusion des dopants est assistée par les lacunes (V) et les auto-interstitiels (I). Ces défauts ponctuels existent suivant différents états de charges et leur concentration dépend de la position du niveau de Fermi.
- Les lacunes et auto-interstices ont de fortes énergies d'attraction avec les atomes des dopants et par conséquent, ils diffusent ensemble. Dans le modèle

PLS, à haute concentration des dopants, la concentration de ces paires n'est considérée comme négligeable en respectant les dopants substitutionnels actifs.

- Le flux de chaque espèce diffusante (paires dopant-défaut et défauts libres) inclus le terme « drift » causé par l'action du champ électrique induit, dû au gradient des dopants.
- Les lacunes et auto-interstices ne sont considérés en équilibre local mais, peuvent être annulé par la recombinaison bi-moléculaire, donc, le taux de la recombinaison (I)-(V) est fortement poussé à haute concentration des dopants.

Modèle de diffusion classique (CDD)

Ce modèle est constitué d'un système de six équations aux dérivées partielles à résoudre. Chacune de ces équations retrace l'évolution dans le temps et l'espace d'une espèce particulière. Les six variables à considérer sont les concentrations totales :

- de lacune (V)
- d'auto-interstitiel (I)
- de paire dopant-lacune (DV)
- de paire dopant-interstitiel (DI)
- de dopant en position active ou substitutionnelle (Ds)
- de porteur majoritaire libre (p ou n).

Modèle relatif aux amas d'interstitiels (IC)

Ce modèle relatif aux agglomérats d'interstitiels est destiné à simuler le comportement de l'ensemble d'une population de défauts étendus de tailles variables. Pour prédire l'influence de l'évolution de cette population sur la concentration locale d'auto-interstitiels, il faut calculer en tout point de l'espace la répartition de chacun des agglomérats.

Modèle relatif aux amas mixtes de dopants et d'interstitiels (DDC)

Lorsque la concentration du dopant est suffisamment élevée, une partie du dopant, avec la participation des auto-interstitiels de silicium forme des agglomérats mixtes de dopant et d'interstitiels.

V- Simulation du profil de diffusion du phosphore dans le silicium

La technique de diffusion Lydop® par POCl₃ est proposée dans le but de produire un profil de diffusion du phosphore capable de réduire ou de limiter les inconvénients qui ont déjà été cités dans le chapitre précédent de la diffusion sous pression atmosphérique.

Notre modélisation du four de diffusion Lydop® par le code de simulation Fluent™ nous a orientée vers l'introduction de plusieurs rampes de températures afin d'améliorer la

distribution de la température sur les plaquettes de silicium. Actuellement, dans le processus industriel, une uniformité d'environ 3% est réalisée. [1, 9-10] cette uniformité de la distribution de la température ne peut être obtenue qu'en expérimentation. De notre côté, et pour renforcer notre proposition, nous allons procéder à une simulation d'un profil de diffusion POCl_3 obtenu par SIMS et issu d'une diffusion Lydop®. Notre objectif est de prouver que nous pouvons améliorer les caractéristiques électriques des cellules solaires obtenus par une diffusion Lydop, seulement par l'optimisation et la manipulation du profil de diffusion POCl_3 , tout en tenant compte des résultats issus de la simulation par Fluent concernant l'ajout des rampes de températures.

En effet, quelques auteurs [11-13] utilisent le profil gaussien ou bien le double gaussien [14-15] pour simuler la diffusion du phosphore dans le silicium cristallin.

Notre modèle mathématique, décrit cette diffusion comme une fonction erreur complémentaire durant la phase pré-dépôt et une fonction gaussienne durant l'étape de redistribution des dopants (drive-in). Cette modélisation est en parfaite corrélation avec la modélisation théorique basée sur les travaux de Fair and Tsai [16] ainsi que d'autres travaux rencontrés dans la littérature. [2, 17]

Dans la figure suivante, nous présentons une simulation du profil de diffusion du phosphore à partir d'une source liquide (POCl_3) obtenu par SIMS avec une résistance carrée d'environ $40 \Omega/\text{sq}$.

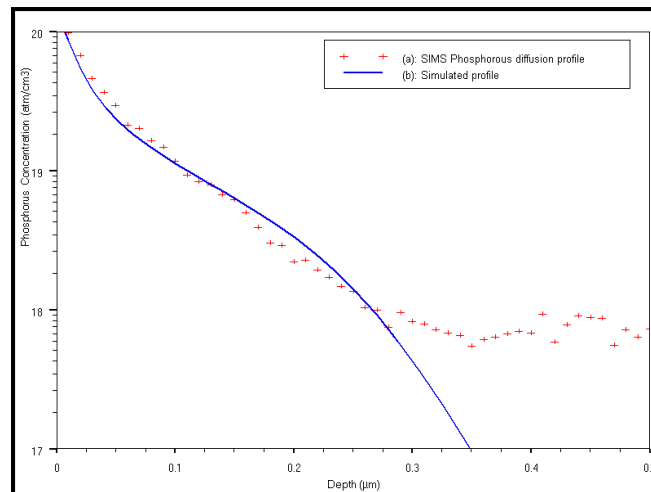


Figure IV.2. : Simulation sous Athena du profil de diffusion POCl_3 obtenu par SIMS.

Cette modélisation est obtenue sous le code de simulation Athena de Silvaco® en utilisant le modèle de diffusion avancée (PLS). L'écart-type d'erreur est de moins de 10%, sauf vers la fin de la diffusion où des perturbations sont observées. Ce résultat confirme notre modélisation mathématique basée sur une distribution ERFC suivie d'une GAUSSIENNE.

VI- Influence des paramètres du tube de diffusion sur le profil de dopage

La qualité de l'émetteur formé est fortement liée aux conditions de diffusion thermique dans le tube Lydop, qui sont les suivants :

- La pression du tube (au environ de 200 mbar) réglée par le débit du N_2
- Le débit des gaz précurseurs ($POCl_3$ et O_2)
- La température (entre 800°C et 900°C)
- Le temps de diffusion (pré-dépôt + drive-in)

Ces paramètres permettent de fixer les conditions de dopage dans le tube. Chaque modification de ces paramètres modifie en conséquence, le comportement et l'allure du profil obtenu. On veille ainsi à contrôler chaque élément minutieusement.

En plus de ces conditions, il a été observé expérimentalement que l'emplacement des plaquettes à l'intérieur du tube influe aussi sur la répartition des températures et des impuretés dans les cellules [18] Ceci a été prouvé par nos résultats concernant la turbulence observée sur les plaquettes placée en 1^{ère} et dernière position sur la nacelle, ainsi que sur la distribution de la température entre les bords et le centre des cellules. [19]

Dans la présente partie nous allons discuter l'impact des principaux paramètres du four de diffusion sur le procédé de dopage.

VI-1. Influence de la pression du tube

La pression est un paramètre important qui influe sur l'uniformité du dopage de l'émetteur. Le dopage à basse pression introduit dans le procédé Lydop® permet le passage du gaz dans l'espace réduit entre les plaquettes favorisant la circulation des gaz. Elle permet d'augmenter la capacité du tube par 'run' tout en maintenant une bonne uniformité le long de la nacelle. D'autre part, des études ont montrées que la pression a une faible influence sur les mesures de la résistance carrée des émetteurs. [1]

On a procédé à une simulation de plusieurs procédés de diffusion du phosphore dans le silicium monocristallin (100), sous différentes pression du four (figure suivante)

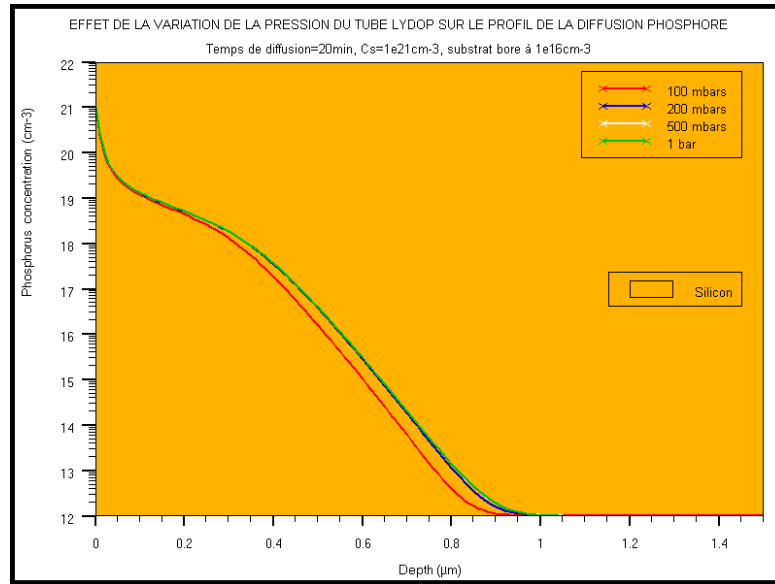


Figure IV.3. : Influence de la pression du tube de diffusion sur les profils de dopage phosphore.

On peut conclure que dans le cas du four Lydop, la formation de la jonction prend moins de temps que dans le cas du four atmosphérique puisque pour une pression atmosphérique le profil est plus étalé.

VI-2. Influence de la température

Des profils de diffusion du phosphore dans le silicium ont été tracés pour différentes températures, il a été remarqué qu'à mesure que la température augmente, les profils sont de plus en plus étalés.

