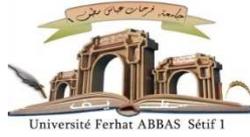


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département d'Electronique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Electronique

**Option : Caractérisation en
électronique**

Par

MAOUDJ Mohamed

THÈME

**Effet des conditions de dépôt sur les propriétés électriques
des couches SiN_x et SiO_2**

Soutenu le 17/06/2021 devant le Jury :

Mr BOUZIT Nacerdine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Président
Mr BOUHAFS Djoudi	Directeur de recherche	C.R.T.S.E	Directeur de thèse
Mr BOUROUBA Nacerdine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Co-Directeur de thèse
Mr ZEGADI Ameer	Professeur	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Examineur
Mr MOUSSI Abderrahmane	Directeur de recherche	C.R.T.S.E	Examineur
Mr FERHAT HAMIDA Abdelhak	Professeur	Univ. Ferhat Abbas - Sétif 1	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein de la Division de Développement des Dispositifs Semiconducteurs (DDCS) du Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique (CRTSE) et au Laboratoire d'Instrumentation Scientifique (L.I.S) de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 (UFAS).

En premier, Je tiens à remercier Mr Djoudi Bouhafs Directeur de recherche au CRTSE pour avoir accepté de m'encadrer, pour sa disponibilité à chaque fois que j'ai eu recours à ses compétences, ainsi qu'à son expertise scientifique et ses questions toujours très pertinentes. J'exprime également toute ma gratitude envers Mr Nacerdine Bourouba Professeur à la faculté de Technologie, Département d'Electronique de l'Université Ferhat Abbas (UFAS), mon co-Directeur de thèse pour toutes les discussions très fructueuses que nous avons eues, ainsi qu'aux corrections et conseils que j'ai eu l'honneur d'adopter dans la réalisation de cette thèse, sans oublier ses chaleureux accueils à chaque fois que je me rendais à l'UFAS, en lui faisant la promesse d'honorer ses multiples invitations après la soutenance. Je tiens à saluer aussi l'autonomie et la totale confiance qu'ils m'ont accordées durant toute la réalisation de ce travail.

Que le Professeur Nacerdine Bouzit, le Professeur Ameer Zegadi, le Docteur Abderrahmane Moussi et le Professeur Abdelhak Ferhat-Hamida trouvent dans ces lignes l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté d'examiner et d'expertiser mon travail et de faire partie du jury.

Une attention particulière est accordée à Mr Abdelkader El Amrani chargé de recherche au CRTSE et chef d'équipe, que je considère comme mon mentor des travaux de technologie en salle blanche, qu'il trouve ici mes chaleureux remerciements pour m'avoir fait découvrir le métier de la recherche, en partageant avec moi son abondante expérience, tant théorique que pratique. Sa présence constante fut d'une aide capitale au bon déroulement de ce travail.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude au Dr Hakim Tahy et Dr Boualem Djezzar, Directeurs de recherche au Centre de Développement des Technologies Avancées – Division Microélectronique et Nanotechnologies – pour leurs précieuses aides en matière de caractérisation notamment les C-V ainsi que les discussions très fructueuses que nous avons tenues et par lesquelles j'ai beaucoup appris.

Je tiens à exprimer également ma très sincère reconnaissance au Dr Nabil Khelifati, maître de recherche au CRTSE pour ses multiples aides et sa disponibilité, ainsi que Mr Menari Hamid ingénieur principal au CRTSE pour ses contributions très précieuses en matière de dépôt par évaporation sous vide.

J'adresse une pensée particulière à Mr Messaoud Boumaour Directeur de recherche au CRTSE. Bien qu'il ne m'ait pas encadré, je le remercie pour l'intérêt avec lequel il a suivi mes travaux. Je le remercie également pour toutes les explications qu'il a pu me fournir et la rigueur qu'il a su me transmettre ainsi que la révision de mes articles.

Mes vifs remerciements vont également au Dr Abdelhak Benkrid Directeur du CRTSE ainsi qu'au Directeur adjoint Dr Aissa Keffous et Mr Abdelouahab Dahmani notre secrétaire général et ami, pour avoir mis à notre disposition tous les moyens afin de faire aboutir ce projet.

Je ne pourrais omettre d'exprimer toute ma gratitude et mes remerciements envers mon cher Professeur Mameri Essaid chargé de cours à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (USTHB) qui m'a tant inspiré et appris sur le plan scientifique et humain. Vous resterez notre modèle de compétences et d'humilité.

Que Mme Chahinez Nasraoui et Mr Rabah Boufnik chimistes de notre équipe EPCSN-DDCS-2 trouvent ici toute ma reconnaissance pour les travaux de chimie très laborieux que nous avons effectués ainsi que les longs moments que nous avons passés au labo dépassant parfois même les heures de travail et surtout d'avoir supporté mon caractère méticuleux.

Que tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail et que j'ai omis de citer, trouvent ici mes sincères remerciements ainsi que toute ma gratitude.

Dédicaces

A cette admirable femme qui m'a fait, je voudrai que tu saches très chère maman qu'à chaque fois que j'essaye de décrire mon amour pour toi et ton affection pour moi, je me rends compte que je suis muet.

A mon très cher père, qui a veillé à mon instruction et m'a toujours offert le confort pour ma réussite trop souvent au détriment de beaucoup de sacrifices.

A ma très chère femme qui a su partager avec moi les plus durs moments sans se lasser et supporter mes longues absences avec beaucoup de compréhension, merci.

A mes trois petits anges diaboliques !!! Ania, Bachir, et Abdel Djallil.

A ma sœur unique Fahima et son mari Ahmed que j'aime beaucoup.

A mes chères tantes Fadila, Dalila, Fatiha et Zahia que j'aime énormément.

A mes adorables cousins et cousines, Mustapha Taieb, Selim Laleg, Mohamed Boushaki, redha et Lamine Laleg, sans oublier Guendouz Hamida à qui je dois mes bases de physique et de mathématiques.

A mes beaux-parents Fatiha et Ali que j'aime beaucoup, sans oublier Abderrahmane, Nassim, Amine, Souad, Louisa, Nacer et la bien aimée tante Zoulikha, merci d'avoir été à mes côtés.

Je ne saurai terminer sans remercier mes frères et compagnons de toujours Derfoul Mohamed-chérif, Benkhedda Kamel et Kribel Mourad, à vous, je vous dis : Vous êtes des amours d'amis.

En hommage à ma très chère mère :

Thomas Edison dit un jour :

« My mother was the making of me. She was so true, so sure of me, and I felt I had someone to live for, someone I'll mustn't never disappoint »

Table des matières

Listes des figures.....	11
Liste des tableaux	15
Liste des acronymes	16
Introduction générale.....	20
1 Préambule	20
2 Evolution de la production PV par technologie	20
3 Evolution du rendement des cellules solaire.....	22
4 Contexte de la thèse	23
Etat de l'art.....	27
1 Matériaux et méthodes de passivation de surface de silicium	27
1.1 Le dioxyde de silicium SiO ₂	27
1.2 Le Nitrure de silicium.....	29
1.3 Les oxynitrures et empilement	30
1.4 L'oxyde d'Aluminium (Alumine)	31
1.5 Les diélectriques High K.....	32
Chapitre I : Notions et caractéristiques d'une cellule PV	38
1 Introduction.....	38
2 Définition de la cellule photovoltaïque.....	38
2.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire au silicium cristallin.....	39
2.2 Modélisation électrique d'une cellule solaire.....	40
2.3 Paramètres de performances électriques d'une cellule photovoltaïque.....	41
3 Mécanismes de recombinaison dans les semiconducteurs	43
3.1 Recombinaison radiative	44
3.2 Recombinaison Auger	45
3.3 Recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH)	47
3.4 Recombinaison en surface.....	49
4 La durée de vie effective	50
5 Techniques de réduction des recombinaisons en surface.....	52
5.1 La passivation chimique.....	52
5.2 La passivation par effet de champ.....	52
6 Cas des pièges non recombinants	53
7 Les types de défauts de surface et d'interface dans le silicium.....	55
7.1 Liaisons pendantes et défauts cristallins.....	55
7.2 Comportement électrique des défauts	56

8	Les étapes de fabrication d'une cellule solaire	57
9	Le contact métal/Semiconducteur	60
9.1	Formation de la barrière de potentiel.....	60
10	Conclusion	63
Chapitre II : Techniques de caractérisation		66
1	Introduction	66
2	L'ellipsométrie	66
3	La spectroscopie infrarouge (FTIR)	69
3.1	Le spectre FTIR.....	70
4	Microscopie à force atomique	71
4.1	Description des différents constituants du microscope à force atomique.....	71
4.1.1	Le levier et la pointe	72
4.1.2	Les tubes piézoélectriques.....	72
4.1.3	Le détecteur photodiode	72
5	La spectrophotométrie	72
5.1	Principe.....	73
5.2	Le Spectrophotomètre	73
6	La spectrométrie de masse	75
6.1	Définition	75
6.2	La technique SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry	76
6.2.1	Le principe.....	76
6.2.2	Domaines d'application de la technique SIMS	77
7	La technique Quasi-steady state photoconductance (QSSPC)	78
8	La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique ou SIE	81
8.1	Principe de la mesure par spectroscopie d'impédance	81
8.2	Les différentes représentations	83
8.2.1	Cas de la résistance R.....	84
8.2.2	La capacitance C	84
8.2.3	La combinaison (R, C)	84
8.3	Avantages et limitations de la spectroscopie d'impédance.....	85
9	La caractérisation capacité-tension (C-V)	86
9.1	Structure MOS idéale	86
10	Conclusion	92
Chapitre III : Nettoyage et traitement de surface du wafer		97
1	Introduction	97

2	Notion sur les traitements chimiques des substrats	97
2.1	Le nettoyage chimique des substrats de Silicium.....	97
2.2	Description des différents stades du nettoyage des substrats	98
3	Le traitement de surface	100
3.1	Protocole expérimental.....	101
3.2	Discussions des résultats.	101
3.2.1	Etude de l'état de surface par spectrophotomètre.....	103
4	Etude comparative entre les solutions de gravure KOH et NaOH	106
4.1	La caractérisation optique de l'état de surface après amincissement-polissage	106
4.2	Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)	107
4.3	Etude de la surface par évaluation des états d'interface.....	108
4.3.1	Technique du dépôt par évaporation sous vide	108
4.3.2	Réalisation d'une diode Schottky Ag/p-Si/Al	110
4.4	Investigation par spectroscopie d'impédance.....	111
4.4.1	Caractéristique I-V de la structure Ag/p-Si/Al.....	112
4.4.2	Diagramme de Nyquist et le circuit équivalent de la structure Ag/p-Si/Al.....	113
5	Conclusion	117
Chapitre IV : Les couches SiN_x et SiO₂ : théorie et mise en œuvre		122
1	Introduction	122
2	Dépôt de nitrure de silicium SiN_x par PECVD	122
2.1	Description de la technique de dépôt par PECVD	123
2.1.1	Le réacteur.....	123
2.1.2	Le Générateur de plasma.....	124
2.1.3	Alimentation en gaz.....	124
2.1.4	Système du vide.....	125
2.1.5	Automate de commande	125
3	Chimie de dépôt par plasma	125
4	La Couche Anti Reflet (C.A.R) principe et mise en œuvre	126
4.1	Indices et épaisseur optimums.....	126
4.2	La Couche optimale de SiN _x pour des applications PV	127
5	Optimisation des paramètres technologiques de dépôt d'une C.A.R au nitrure de silicium	127
5.1	Le rapport des gaz	128
5.2	Optimisation du temps de dépôt.....	128
5.3	Optimisation de la puissance électrique	129

6	Les Oxydes de Silicium SiO₂ thermiques.....	130
6.1	Introduction	130
6.2	Principe de la cinétique de croissance de l'oxyde de silicium	131
6.3	Description du modèle de Deal et Grove	132
6.3.1	Définition du flux F1 à l'interface Gaz/Oxyde.....	133
6.3.2	Définition du flux F2 dans l'oxyde	134
6.3.3	Définition du flux F3 à l'interface Si/SiO ₂	134
6.4	Equations de la cinétique de croissance d'oxyde	134
7	Les limites du modèle de Deal et Grove	136
7.1	Les révisions du modèle de Deal et Grove.....	137
8	Optimisation des paramètres technologiques pour la croissance d'un oxyde d'une épaisseur de 10 nm	137
8.1	Présentation des courbes expérimentales pour l'élaboration d'oxydes de silicium d'épaisseur inférieur à 20 nm	139
9	Conclusion	142
Chapitre V : Etude des couches SiO₂ - SiN_x et leurs interfaces		146
1	Introduction.....	146
2	Etude de la passivation de surface par oxydation thermique	146
2.1	Le protocole expérimental adopté	146
2.2	Etude des résultats de la passivation post-oxydation.....	146
2.3	Influence du recuit post oxydation (POA-Post Oxidation Anneal).....	147
3	Caractérisation C-V de la structure MOS-Al/SiO₂/p-Si/Al	149
3.1	Calcul des paramètres électriques de la capacité MOS et interprétation des C-V.....	150
4	Investigation sur la dégradation des propriétés électriques après oxydation thermique	154
4.1	Etude de la contamination par le Fer.....	155
4.2	Evaluation de la vitesse de recombinaison en surface.....	158
5	Caractérisation des couches SiO₂ thermique par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).....	161
6	Elaboration des couches SiO₂ par voie chimique.....	163
6.1	Croissance de couches SiO ₂ par l'acide nitrique (NAOS)	164
7	Etude de l'effet de passivation de la surface par une couche de SiO₂ (NAOS) chimique	164
7.1	Investigation sur les paramètres des oxydes chimiques	165
7.2	Recuit d'activation de la couche d'oxyde chimique.....	167
7.3	Investigation électrique de la surface post-oxydation par la pointe chaude	167

8 Etude de l'influence de la couche d'inversion sur la vitesse de recombinaison en surface (SRV)	168
8.1 Protocole adopté.....	168
9 Croissance et étude d'un système bicouches SiN_x/SiO₂ sur silicium type P	173
9.1 Dépôt de la couches SiN _x / SiO ₂	173
9.2 Evaluation de la qualité de passivation du système SiN _x /SiO ₂	174
9.3 Analyses des systèmes bicouches SiN _x /SiO ₂ par spectroscopie FTIR	175
9.3.1 FTIR des structures SiN _x /SiO ₂ avec oxydes thermiques	175
9.3.2 Spectre FTIR des structures SiN _x /SiO ₂ avec oxydes chimiques.....	180
10 Caractérisation C-V des structures Al/SiN_x/SiO₂/Si-p/Al	183
10.1 Cas des oxydes SiO ₂ thermique.....	183
10.1.1 Etude de la distribution des états d'interface dans le gap.....	185
10.2 Cas des oxydes SiO ₂ chimique	188
11 Passivation par le système SiN_x/SiO₂ en présence d'un émetteur n⁺/p.....	190
11.1 Etude de la passivation par SiN _x /SiO ₂ (thermique)/n ⁺ p.....	190
11.2 Etude de la passivation par SiN _x /SiO ₂ (chimique) sur un émetteur n ⁺ p	191
12 Méthodes de calcul du courant de saturation J_{0e} et de la tension de circuit-ouvert implicite V_{imp}.....	193
13 Application des couches SiN_x et SiN_x/SiO₂ sur silicium multicristallin.....	196
14 Etude optique de la double couche SiN_x/SiO₂.....	197
15 Conclusion	198
Conclusion générale	204
Publications de l'auteur	208