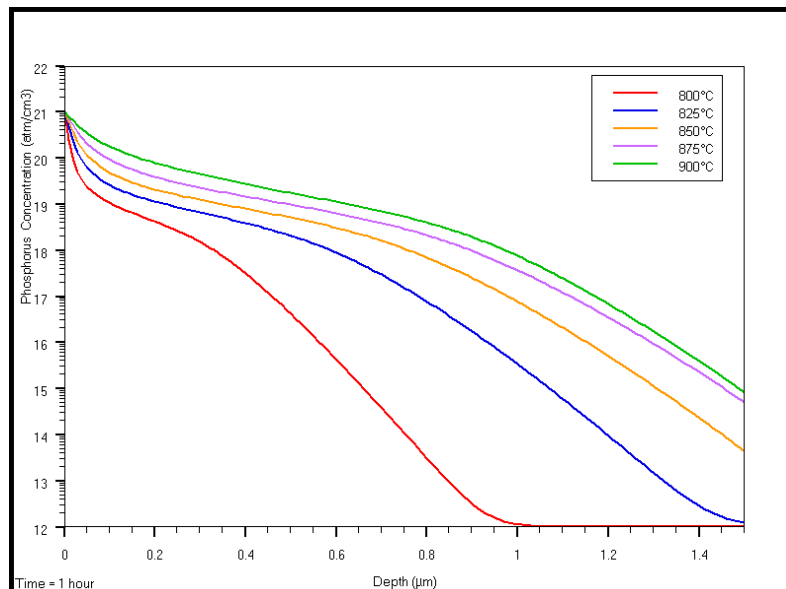


Figure IV.4. : Variation des profils de diffusion du phosphore dans le silicium avec la température

Expérimentalement, il a été observé une augmentation parabolique dans l'épaisseur du verre de phosphore formé à la surface des cellules avec l'augmentation de la température. [20] Ceci nous ramène à prendre le paramètre température avec une grande précaution.

Avec l'augmentation de l'épaisseur du (PSG) on s'attend à avoir des quantités d'atomes de phosphore électriquement inactifs plus importantes, et par conséquent à une diminution de la résistance carrée de l'émetteur, ce qui influe négativement sur la qualité de l'émetteur formé.

VI-3. Influence du temps de diffusion

Pour les temps de drive-in suffisamment long, la jonction formée est plus ou moins profonde. Le verre de phosphore déposé pendant l'étape du pré-dépôt agit comme une source de dopage infinie. Ce résultat est en corrélation avec les travaux de [21] qui confirme que la couche de P_2O_5 formée est une source de phosphore constante.

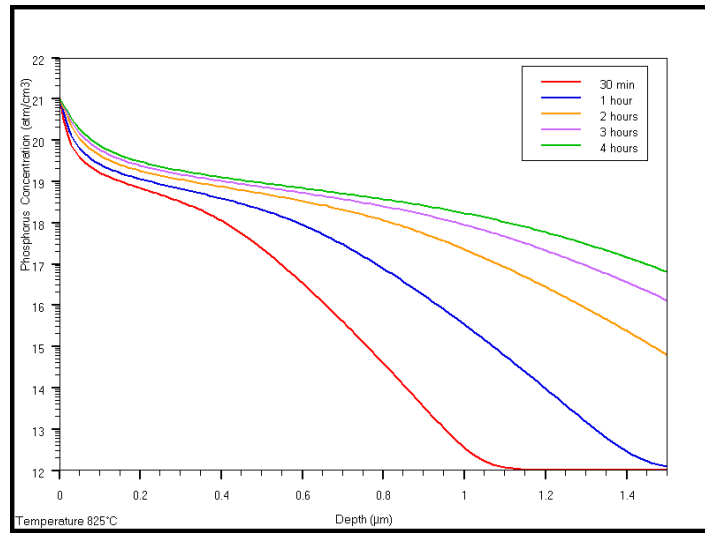


Figure IV.5. : Variation des profils de diffusion du phosphore avec le temps de diffusion.

VI-4. Influence de la concentration totale du phosphore

Lorsque le flux du $POCl_3$ est plus grand, le profil de dopage se rallonge en conséquence, puisque aux faibles concentrations de dopants, la quantité de phosphore est insuffisante pour obtenir un verre de phosphore (PSG) uniforme. La concentration considérée dans cette partie concerne uniquement la quantité totale des dopants pour le pré-dépôt, puisque cette quantité sera par la suite la source constante de diffusion pour le drive-in.

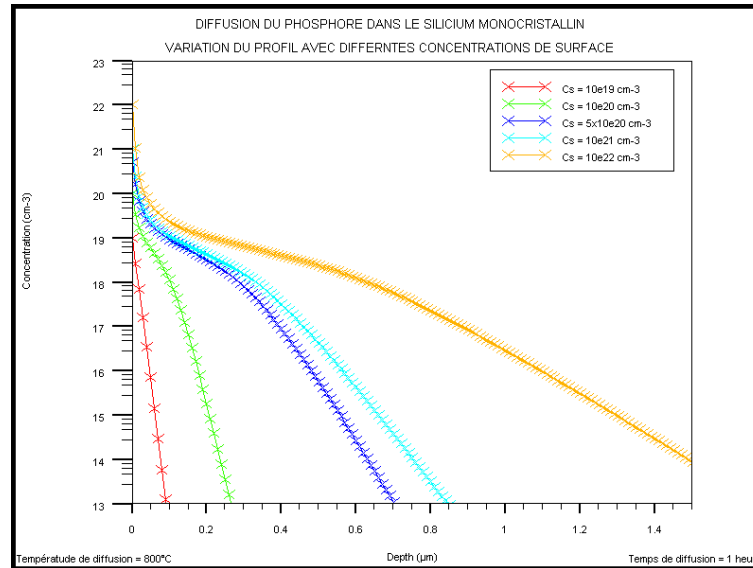


Figure IV.6. : Variation des profils de diffusion avec différentes concentrations de surface

VII- Optimisation de l'émetteur par la variation des paramètres du four

VII-1. Optimisation par la manipulation du profil de dopage

Le dopage phosphore est réalisé en utilisant le POCl_3 comme source liquide de phosphore véhiculé à l'intérieur du tube par l'azote. L'oxygène est introduit dans le tube de diffusion comme gaz oxydant. La pression dans le four est maintenue en moyenne autour de 200mbars suivant les procédés utilisés et l'émetteur qu'on veut former.

Le procédé de dopage se produit alors en deux étapes :

- *Le pré-dépôt* : Il permet de former le verre de phosphore P_2O_5 à la surface des plaques de silicium. Cette étape définit ainsi la concentration du phosphore en surface.
- *Le drive-in* : Permet la redistribution des atomes de phosphore contenus dans le P_2O_5 vers le volume du silicium. Cette étape permet de contrôler aussi la profondeur de la jonction p-n souhaitée.

L'uniformité du dopage à la surface des plaquettes et dans l'enceinte du four est principalement réglée en jouant sur le débit de l'azote N_2 et sur la pression à l'intérieur du tube. [1,9] Dans tous les cas, ce qu'il faut éviter au maximum c'est la formation des précipités de phosphore à la surface des plaquettes en contrôlant la concentration des gaz précurseurs par le réglage du rapport POCl_3/O_2 . [20] Ces précipités se déposent à la surface des plaquettes et forment une couche appelée 'dead layer', néfaste pour la diffusion. Ce comportement est développé dans la suite du présent travail.

L'allure du profil de diffusion est connue sous le nom de 'kink and tail profile'. Elle a été décrite pour la première fois par un model empirique d'après les travaux de Bentzen et al. [2] en suivant les lois de Fick selon :

$$\frac{\partial [P]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_P([P]) \frac{\partial [P]}{\partial x} \right) \quad (\text{VI.3})$$

Avec : [P] est la concentration du phosphore.

La diffusion des atomes de [P] se manifeste selon deux mécanismes :

- Pour les hautes concentrations de [P] à la surface des cellules, le phosphore diffuse dans le silicium selon par le mécanisme lacunaire (V).
- Pour les faibles concentrations de [P], dans le volume, les atomes de phosphore diffusent plus rapidement par les auto-interstitiels de silicium (I)

Par conséquence, le coefficient de diffusion du phosphore dans Si dépend de la concentration locale des atomes de [P], et une forme typique (kink and tail profile) est suivie par le profile de dopage. [22]

L'optimisation de ce profil sous les conditions du four Lydop® avec une source liquide du POCl_3 , passe nécessairement par la manipulation des paramètres de diffusion, notamment les caractéristiques du four de diffusion qu'on a détaillé dans les paragraphes précédents.

En effet, le procédé de diffusion inclus à la fois l'introduction du phosphore dans le substrat de silicium pour la formation de la jonction p-n, mais induit obligatoirement à une oxydation de la couche du substrat de silicium par la présence des atomes d'oxygène à la surface des plaquettes. Cette oxydation, agit comme une barrière de diffusion pour le phosphore.

Avant de détailler l'influence de l'oxydation sur la diffusion thermique, nous allons tout d'abord analyser la couche formée à la surface des plaquettes de silicium appelée communément 'couche morte' ou 'dead layer' en anglais.

VII-2. Optimisation par la réduction de la couche morte

Les émetteurs formés par une diffusion Lydop® présentent une forte sensibilité aux recombinaisons suite aux fortes concentrations de phosphore qui dépassent la solubilité limite. Ceci se manifeste par la création d'une couche sur la surface des plaquettes appelée couche morte (dead layer) caractérisée la présence d'un phosphore électriquement inactif. L'évaluation des paramètres de la diffusion influençant la formation de cette couche permet donc, une bonne optimisation des caractéristiques de l'émetteur formé.

La taille de cette zone quand à elle, peut être évaluée graphiquement à partir des profils de diffusion (profil SIMS, ...) [10, 23] ou en utilisant une autre méthode basée sur l'ajout d'une étape de pré-oxydation avant la diffusion du phosphore. [24] son principe est schématisé sur la figure (IV.7).

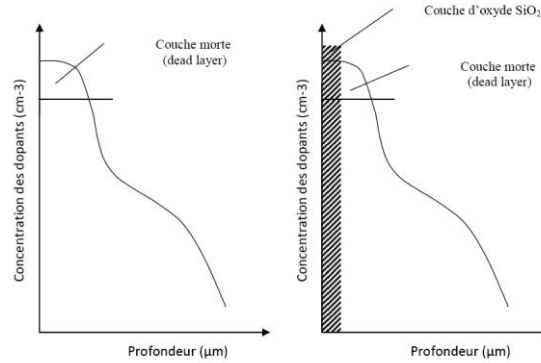


Figure IV.7. : Schématisation de la technique de réduction de la couche morte par la pré-oxydation.

VII-2.1. Oxydation du silicium

Le silicium a une tendance naturelle à former une couche d'oxyde sur sa surface même à température ambiante, cette caractéristique rend l'oxydation thermique un procédé simple à mettre en œuvre. Une formulation mathématique de l'oxydation du silicium a été proposée pour la première fois par Deal et Grove, ce modèle reste encore le plus pertinent et la base des autres modèles. Néanmoins, même si ce modèle reproduit efficacement le phénomène physique, il possède des limites pour la croissance des films ultra fins. [25]

Le principe de l'oxydation thermique consiste à apporter une excitation extérieure par la chaleur pour favoriser le transport des espèces, ces derniers obéissent à une loi de transport de la forme : $\exp(w/k_B T)$ avec k_B : la constante de Boltzmann, w la fréquence de saut et T : la température. [26]

Le profil de diffusion du phosphore dans le silicium cristallin décrit la distribution du dopant dans la matrice cristalline, cette distribution est déduite après la résolution de la deuxième équation de Fick, et elle est fonction du temps, de la température et de la concentration en surface.

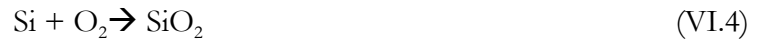
Dans l'expérience, il a été démontré, une grande influence de l'atmosphère oxydante sur l'évolution de la diffusion du phosphore. En particulier, une ambiance oxydante entraîne généralement une accélération de la diffusion (OED) du phosphore et un ralentissement (ORD) de la diffusion de l'antimoine par exemple. [27]

La diffusion du phosphore sous ambiance oxydante, peut ainsi être décrite comme une fonction du rapport de la concentration à l'équilibre du dopant dans le silicium et dans l'oxyde

(SiO₂), ainsi qu'au coefficient de diffusion dans les deux matrices. Les modes de l'oxydation sont définis selon la source de l'oxygène, ainsi deux cas se présentent :

L'oxydation sèche

Elle est caractérisée par un flux d'O₂, qui s'ajoute au flux du gaz dopant introduit dans le four. La réaction chimique entre le silicium (état solide) et l'oxygène (état gazeux) est:



Ce mode d'oxydation bénéficie d'une meilleure qualité de l'oxyde formé.

L'oxydation humide

Les plaquettes de silicium sont soumises en plus du flux d'oxygène à un flux de vapeur d'eau (H₂O). La réaction chimique dans ce cas est la suivante:



En raison de sa teneur en eau, les films d'oxydes formés par voie humide présentent une porosité plus importante que ceux formés par voie sèche, ce qui la rend donc, plus rapide et ce qui lui procure le grand avantage.

VII-3. Simulation de l'oxydation

Sous le code de simulation Silvaco® [5], nous avons effectué une simulation de la diffusion du phosphore en ajoutant une étape de pré-oxydation, et en faisant varier l'ambiance de la diffusion (humide ou sèche). Plusieurs cas se sont présentés, selon l'ambiance dans le tube. Sur les profils de diffusion l'influence de l'atmosphère est très visible, néanmoins, les cas importants sous ambiance humide sont marqués par une accélération de la formation de la couche d'oxyde à la surface du silicium résultat de l'addition de l'oxygène présent dans la vapeur d'eau au flux d'O₂ introduit dans le tube de diffusion.

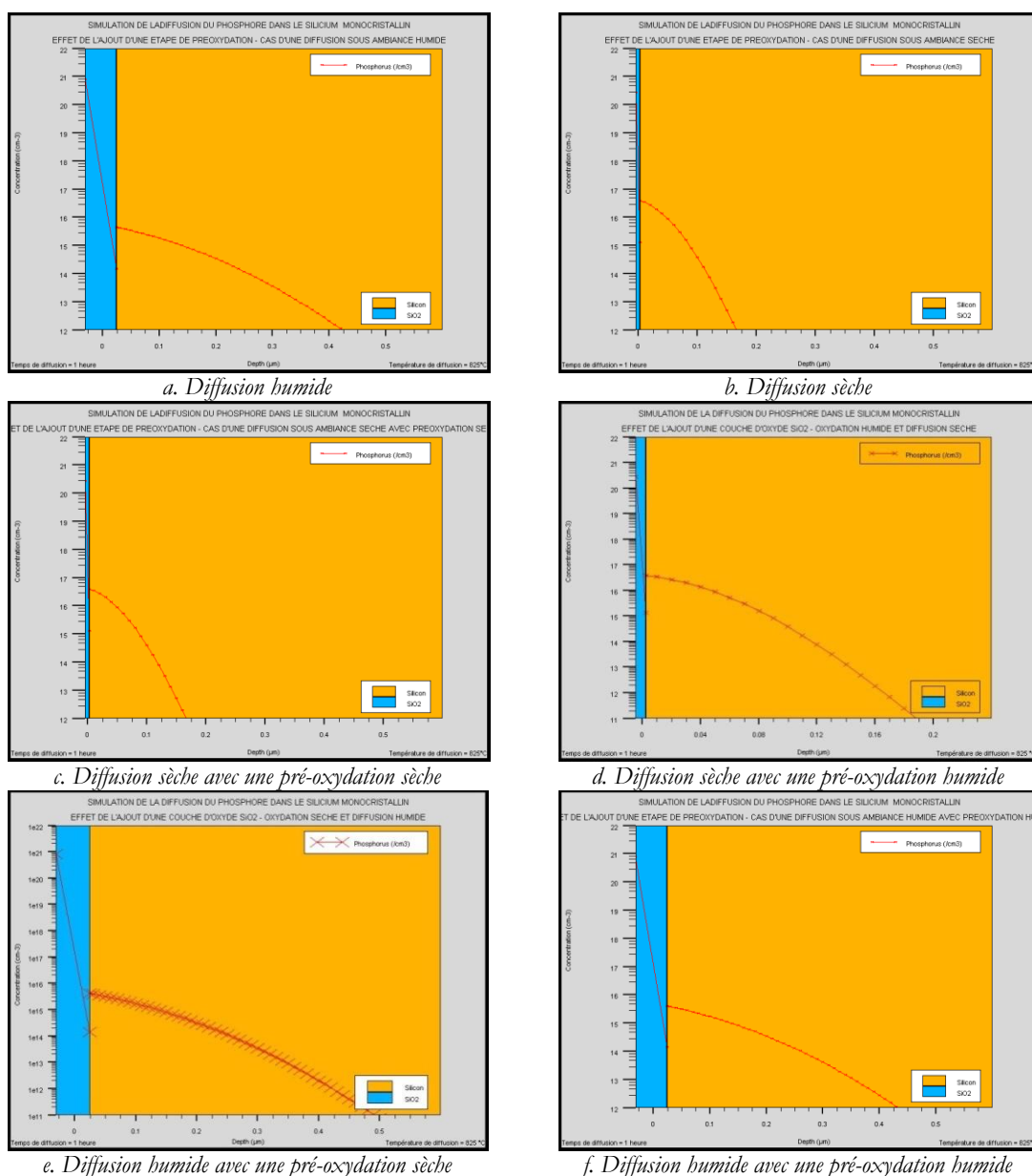


Figure IV.8. : Influence de l'ambiance de la diffusion oxydante sur les profils de diffusion du phosphore dans le silicium ($T = 825 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$, $P = 0.2 \text{ atm}$, $C_s = 2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)

VII-4. Evaluation de l'épaisseur de l'oxyde

La cinétique de croissance de l'oxyde de silicium a été décrite mathématiquement par le modèle de Deal and Grove [25] pour des conditions particulières de pression et de température, et même s'il est valable dans beaucoup de conditions, ce modèle reste limité pour des faibles films d'oxyde. Une évaluation de l'épaisseur de l'oxyde de silicium est donc, réalisée et ses effets sur les paramètres de la diffusion ont été profondément étudiés.

Le modèle de calcul de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde de silicium peut être schématisé de la façon suivante :

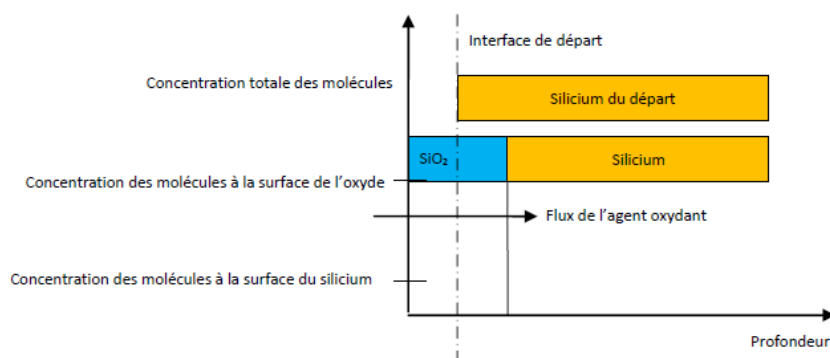


Figure IV.9. : Schéma de la couche d'oxyde servant au modèle de calcul de l'épaisseur de l'oxyde.