Listes des figures

Figure 1 : Scénario d'évolution de la production mondiale selon les différentes technologies de cellules à base de silicium, 2018- 2030.....	21
Figure 2 : Tendence prédominante du type de matériau dans l'industrie photovoltaïque à l'horizon 2023 ..	22
Figure 3 : Développement du rendement des cellules solaires à l'échelle laboratoire des technologies les plus répandues [4].	22
Figure I.1 : Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque	39
Figure I.2 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque avec le model à deux diodes.....	40
Figure I.3 : a- Interaction électromagnétique : absorption-émission de lumière, b- Interaction vibration du réseau : Phonon	44
Figure I.4 : Mécanisme de recombinaison radiative	45
Figure I.5: Mécanisme de recombinaison Auger impliquant trois particules avec transfert de l'excès d'énergie à un électron (●) type-n ou un trou (○) type-p.....	47
Figure I.6 : Mécanisme de recombinaison SRH.....	47
Figure I.7 : Contribution des différents types de recombinaisons à la durée de vie effective.....	51
Figure I.8 : Diagramme de bandes d'énergie à l'interface silicium type-(n, p)-diélectrique	53
Figure I.9 : τ_{eff} des porteurs de charges dans une plaquette Si-mc type-P mesurée par la technique QSSPC. $\tau_{\text{eff}} = 72 \mu\text{s}$ à $\Delta n = 1.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $25 \mu\text{s}$ à 10^{15} cm^{-3} (effet de pièges atténué)	55
Figure I.10 : Représentation schématique du silicium <100> des liaisons pendantes des pièges de type Pb_0 et Pb_1	56
Figure I.11: Remplissage des pièges de surface en fonction de leur position par rapport au niveau de Fermi et la courbure de bande.....	57
Figure I.12 : Schéma représentant les étapes de fabrication des cellules PV	58
Figure I.13 : Contact métal-semiconducteur(p) avec $q\Phi_M < q\Phi_S$	61
Figure I.14 : Contact métal-semiconducteur(p) avec $q\Phi_M > q\Phi_S$	62
Figure II.1: Principe de la mesure par ellipsométrie et ses différents paramètres.....	67
Figure II.2 : Schéma de principe d'un ellipsomètre	68
Figure II.3 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	70
Figure II.4 : Illustration du principe d'imagerie via la mesure des forces d'interaction	71
Figure II.5 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	75
Figure II.6 : Image de l'instrument SIMS de Cameca IMS4f disponible au CRTSE	77
Figure II.7 : Présentation d'un dispositif de mesure de la durée de vie effective.....	80
Figure II.8 : Schéma d'une fonction de transfert.....	81
Figure II.9 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	83
Figure II.10 : Cas de la représentation d'une résistance dans le digramme de Nyquist	84

Figure II.11: Cas de la représentation d'une capacité dans le digramme de Nyquist.....	84
Figure II.12 : Cas d'un dipôle (R, C) série selon le digramme de Nyquist	85
Figure II.13 : Cas d'un dipôle (R, C) parallèle selon le digramme de Nyquist.....	85
Figure II.14 : Schéma d'une structure MIS ou l'isolant est un empilement $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$	86
Figure II.15 : Le diagramme de bande d'une structure métal-Oxyde-Semiconducteur idéale de type p	87
Figure II.16 : Représentation des trois régimes de fonctionnement et des diagrammes des bandes d'énergies et distribution des charges dans une structure MOS idéale. Les trois régimes de fonctionnement : Accumulation, Déplétion et Inversion.....	88
Figure II.17 : Courbes théoriques normalisées de capacité en haute et basse fréquence	90
Figure II.18 : Les différents types de charges présentent dans l'oxyde	91
Figure III.1 : Le testeur de rugosité TESA-RUGO de type SCAN	102
Figure III.2 : Influence de la concentration de la solution KOH sur la rugosité du silicium Cz <100>.....	102
Figure III.3 : Les types de réflexion sur une surface solide	103
Figure III.4 : Schéma de la sphère intégrante du spectrophotomètre	104
Figure III.5 : Réflexion diffuse $R(\lambda)$ de la surface de silicium traitée avec une solution KOH à différentes concentrations.....	105
Figure III.6 : Coefficient de réflexion $R(\lambda)$ de la surface de silicium traité avec KOH à 23wt% et NaOH à 30wt%.....	107
Figure III.7 : Images AFM des surfaces ayant subies un amincissement-polissage avec les solutions de gravure KOH (23wt%) et NaOH (30wt%).....	108
Figure III.8 : Bâtie de dépôt par évaporation sous vide et illustration d'un creuset utilisé pour déposer la cible	109
Figure III.9 : Groupe de dépôt par évaporation sous vide utilisé installé au CRTSE.....	110
Figure III.10 : Structures Schottky Ag/p-Si/Al élaborées par dépôt d'Aluminium en face arrière et Argent en face avant.....	111
Figure III.11 : Le banc servant à la caractérisation par spectroscopie d'impédance,.....	112
Figure III.12 : Caractéristique I –V de la structure Ag/p-Si/Al traitée avec des solutions de KOH 23wt.% et de NaOH 30wt.%	112
Figure III.13 : Tracés Nyquist des données SPEIS caractérisant les structures Schottky:(a) Ag/p-Si/Al (NaOH 30wt%) (b) Ag/p-Si/Al (KOH 23wt%).....	113
Figure III.14 : Schéma équivalent de la structure Ag/p-Si/Al.....	114
Figure III.15 : Diagramme de la capacité dynamique en fonction de la fréquence à une tension de polarisation directe de 1 V, d'une structure Ag/p-Si/Al polie avec des solutions : KOH 23wt.% (a) et NaOH 30wt.% (b)	115
Figure IV.1 : Schéma du tube PECVD de Semco-Engineering	124
Figure IV.2 : Variation de l'indice de réfraction et de la vitesse de dépôt de la couche SiN_x en fonction du rapport de gaz $R=\text{NH}_3/\text{SiH}_4$	128
Figure IV.3: Epaisseur du film en fonction du temps de dépôt ($R= 6 - 3.5\text{kW}$)	129

Figure IV.4 : Vitesse de dépôt et indice de réfraction moyen en fonction de la puissance de décharge électrique	130
Figure IV.5 : Schéma du modèle unidimensionnel de Deal et Grove présentant les différents flux F_1 , F_2 et F_3 décrivant la cinétique de croissance d'oxyde SiO_2	133
Figure IV.6 : Différentes étapes d'une oxydation type réalisée sur le four SEMCO	139
Figure IV.7 : Courbe expérimental représentant la cinétique de croissance d'un oxyde de silicium nanométrique à $T=850^\circ\text{C}$	140
Figure IV.8 : Courbe expérimental représentant la cinétique de croissance d'un oxyde de silicium nanométrique à $T=900^\circ\text{C}$	140
Figure IV.9 : Courbe expérimental représentant la cinétique de croissance d'un oxyde de silicium nanométrique à $T=950^\circ\text{C}$	141
Figure IV.10 : Courbe expérimental représentant la cinétique de croissance d'un oxyde de silicium nanométrique à $T=1000^\circ\text{C}$	141
Figure V.1: Mesure QSSPC de la durée de vie des porteurs minoritaires (τ_{eff}) en fonction des températures d'oxydation	147
Figure V.2 : Evolution de la durée de vie effective des porteurs minoritaires en fonction du niveau d'injection pour des échantillon qui ont subi un recuit post oxydation en vue d'améliorer la qualité de passivation.....	148
Figure V.3 : Caractéristique C-V de la structure MOS Al/ SiO_2 /p-Si sans recuit POA (courbe noire) et avec recuit POA à 450°C (courbe rouge)	149
Figure V.4 : Représentation de la capacité totale en fonction de la fréquence, la courbe noire: représente l'échantillon Al/ SiO_2 /Si-p avant recuit et la courbe rouge : représente l'échantillon Al/ SiO_2 /Si-p après recuit POA.....	152
Figure V.5 : Présentation de la méthode de calcul de la tension de bande plate V_{fb}	153
Figure V.6 : Plaquette trempée dans une solution de passivation d'Iodine-Ethanol	155
Figure V.7 : τ_{eff} en fonction du taux d'injection avant et après dissociation des paires FeB de Si-type-p:(a) recuit à 850°C , (b) recuit à 1000°C . Le point de croisement Δn_{cop} se situe autour de 10^{14} cm^{-3}	157
Figure V.8 : Fit numérique des données expérimentales de τ_{app} mesurées par QSSPC sur les plaquettes (a) sans oxydation, (b) avec une couche de SiO_2 à 1000°C	159
Figure V.9 : Profil SIMS des dopants après une oxydation thermique à 900°C	161
Figure V.10 : Représentation des pièges relatifs au Bore formés dans le Silicium oxydé de type p	163
Figure V.11: Durée de vie effective « τ_{eff} » en fonction de Δn d'échantillons p-Si avec et sans une couche de SiO_2 élaborée par voie chimique.....	165
Figure V.12 : Image AFM d'une couche de SiO_2 : (A) Oxyde thermique, (B) oxyde chimique	166
Figure V.13 : Profil de la rugosité des couches d'oxyde chimique (NAOS) et thermique	166
Figure V.14 : Durée de vie effective τ_{eff} en fonction de Δn du Si type-P : (\square) plaquette référence sans oxyde, (\oplus) avec oxyde chimique, (Δ): SiO_2 + recuit d'activation à 400°C	167
Figure V.15 : Principe de fonctionnement de la technique de la pointe chaude	168

Figure V.16 : Courbe de durée de vie SRH dépendante du niveau d'injection pour les centres de recombinaison liés au pairs FeB dans une plaquette de silicium de type p ayant une résistivité de $1 - 3 \Omega \text{ cm}$. La densité des centres de recombinaison FeB a été prise égale à $4,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et les valeurs des niveaux d'énergie ainsi que les sections efficaces de capture ont été prise à partir du le tableau V.3 (données de MacDonald et al.).....	170
Figure V.17 : Variation de la durée de vie effective des porteurs de charges minoritaire en fonction de la vitesse de recombinaison en surface pour $\tau_b = 5,9 \mu\text{s}$ à $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	171
Figure V.18 : Courbes de durée de vie en fonction du niveau d'injection mesurée sur le même échantillon de type p-Si suivant différents schémas de passivation de la surface	172
Figure V.19 : Représentation des différents schémas de passivation de la surface de silicium P-mono avec oxyde chimique et thermique	174
Figure V.20 : Spectres d'absorption FTIR des couches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (thermique)/Si avant et après recuit à $450 \text{ }^\circ\text{C}$. La déconvolution de l'enveloppe avec un pic maximum à 810 cm^{-1} révèle plusieurs pics relatifs à des liaisons spécifiques.....	176
Figure V.21: Déconvolution du spectre FTIR dans la gamme $(1000-1150) \text{ cm}^{-1}$ des liaisons Si-O: (a) représentent des échantillons $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ sans recuit, (b) $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ avec recuit à $450 \text{ }^\circ\text{C}$	178
Figure V.22 : Schéma représentant la disposition des liaisons Si-Si et Si-O-Si	180
Figure V.23 : Spectre FTIR des couches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (NAOS) sans et avec recuit à $450 \text{ }^\circ\text{C}$	181
Figure V.24 : Déconvolution du spectre FTIR dans la gamme $1060-1230 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons Si-O en mode stretching, (a) représentent des échantillons $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ non recuit; (b) Représente des échantillons $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ recuits à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ sous N_2 , avec SiO_2 chimique	182
Figure V.25 : Caractéristiques C (V) de la structure $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{p-Si}/\text{Al}$ avant et après recuit à $450 \text{ }^\circ\text{C}$. La fréquence utilisée est $f=1 \text{ MHz}$	184
Figure V.26 : Schéma équivalent de la conductance G_m : (a) circuit capacitif avec la constante de temps des pièges à l'interface $\tau_{it} = R_{it}C_{it}$, (b) circuit simplifié de (a).....	186
Figure V.27 : Courbes de la conductance parallèle en fonction de la fréquence.....	187
Figure V.28 : Distribution des densités D_{it} dans le gap d'une structure $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{p-Si}/\text{Al}$ avant et après recuit thermique à $450 \text{ }^\circ\text{C}$	188
Figure V.29 : Caractéristique C (V) de la structure $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{p-Si}/\text{Al}$ avec SiO_2 chimique sans et avec recuits	189
Figure V.30 : τ_{eff} en fonction de Δn mesurée sur différentes structures : n^+p , n^+p/SiO_2 ,.....	190
Figure V.31: Evaluation de la qualité de passivation par mesure de τ_{eff} par QSSPC sur une structure $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (chimique)/ $n^+/\text{p-Si}$ à différentes étapes technologiques	192
Figure V.32 : Détermination de J_{0e} basé sur la méthode de Kane et Swanson. A partir de $\tau_{eff}=f(\Delta n)$ mesurée sur les échantillons E60 $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (thermique) et E2 $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (chimique)	195
Figure V.33 : Evaluation de la passivation avec SiN_x et $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ sur Si-mc à travers la mesure de τ_{eff} après un recuit RTP	196
Figure V.34 : Spectres de réflectance d'une double couche $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ sous incidence normale sur des plaquettes non texturées de type p Cz $\langle 100 \rangle$	197