Nous procédons à une simulation de la diffusion du phosphore dans le silicium monocristallin (100) initialement dopé bore à 10^{16} cm^{-3} , à une température de 825°C pendant 1 heure à une concentration de phosphore de $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ sous une pression atmosphérique. Cette étape de la diffusion est précédée d'une oxydation pour étudier son influence sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée.

Nous avons pu évaluer les épaisseurs de la couche d'oxyde formée, et nous avons regroupés nos résultats dans le tableau suivant :

	Pré-oxydation humide	Diffusion humide	Pré-oxydation sèche	Diffusion sèche
Pré-oxydation humide	-	567.5	/	72.8
Diffusion humide	567.5	561.6	561.6	/
Pré-oxydation sèche	/	562.0	-	72.8
Diffusion sèche	72.8	/	72.8	72.8

Tableau IV.1. : Epaisseurs de la couche d'oxyde formée exprimée en (Å)

Ces résultats mettent bien en évidence l'influence de l'atmosphère oxydante humide sur l'épaisseur de l'oxyde de silicium formé.

VIII- Techniques de réduction de la couche morte

VIII-1. Etat de l'art

Le plateau observé sur les profils de diffusion POCl_3 a un grand effet sur les performances de la cellule résultante, et conduit à une mauvaise collection des porteurs près de la surface de l'émetteur. [28] Le taux élevé du POCl_3 et par la suite du phosphore déposé à la surface nuit d'une façon très conséquente sur le rendement quantique des cellules notamment près des petites longueurs d'ondes. [2]

Beaucoup de fabricants ont tentés de réduire la présence du phosphore électriquement inactif et par conséquent l'épaisseur de la couche morte par l'ajout d'une étape supplémentaire dans le processus industriel de la fabrication des cellules solaires, en insérant une étape de gravure chimique du verre de phosphore après la diffusion thermique. [2, 29-31] Mais le coup d'une telle opération s'avère élevé, et la durée du processus de fabrication augmente d'une façon conséquente puisque l'oxydation est opération à faibles vitesses. En plus des effets non des contaminations probables des wafers lors de la gravure chimique en plus des manipulations répétées des plaquettes.

Dans cette partie nous proposons une méthode simple pour réduire l'épaisseur de la couche morte basée sur les travaux de Cuevas et al. [24] et reportée par d'autres auteurs dans [32-34]. Ils ont démontré la forte relation entre le plateau visible sur les profils de diffusion et la résistance carrée de l'émetteur formé. Ceci suppose que les atomes de phosphore électriquement inactif sont présents en haut du profil de diffusion. [35]

Nous construisons notre supposition sur la base que l'oxydation accélère la diffusion du phosphore (OED), [36,37] ce qui a été déjà discutée plus haut. Cette méthode a pour objectif de réduire le phosphore électriquement actif en ajoutant une étape de pré-oxydation avant la diffusion du phosphore. Sur les profils expérimentaux, cela correspond à une réduction du plateau observé au sommet.

VIII-2. Evaluation de l'épaisseur optimale de l'oxyde

La figure suivante, présente la résistance carrée des émetteurs formés en fonction de la concentration de surface à une température de 825°C pour un temps total de diffusion de 60 minutes. Les valeurs de la résistance carrée diminuent avec l'augmentation de la concentration [38]. Ce comportement a été évoqué aussi par Choulat et al. Dans [39] pour 875°C pour un temps de 30 minutes.

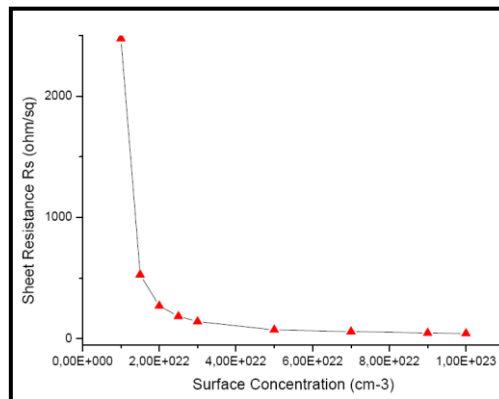


Figure IV.10. : Variation de la résistance carrée de l'émetteur avec la concentration de surface.

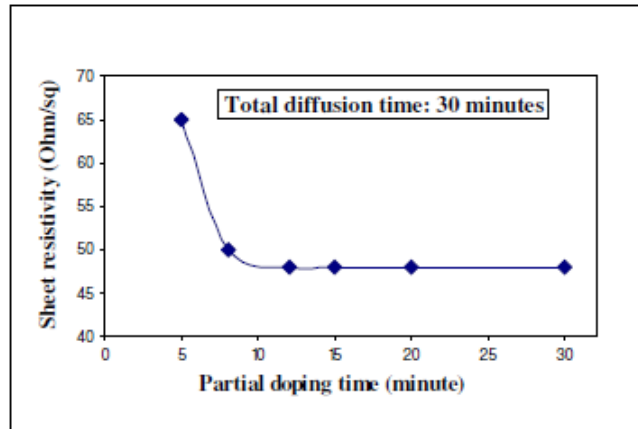


Figure IV.11. Evolution de la résistance carrée de l'émetteur après 30 minutes de diffusion. [39]

En effet, après l'ajout de la pré-oxydation, la couche SiO_2 joue le rôle d'une barrière de diffusion pour les dopants, réduisant ainsi la largeur du plateau en haut des profils. Ensuite, par l'ajustement de notre concentration de surface avec l'épaisseur de la couche d'oxyde, nous obtenons une épaisseur d'environ 83 nm qui est une valeur optimale pour la barrière de diffusion SiO_2 permettant de réduire l'épaisseur de la couche morte (figure IV.14).

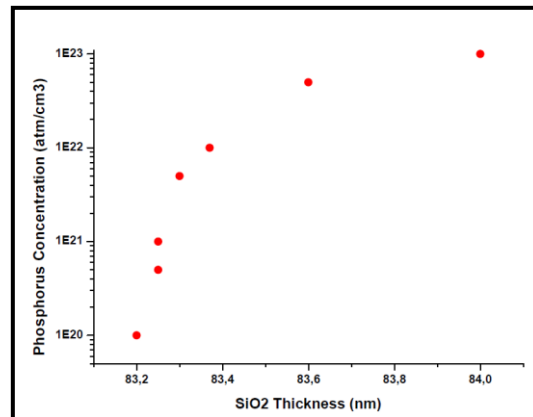


Figure IV.12. : Epaisseur de la couche d'oxyde formée en fonction de la concentration de surface.

Des auteurs dans [32-33] ont obtenus une valeur de 75 nm pour une résistance carrée qui ressemble à la notre ($40\Omega/\text{sq}$) tandis que d'autres auteurs [10] obtiennent la même valeur pour $50\Omega/\text{sq}$.

A partir de là, il apparaît clairement que le contrôle des paramètres physiques et technologiques de la diffusion du phosphore dans le silicium est une méthode efficace et peu coûteuse pour réduire la quantité du phosphore électriquement inactif et par conséquent l'épaisseur de la couche morte. [10,40-41]

IX- Optimisation de l'émetteur par la manipulation du profil de dopage phosphore

Jusqu'ici, nous avons défini les modèles de diffusion adéquats qui nous ont permis de simuler notre profil de diffusion POCl_3 sous les conditions du four de Lydop®. La modélisation du profil expérimental nous a fournie la réponse mathématique de l'allure du profil résultant. Nos résultats ont été en parfaite corrélation avec l'approche empirique introduite par Bentzen et al. Dans [2] et reportée par beaucoup d'auteurs [10,34] en 2008 et 2010 et récemment par [22] en 2011.

Les principaux paramètres du four Lydop ont été revus et leurs impacts sur le profil de dopage POCl_3 ont été expliqués.

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons à l'effet de la manipulation du profil de diffusion sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire qui peut être produite sous les conditions du four Lydop. Pour ce faire nous nous sommes orientés directement au code de simulation Atlas® (défini plus haut) en définissant une structure élémentaire de la cellule solaire pour pouvoir observer l'influence des paramètres du four sur la cellule.

Si dans notre premier travail de simulation, nous avons défini une épaisseur de la couche d'oxyde SiO_2 capable de réduire la couche morte à la surface de l'émetteur avec son impact sur la résistance carrée, dans cette partie, nous allons démontrer la possibilité d'augmenter les performances électriques des cellules solaires diffusées sous les conditions Lydop en manipulant seulement le profil de dopage POCl_3 et sans aucune modification dans le processus de fabrication industrielle. Il est bien évident que la signification de la manipulation du profil de dopage est le réglage des paramètres du four qu'on a déjà vu leur influence plus haut (température, temps de diffusion, taux du POCl_3/O_2)

IX-1. Définition de la structure de cellule à simuler

Pour expliquer l'évolution du rendement de conversion avec les paramètres de la diffusion, nous avons réalisé des simulations avec une structure de cellule solaire conventionnelle en silicium cristallin. La figure (IV.19) représente la partie élémentaire de la structure conventionnelle et les paramètres utilisées pendant la simulation.

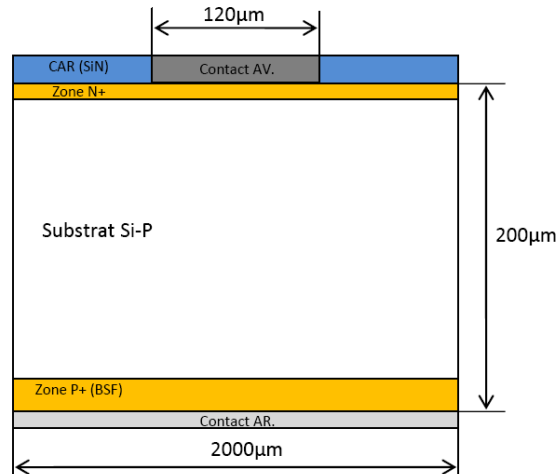


Figure IV.13. : Définition de la structure de la cellule solaire conventionnelle à simuler sous Atlas.