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Corrélation entre les mesures de la rugosité moyenne R_a et les réflexions pondérées R_p à différent traitement avec la solution KOH	106
Tableau III.2 : Densité d'états d'interface « D_{it} » mesurée par spectroscopie d'impédance sur des structures Ag/p-Si/Al avec surfaces traitées au KOH (23wt.%) et NaOH (30wt.%).....	117
Tableau IV.1 : Paramètres technologiques du procédé d'oxydation thermique pour la croissance d'une couche de SiO_2	138
Tableau V.1 : Présentation des paramètres électriques de la capacité MOS avec un oxyde de silicium de 10 nm réalisé à une température de 850° C, déduits à partir des courbes C-V de la figure V.3.	153
Tableau V.2 : Valeurs des niveaux d'énergie E_t et des sections efficaces de capture σ_n et σ_p pour le fit de τ_{app} impliquant les centres de recombinaison FeB [23].	159
Tableau V.3 : Les paramètres numériques ayant servi au Fit des datas expérimentales.	160
Tableau V.4 : Les paramètres de surface déduit à partir du profil de τ_{eff} en fonction de SRV, ainsi que les mesures QSSPC donnant la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection suivant les deux schémas de passivation.....	172
Tableau V.5 : Les différents paramètres déduits à partir des mesures FTIR moyennant le logiciel OMNIC, caractérisant la couche SiN_x/SiO_2 avec SiO_2 thermique.....	179
Tableau V.6 : Les différents paramètres déduits à partir des mesures FTIR moyennant le logiciel OMNIC caractérisant la couche SiN_x/SiO_2 avec SiO_2 chimique.....	181
Tableau V.7 : Résultats déduits à partir des C-V pour une double couche SiN_x/SiO_2 (Thermique)	185
Tableau V.8 : Paramètres électriques de la capacité MNOS avec oxyde chimique	189
Tableau V.9 : (J_{0e} , V_{imp}) des structures avec double couche de passivation SiN_x/SiO_2 (Thermique)/p-Si et SiN_x/SiO_2 (Chimique)/p-Si.....	195

Liste des acronymes

- Al-BSF: Aluminum-Back-Surface-Field
- PERC: Passivated Emitter and Rear Contact
- PERT: Passivated Emitter Rear Totally Diffused
- SHJ : Structure à Hétérojonction
- IBC: Cellule Interdigitated Back-Contact
- Tandem : Structure avec couplage d'une cellule solaire en silicium avec un autre semi-conducteur ayant une bande interdite plus grande
- CIGS : Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium
- CdTe : Tellurure de cadmium
- 1^{ère} loi de fick : $j_{n,p} = -D_{n,p} \overrightarrow{\text{grad}}(C_{n,p}(x.t))$, avec $D_{n,p}$ coefficient de diffusion (m^2s^{-1}), $C_{n,p}$: concentration des trous ou électrons
- PV : Photovoltaïque
- PID : Phénomène de dégradation induit par potentielle
- $\text{SiN}_x\text{-H}$: Nitrure de Silicium hydrogéné
- SiO_2 : Dioxyde de Silicium
- PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
- ALD : Atomique Layer Deposition
- CVD : Chemical Vapour Deposition
- NAOS: Nitric Acid Oxidation of Silicon
- τ_{eff} : Durée de vie effective des porteurs minoritaires (μsec)
- τ_{app} : Durée de vie apparente des porteurs minoritaires (μsec)
- τ_{bulk} : Durée de vie du volume du substrat (μsec)
- τ_{SRH} : Durée de vie Shockley-Read-Hall (lié au volume du semiconducteur) (μsec)
- τ_{n0} : Durée de vie effective intrinsèque des électrons (μsec)
- τ_{p0} : Durée de vie effective intrinsèque des trous (μsec)
- FGA : Forming Gaz
- SRV ou S_{eff} : Vitesse de recombinaison en surface (cm/s)
- σ_n, σ_p : Sections de capture des électrons et des trous respectivement (cm^2)

- I_{ph} : Photocourant
- E_g : L'énergie de gap pour le Silicium $E_g = 1.12$ eV
- ZCE : Zone de charge d'espace
- J_0 : Densité de courant de saturation de la diode d1 relatif à la diffusion des porteurs de charges dans les zones quasi neutres dans la base et l'émetteur.
- R_s et R_p représentent les pertes relatives aux résistances série et parallèle respectivement (Ohm)
- n : Facteurs d'idéalité des diodes
- k : Constante de Boltzmann ($k = 1,38.10^{-23}$)
- q : Charge élémentaire d'un électron $q = 1,602.10^{-19}$ C
- T : Température (°C)
- V : Tension (Volt)
- FF: Facteur de forme
- V_{oc} : Tension de circuit ouvert (Volt)
- I_{cc} : Courant de court circuit
- V_M : tension max (Volt)
- I_M : Courant max (Ampère)
- P_{max} : Puissance maximale aux bornes de la cellule PV(Watt)
- P_{in} : Puissance incidente (Watt)
- n_i : Concentration intrinsèque des porteurs de charge ($At.cm^{-3}$)
- n_0 : Concentration intrinsèque des électrons à l'équilibre thermodynamique ($At.cm^{-3}$)
- p_0 : Concentration intrinsèque des trous à l'équilibre thermodynamique ($At.cm^{-3}$)
- v_{th} : Vitesse thermique des porteurs de charge (10^7 cm/s à 300° k)
- N_t : Densité des centres de recombinaison ($At.cm^{-3}$)
- n_1 et p_1 : densités d'électrons et des trous quand le niveau de fermi E_F coïncide avec le niveau du centre de recombinaison E_t
- N_C et N_V : Densités effectives d'états dans la bande de conduction et la bande de valence avec $N_C = 2,86 \times 10^{19} cm^{-3}$ et $N_V = 3,1 \times 10^{19} cm^{-3}$
- $D_{it}(E)$: Densité d'état d'interface $cm^{-2} eV^{-1}$
- N_a, N_d : Concentration d'accepteurs resp de donneurs
- RTP : Rapid Thermal processing
- FTIR : Transformée de Fourier Infra Rouge

- SIMS : Spectroscopie des Ions de masse secondaire
- QSSPC: Quasy Steady State Photoconductance
- SPEIS: Staircase Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy
- SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
- AM 1.5G : Rayonnement solaire d'environ 1 kW/m² (G pour global, car il tient compte à la fois des radiations directes et diffuses)
- ϕ_m : Travail de sortie du métal
- ϕ_s : Travail de sortie du Semiconducteur
- χ : Affinité électronique
- C_{ox} : Capacité de l'oxyde
- C_{it} : Capacité des états d'interface
- C_{sc} : Capacité du Semiconducteur
- C_{LF} et C_{HF} : Capacité Basse fréquence (Low frequency) resp haute fréquence (High frequency)
- MOS : Métal- Oxyde-Semiconducteur
- MNOS : Métal-Nitride-Oxyde-Semiconducteur
- MIS : Métal-Isolant-Semiconducteur
- MS : Métal- Semiconducteur
- NaOH : Hydroxyde de Sodium
- KOH : Hydroxyde de potassium
- NH₄OH : hydroxyde d'ammoniaque
- H₂O₂ : Peroxyde d'Hydrogène (Eau oxygénée)
- HCl : Acide chlorhydrique
- HF : Acide fluorhydrique
- HNO₃ : Acide nitrique
- POCl₃ : Trichlorure de phosphore ou oxychlorure de phosphore
- P₂O₅ : Pentoxyde de phosphore (phosphosilicate PSG)
- SiH₄ : gaz Silane
- NH₃ : gaz Ammoniaque
- R_a : Rugosité arithmétique
- $R(\lambda)$: Réflexion en fonction de la longueur d'onde

- R_P : Réflexion pondérée
- MFC : Débitmètres massiques
- CAR : Couche anti reflet
- POA : Post Oxidation Anneal
- Q_{eff} : Densité de charge effective
- V_{FB} : Tension de bande plate
- V_g : Tension de grille
- KT/q : Energie thermique 26mv
- ϵ_0 : Permittivité du vide $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$ F/cm
- ϵ_{ox} : Constante diélectrique de l'oxyde de Silicium $\epsilon_{ox} = 3.9 \times \epsilon_0$ [F/cm]
- ϵ_{SiN_x} : Constante diélectrique du nitrure de Silicium $\epsilon_{SiN_x} = 7\epsilon_0$
- Φ_{MS} : Travail de sortie métal-Semiconducteur. Pour : Al-Si, $\Phi_{MS} = 0.82$ Volt
- e_{ox} : Epaisseur de l'oxyde
- FeB : Centre de recombinaison de type Fer-Bore
- Δn_{cop} : Point d'intersection entre les courbes de durée de vie en fonction du niveau d'injection avant et après illumination.
- Fe_i : Fer interstitiel
- C-V : Capacité –Tension
- CZ : Czochralski (Méthode de tirage du lingot de Silicium monocristallin)
- FZ : Float-Zone (Méthode de tirage du lingot de Silicium monocristallin)
- SoG : Silicium grade solaire
- MCD : Niveau d'injection sous illumination
- SLM : Standard Litre par Minute
- FWHM : Largeur à mi-hauteur
- G_m : Conductance mesurée
- G_p : Conductance parallèle
- j_{0e} : Courant de saturation de l'émetteur (A/cm^2)
- V_{imp} : Tension de circuit-ouvert implicite
- HEM : Heat Exchange Method (Méthode de tirage du lingot de Silicium multicristallin)
- UV-VIS-IR : Lumière Ultraviolet-Visible-proche Infrarouge

Introduction générale

1 Préambule

L'énergie solaire est la ressource énergétique la plus abondante sur terre. Cette quantité d'énergie reçue par la surface de la terre peut produire en une heure de temps la quantité consommée par toutes les activités humaines durant une année [1]. En dépit de ces données avérées, les tendances actuelles de l'offre et de la consommation d'énergie demeurent manifestement non durables tant sur le plan économique, écologique et sociale.

L'énergie en général et l'électricité en particulier, continuera à être produites par les énergies fossiles au moins jusqu'en 2050 avec leurs lots d'émission de gaz à effet de serre, le CO₂ en l'occurrence. L'augmentation de la demande en pétrole suscite déjà des inquiétudes quant à la sécurité des fournitures d'une part, et l'instabilité des prix ainsi que le réchauffement climatique d'une autre part. Tous ces paramètres font qu'il y a un besoin urgent d'accélérer le développement des technologies avancées d'énergie propre, afin de répondre au défi global de la sécurité énergétique et du développement durable. Quoique plusieurs pays ont pris conscience des enjeux à développer de telles énergies à travers les différents travaux du G-8, néanmoins au regard des feuilles de routes établies par l'Agence International de l'Energie et de l'institut de Fraunhofer les énergies renouvelables, demeurent loin de concurrencer les énergies issues des hydrocarbures.

Actuellement, il existe plusieurs types de technologies Photovoltaïques (PV) à différents niveaux de maturité qui proposent des dispositifs fonctionnant selon le principe de l'effet photoélectrique. Parmi les technologies les plus répandues nous avons les modules PV qui sont divisés en trois grandes catégories : cellules de 1^{ère} génération à base de silicium cristallin (c-Si) et celles de la 2^{ème} génération à base de couches minces et enfin celles de 3^{ème} génération qui regroupe les cellules organiques et les cellules pérovskites qui justement, suscitent un intérêt majeur de la part de la communauté scientifique.

2 Evolution de la production PV par technologie

Dans le contexte actuel, la tendance du type de matériau qui devrait dominer l'industrie photovoltaïque durant la prochaine décennie montre des signes orientés résolument vers le silicium monocristallin élaboré par la technique de croissance Czochralski (Si-Cz). Le graphique ci-dessous (Figure 1) illustre le pourcentage de la production mondiale des cellules photovoltaïques (PV) de différentes technologies à plusieurs niveaux de maturité.

A partir de cette figure, on peut distinguer qu'actuellement plus de 50% de la production des cellules PV est dominée par la structure PERC (Passivated Emitter Rear Contact), que ce soit sur du silicium mono ou multicristallin et sa prédominance continuera dans les années à venir [2]. La structure PERC présente une tension de circuit-ouvert (V_{oc}) et un courant I_{cs} plus important par rapport au dispositif standard, dont la face arrière est complètement métallisée par l'aluminium. Les valeurs de V_{oc} (tension de circuit ouvert) et de I_{sc} (courant de court-circuit) sont beaucoup plus supérieures en raison d'une passivation efficace de l'émetteur n^+p par un système bicouche SiN_x/SiO_2 en face avant et un autre à base de SiN_x/Al_2O_3 sur la face arrière.



Figure 1 : Scénario d'évolution de la production mondiale selon les différentes technologies de cellules à base de silicium, 2018- 2030 [2].

Comparativement à la filière multicristalline, on constate à partir du graphique 2 que l'écart se creuse nettement en faveur du silicium monocristallin qui occupera 71% du marché d'ici l'an 2023. Nous constatons aussi que la filière couche mince connaîtra un fort déclin.

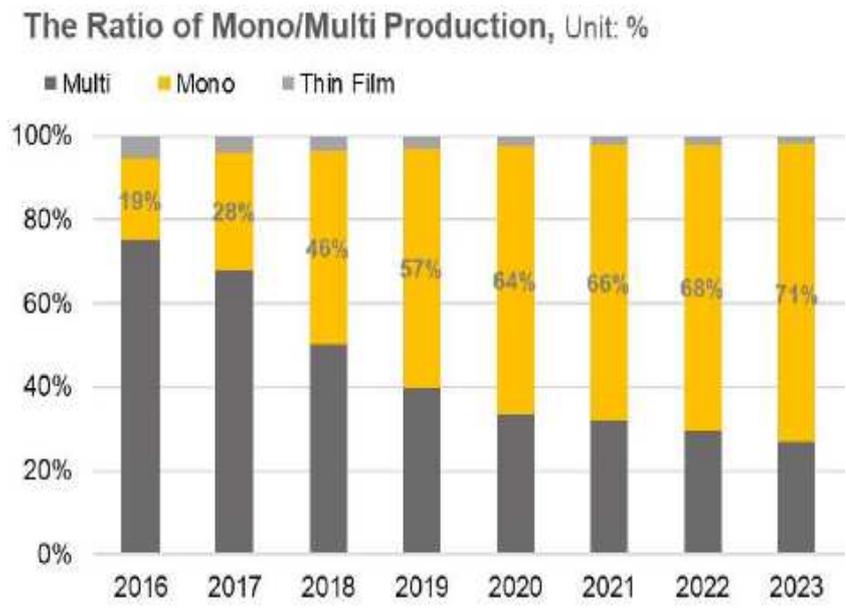


Figure 2 : Tendence prédominante du type de matériau dans l'industrie photovoltaïque à l'horizon 2023 [3].