Les autres paramètres de simulation sont regroupés dans le tableau suivant :

Paramètres	Valeurs
Concentration du substrat	10^{16} cm^{-3}
Temps de diffusion (dépôt + drive-in)	30 à 60 min
Température de diffusion (dépôt + drive-in)	
Zone Source	845 à 853°C
Zone Center	835 à 855°C
Zone Handle	835 à 855°C
Concentration phosphore	10^{22} cm^{-3}
Profondeur de la jonction	0.5 µm
Épaisseur de la cellule	200 µm

Tableau IV.2. : Récapitulation des paramètres de la structure à simuler.

On note que les températures considérées sont issues du digramme de température (figure III.14) du chapitre (III) résultat de la simulation par le code Fluent™.

IX-2. Modèles physiques et méthode numérique de calcul

La simulation sous Atlas nous permet de définir les modèles physiques de : transport, concentrations, mobilité, recombinaisons ainsi que la définition du type de dopage dans chaque région de la structure.

Après la spécification du modèle, le choix de la méthode numérique de résolution doit être spécifié. Plusieurs méthodes numériques existent dans la bibliothèque Atlas® à définir selon les problèmes à résoudre et le dispositif semi-conducteur considéré. Trois méthodes numériques de résolution sont utilisées dans le simulateur Silvaco Atlas:

- La méthode Gummel,
- La méthode Newton,

- Et la méthode de résolution en Bloc

Chacune de ces méthodes a sa propre façon de résoudre les systèmes d'équations considérés. La méthode Gummel résout pour chaque inconnues en gardant les autres inconnus constants. Le processus est répété jusqu'à une stabilité de la solution. La méthode de Newton résout toutes les inconnues simultanément et la méthode de résolution en bloc combine les deux premières.

IX-3. Définition des profils de dopage à considérer

Pour avoir une idée précise sur l'influence du profil de diffusion phosphore sur les performances des cellules solaires considérées, quatre groupes de cellules solaires ont été définis selon leur profil de dopage et simulés ainsi sous l'environnement Atlas du code de simulation Silvaco®.

Les groupes de cellules diffèrent dans la distribution du phosphore à la surface de l'émetteur, autrement dit, le profil de dopage de chaque groupe est différent des autres selon la modélisation mathématique du profil de diffusion :

- Le 1^e groupe considère un profil de diffusion sous forme fonction erreur complémentaire (erfc), il correspond au modèle de distribution des dopants pour les cellules solaires dites conventionnelles. [42]
- Le 2^e groupe avec un profil gaussien, il correspond à la modélisation de la diffusion considérée par certains auteurs dans [11-13].
- Le 3^e groupe avec un profil double gaussien et il correspond à l'interprétation mathématique faite par d'autres auteurs dans : [43 et 44].
- Le 4^e groupe correspond à notre modèle mathématique qui considère que le profil de diffusion du phosphore suit une fonction ERFC dans un premier temps et une gaussienne dans un second. On considère la concentration du phosphore à la surface des plaquettes à 1.10^{22} atm/cm³ et une profondeur de jonction de 0.5µm.

Après compilation du programme, la structure de notre modèle (4^e groupe) est représentée sur la figure (IV.14).

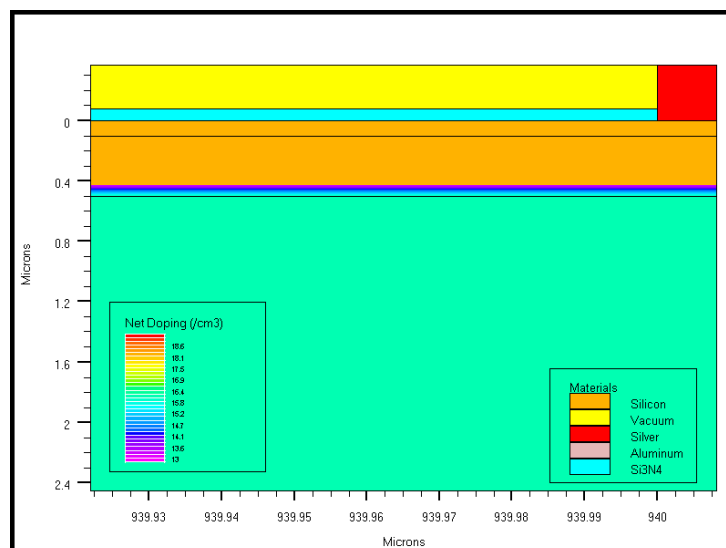


Figure IV.14. : Structure bidimensionnelle de la cellule solaire considérée (zoom sur la région émetteur).

La caractéristique (I-V) a été interprétée pour chaque groupe de cellules simulées. On a tracé le courant de court circuit (I_{sc}), la tension en circuit fermée (V_{oc}), le facteur de forme (FF) et le rendement des cellules. Les résultats sont regroupés dans la figure suivante :

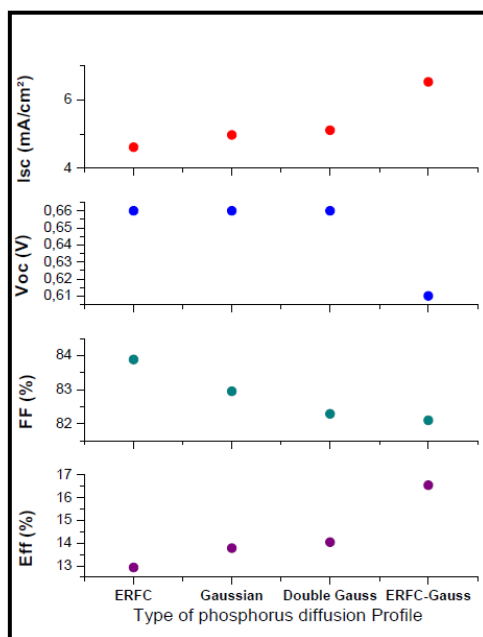


Figure IV.15.: I_{sc} , V_{oc} , FF, et rendement des cellules pour le modèle considéré (4e groupe).

En considère le 1^e groupe comme un groupe de référence, puisque, il représente la cellule conventionnellement produite. Pour les groupes 2, 3 et 4 un changement dans la caractéristique (I-V) est observé notamment pour le rendement absolu des cellules qui passe de 13.23 à 16.5%

La diminution enregistrée sur notre modèle pour la tension en circuit ouvert V_{oc} et le facteur de forme FF, peut être expliquée par les atomes du phosphore électriquement inactif

qui restent à la surface de la cellule ainsi qu'à la formation de contact qui ne sont pas prise en compte dans notre simulation dans notre simulation. Mais les valeurs enregistrées pour le rendement confirment le fondement de notre modèle.

IX-4. Influence du profil de dopage sur le rendement quantique

Une autre façon pour caractériser la qualité de nos cellules simulées est le rendement quantique interne (IQE) dans la région des petites longueurs d'ondes (300-500nm) puisque le rayonnement solaire dans cette région est absorbé par l'émetteur.

Le rendement quantique interne (réponse spectrale), par définition est le rapport entre le nombre de paires électrons-trous collectées sur le nombre de photons absorbés. [45]

Pour les petites longueurs d'ondes la réponse spectrale diminue puisque les porteurs sont générés près de la surface et les pertes liées aux recombinaisons en surface sont élevées. Par conséquent, si on arrive à augmenter le rendement quantique dans cette région, on diminuera les recombinaisons en surface.

La figure (IV.16) présente un IQE pour deux cellules solaires (conventionnelle (1^e groupe) et simulée avec les paramètres de modification du profil (4^e groupe)) calculé par PC1D. [46]

Il paraît claire que les cellules solaires soumises à des manipulations du profil de diffusion présentent une augmentation d'environ 23% dans la région des faibles longueurs d'ondes (350-480nm). Cette augmentation est responsable d'une amélioration observée sur le courant de saturation dans la figure (IV.15). Ce résultat prouve que la manipulation des profils de diffusion a un effet positif sur l'émetteur.

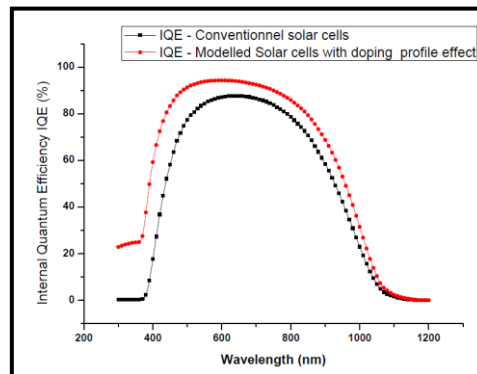


Figure IV.16.: Rendement quantique interne (IQE) pour les cellules du 1^e et du 4^e groupe. (Noir : cellule conventionnelle. Rouge : cellule avec la considération de notre modèle)

IX-5. Influence du profil de dopage sur la résistance carrée de l'émetteur

Il a été remarqué une diminution de la résistance carrée de l'émetteur, avec l'augmentation de la température de diffusion, ainsi qu'un allongement de la jonction formée.

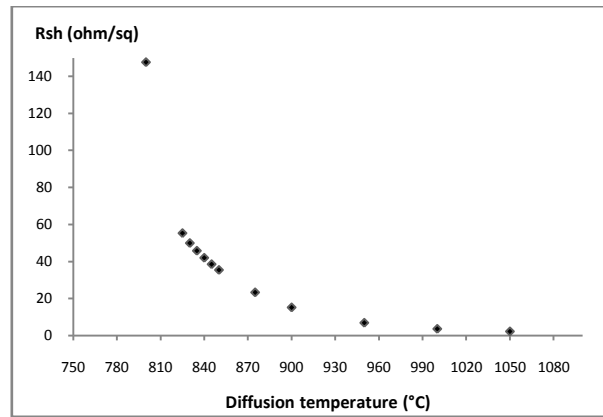


Figure IV.17. : Variation de la résistance carrée de l'émetteur avec la température de diffusion.