3 Evolution du rendement des cellules solaires

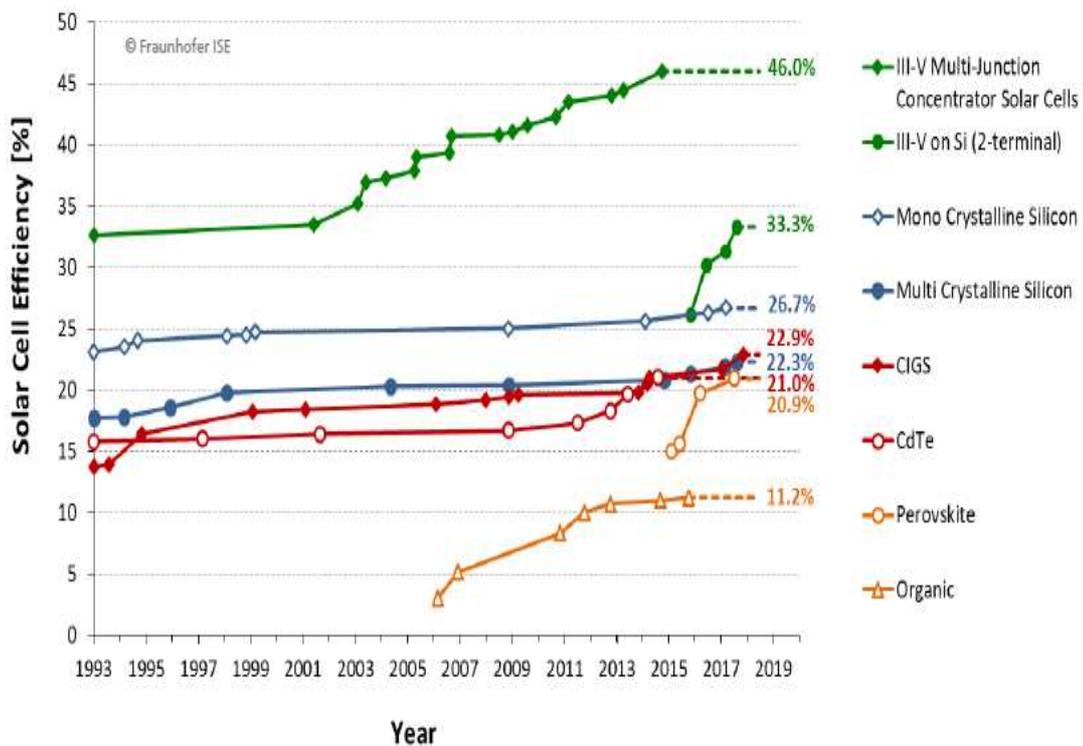


Figure 3 : Développement du rendement des cellules solaires à l'échelle laboratoire des technologies les plus répandues [4].

Les cellules solaires de différentes technologies ont enregistré une grande évolution en matière de rendement en fonction du temps jusqu'en 1993. A partir de cette année comme on peut le voir sur le diagramme de la figure 3, on remarquera que les rendements de la filière couches minces après une stagnation autour des 17% qui a duré presque vingt ans a connu un rebond à partir de l'année 2013 pour atteindre les 22.9% en 2018. Le même scénario est observé pour la filière du silicium cristallin qui a enregistré une évolution très faible sur les vingt dernières années (1993-2013), notamment pour le monocristallin (mono-Si) et le multicristallin (mc-Si) et à partir de 2013 leurs courbes de rendements respectifs ont bougé pour atteindre 26.7% pour le mono-Si et 22.3% pour le mc-Si en 2018. Néanmoins, ces filières connaîtront une relance en matière de rendement avec l'émergence de nouvelles architectures. Notons aussi que ces deux filières représentent la technologie la plus commercialisée dans le monde, avec plus de 95% de modules fabriqués et installés, et les prévisions des experts placent la filière silicium comme étant la plus dominante dans le monde durant les 10 prochaines années [5].

Pour les cellules organiques qui ont vu leur apparition en 2006 ont connu une évolution des rendements très timide qui est vite arrivé à une stagnation en 2013 autour des 11.2%. Par contre l'avènement des pérovskites en 2015 a enregistré un temps d'évolution record en passant de 15% pendant l'année de leur apparition à 20.9% en 2018, autrement dit un gain de 6% de rendement en seulement trois années. Au regard de ce résultat par comparaison aux autres filières, les pérovskites possèdent un avenir très prometteur à condition de maîtriser le problème d'instabilité par rapport à leur sensibilité à l'humidité et de remplacer le plomb (Pb) par un autre matériau moins toxique tel que l'étain (Sn).

Le record est détenu par la filière des cellules au silicium cristallin (c-Si) à hétérojonction qui ont enregistré une grande avancée durant les dernières années avec des rendements de 46% pour les cellules à quatre jonction CPV (concentrateur) développé par Soitec-Fraunhofer ISE à la fin de l'année 2014, néanmoins cette technologie ne figure pas sur le marché PV actuel, ni dans les perspectives pour de grande capacité de l'ordre du GWc à cause de leur technologie complexe et coûteuse.

4 Contexte de la thèse

Selon un état de l'art bien établi, qui met en exergue les avancées gigantesques dans l'optimisation des différentes étapes clé de fabrication de la cellule solaire, l'accent a été mis ces dernières années sur la réduction des coûts de production qui se traduit par une réduction des épaisseurs des plaquettes.

De ce fait, il apparaît que l'aspect de la passivation des surfaces avant et arrière devient le paramètre le plus influent sur les performances électriques des cellules fabriquées.

Ainsi, les efforts visant à améliorer les performances se sont orientés vers les phénomènes physiques de surface. Les dépôts de diélectriques sont devenus la solution universelle pour la passivation de la surface, étant donné que lors du procédé de fabrication, il a été démontré que les couches diélectriques peuvent modifier la qualité de la passivation lorsqu'ils sont traités thermiquement. Ce traitement thermique peut impliquer une étape à haute température tels que le recuit des contacts métalliques dans une atmosphère inerte ou réactive [6].

Notre travail de thèse s'inscrit dans les perspectives du Centre de Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique (CRTSE) qui vise à l'amélioration du rendement des cellules solaires à base de silicium, élaboré à partir des lingots produits au niveau de son atelier de tirage par la méthode HEM (Heat Exchange Method). Pour atteindre cet objectif, nous visons la réduction des épaisseurs des wafers de 340 μm jusqu'à environ 280 μm , ceci engendrera, une diminution des coûts de production, ainsi que la réduction des défauts en volume, ce qui aura un impact sur les longueurs de diffusion des porteurs de charge et par conséquent le rendement de conversion à condition d'une bonne passivation de la surface.

De ce fait, notre travail s'attache à l'étude, l'optimisation et la mise en œuvre d'un empilement formé de nitrure de silicium hydrogéné et d'oxyde de silicium ($\text{SiN}_x\text{-H/SiO}_2$), en vue de garantir une passivation efficace de la surface.

Cette étude a été menée sur des plaquettes de silicium monocristallines commerciales. Néanmoins, le process optimum pourra servir à des applications sur des cellules au silicium multicristallin produites au CRTSE.

Le choix de la double couche $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ a été motivé par le fait que :

- La double couche $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ est plus stable thermiquement que les couches SiN_x , qui présentent une dégradation après recuit thermique [7, 8].
- L'avènement des nouvelles structures telles que PERC, bifacial et IBC (Interdigitated Back-Contact) utilisant des plaquettes Si-Cz de type p avec des durées de vie du bulk (volume) relativement élevée, impose des vitesses de recombinaison en surface (SRV) très faibles.
- Dans les études récentes, la dégradation induite par potentiel (PID) est l'une des dégradations les plus importantes pouvant entraîner une perte de puissance dans les systèmes photovoltaïques au silicium cristallin (c-Si). Pour réduire l'effet du PID

l'application d'une couche de SiO_2 entre l'émetteur n^+ et la couche antireflet, empêche la migration des électrons à travers le polymère et le verre encapsulant vers le cadrage d'aluminium, ce qui crée une chute de tension ΔV dans les modules [9].

Le manuscrit de la présente thèse est structuré de la manière suivante :

Après une introduction générale suivie d'un état de l'art sur la passivation de la surface, le chapitre I aborde les notions de base sur les cellules photovoltaïques.

Dans le chapitre II, nous avons présenté les techniques de caractérisation utilisée dans le cadre de ce travail.

Le chapitre III traitera des procédés de nettoyage des plaquettes ainsi que l'étape de l'amincissement et du polissage chimique à l'Hydroxyde de potassium que nous avons développée au cours de ce travail de thèse.

Le chapitre IV, quant à lui, est consacré aux travaux d'optimisation des procédés d'oxydation thermique à différentes températures ainsi qu'à l'étude des paramètres de dépôt d'une couche antireflet au nitrure de silicium.

Le chapitre V consistera en premier lieu, à l'étude de la passivation de surface par SiO_2 ainsi qu'à l'étude de l'interface Si- SiO_2 . Dans une seconde étape, nous verrons l'influence du dépôt d'une couche SiN_x sur du SiO_2 en termes de passivation de la surface. Une étude comparative entre le SiO_2 thermique et chimique suivi d'un dépôt de SiN_x sur des substrats Cz de type p ainsi que sur des émetteurs n^+/p sera également étudiée dans ce chapitre. Pour terminer, le système bicouche $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ a fait l'objet d'une étude optique étant donné que cet empilement aura un double rôle, à savoir, la passivation et la réduction de la réflexion de la lumière incidente.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui récapitulera les principaux résultats et les perspectives de cette importante thématique dans le futur.

Références de l'introduction générale

- [1] Rapport de l'Agence International de l'Energie IEA, Technology Roadmap, Solar Photovoltaic Energy (2010).
- [2] A trends in C-Si PV- Manufacturing challenges for the PV Powered future – a review of ITRPV 10th Edition, 10th World Congress, October 30, Shanghai, China (2019).
- [3] <https://en.pvinfo.com> – Nov. 2018.
- [4] Photovoltaics report, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE, Freiburg, Sept (2020).
- [5] M. Moner-Girona, D. M. Kammen and R. Margolis, Review of Photovoltaic Technology Cost and Performance Projections, (2017).
- [6] R. S. Bonilla, B. Hoex, P. Hamer and P. R. Wilshaw, Phys. Status Solidi A, (2017), DOI : 0.1002/pssa.201700293.
- [7] S. Keipert-Colberg, N. Barkmann, C. Streich, A. Schutt, D. Suwito, P. Schafer, S. Muller, D. Borchert, 26th EU PVSEC, Hamburg, Germany (2011), DOI:10.4229/26thEUPVSEC2011-2BV.3.61.
- [8] J. Schmidt, M. Kerr and A. Cuevas, Semicond. Sci. Technol. 16, 164–170 (2001).
- [9] J. Lu, Q. Wei, C. Wu, Y. Hu, W. Lian, Z. Ni, The 24th EU PVSEC, Hamburg, Germany (2016), DOI: 10.4229/EUPVSEC20162016-2AV.1.33.

Etat de l'art

La conversion de l'énergie photovoltaïque (PV) à base de cellules solaires au silicium cristallin représente un énorme succès technologique dans le domaine des énergies renouvelables au cours de la dernière décennie. La réduction rapide des coûts de l'électricité produite à partir des systèmes PV a été possible grâce à la réduction des coûts de production et l'augmentation des rendements de conversion. Cependant parmi les moyens incontestables permettant d'augmenter le rendement de conversion d'une cellule solaire est la passivation de la surface par différents matériaux.

En effet, les surfaces dans une cellule solaire forment une discontinuité abrupte du réseau cristallin semi-conducteur. Cette perturbation du réseau cristallin va induire la création de continuum d'état d'énergie à l'intérieure de la bande interdite. Ces états d'énergie correspondent aux liaisons pendantes. Les recombinaisons électron-trou dans ce type de défaut sont décrite par la statistique de Shockley - Read - Hall [1, 2]. L'activité de recombinaison des états d'interface de toutes les énergies, est approximée en une concentration d'états D_{it} correspondant à une énergie au milieu du gap du semiconducteur ($E_t - E_i = 0$). L'ensemble des recombinaisons en surface sont caractérisées par la vitesse effective de recombinaison en surface (SRV).

1 Matériaux et méthodes de passivation de surface de silicium

L'épanouissement de l'industrie photovoltaïque dans les années 1990, a conduit au développement des matériaux diélectriques comme couche de passivation et antireflet de la surface. En général, la passivation de surface est régie par la réduction des défauts d'interface représentant une passivation chimique et par la répulsion des porteurs de charge minoritaires de la surface représentant une passivation par effet de champ.

1.1 Le dioxyde de silicium SiO_2

Le premier et le plus connu des diélectriques pour la passivation de la surface du silicium est le dioxyde de silicium (SiO_2). Cette popularité lui est dû, grâce au développement des transistors MOSFET dans l'industrie microélectronique au cours des années 1970 et 1980.

De ce fait, le dioxyde de silicium thermique a été largement étudié et des chapitres complets peuvent être trouvés dans des manuels comme celui de Nicollian et Brews [3], Deal et Helms [4].

Pour ce qui est du contexte des cellules solaires au silicium, le travail d'Aberle et al. [5, 6, 7, 8, 9] examine de manière approfondie les premiers résultats sur la qualité de passivation par SiO_2 , et un

des résultats les plus performants de la passivation par SiO₂ a été réalisé par le process connu sous l'acronyme alneal (aluminium aneal). Dans ce process, un film de SiO₂ est formé par oxydation thermique ensuite une faible couche d'aluminium de l'ordre de 0.1 à 1 μm est déposée généralement à basse température par la technique de l'évaporation sous vide, puis le diélectrique est recuit à une température de 400 à 450° C sous forming gaz (H₂ < 5%).

Alneal SiO₂ a suscité de grands succès en laboratoire pour la passivation des structures PERL (Passivated Emitter Rear Locally Diffused). Mais en raison des durées de process longs, il n'a pas été largement adopté dans l'industrie.

Un regain d'intérêt pour le SiO₂ a été observé ces dernières années dans la passivation de surface, car il est connu pour produire la plus faible densité d'états d'interface à la surface du silicium. Cette caractéristique a motivé de nouvelles études comme par exemple les études de Kho et al. [10], où il a été démontré une passivation de surface très efficace sur du silicium de type n oxydé thermiquement, où l'oxyde ait été enrichie par des charges positives par la technique de corona décharge, proposé antérieurement par Glunz et al [11] pour une bonne passivation par effet de champ. L'incorporation extrinsèque d'atome d'hydrogène en utilisant des recuits sous forming gaz (FGA) a permis quant à elle, une bonne passivation chimique. Plus récemment Hamer et al. [12] et Bourret-Sicotte et al. [13] ont pu atteindre des vitesses de recombinaison de 0.17 cm s⁻¹ sur du Silicium de type n en adoptant une nouvelle méthode pour l'incorporation extrinsèque de l'hydrogène à l'interface Si-SiO₂ en utilisant un plasma d'ammoniac.

En dépit des caractéristiques très intéressantes du SiO₂, les hautes températures nécessaires à la croissance des oxydes thermiques en a fait une méthode coûteuse pour l'industrie des cellules solaires. Additionnellement, les problèmes de stabilité face à la température ainsi que la faible passivation du silicium de type p ont été identifiées. Ces résultats ont conduit les chercheurs à doubler d'efforts pour trouver des procédés de dépôt de SiO₂ basse température.