Ce comportement a été observé par A. Bentzen dans [2] en plus de l'augmentation de la résistance carrée de l'émetteur avec le temps de drive-in, le rapport POCl_3/O_2 ainsi qu'avec l'augmentation du temps de la pré-oxydation observé par B. Bazar-Bachi dans [10]. L'optimisation de ces paramètres conduit à la minimisation de la quantité du phosphore électriquement inactif pour les faibles résistances carrées d'autre part, un pourcentage au environ de 100% du phosphore électriquement actif est obtenu pour les fortes résistances carrées.

X- Conclusion du chapitre IV

La simulation a montré que le profil final de dopant ayant diffusé dans le silicium est fortement conditionné par les paramètres de la surface. En effet, on a obtenu des profils très différents lorsque la concentration de surface est faible ou très forte. Deux effets importants doivent impérativement être pris en compte lors de la diffusion dans le silicium, le premier est la température et le second est l'influence du temps de diffusion. Les profils obtenus par simulation mettent clairement en évidence ces effets.

Le profil de dopage phosphore dans le silicium présente une allure appelée : « kink-and-tail ». Lorsque la concentration est supérieure à la solubilité limite, il a été observé que la diffusion est ralentie par la formation des précipités de dopants conduisant à la formation d'une couche électriquement inactive appelée 'couche morte' caractérisée par une formation d'une fine couche d'oxyde de silicium jouant le rôle de barrière à la formation de ces précipités. Une épaisseur de SiO₂ d'environ 83nm s'avère être optimale pour mener ce rôle.

Concernant l'effet des différents paramètres sur la diffusion du phosphore il a été observé après simulation du profil que l'évolution de la distribution du phosphore dans le silicium est principalement liée à la température et au temps de diffusion, ainsi qu'à la concentration de surface, ceci a été bien observé en faisant varier ces paramètres et en observant l'évolution des profils de diffusion.

Lors de la simulation du four par le code FluentTM dans le chapitre III, on a été amené à considérer des rampes de températures durant la montée vers la valeur optimale de diffusion. Ces valeurs prises à partir du digramme de température (Figure III.31-Chapitre III) établi à cette fin ont été considérées pour les introduire dans un programme Atlas de Silvaco® en vue de créer une structure de cellule solaire tout en prenant en compte le modèle de diffusion pour une distribution (Erfc) en pré-dépôt et une (Gaussienne) lors du drive-in.

L'influence des différents paramètres du four a été étudiée en détail et une relation entre ces paramètres et les caractéristiques électriques de la cellule solaire a été identifiée.

A la fin du chapitre des mesures du rendement quantique interne (IQE) par PC1D, entre une cellule solaire conventionnelle et une cellule avec notre modèle de dopage nous ont donné une augmentation remarquable d'environ 23% dans la région des petites longueurs d'ondes caractérisant la région de l'émetteur ; la relation profil de dopage et rendement des cellules solaires est confirmée.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] : C. Oliver, « Dopage bore du silicium multicristallin de type n : Application à la fabrication de cellules photovoltaïques par un procédé industriel », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2011.
- [2] : A. Bentzen, “Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells”, Dissertation Thesis, Oslo University - Norway, 2006.
- [3] : M.W.P.E. Lamers, I.G. Romijn, M. Gagliardo, M.N. van den Donker, C.J.J. Tool, A.W. Weeber, “Going to a finite source emitter: improved emitter technology by reduction of the dead p-layer for high-efficiency crystalline silicon solar cells”, Proc. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, 2008.
- [4] : S. Coutanson, « Étude Du Dopage Laser En Phases Solide Et Liquide : Application À La Formation De Jonctions Ultra-Minces Dans Le Silicium » Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I - France, 2008.
- [5] : Silvaco® international Inc., “Athena and Atlas User’s guide”, 2008.
- [6] : J. D. Plummer, M.D. Deal, and P.B. Griffin, “Silicon VLSI Technology. Fundamentals, Practice and Modeling”, Prentice Hall, 2000.
- [7] : G. F. Carey, W.B. Richardson, C.S. Reed, and B. J. Mulvaney, “Circuit, Device and Process Simulation. Mathematical and Numerical Aspects”, John Wiley and Sons, 1996.
- [8] : E. M. Bazizi « Modélisation physique et simulation de défauts étendus et diffusion des dopants dans le Si, SOI et SiGe pour les MOS avancés » Thèse de Doctorat de l’université de Toulouse, juin 2010.
- [9] : Semco Engineering, Document interne, « Lydop® User’s & Maintenance Guide », 3rd Version 06/2005.
- [10] : B. Bazer-Bachi, « Développement et mise au point d’un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, 2010.
- [11] : R. R. King, R. A. Sinton, and R. M. Swanson, IEEE Transactions on Electron Devices, V.37, n°2, pp. 365-371, 1990.
- [12] : A. Cuevas and M. Balbuena, in: Proc. of the 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp.429-434, 1988.
- [13] : A. Cuevas, in: Proc. of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New York, USA, pp.466-470, 1991.
- [14] : Y. Komatsu, et al., in: Proc. of the 25th EU PV Solar Energy Conference, Valencia, 2010, pp.1924-1929.
- [15] : Y. Komatsu, et al., in: Proc. of the 24th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 2009.
- [16] : J. C. C. Tsai, Proceeding of the IEEE, Vol. 57, N° 9, 1969.
- [17] : P. Sana, J. Salami, and A. Rohatgi., IEEE Trans. on Electron Devices, V.40, pp. 1461-1468, (1993).
- [18] : L. Mai, « Overcoming the performance and limitations of commercial screen-printed solar cells », PhD Thesis, New South Wales University, 2010.
- [19] : P Akhter, A Baig, B Ahmed and A Mufti, « The effect of a peak in the temperature profile of the diffusion furnace for silicon solar cell Fabrication », J. Semicond. Sci. Technol. (IOP Science) Vol. 4 pp. 409-411, 1989.
- [20] : A. Dastgheib-Shirazi, M. Steyer, G. Micard, H. Wagner, P. P. Altermatt, G. Hahn, “Relationships between diffusion parameters and phosphorus precipitation during the POCl₃ diffusion process”, Energy Procedia, Vol. 28, Proc. Silicon PV Hemelin, Germany, 2013.

- [21] : H. Wagner et al., in: Proc. 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Seattle, USA, 2011.
- [22] : J. Hofstetter, “Defect engineering strategies for solar grade silicon and their optimization by predictive simulation”, Doctoral Thesis, Universidad Politécnica de Madrid, Espagne, 2011.
- [23] : S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, and A. Armigliato. Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates. *Physical review B*, 53 :7836–7841, 1996.
- [24] : A. Cuevas et al. Proceedings of the 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1987.
- [25] : B. E. Deal and A. S. Groove, ‘General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon’, *Journal of Applied Physics*, Vol. 36, N°12, pp. 3770 – 3778, 1965.
- [26] : A. Hemeryck, ‘Modélisation à l’Echelle Atomique des Premiers Stades de l’Oxydation du Silicium: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique’, Doctorat de l’Université de Toulouse III, 2008.
- [27] : D. Mathiot, ‘Cours DEA’, InESS Strasbourg, available at: www-iness.c-strasbourg.fr/~mathiot/ressourceDopageDiff.pdf
- [28] : P. Kittidachachan et al., IEEE Specialist Conference, pp. 1103-1106, 2005.
- [29] : P. Sana, J. Salami, and A. Rohatgi., *IEEE Trans. on Electron Devices*, V. 40, 1993, pp. 1461 – 1468.
- [30] : F. Book, et al., Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, 2009.
- [31] : W. Saule, et al., Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, 2009.
- [32] : A. Bentzen and A. Holt. 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 1153-1156, 2005.
- [33] : A. Bentzen et al., *Progress in Photovoltaic : Research and Applications*, V.15, pp. 281–289, 2007.
- [34] : B. B. Bachi et al., 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, 2008, pp. 1793–1796.
- [35] : H. Uchida et al. *IEEE Transactions*, V.7, pp. 194-197, 1998.
- [36] : G. Masetti, S. Solmi, and G. Soncini, *Philos. Mag.* V. 33, 613, (1976).
- [37] : P. M. Fahey, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, *Rev. Mod. Phys.* V. 61, 289, (1989).
- [38] : S. Suzuki, et al., *Proceeding 25th EUPVSEC*, Valencia, Spain, pp. 2448-2451, 2010.
- [39] : P. Choulat, F. Duerinckx, E. VanKerschaver, F. Dross, and G. Beaucarne. “Minimizing the dead layer of industrial phosphorous emitters formed by POCl₃ diffusion”. *Proc. 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference*, Shanghai, China, 2005.
- [40] : P. K. Basu et al., *Journal of the Korean Physical Society*, V. 46, No. 5, pp. 1237-1242, 2005.
- [41] : H. Ghembaza, A. Zerga and R. Saim, *Proceeding of the Terragreen’12 International Conference*, Beirut, Lebanon, 2012.
- [42] : T. Schutz-Kuchly, « Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Paul Cézanne, Marseille, 2011.
- [43] : Y. Komatsu, et al., in: Proc. of the 25th EU PV Solar Energy Conference, Valencia, 2010, pp.1924-1929.
- [44] : Y. Komatsu, et al., in: Proc. of the 24th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 2009.
- [45] : N. Oleksiy « Simulation, fabrication et analyse de cellule photovoltaïques à contacts arrières interdigités », Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2005.
- [46] : P.A. Basore, in: Proc. 23rd IEEE PVSC, Louisville, USA, 1993, pp. 147.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et Perspectives

La question énergétique est toujours d'actualité de nos jours, les enjeux économiques et politiques liés à l'énergie relèguent souvent les problèmes environnementaux qui s'en associent. L'épuisement des ressources en énergies fossiles, l'évolution démographique et le réchauffement climatique constituent les défis majeurs de la gestion énergétique de demain. D'ailleurs, les estimations en matière de consommation d'énergie montrent l'importance de la question énergétique à long terme.