A cet effet, les dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) ont été adoptés. En effet, des films sub-oxyde de silicium hydrogénés (a-SiO_x-H) ont été produits à l'aide de la technique PECVD, ce qui a permis d'obtenir des $\tau_{\text{eff}} = 4$ ms avec $S_{\text{eff}} = 1,5$ cm s⁻¹, sur du silicium de type n et de résistivité de 1 Ωcm [14-17]. Ce type de dépôt de SiO₂ nécessite un recuit d'activation pour obtenir une passivation efficace. Aucune étude approfondie des mécanismes n'a été fournie, mais il semble que l'hydrogénation après dépôt joue un rôle essentiel dans la qualité de la passivation [18].

La progression de l'industrie Photovoltaïque, a poussé les industriels à poser crucialement la question de la réduction des prix de production ; et c'est ce qui a motivé le développement de réacteurs PECVD dynamiques à grand rendement, bien différents des réacteurs statiques qu'on retrouve en laboratoire. Des études ainsi que des investigations très poussé sur le SiO_x déposé par PEVCD ont cependant été réalisées ces dernières années par Duttagupta [19], soutenu par plusieurs rapports et publications [20-22], où il a été démontré que la passivation utilisant ce type de technique est relativement médiocre sur des résistivités modérées.

Une dernière méthode permettant de produire des films mince d'oxyde de silicium (1 à 2 nm) à basse température ($< 200^\circ\text{C}$) existe et qui consiste à utiliser les procédés chimiques.

L'utilisation des oxydes chimique pour la passivation de surface a en effet permis à l'institut de Fraunhofer de produire des cellules à 25% de rendement sur du silicium de type n [23, 24]. Le protocole le plus utilisé pour ce type d'oxyde et le NAOS (Nitric Acid Oxidation of Silicon) développé par Asuha [25] and Mihailetchi [26]. Par la suite les travaux de Gad et al. [27] et Stegemann et al. [28] ont montré que les oxydes chimiques à basse température présentent une densité d'états d'interface élevée de l'ordre de $10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$, indiquant une faible passivation de la surface qui peut être améliorée par des recuits à basses températures sous FGA.

1.2 Le Nitrure de silicium

Le développement des méthodes de dépôt à basse température telles que le PECVD a permis de déposer des diélectriques servant à la fois de couches de passivations ainsi qu'antireflet. Le diélectrique le plus utilisé est le nitrure de silicium (SiN_x). Trois principaux avantages ont fait le succès de ce dernier, le premier est son indice de réfraction ajustable permettant de donner une excellente couche antireflet. Le Second, est le fait que cette couche de SiN_x est hydrogénée ce qui entraîne la libération de grandes quantités d'hydrogène après le recuit des contacts, qui serviront à la fois de passiver les défauts en surface et en volume. Le troisième avantage consiste en une passivation combinée entre effet de champ réduction de la concentration des porteurs minoritaires en surface et chimique saturation des liaisons pendantes. Dans ce type de film le contrôle des gaz précurseurs à savoir l'ammoniac NH_3 et le silane SiH_4 permet d'ajuster la stœchiométrie du film SiN_x . Ainsi des films de type SiN_x riche en silicium ($x > 2$) permet de donner des structures proches du silicium amorphe assurant une passivation de surface chimique. Par contre des couches SiN_x riche en azote ($x \leq 2$) permettent des passivations de surface par effet de champ avec la formation de liaisons pendantes de type Silicium-Azote (Si-N) [29- 35], ces défauts sont connus sous le nom des centres K [36]. Ces derniers sont généralement chargés positivement [18].

Récemment, Wan et al. [37, 38] ont pu atteindre l'une des plus basses vitesses de recombinaison en surface (SRV) en utilisant des films SiN_x déposés par PECVD ; $0,67 \text{ cm s}^{-1}$ sur des wafers de type p de résistivité de l'ordre $0.85 \text{ }\Omega\text{cm}$, avec l'avantage supplémentaire d'une très faible valeur de la réflectance optique. Sur une surface texturée, Wan et McIntosh [39] ont montré que la SRV pourrait être multipliée par 1,8 pour des films riches en silicium, et par 6 pour des films riches en azote. Les process de dépôt de nitrure de silicium adopté dans les réacteurs PECVD à l'échelle industrielle, quant à eux enregistrent des SRV de 1.81 cm s^{-1} et 2.76 cm s^{-1} sur du silicium de type n et p respectivement ayant une résistivité de $1\Omega\text{cm}$ selon les études réalisées par Duttagupta [19]. L'examen des résultats obtenus à la fois pour le SiO_2 et pour le SiN_x , montre que les caractéristiques électriques fournies par chacun de ces deux films semblent plutôt complémentaires. Autrement dit pendant que le SiO_2 offre une faible densité d'état d'interface (D_{it}) avec des sections de capture asymétrique $\sigma_n \approx 100 \times \sigma_p$ [40], le SiN_x donne une bonne passivation par effet de champ [18].

1.3 Les oxynitrides et empilement

Les chercheurs ont découvert très tôt que lors du dépôt d'un Film SiN_x par PECVD, un oxynitride $\text{SiO}_x\text{-N}_y$, ou SiON interfacial très fin est formé. En conséquence Aberle [35] a rapporté qu'une telle couche se forme en raison d'une fine couche d'oxyde natif SiO_x qui se développe à la surface du silicium entre les étapes de nettoyage et le début du processus de dépôt. En se basant sur ce résultat et pour résoudre les problèmes de la faible passivation du silicium dans les procédés industriels une couche de SiO_2 intentionnelle a été introduite entre l'émetteur et la Couche antireflet (CAR). Ce concept a été exploités par de nombreux chercheurs au cours des dernières années, et plusieurs résultats ont été présentés dans différentes conférences ou fait l'objet de publications. D'ailleurs, Schmidt et al. [41, 42] et plus tard Mack et al. [43, 44] en utilisant un oxyde thermique suivi d'une couche SiN_x déposée par PECVD, ont démontré que S_{eff} (SRV) se situait entre 5 et 10 cm s^{-1} sur du Silicium de type p avec une résistivité de $1\Omega\text{cm}$.

Par contre dans le silicium de type n, où la passivation est plus efficace, Larionova et al. [45] ont démontré des S_{eff} de l'ordre $0,42 \text{ cm s}^{-1}$. Bonilla et al. [46] quant à lui a obtenu une $S_{\text{eff}} = 0,17 \text{ cm s}^{-1}$, pour des résistivités de $2,5$ et $1 \text{ }\Omega\text{.cm}$. Ils ont rapporté que les mécanismes impliqués dans une telle bonne passivation étaient une combinaison de l'effet de champ intrinsèque dû à la couche de nitrure, et la passivation chimique extrinsèque de l'interface $\text{Si} - \text{SiO}_2$ due à l'incorporation de l'hydrogène durant le dépôt de nitrure. Par ailleurs, sur des surfaces texturisées Bonilla et al. [47] ont rapporté des vitesses de recombinaison de 34 cm s^{-1} .

Le dernier système diélectrique examiné dans cette section est celui obtenue lorsque l'oxygène est présent pendant le dépôt. Le process PECVD où l'oxygène et l'azote sont présents donne lieu à un nouveau matériau diélectrique communément appelé oxynitride de silicium (SiON).

Malgré son large champ d'application dans l'industrie des circuits intégrés [48- 50], les films SiON n'ont été que récemment appliqués à la passivation de surface des cellules solaires au silicium. Comme mentionné plus haut, les chercheurs ont supposé que les oxydes natifs après le dépôt de la couche de nitrure SiN_x par PECVD sont responsables de la formation du SiON. Les études de Lepinski et al. [51], Dupuis et al. [52- 54] et Seiffe et al. [55, 56] semblent être les premiers à s'intéresser à l'utilisation des couches SiON dans les cellules solaires au silicium. De ce fait, Seiffe et al. ont atteint les résultats les plus prometteurs. Ils ont étudié les propriétés électriques de ces films et ont constaté que lorsqu'un deuxième dépôt de SiN_x est réalisé, l'empilement double couche SiON- SiN_x fournit une excellente passivation, qui résiste au traitement haute température que les cellules solaires subissent généralement durant le recuit des contacts, et que des vitesses de recombinaison au-dessous de 1,35 et 2,85 cm s^{-1} étaient possibles sur du silicium de type n et p respectivement de résistivité de $1\Omega\text{cm}$. L'atteinte de cet excellent degré de passivation est conditionnée par une étape d'activation en utilisant un recuit thermique à 650°C . Le secret de cette bonne passivation utilisant cette couche diélectrique tel que proposé par Seiffe et al. révèle une large concentration de charges électriques fixes positifs provenant des liaisons oxygène-Silicium et/ou Azote-Silicium. D'autre part, Laades et al. [57] et Shwab et al. [58] ont corroborés les résultats précédents concernant les dépôts SiON/ SiN_x et ont montré que l'hydrogène a joué un rôle clé dans les propriétés de passivation.

Finalement, il faut noter que les oxynitrides trouvent un large succès dans la passivation de la face arrière du silicium de type p des cellules solaires.

1.4 L'oxyde d'Aluminium (Alumine)

L'oxyde d'aluminium (AlO_x) a fait son entrée dans l'arène des matériaux de passivation de surface dans les années 1980. Sa popularité, il la doit grâce aux travaux de Hezel and Jäger [59, 60]. Ces scientifiques, ont été les premiers à démontrer son niveau de passivation avec des SRV autour de 100 cm s^{-1} sur du silicium de type p. Par la suite, les travaux de König et Ebest [61] ont exploré les caractéristiques de cet isolant et le potentiel de son utilisation dans les dispositifs électroniques, et là, ils ont remarqué sa forte concentration en charge négative [62], ce qui est en opposition aux SiO_x et SiN_x qui eux sont chargés positivement. L'avancée majeure de l'alumine a eu lieu quand, Agostinelli et al. [63, 64] et par la suite, Hoex et al. [65- 67] ont synthétisé des films AlO_x par la technique de dépôt des couches atomiques (Atomique Layer

Deposition ALD). Ces films ont enregistré des SRV d'environ 10 cm s^{-1} sur du silicium de type p et n. En plus d'un degré de passivation élevé de la surface, l' Al_2O_3 , possède une forte concentration de charges négatives qui le rend un candidat de choix pour la passivation de surface du silicium de type p, puisqu'il permettra d'éviter la formation d'une couche d'inversion conduisant à des pertes par effet shunt dans les cellules solaires [68, 69] dû à des jonctions flottantes. Cependant un aspect clé de la passivation par AlO_x consiste en une étape d'activation par recuit thermique de 10 à 15 min sous une atmosphère inerte ou FGA [70, 71]. La passivation de surface la plus performante a été réalisée par Richter et al. [72] en utilisant la technique ALD plasma où il a trouvé des SRV de 0,26 et $0,95 \text{ cm s}^{-1}$, sur des substrats de type n et p respectivement de résistivité égale à $1 \Omega\text{cm}$.

Le dépôt de l' AlO_x par ALD possède l'avantage d'être réalisé à basse température (150 à 250°C) qui est rentable dans les process industriels, mais son inconvénient majeur est la vitesse de dépôt qui reste assez lente. Pour résoudre ce problème, des chambres de dépôt de capacité importante ont été proposées [71].

1.5 Les diélectriques High K

De nouveaux matériaux ont tendance à être exploités pour la passivation du silicium connu sous le nom des oxydes métalliques ou plus communément High K. Au cours des dernières années, de nouvelles structures en oxyde métallique suscitent l'intérêt des chercheurs afin de mieux comprendre les mécanismes de passivation ainsi que les phénomènes de conduction. Les matériaux les plus prometteurs à cet effet, sont l'oxyde d'hafnium (HfO_x), l'oxyde de gallium (GaO_x) et l'oxyde de tantale (TaO_x) [18]. Notons que les films HfO_x synthétisés par la technique ALD ont récemment suscité une attention particulière, car en plus de leur pouvoir passivant, ils constituent de bonnes couches anti-reflets (CAR) avec une bonne stabilité thermique à la surface du silicium [73- 74].

Références de l'état de l'art

- [1] W. Shockley and W. T. Read, Phys. Rev. 87, 835–842 (1952).
- [2] R. N. Hall, Phys. Rev. 87, 387 (1952).
- [3] E. H. Nicollian and J. R. Brews, MOS (metal oxide semiconductor) - physics and technology Edn. wiley–Blackwell (2002).
- [4] B. E. Deal and C. Helms, The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface, Edn. springer, (1993).
- [5] A. G. Aberle, S. Glunz, and W. Warta, J. Appl. Phys. 71, 4422–4431 (1992).
- [6] A. G. Aberle, Crystalline Silicon Solar Cells: Advanced surface passivation and analysis, Editeur: Sydney, Centre for Photovoltaic Engineering, University of NSW (1999).
- [7] A. G. Aberle, Prog. Photovolt. 8, 473–487 (2000)
- [8] J. Schmidt, T. Lauinger, A. G. Aberle, and R. Hezel, Conf. Rec. 25th IEEE Photovolt. Spec. Conf., IEEE, pp. 413–416 (1996).
- [9] A. Aberle, S. Glunz, and W. Warta, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 29, 175–182 (1993).
- [10] T. C. Kho, S. C. Baker-Finch, and K. R. McIntosh, J. Appl. Phys. 109, 53108 (2011).
- [11] S. W. Glunz, D. Biro, S. Rein, and W. Warta, J. Appl. Phys. 86, 683–691 (1999).
- [12] P. Hamer, G. Bourret-Sicotte, G. Martins, A. Wenham, R. S. Bonilla, and P. Wilshaw, Phys. Status Solidi RRL 11, 1600448 (2017).
- [13] G. Bourret-Sicotte, P. G. Hamer, K. A. Collett, R. S. Bonilla, and P. R. Wilshaw, Phys. Status Solidi C (2017), DOI: org/10.1002/pssa.201700383
- [14] T. Mueller, W. Duengen, R. Job, M. Scherff, and W. Fahrner, MRS Proc. 989, 989-A05-2 (2011).
- [15] T. Mueller, S. Schwertheim, and W. R. Fahrner, J. Appl. Phys. 107, 14504 (2010).
- [16] T. Mueller, S. Schwertheim, M. Scherff, and W. R. Fahrner, Appl. Phys. Lett. 92, 33504 (2008).
- [17] T. Mueller, S. Schwertheim, and W. R. Fahrner, 33rd IEEE Photovoltaic Spec. Conf., IEEE, pp. 1–6 (2008).
- [18] R. S. Bonilla, B. Hoex, P. Hamer and P. R. Wilshaw, Phys. Status Solidi (2017), DOI: 10.1002/PSSA.201700293
- [19] S. Duttgupta, Advanced surface passivation of crystalline silicon for solar cell applications, Thèse de Doctorat, National University of Singapore (2014).
- [20] S. Duttgupta, F. J. Ma, B. Hoex, and A. G. Aberle, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 120, 204–208 (2014).