La part des énergies fossiles (pétrole, gaz et charbon) représente actuellement 80% de la production mondiale, cependant, leurs réserves sont limitées et leur utilisation entraîne des rejets de CO₂ dans l'atmosphère, gaz synonyme d'effet de serre et de réchauffement climatique de la planète. Côté nucléaire, le monde ne s'est encore pas remis de la dernière catastrophe du Fukushima au Japon et la question des rejets demeure encore un problème, s'ajoute à cela le fait que les stocks en uranium sont limités aussi.

Dans ce contexte les scientifiques dans la matière ont été interpellés afin de répondre à la problématique énergétique. Les solutions sont multiples mais l'objectif parité Rendement économique : Rendement physique reste encore loin, même si l'agence EPIA (European Photovoltaic Industry Association) est optimiste et vise l'horizon 2015 comme date promise.

La première source en matière d'énergie renouvelable pointée est le soleil, carburant gratuit et quasiment inépuisable. Sa puissance de 10 000 fois la quantité d'énergie consommée dans le monde atterrit annuellement sur terre.

Entre 16 GW en 2009 de capacité cumulée installée dans le monde à 102 GW en 2012, l'avancée des énergies renouvelables est soutenable. Les possibilités pour atteindre un watt-crête d'énergie fossile équivalent au même prix du watt-crête d'origine renouvelable sont multiples : la première tendance est la prospection à la recherche de nouvelles structures de cellules et de nouveaux matériaux capables de convertir l'énergie solaire en énergie électrique avec un rendement toujours supérieur.

Parallèlement, la tendance économique se dirige vers l'optimisation des procédés industriels conventionnels et actuellement en production, qui s'avère une approche favorisée par beaucoup de scientifiques, d'autant plus que les plateformes industrielles sont déjà présentes, et la confrontation avec l'expérimentation est possible.

C'est dans ce dernier axe que rentre le présent travail de thèse. Notre attention s'est portée plus particulièrement sur l'analyse d'une étape clef entrant dans le processus industriel

de fabrication des cellules solaires à base de silicium cristallin, à savoir l'étape de la formation de l'émetteur pour la création de la jonction p-n : le cœur de la cellule solaire.

La démarche suivie dans notre travail a été partitionnée en quatre chapitres distincts : le premier a traité d'une façon globale le contexte énergétique mondial et la position des cellules solaires dites conventionnelles à base de silicium cristallin sur l'échelle mondiale de la production de l'énergie. Les différentes technologies silicium existantes sont revues et un survol des générations de cellules nous mène de la première, actuellement produite en ligne, jusqu'aux cellules solaires de troisième génération où différentes technologies associées à différents matériaux sont exploités pour augmenter le rendement.

La cellule solaire considérée comme une diode de grande dimension possède une jonction p-n entre deux semi-conducteurs dopés différemment. Un rappel de la formation de cette jonction et du protocole industriel de la fabrication des cellules solaires a été traité dans le second chapitre. Les techniques industrielles de la formation de l'émetteur dans les cellules solaires conventionnelles sont abordées et la plus pertinente, sujet de notre travail : la diffusion thermique, est la plus détaillée.

Le troisième chapitre, consiste à présenter le four de diffusion Lydop® (Leaktight Yield Doping) breveté et développé par la société Semco Engineering (Montpellier), outil de travail pour l'accomplissement de la diffusion thermique et fonctionnant à basse pression contrairement aux fours classiques qui opèrent sous pression atmosphérique. Son mode de fonctionnement, ainsi que les différents paramètres influençant son rendement sont présentés. Même si ce four est actuellement en production chez beaucoup de fabricants à travers le monde, le travail sur son optimisation ne s'est pas encore arrêté, et la présente thèse a apportée sa contribution dans ce sens.

L'optimisation du four Lydop dans notre travail, s'est focalisée sur sa simulation à l'aide du code Fluent™, considéré comme un des meilleurs codes de calcul en mécanique des fluides numériques (CFD). Les différents paramètres à optimiser sont extraits et sont ensuite pris comme 'input' dans un autre logiciel de simulation destiné à la technologie des semi-conducteur (Silvaco®) où la diffusion thermique sous POCl_3 est simulée et ses effets sur les performances des cellules solaires sont éclaircis, ceci a fait l'objet du quatrième chapitre de cette thèse.

En effet, l'étude du four industriel a été réalisée afin de permettre la formation des émetteurs sur les cellules en silicium cristallin de type-p par le dopage phosphore à partir d'une source liquide, le POCl_3 . Il s'agit d'une recette de dopage développée par la société créatrice du

four où toutes les étapes de la formation de la jonction p-n sont établies et contrôlées minutieusement.

Sous l'environnement FluentTM, on pu définir un programme de simulation du four de diffusion Lydop. La compilation de ce programme après plusieurs essais et tests, nous a permis d'observer divers problèmes à soulever :

A cause de l'injection des gaz précurseurs par une seule entrée (la zone source) à une vitesse de 0.35 m/s des problèmes de turbulence sont apparue dans cette zone, causés principalement par le fait que cette zone est sous un fort gradient thermique à cause de la différence de température entre les gaz pénétrants dans le four qui arrivent à la température du barboteur (25°C) pour être ensuite menés à la température de diffusion (au environ de 850°C).

Même si la montée en température proposée par la recette standard se répartie en deux rampes de température, elle est insuffisante pour atténuer définitivement les tourbillons formés près des premières cellules déposées sur la nacelle. Cette perturbation dans l'écoulement engendre une mauvaise distribution de la température entre les bords des cellules et leurs centres, ainsi que dans les blocs de plaquettes déposés sur la nacelle. La partie centrale du four est la plus touchée par cette mauvaise uniformité thermique.

Des essais pour établir une recette de diffusion avec plusieurs rampes de températures s'avèrent concluantes, mais l'impact sur les caractéristiques électriques des cellules formées par cette technique ne pourront pas être observées sur les résultats du programme Fluent, puisque son rôle est de prédire les aspects en matière de dynamiques des gaz et de transferts de chaleur.

Sur cette base, ont a pu établir une nouvelle recette de diffusion pour le développement de l'équipement. Ceci nous a permis d'obtenir une large gamme d'émetteurs par le contrôle des principaux paramètres du processus de diffusion : la pression, la température, le temps de dépôt et drive-in ainsi que la concentration des gaz dopants.

Le paramètre pression nous a confirmé l'importance de la basse pression qui permet d'augmenter les volumes de production tout en limitant les coûts de fabrication des cellules. Il permet en outre de réduire la consommation des gaz mais le temps total du processus est doublé dans ce cas comparativement au procédé sous pression atmosphérique due à l'étape de la décente en pression (pump down) et du contrôle des fuites (backfill). Mais le gain enregistré en rendement du procédé devance cet inconvénient.

Le paramètre 'température' a attiré plus particulièrement notre attention et il a fait l'objet d'une étude plus approfondie qui nous a montrée le rôle déterminant de la température sur la forme des profils de diffusion obtenus.

En effet, la température permet de fixer la valeur de la résistance carrée de l'émetteur et d'éviter la formation d'une couche riche en phosphore électriquement inactif, néfaste à la fabrication des émetteurs, cette couche est connue sous le nom de la zone morte (dead layer en anglais) puisque elle ne contribue pas à la génération des porteurs de charges, mais au contraire elle limite le rendement de conversion de la cellule.

Une première approche pour la réduction de cette couche par l'ajout d'une étape de pré-oxydation avant la diffusion s'avère efficace et une épaisseur optimale au environ de 83 nm de SiO₂ qui se manifeste comme barrière de diffusion a été obtenue pour des valeurs acceptables de la résistance carrée.

Notre nouvelle contribution pour la réduction de l'épaisseur de la couche morte, par la manipulation de profil de dopage a apportée aussi des résultats remarquables. En effet, nous avons défini un modèle de diffusion adéquat permettant de simuler le profil de diffusion POCl₃ sous les conditions du four de Lydop®. Mathématiquement, l'allure du profil suit une fonction erreur complémentaire durant la phase pré-dépôt et une fonction gaussienne durant l'étape de la redistribution des impuretés (drive-in). La modélisation du profil expérimental nous a fournie la réponse mathématique sur ce comportement. Nos résultats été en parfaite corrélation avec l'approche empirique introduite par Bentzen et al. en 2006 et reportée par beaucoup d'autres auteurs.

A partir de ce modèle, nous avons démontré la possibilité d'augmenter les performances électriques des cellules solaires conventionnelles en silicium cristallin, diffusées sous les conditions Lydop® en manipulant seulement le profil de dopage POCl₃ et sans aucune modification dans le processus de fabrication industrielle.

Le modèle défini sous l'environnement du logiciel Silvaco® a mis en évidence l'importance de l'outil de simulation pour évaluer l'influence, d'une part de la température de et de la manipulation du profil de diffusion dans notre nouvelle recette. Une augmentation d'environ 2% dans le rendement absolu a été enregistrée.

Pour conclure ce travail, les recommandations suivantes peuvent être dressées :

- Durant le processus de diffusion l'ajout de plusieurs rampes de températures atténuera sûrement les problèmes de la distribution thermique sur les plaquettes.
- La zone 'source' est sujette à des problèmes de turbulence plus que le reste de l'enceinte du four, le placement d'un 'gun' de protection en quartz de la même façon que celui placé du côté 'handle' mais de forme géométrique différente pour parer aux lignes de courant de l'écoulement des gaz pénétrant dans le four.