- [21] G. Dingemans, M. C. M. Van De Sanden, and W. M. M. Kessels, *Phys. Status Solidi RRL* 5,22–24 (2011).
- [22] B. Hoex, F. J. J. Peeters, M. Creatore, M. A. Blauw, W. M. M. Kessels, and M. C. M. Van De Sanden, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum Surf. Film.* 24, 1823–1830 (2006).
- [23] S. W. Glunz, F. Feldmann, A. Richter, M. Bivour, C. Reichel, H. Steinkemper, J. Benick, and M. Hermle, *Proc. 31st EU. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhibition*, pp. 259–263 (2015).
- [24] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, H. Steinkemper, M. Hermle, and S. W. Glunz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 131,46–50 (2014).
- [25] Asuha, T. Kobayashi, O. Maida, M. Inoue, M. Takahashi, Y. Todokoro, and H. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 81, 3410–3412 (2002).
- [26] V. D. Mihailetchi, Y. Komatsu, and L. J. Geerligs, *Appl. Phys. Lett.* 92, 63510 (2008).
- [27] K. M. Gad, D. Vössing, P. Balamou, D. Hiller, B. Stegemann, H. Angermann, And M. Kasemann, *Appl. Surf. Sci.* 353, 1269–1276 (2015).
- [28] B. Stegemann, K. M. Gad, P. Balamou, D. Sixtensson, D. Vössing, M. Kasemann, and H. Angermann, *Appl. Surf. Sci.* 395,78–85 (2017).
- [29] H. Mäckel and R. LüDemann, *J. Appl. Phys.* 92, 2602 (2002).
- [30] R. Hezel and R. Schörner, *J. Appl. Phys.* 52, 3076–3079 (1981).
- [31] W. L. Warren, F. C. Rong, E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, and J. Kanicki, *J. Appl. Phys.* 70, 346 (1991).
- [32] G. H. Bauer, W. Fuhs, L. Ley, J. Kanicki, W. L. Warren, C. H. Seager, M. S. Crowder, and
- [33] P. M. Lenahan, *J. Non. Cryst. Solids* 137, 291–294 (1991).
- [34] D. T. Krick, P. M. Lenahan, and J. Kanicki, *Phys. Rev. B* 38, 8226–8229 (1988).
- [35] A. G. Aberle, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 65, 239–248 (2001).
- [36] W. Walukiewicz, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 5, 1062 (1987).
- [37] Y. Wan, K. R. McIntosh, A. F. Thomson, and A. Cuevas, *IEEE J. Photovolt.* 3, 554–559 (2013).
- [38] Y. Wan, K. R. McIntosh, and A. F. Thomson, *AIP Adv.* 3, 32113 (2013).
- [39] Y. Wan and K. R. McIntosh, *IEEE J. Photovolt.* 3, 1229–1235 (2013).
- [40] S. W. Glunz, F. Feldmann, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2018), DOI: [org/10.1016/j.solmat.2018.04.029](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.029).
- [41] M. J. Kerr, J. Schmidt, A. Cuevas, and J. H. Bultman, *J. Appl. Phys.* 89, 3821–3826 (2001).
- [42] J. Schmidt, M. Kerr, and A. Cuevas, *Semicond. Sci. Technol.* 16, 164–170 (2001).
- [43] S. Mack, A. Wolf, C. Brosinsky, S. Schmeisser, A. Kimmerle, P. Saint-Cast, M. Hofmann, and D. Biro, *IEEE J. Photovolt.* 1, 135–145 (2011).

- [44] A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast, and D. Biro, 37th IEEE Photovolt. Spec. Conf., IEEE, pp. 3568–3572 (2011).
- [45] Y. Larionova, V. Mertens, N. P. Harder, and R. Brendel, *Appl. Phys. Lett.* 96, 32105 (2010).
- [46] R. S. Bonilla, F. Woodcock, and P. R. Wilshaw, *J. Appl. Phys.* 116, 54102 (2014).
- [47] R. S. Bonilla, C. Reichel, M. Hermle, and P. R. Wilshaw, *J. Appl. Phys.* 115, 144105 (2014).
- [48] K. Wörhoff, A. Driessen, P. V. Lambeck, L. T. H. Hilderink, P. W. C. Linders, and T. J. A. Popma, *Sensors Actuat. A Phys.* 74, 9–12 (1999).
- [49] A. Del Prado, E. San Andrés, F. L. Martínez, I. Martil, G. Gonzalez-Díaz, W. Bohne, J. Röhrich, B. Selle, and M. Fernandez, *Vacuum* 67, 507–512 (2002).
- [50] O. P. Agnihotri, S. C. Jain, J. Poortmans, J. Szlufcik, G. Beaucarne, J. Nijs, and R. Mertens, *Semicond. Sci. Technol.* 15, R29–R40 (2000).
- [51] M. Lipinski, A. Kaminski, J.F. Lelièvre, M. Lemiti, E. Fourmond, and P. Zięba, *Phys. Status Solidi* 4, 1566–1569 (2007).
- [52] J. Dupuis, E. Fourmond, J. F. Lelièvre, D. Ballutaud, and M. Lemiti, *Thin Solid Films* 516, 6954–6958 (2008).
- [53] J. Dupuis, E. Fourmond, V. M.T. Yen, O. Nichiporuk, M. Greffioz, N. Le Quang, and M. Lemiti, 24th EU. Photovolt. Sol. Energy Conf., Hamburg, Germany, pp. 1623–1627 (2009).
- [54] J. Dupuis, E. Fourmond, D. Ballutaud, N. Bererd, and M. Lemiti, *Thin Solid Films* 519, 1325–1333 (2010).
- [55] J. Seiffe, L. Gautero, M. Hofmann, J. Rentsch, R. Preu, S. Weber, and R. A. Eichel, *J. Appl. Phys.* 109, 34105 (2011).
- [56] J. Rentsch, L. Gautero, M. Hofmann, L. Weiss, and J. Seiffe, 23rd EU. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib. Spain, pp. 1700–1703 (2008).
- [57] A. Lawrenz, H. Strutzberg, C. Leschinski, M. Roczen, C. Maier, H. C. Biank, M. Blech, and A. Laades, 26th EU. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib. pp. 1653–1658 (2011).
- [58] C. Schwab, M. Hofmann, R. Heller, J. Seiffe, J. Rentsch, and R. Preu, *Phys. Status Solidi* 210, 2399–2403 (2013).
- [59] R. Hezel and K. Jaeger, *J. Electrochem. Soc.* 136, 518 (1989).
- [60] K. Jäger and R. Hezel, In: *Proc. 18th IEEE PVSC*, P. 1752 (1985).
- [61] D. KöNig And G. Ebest, *Solid. State. Electron.* 44, 111–116 (2000).
- [62] D. König, M. Rennau, M. Henker, And G. Ebest, *Thin Solid Films* 385, 126–131 (2001).
- [63] G. B. G Agostinelli, P Vitanov, Z Alexieva, A Harizanova, H. F. W Dekkers, And S. De Wolf, *Proc. 19th EU. Photovolt. Sol. Energy Conf. Paris*, pp. 132–134 (2004).

- [64] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F.W.Dekkers, S. De Wolf, G. Beaucarne, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 3438 (2006).
- [65] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. Van De Sanden, and W. M. M. Kessels, *Appl. Phys. Lett.* 89, 42112 (2006).
- [66] B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. Van De Sanden, and W. M. M. Kessels, *J. Appl. Phys.* 104, 113703 (2008).
- [67] B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M. C. M. Van De Sanden, and W. M. M. Kessels, *J. Appl. Phys.* 104, 44903 (2008).
- [68] P. Saint-Cast, D. Kania, M. Hofmann, J. Benick, J. Rentsch, and R. Preu, *Appl. Phys. Lett.* 95, 151502 (2009).
- [69] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. Van De Sanden, And W. M. M. Kessels, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 16, 461–466 (2008).
- [70] G. Dingemans and E. Kessels, *J. Vac. Sci. Technol. A* 30, 1–27 (2012).
- [71] G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, M. C. M. Van Den Sanden, and W. M. M. Kessels, *Phys. Status Solidi RRL* 4(1–2), 10–12 (2010).
- [72] A. Richter, S. W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, and A. Cuevas, *Phys. Rev. B* 86, 165202 (2012).
- [73] F. Lin, B. Hoex, Y. H. Koh, J. J. Lin, and A. G. Aberle, *Energy Procedia* (2012), <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.010>.
- [74] F. Lin, B. Hoex, Y. H. Koh, J. Lin, A. G. Aberle, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2, 1–5 (2013).

Chapitre I

Notions et caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

Chapitre I : Notions et caractéristiques d'une cellule PV

1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter le contexte technologique de la fabrication des cellules solaires standard de type Aluminium-Back-Surface-Field (Al-BSF) et de rappeler les concepts théoriques régissant le fonctionnement de tels dispositifs.

En premier lieu, nous rappelons le principe de fonctionnement d'une cellule solaire au silicium cristallin de structure n^+p , suivi d'une partie théorique sur les différents mécanismes de recombinaisons dans les semiconducteurs. Ces mécanismes détermineront les limites de la durée de vie des porteurs de charges électriques $\tau_{(n, p)}$. Pour terminer nous avons présenté un rappel sur le contact métal-semiconducteur.

2 Définition de la cellule photovoltaïque

Une cellule solaire photovoltaïque convertit directement le rayonnement solaire en électricité par l'effet photoélectrique. En effet, l'illumination de la structure, après absorption des photons incidents du spectre solaire, un photocourant (I_{ph}) et une tension sont générés, fournissant une puissance électrique au circuit extérieur. Le matériau semiconducteur utilisé doit avoir une bonne absorption ainsi qu'une bonne réponse spectrale à travers le spectre solaire. Le transfert d'énergie des photons absorbés permet la création des paires électrons-trous. Dans la pratique, les matériaux semiconducteurs avec un gap d'énergie (E_g) approprié au spectre solaire, sont utilisés dans la fabrication de différentes cellules solaires que ce soit massif, comme le silicium ou bien en couches minces comme le CIGS, CdTe, ...etc. Dans l'industrie PV, les cellules solaires à base de matériaux massifs utilisent le silicium, à cause de son abondance, sa non toxicité et sa stabilité dans le temps [1]. Malgré ces propriétés optiques et électriques relativement médiocres par rapport à d'autres semiconducteurs à gap direct et ceux en couches minces, le silicium est le plus étudié en raison d'une technologie mature couvrant toutes les étapes de la chaîne de valeur de fabrication, passant par la croissance cristalline, la chimie de surface, jusqu'à la fabrication des cellules et modules photovoltaïques.

Dans ce domaine, l'industrie PV a profité du développement scientifique et technologique en procédés et équipements de process de l'industrie microélectronique à base de silicium.

2.1 Principe de fonctionnement d'une cellule solaire au silicium cristallin

Rappelons que lorsqu'un matériau semiconducteur est illuminé, une partie du rayonnement est absorbée et entraîne la création des paires électron-trou. L'énergie d'un photon $h\nu \geq E_g$, permet à un électron de la bande de valence de passer dans la bande de conduction.

L'émetteur n+p de la cellule à base de silicium de type-p est dopée avec des atomes de phosphore (dopage pentavalent). On parle de dopage de type n, car les électrons sont excédentaires. L'autre couche est dopée avec des atomes de bore (dopage trivalent). On parle de dopage de type p en raison d'un déficit d'électrons. Lorsque la couche n est mise en contact avec la couche p, les électrons en excès dans le matériau type-n diffusent dans le matériau type-p et vice versa ça, jusqu'à l'équilibre thermodynamique, une zone de déplétion, dite zone de charge d'espace (ZCE) se forme au niveau de la jonction des deux types de semiconducteurs, avec la création d'un champ électrique intense séparant les paires électrons-trous photogénérées.

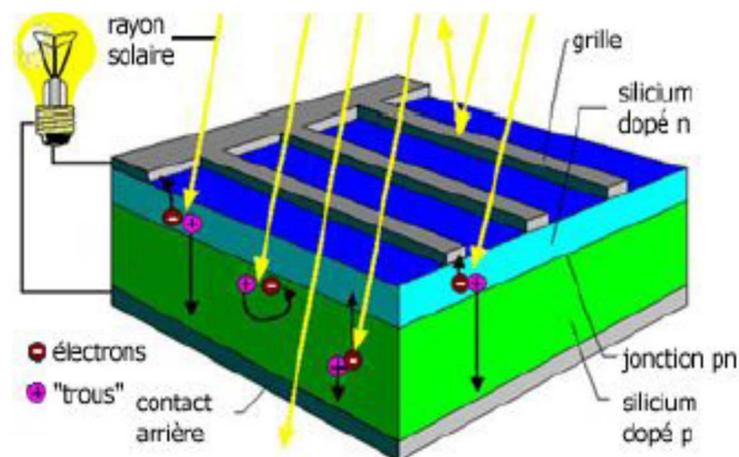


Figure I.1 : Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque et illustration des phénomènes de photogénération.

Sous illumination, les paires électron-trou photogénérées sont séparées par le champ électrique au niveau de la ZCE, les trous sont accélérés vers la zone P et les électrons vers la zone N (voir figure I-1), donnant ainsi un courant de génération.

Dans les zones N ou P, les porteurs minoritaires diffusent sous l'effet du gradient de concentration (1^{ère} lois de fick) et ceux qui atteignent la ZCE sont propulsés vers la région dans laquelle, ils sont majoritaires, ce qui constitue un courant de diffusion. Ces deux contributions s'ajoutent pour être collectées par les contacts ohmiques et donner le photocourant résultant I_{ph} [1].

2.2 Modélisation électrique d'une cellule solaire

Le fonctionnement d'une cellule solaire peut être modélisé en considérant le schéma électrique équivalent (Fig.I.2). Nous pouvons considérer le cas d'une cellule solaire comme un générateur de courant. La source de courant I_{ph} modélise le courant photogénéré, les diodes d_1 et d_2 représentent respectivement le mécanisme de génération-recombinaison dans la zone de charge d'espace (ZCE) et le courant de diffusion des porteurs dans les zones neutres.

Pour envisager le cas d'une cellule solaire réelle, le circuit équivalent doit intégrer :

- Une résistance série R_s , qui modélise les pertes résistives au sein de la cellule (Contacts métalliques, émetteur et substrats).
- Une résistance parallèle R_p (résistance parallèle ou shunt) représentant le courant de fuite aux bords de la cellule, dans le volume et au niveau de la jonction causée par les impuretés, les défauts cristallins, ...etc) [1].

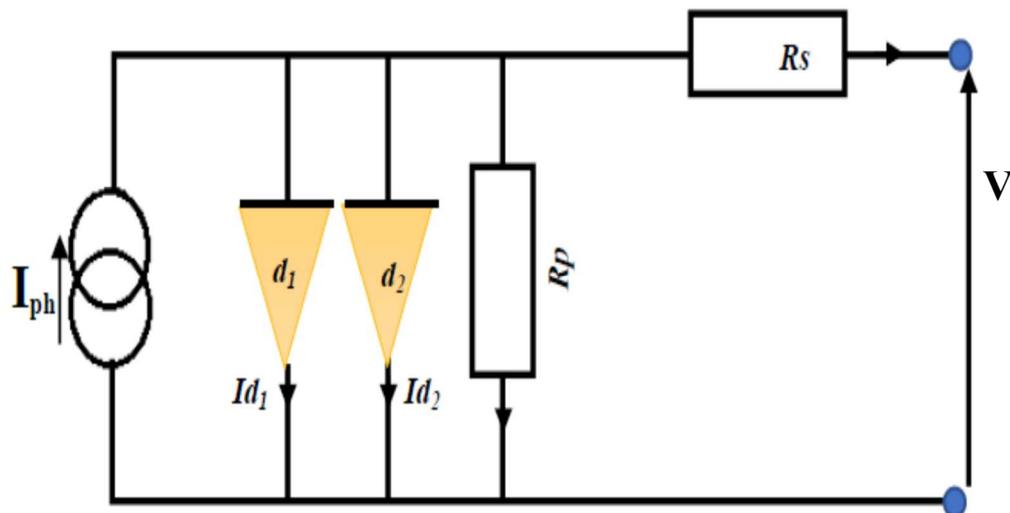


Figure I.2 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque avec le model à deux diodes.

Le courant total délivré par une cellule photovoltaïque éclairée avec une charge à ces bornes est donné par :

$$I_{Tot} = I_{d1} + I_{d2} + I_p - I_{ph} = I_{obs} - I_{ph} \quad (I.1)$$

Avec :

I_{ph} : Photocourant.

I_{d1} : Courant de génération/recombinaison dans la zone ZCE.

I_{d2} : Courant de diffusion dans les zones neutres.

I_p : Courant de pertes résistives.

Le courant d'obscurité I_{obs} est représenté par les courants $I_{d1}+I_{d2}$ et des pertes résistives. Après éclairage de la cellule, le courant total est donné par ($I_{obs}-I_{ph}$) :

$$I_{Tot} = J_{01} \left(\exp \left(\frac{q(V-IR_s)}{n_1 kT} \right) - 1 \right) + J_{02} \left(\exp \left(\frac{q(V-IR_s)}{n_2 kT} \right) - 1 \right) + \frac{(V-IR_s)}{R_p} - I_{ph} \quad (I.2)$$

Avec :

- J_{01} : Densité de courant de saturation de la diode d_1 relatif à la diffusion des porteurs de charges dans les zones quasi neutres dans la base et l'émetteur.
- J_{02} : Densité de courant de saturation de la diode d_2 relatif au courant de génération/recombinaison des porteurs dans la zone de charge d'espace.
- R_s et R_p représentent les pertes relatives aux résistances série et parallèle respectivement
- $n_{1,2}$: Facteurs d'idéalité des diodes d_1 (≈ 1) et d_2 (≈ 2) respectivement
- k : Constante de Boltzmann ($k = 1,38.10^{-23}$)
- q : Charge élémentaire ($q = 1,602.10^{-19}$ C)
- T : Température ($^{\circ}K$)
- V : Tension aux bornes de la cellule (Volts)

2.3 Paramètres de performances électriques d'une cellule photovoltaïque

A partir du principe de fonctionnement des cellules PV et les caractéristique I-V sous éclairage, les paramètres de performances électriques de tels dispositifs sont : FF, V_{oc} , I_{cc} , V_M , I_M , P_{in} , qu'on décrit comme suit :

a) Tension de circuit ouvert V_{oc} (pour $I_{oc} = 0$)

Elle est fonction des caractéristiques de la jonction électronique et des matériaux. Pour une cellule donnée, elle ne varie presque pas avec l'intensité lumineuse, au moins pour des éclairages supérieurs à 100 W/m^2 (correspondant au rayonnement solaire sur terre d'une journée très couverte). On l'obtient en branchant directement un voltmètre aux bornes de la cellule.

b) Courant de court-circuit I_{CC} (pour $V_{CC} = 0$)

Il est directement proportionnel à l'énergie rayonnante reçue, c'est-à-dire, à l'éclairement $G(W/m^2)$, à température ambiante. Il est également directement fonction de la surface de la cellule. On obtient sa valeur en branchant un ampèremètre aux bornes de la cellule.

Dans les cellules PV au silicium multicristallin, la tension V_{OC} est de l'ordre de 612 mV et le courant I_{CC} est de l'ordre de 3 Ampères pour une cellule de 10x10 cm, fabriquée au CRTSE.

c) La puissance caractéristique d'une cellule PV

Dans des conditions ambiantes de fonctionnement fixes (éclairement, température, etc.), la puissance électrique P (W) disponible aux bornes d'une cellule PV est égale au produit du courant continu fourni I par une tension continue donnée V :

$$P = U * I \quad (I.3)$$

P (W) Watt : Puissance mesurée aux bornes de la cellule PV.

U (V) Volt : Tension mesurée aux bornes de la cellule PV.

I (A) Ampère : Intensité mesurée aux bornes de la cellule PV.

d) Le facteur de forme :

On appelle facteur de forme (FF) le rapport entre la puissance maximum fournie par la cellule P_{max} , dans des conditions d'éclairement, et de température donnée, et le produit du courant de court-circuit I_{CC} par la tension de circuit ouvert V_{OC} (c'est à dire la puissance maximale d'une cellule idéale). Le facteur de forme est ainsi défini par :

$$FF = \frac{I_M \cdot V_M}{I_{CC} \cdot V_{OC}} = \frac{p_{max}}{I_{CC} \cdot V_{OC}} \quad (I.4)$$

FF : Facteur de forme

P_{max} (W) Watt : Puissance maximale aux bornes de la cellule PV.

V_{OC} (V) Volt : Tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule PV.

I_{CC} (A) Ampère : Intensité de court-circuit mesurée aux bornes de la cellule PV.

e) Le Rendement d'une cellule solaire :

Le rendement η est un paramètre très important pour connaître les performances d'une cellule solaire.

Il est défini par le rapport de la puissance fourni sur la puissance incidente,

$$\eta = \frac{FF \cdot I_{CC} \cdot V_{OC}}{P_{in}} \quad (I.5)$$

3 Mécanismes de recombinaison dans les semiconducteurs

L'excitation d'un semiconducteur par une source externe comme la lumière génère des porteurs de charges libres dans le matériau dû à l'interaction photons- électrons. Les porteurs de charges en excès générés par les photons absorbés sont caractérisés par une longueur de diffusion $L_{n,p}$. Leur collection par le circuit externe constitue le courant électrique du dispositif. Cependant, en raison des pertes électriques causées par les phénomènes de recombinaison dans le matériau, les porteurs photogénérés peuvent perdre leur excès d'énergie et devenir incapable de contribuer au courant électrique. Ces recombinaisons peuvent être dues à différents processus physiques dans le matériau que nous allons développer dans ce qui suit.

Le photocourant généré par la lumière dans un semiconducteur de type p, est régi par les mécanismes de génération/recombinaison. Cet équilibre peut être décrit par l'équation suivante :

$$R = g_E - \frac{d\Delta n}{dt} \quad (I.6)$$

R ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) représente le taux de recombinaison, g_E ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) le taux de génération et Δn (cm^{-3}) la concentration des porteurs en excès générés lors d'une excitation externe (éclairage). Si la durée de vie des porteurs de charges " τ " est définie comme étant le rapport entre la densité des porteurs en excès ($\Delta n, \Delta p$) et le taux de recombinaison R , on aura :

$$\tau = \frac{\Delta n}{R} \quad (I.7)$$

En substituant l'équation (I.7) dans l'équation (I.6) :

$$\frac{\Delta n}{\tau} = g_E - \frac{d\Delta n}{dt} \quad (I.8)$$

Une fois l'excitation externe éliminée, les porteurs en excès vont se recombiner rétablissant ainsi l'équilibre thermodynamique. La résolution de l'équation différentielle (I.8) permettra alors d'exprimer l'évolution de la densité de porteurs en excès en fonction du temps.

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \quad (I.9)$$

D'après l'équation (I.9), la densité de porteurs en excès suit une décroissance exponentielle caractérisée par une constante de temps " τ_n " communément appelé la durée de vie des porteurs

minoritaires. L'évaluation de ce paramètre dans un semiconducteur revêt une grande importance, car il permet de comprendre les processus limitants les performances des dispositifs.

Dans la suite de ce chapitre, les principaux mécanismes de recombinaison des porteurs seront abordés ainsi que leurs influences sur la durée de vie effective des porteurs minoritaires.

3.1 Recombinaison radiative

Les recombinaisons radiatives sont le processus inverse de l'absorption optique (génération), par conséquent, c'est la propriété inhérente à tout semiconducteur [2]. Quand un électron occupant un état de haute énergie est dégénéré vers un état de basse énergie, il va émettre un photon lors de sa recombinaison spontanée avec un trou. Pour les semiconducteurs à gap directe, un tel processus est rapide. Cependant, dans les semiconducteurs à gap indirect, c'est-à-dire où le maximum de la bande de valence ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction, cas du Silicium, les transitions électroniques entre ces extrêmes de bandes ne sont possible qu'accompagnées d'un accroissement du vecteur d'onde Δk , autrement dit, d'un accroissement de la quantité de mouvement du cristal ΔP qui se manifeste par l'absorption ou l'émission d'un phonon [3]. La figure I.3 illustre un tel phénomène physique.

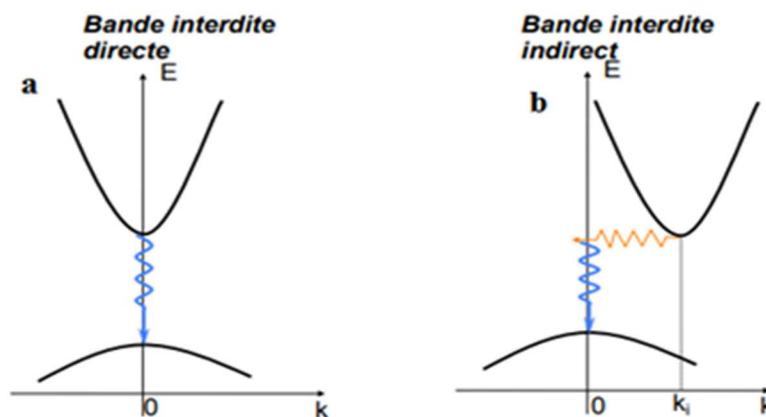


Figure I.3 : a- Interaction électromagnétique : absorption-émission de lumière
b- Interaction vibration du réseau : Phonon.

De ce fait, la recombinaison radiative est un mécanisme intrinsèque et il est lié à la structure de bande d'énergie et à la concentration des trous et d'électrons dans le semiconducteur. Dans le cas du silicium de type p, $p_0 = N_a$ et $n_0 = n_i^2/N_a$ avec N_a la densité des atomes donneurs. Sous éclaircissement : $n_0 \ll \Delta n$. En l'absence de pièges $\Delta n = \Delta p$. L'expression du taux de recombinaison radiative R_{rad} est donnée par :

$$R_{rad} = C_{rad} \cdot \Delta n (N_a + \Delta n) \quad (I.10)$$

Avec : C_{rad} le coefficient de recombinaison radiative qui représente la probabilité quantique de transition d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence. A titre d'exemple, pour le silicium cristallin à 300 K, $C_{rad} = 4,73 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [4, 5].

La durée de vie radiative est alors donnée par :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{C_{rad} (N_a + \Delta n)} \quad (\text{I. 11})$$

Cependant, ce type de recombinaison est négligeable dans le silicium, étant donné qu'il est un semiconducteur à gap indirect avec un facteur C_{rad} relativement faible [6].

Retenons que si les recombinaisons radiatives sont négligeables dans le silicium, elles sont prépondérantes dans des matériaux à gap direct comme l'est une majorité des composés III-V tels le GaAs, GaInAs.... [4].

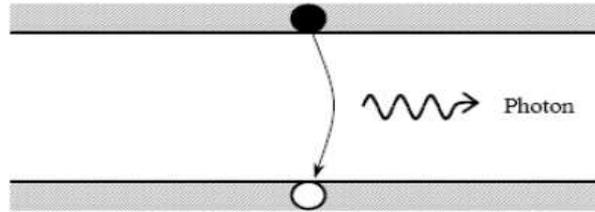


Figure I.4 : Mécanisme de recombinaison radiative.

3.2 Recombinaison Auger

La recombinaison de type Auger est un mécanisme intrinsèque à trois particules. Lorsqu'un électron quitte la bande de conduction pour se recombiner avec un trou de la bande de valence, l'énergie dégagée est transférée à un porteur tiers (électron/trou), si cette interaction se produit dans la bande de conduction avec un électron on parle de process eeh, si par contre cet échange d'énergie se fait avec un trou de la bande de valence on parle de process ehh. Ce troisième électron ou trou retourne à son état initial par thermalisation et émission d'un phonon. Le taux de recombinaison Auger est décrit au moyen de $R_{eeh} = C_n n^2 p$ et $R_{ehh} = C_p n p^2$, par l'équation :

$$R_{Auger} = (C_n n + C_p p)(pn - n_i^2) \approx C_n n^2 p + C_p p^2 n \quad (\text{I. 12})$$

Avec C_n et C_p les coefficients Auger dépendants de la température, n_i la concentration intrinsèque des porteurs et $n=n_0+\Delta n$, $p=p_0+\Delta p$ représentent les quantités de porteurs n et p présentes à tout instant sachant que n_0 , p_0 sont les concentrations de porteurs négatifs et positifs à l'équilibre. Δn , Δp quant à eux sont les concentrations des porteurs en excès générées lors de l'éclairement.

Dans le silicium de type p fortement dopé, le taux de recombinaison Auger à faible taux d'injection est dominé par les interactions au niveau de la bande de valence.

$$R_{ehh} = C_p \Delta n N_a^2 \quad (I.13)$$

Avec N_a la concentration de dopage des atomes accepteurs. Le coefficient Auger pour le Silicium de type p, C_p est de $9,9 \times 10^{-32} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ à 300K [2, 7, 8]. L'insertion de l'expression (I.13) dans l'équation (I.7) donne la durée de vie Auger pour le silicium type-p fortement dopé en mode faible injection (FI : faible injection) :

$$\tau_{Aug}(FI) = \frac{1}{C_p N_a^2} \quad (I.14)$$

Pour le Silicium de type n, pour les faibles injections il peut être exprimé de la même manière, en remplaçant la densité d'accepteur par celle des donneurs. Le coefficient Auger pour silicium de type n à 300K est $C_n = 2,8 \times 10^{-31} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ [2, 7].