- Un préchauffage des gaz précurseurs avant l'injection dans le four peut aussi être envisagé avec une étude approfondie afin d'éviter la condensation des gaz dans la conduite ainsi que les réactions avec les autres gaz.
- La multiplication des zones de chauffe dans les nouvelles générations du four Lydop, permettra de limiter les problèmes de l'uniformité de la température.
- Ainsi que la réflexion sur la possibilité de multiplier les orifices d'injection des gaz de diffusion par l'ajout de plusieurs queusots répartis sur les murs du tube.

Dans les perspectives de recherche sur le même travail, un perfectionnement du programme de simulation du four en incluant les recommandations citées et une confrontation avec l'expérimental peuvent être envisagés.

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

PUBLICATIONS

A- Publications Internationales

- 1- **H. Ghembaza, A. Zerga** and R. Saïm “*Effects of Thickness and Chemical Quality of SiO₂ Barrier on POCl₃ Diffusion During the Formation of Emitter*” Energy Procedia, Vol 18, pp 733-740 (2012)
- 2- **H. Ghembaza, A. Zerga and R. Saïm** “*Efficiency Improvement of Crystalline Silicon Solar Cells by Optimizing the Doping Profile of POCl₃ diffusion*” International Journal of Scientific & Technology Research, Volume 3, Issue 1, pp. 1-5, January 2014.
- 3- **H. Ghembaza, A. Zerga** and R. Saïm “*Phosphorus profile optimization for conventional crystalline silicon solar cells emitters*” Journal of New Technology and Materials, Volume 04, Issue N°01 (2014), pp. 151-154.
- 4- **H. Ghembaza, A. Zerga, R. Saïm** and M. Pasquinelli “*Optimization of Phosphorus Emitter Formation from POCl₃ Diffusion for p-Type Silicon Solar Cells Processing*” Silicon Journal, pp. 1-10 (2016), DOI 10.1007/s12633-016-9458-0.

B- Publications nationales :

- 1- **H. Ghembaza, A. Zerga and R. Saïm**, « *Effet de l'ajout d'une barrière oxydante SiO₂ avant la diffusion du phosphore dans les émetteurs des cellules solaires conventionnelles à base de silicium cristallin* », Revue des Energies Renouvelables ICESD'11, pp. 93- 100, 2011

ACTIVITES SCIENTIFIQUES

A- Communications Internationales avec Proceedings édités :

- 1- H. Ghembaza, A. Zerga, R. Saïm, « *Optimisation du profil de distribution du phosphore dans les émetteurs des cellules solaires conventionnelles à base de silicium cristallin* », 1^{er} Congrès International sur les Nouveaux Matériaux et les Composants Actifs (NMCA'2011), 23 au 25 mai 2011, Université de Oum el Bouaghi – Algérie
- 2- H. Ghembaza, A. Zerga, R. Saïm, « *Effet de l'ajout d'une barrière oxydante SiO₂ avant la diffusion du phosphore dans les émetteurs des cellules solaires conventionnelles à base de silicium cristallin* », 1^{ère} Conférence internationale sur les énergies et le développement durable (ICESD'11), 29 – 30 novembre 2011, Université Africaine, Adrar – Algérie

- 3- H. Ghembaza, A. Zerga, R. Sağım, “*Effects of thickness and chemical quality of SiO₂ barrier on POCl₃ diffusion during the formation of emitter*”, TerraGreen12 CONFERENCE ‘Clean Energy Solutions for Sustainable Environment’, 16-18 February 2012, Université Libanaise – Beyrouth - Liban
- 4- H. Ghembaza, A. Zerga, R. Sağım, “*Optimization of the phosphorus emitter formation from POCl₃ diffusion for p-type silicon solar cells processing*”, 6th International Ege Energy Symposium & Exhibition, June 28-30, 2012, Izmir, Turkey

B- Communications Internationales avec Comités Scientifiques :

- 1- H. Ghembaza, A. Zerga, R. Sağım, “*Goal of the optimization of a diffusion tube furnace for photovoltaic industry - Numerical and mathematical approach*”, Conférence Internationale sur les Energies Renouvelables et l’Alternative Energétique, Université Hassan II Casablanca – Maroc, 6 et 7 juillet 2011
- 2- H. Ghembaza, A. Zerga, R. Sağım, “*Optimization of the diffused phosphorus profile – Application to the industrial crystalline silicon solar cells emitters*”, 15^{ème} Journées Internationales de Thermique, 24 au 26 Septembre 2011, Université de Tlemcen
- 3- H. Ghembaza, A. Zerga, R. Sağım, “*Influence of diffusion tube furnace parameters on phosphorus profile – Application to the industrial crystalline silicon solar cells emitters*” 2nd Asia-Arab Sustainable Energy Forum jointly with 4th International SSB workshop, 15 &16 May 2012, Oran, ALGERIA
- 4- H. Ghembaza, A. Zerga, R. Sağım, “*Novel approach of dead layer reduction for industrial p-type emitters under POCl₃ diffusion*” 4th Asia-Africa Sustainable Energy Forum jointly with 6th International SSB workshop, 13 &14 May 2014, Oran, ALGERIA

Résumé

L'objectif de ce travail est de définir les conditions optimales pour l'obtention d'un profil de dopage phosphore capable d'assurer un compromis entre une concentration élevée favorisant la métallisation et une basse concentration limitant la formation d'une couche riche en atomes de phosphore électriquement inactifs connue sous le nom de la 'couche morte'. Le dispositif expérimental dans cette étude est un four industriel de dopage phosphore à partir d'une source liquide (POCl_3). Il s'agit du four Lydop® développé et breveté par la société Semco Engineering (Montpellier). Ce procédé innovant opère à basse pression, et permet d'augmenter les volumes de production tout en limitant la consommation des gaz de diffusion.

La démarche suivie a commencée par un premier travail de simulation à l'aide du logiciel Fluent™, qui a permis d'avoir une idée sur les paramètres à prendre avec précaution lors de la diffusion Lydop®. Une autre modélisation par le code Atlas de Silvaco® a permis d'évaluer l'influence des paramètres de dopage (temps, pression, température et concentration de surface) sur les caractéristiques électriques des cellules formées. Le paramètre température a été largement étudié. En effet, la température permet d'éviter la formation de la couche morte et détermine la valeur de la résistance carrée de l'émetteur. Le modèle développé sous Silvaco® a mis en évidence l'importance de l'outil de simulation dans l'évaluation de l'influence de la température et dans l'optimisation du profil de dopage final.

Mots clés: Cellule solaire, Silicium, Emetteur, Diffusion Lydop, phosphore, Profil de diffusion, Passivation de surface.

Abstract

In this work, we investigate an industrial POCl_3 diffusion furnace developed for phosphorus doping of p-type crystalline silicon solar cells and operating at reduced pressure; it is built 'Lydop® Furnace', developed and patented by Semco Engineering Company (Montpellier). We study the effect of diffusion furnace conditions on emitter performance especially pressure, time and temperature.

To achieve this goal, it is imperative to pass by a furnace simulation by using the Computational Fluids Dynamic (CFD), considered as a powerful tool for gas flow and heat transfer prediction. A control model under Fluent™ simulation code has been derived from some previous works to achieve better wafer to wafer temperature distribution.

In a second stage of this work we use Silvaco® simulation package to find the strong relation between high concentration of phosphorus and electrical properties of conventional crystalline silicon solar cells. Our result proves that we can target certain electrical properties only by the manipulation and optimization of doping profile and by the addition of multiple temperature ramps to achieve POCl_3 diffusion. Using these results, we were able to establish a direct relation between the furnace ambient conditions and the quality of manufactured solar cells.

Keywords: Silicon solar cell, Emitter, Diffusion, Phosphorus, Doping profile, Surface passivation.

ملخص

يهدف هذه الأطروحة من أجل المساهمة في تطوير تكنولوجيا صناعة الخلايا الشمسية المعتادة و التي تمثل حوالي 80% من مجموع الخلايا الشمسية المصنوعة في العالم حسب إحصائيات الجمعية الأوروبية EPIA. يتأثر تشكيل الطبقة الباعثة في الخلية الشمسية بتركيز غاز POCl_3 الذي يساهم في تشكيل طبقة من ذرات الفوسفور غير النشطة كهربائياً و التي تساهم بدورها في تكوين طبقة تسمى 'الطبقة الميتة' و هي طبقة غير مرغوب فيها لأنها تحد من جودة الخلية الشمسية المصنوعة. قمنا خلال هذا العمل بدراسة فرن من نوعية جديدة بتقنية LYDOP® مصنع من طرف شركة SEMCO للهندسة و التي تملك براءة اختراعه. و هو معروف بأنه فرن يعمل تحت ضغط منخفض. لتحقيق هدف هذه الدراسة، قمنا بعمل محاكاة باستخدام برنامج FLUENT™ الذي يعتبر من الأدوات الدقيقة للتنبؤ بتدفق الغازات بالإضافة إلى التنبؤ بنقل الحرارة. و قد لوحظ تطابق كبير بين نتائج هذه المحاكاة مع بعض الأعمال السابقة. بعد هذا، قمنا بتطوير برنامج جديد تحت لغة SILVACO® لإيجاد العلاقة القوية التي تربط طريقة نشر الفوسفور على سطح باعث الخلية الشمسية و بعض الخواص الكهربائية لهذه الخلية.

الكلمات المفتاحية : خلية شمسية، سيليسيوم، باعث، نشر LYDOP، فوسفور، منظر النشر، إلغاء النشاط السطحي.