Pour les forts niveaux d'injection (HI : Haute injection) où $\Delta n = \Delta p$ (conditions de neutralité) [3], les porteurs majoritaires en excès sont non négligeables. La recombinaison Auger est la somme des processus eeh et ehh, elle s'exprime par : [2, 7, 8]

$$\tau_{Aug}(HI) = \frac{1}{C_a \Delta n^2} \quad (I.15)$$

Où $C_a = C_n + C_p = 1,66 \times 10^{-30} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ est le coefficient ambipolaire d'Auger [2, 9]

Notons qu'aux forts niveaux d'injections l'équation (I.15) reste valable pour le type n étant donné que $\Delta n = \Delta p$.

Il faut noter cependant, que le calcul de la valeur du coefficient Auger C_a a fait l'objet de plusieurs études, incluant notamment les interactions coulombiennes entre les charges pour les recombinaisons Auger et radiatives. Il faut savoir aussi que la recombinaison Auger est dominante dans le silicium avec des niveaux d'injection élevés, par exemple, le cas des émetteurs fortement dopés ($> 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) [7].

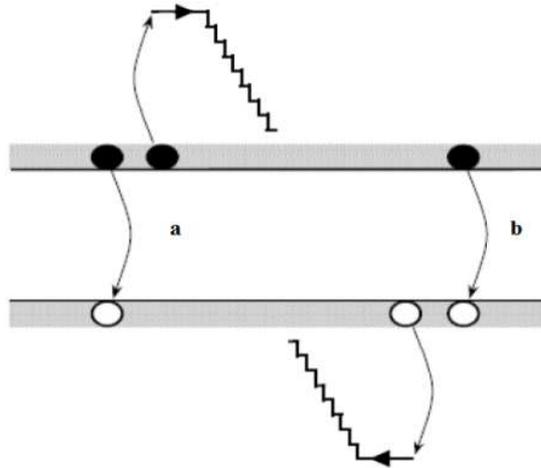


Figure I.5 : Mécanisme de recombinaison Auger impliquant trois particules avec transfert de l'excès d'énergie à un électron (●) type-n ou un trou (○) type-p.

3.3 Recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH)

Ce mécanisme de recombinaison, illustré sur la Figure I.6, fut pour la première fois explicité par Shockley-Read-Hall (SRH) [10, 11]. Les recombinaisons SRH sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts (dislocations, lacunes...) au sein de la structure cristalline du silicium. Cela induit la présence de niveaux d'énergie discrets E_t au sein du gap du matériau. Ces niveaux sont des centres de recombinaison caractérisés par des sections efficaces de capture σ_n et σ_p des porteurs de charges et sont régis par un mécanisme à deux étapes. Un électron (Trou) de la bande de conduction (valence) va se relaxer vers un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Ensuite, une deuxième relaxation va lui permettre de se recombiner avec un trou (Electron) de la bande de valence (conduction). On associe au taux de recombinaison SRH (R_{SRH}) une durée de vie (τ_{SRH}).

C'est sur ce type de recombinaison que des procédés de passivation par dépôt de couches diélectriques, ou avec un gettering pourront avoir un effet neutralisant de ces pièges en surface et en volume du semiconducteur [1].

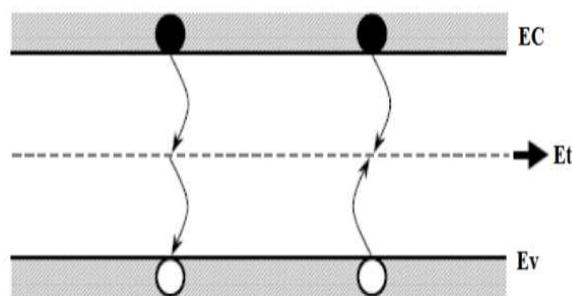


Figure I.6 : Mécanisme de recombinaison SRH.

Le taux de recombinaison SRH (R_{SRH}) en considérant un centre de recombinaison particulier, introduisant un niveau d'énergie dans le gap du semiconducteur E_t est donné par :

$$R_{SRH} = \frac{(np - n_i^2) v_{th} N_t}{\sigma_p^{-1}(n + n_1) + \sigma_n^{-1}(p + p_1)} \quad (I.16)$$

Où v_{th} est la vitesse thermique des porteurs de charge (10^7 cm/s à 300 K), N_t la densité des centres de recombinaison n_1 et p_1 correspondent aux densités d'électrons et des trous quand le niveau de fermi E_F coïncide avec le niveau du centre de recombinaison E_t :

$$n_1 = N_c \exp\left[\frac{E_t - E_c}{kT}\right] \quad (I.17)$$

$$p_1 = N_v \exp\left[\frac{E_v - E_t}{kT}\right] \quad (I.18)$$

Avec N_c et N_v , les densités effectives d'états dans la bande de conduction et la bande de valence, respectivement.

Supposons que la capture des porteurs minoritaires est négligeable par rapport à la densité des porteurs en excès et par conséquent $\Delta n = \Delta p$. Ceci conduit à l'équation de la durée de vie $\tau_{srh} = \tau_n = \tau_p$ relative à la recombinaison SRH :

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0} (p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0} (n_0 + n_1 + \Delta n)}{(p_0 + n_0 + \Delta n)} \quad (I.19)$$

Avec τ_{p0} et τ_{n0} les durées de vie effectives intrinsèques des trous et des électrons qui dépendent de la section de capture σ_n et σ_p , de la densité de pièges N_t , ainsi que de la vitesse thermique des porteurs de charges v_{th} :

$$\tau_{p0} = \frac{1}{N_t \sigma_p v_{th}} \quad (I.20 - a)$$

$$\tau_{n0} = \frac{1}{N_t \sigma_n v_{th}} \quad (I.20 - b)$$

En considérant l'équation (I.19), on peut affirmer que la durée de vie SRH est dépendante du niveau d'injection et de la concentration en dopants (à travers n_0 et p_0), ainsi que des propriétés propres du piège (N_t , E_t , σ_n , σ_p). Notons, que les pièges ayant une énergie proche du mid-gap (défauts profonds) sont les centres de recombinaison les plus actifs. Pour de tels défauts, la durée de vie SRH peut être simplifiée pour les faibles niveaux d'injection (FI) ($\tau_{SRH,(FI)}$) ainsi que pour les hauts niveaux d'injection (HI) ($\tau_{SRH,(HI)}$) [1, 12].

$$- \text{ Cas du silicium type p : } \tau_{\text{SRH(FI)}} = \tau_{\text{n0}} \text{ et } \tau_{\text{SRH(HI)}} = \tau_{\text{n0}} + \tau_{\text{p0}} \quad (\text{I.21})$$

$$- \text{ Cas du silicium type n : } \tau_{\text{SRH(FI)}} = \tau_{\text{p0}} \text{ et } \tau_{\text{SRH(HI)}} = \tau_{\text{n0}} + \tau_{\text{p0}} \quad (\text{I.22})$$

Retenons entre autres que, les recombinaisons radiatives et Auger seront prédominantes aux forts niveaux d'injection, par contre ce sont les recombinaisons SRH qui vont prédominer aux faibles niveaux d'injection [4].

3.4 Recombinaison en surface

Outre les recombinaisons ayant lieu en volume du matériau, il existe également les recombinaisons en surface considérées de type SRH. En effet, la surface du silicium présente une forte discontinuité de la structure cristalline. L'interruption brutale de la périodicité du cristal entraîne de nombreux défauts structuraux, introduisant dans le gap du silicium des niveaux énergétiques qui vont assister les phénomènes de recombinaison. Ces défauts sont principalement des liaisons pendantes, c'est à dire des atomes de silicium auxquels il manque une liaison covalente et qui ne sont donc pas dans une configuration électronique stable. Ces derniers sont distribués de manière continue dans tout l'intervalle d'énergie du gap, avec une densité et des sections de capture efficaces dépendantes de leur niveau d'énergie. Ces défauts sont quantifiés en utilisant la notion de densité d'états d'interface $D_{it}(E)$, exprimée en $\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ [1]. Le taux de recombinaison en surface peut être obtenu par intégration sur toute la bande interdite en utilisant la densité de piège dépendante de l'énergie $D_{it}(E)$ et les sections efficaces de capture σ_p et σ_n : [1, 4] :

$$R_s = \int_{E_v}^{E_c} \frac{v_{th}(n_s p_s - n_i^2)}{E_t [\sigma_p^{-1}(n_s + n_1) + \sigma_n^{-1}(p_s + p_1)]} D_{it}(E_t) d(E_t) \quad (\text{I.23})$$

Avec n_s et p_s les concentrations d'électrons et de trous à la surface et n_i est la densité intrinsèque des électrons. Les autres paramètres sont déjà définis dans les paragraphes précédents.

La notion de vitesse de recombinaison en surface "S" (exprimée en cm.s^{-1}) est introduite pour quantifier le process de recombinaison. Elle doit être la plus faible possible et est définie par analogie avec la durée de vie, par la relation :

$$S = \frac{R_s}{\Delta n_s} \quad (\text{I.24})$$

Notons que le taux de recombinaison SRH de surface R_s pour un seul type de défaut peut être exprimé par :

$$R_s = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{n_s + n_1}{S_{p0}} + \frac{p_s + p_1}{S_{n0}}} \quad (\text{I.25})$$

Avec S_{n0} et S_{p0} sont les vitesses de recombinaison en surface des électrons et des trous respectivement.

$$S_{n0} = \sigma_n v_{th} N_{ts} \quad \text{et} \quad S_{p0} = \sigma_p v_{th} N_{ts} \quad (\text{I.26})$$

N_{ts} représente la densité des centres de recombinaisons en surface.

4 La durée de vie effective

La durée de vie effective est mesurée expérimentalement. Elle inclut tous les processus de recombinaison se produisant dans un substrat de silicium, à savoir, les recombinaisons radiatives (τ_{rad}), recombinaisons Auger (τ_{Auger}), recombinaison de type Shockley-Read-Hall (τ_{SRH}) relatives au volume ainsi que les recombinaisons en surface (τ_s). Par conséquent, elle est décrite par l'équation [2, 4] :

$$R_{tot} = R_{SRH} + R_{Rad} + R_{Aug} + R_s \Leftrightarrow \frac{\Delta n}{\tau_{eff}} = \frac{\Delta n}{\tau_{SRH}} + \frac{\Delta n}{\tau_{Rad}} + \frac{\Delta n}{\tau_{Auger}} + \frac{\Delta n}{\tau_s} \quad (\text{I.27})$$

Ainsi, la durée de vie effective peut être décrite comme étant la somme de la durée de vie du volume (τ_b) et de la surface (τ_s) :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_s} \quad (\text{I.28})$$

Dans le cas du silicium, un semiconducteur à gap indirect, la recombinaison radiative n'est pas dominante et on peut la négliger. Aussi, la recombinaison Auger est prépondérante dans les semiconducteurs fortement dopées ($>10^{18}\text{cm}^{-3}$), donc avec un dopage (N_A, N_D) $\leq (1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3})$ la composante Auger est négligeable et l'équation (I.28) peut-être simplifiée suivant l'expression suivante :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_s} \quad (\text{I.29})$$

La figure 1.7 présente les courbes théoriques décrivant le comportement des différentes durées de vie des porteurs minoritaires relatives au volume du substrat de silicium, en l'occurrence la durée de vie radiative (τ_{rad}), la durée de vie Auger (τ_{Auger}), la durée de vie Shockley-Read-Hall (τ_{SRH}) ainsi que la résultante τ_{eff} [4].

Cette dernière est dominée par les recombinaisons SRH pour les faibles niveaux d'injection, puis les recombinaisons de type Auger dominent lorsque le taux d'injection Δn augmente.

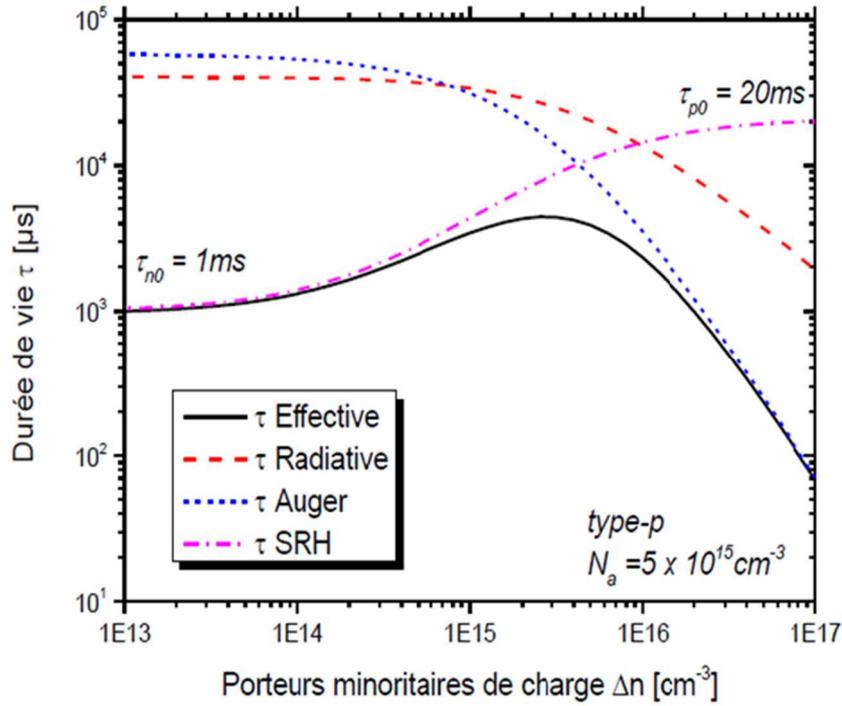


Figure I.7 : Contribution des différents types de recombinaisons à la durée de vie effective [4].

La durée de vie effective des porteurs de charges influe directement sur le rendement d'une cellule solaire, en effet plus celle-ci sera grande, plus la probabilité de récolter des porteurs photogénérés par les contacts sera importante.

Afin de calculer la durée de vie en surface Sproul et al. [13] ont proposé la formule suivante de la durée de vie en surface :

$$\frac{1}{\tau_s} = \left[\frac{W}{2S_{eff}} + \frac{1}{D_n} \left(\frac{W}{\pi} \right)^2 \right]^{-1} \quad (I.30)$$

D_n représente le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires avec $D_n = (20-30) \text{ cm}^2/\text{s}$ selon la qualité du matériau en termes de défauts cristallins et impuretés, W est l'épaisseur de la plaquette de silicium et S_{eff} la vitesse de recombinaison en surface. Pour les semiconducteurs de type n, D_p remplace D_n .

Pour les faibles et fortes vitesses de recombinaison (S_{eff}) dans un semiconducteur de type p, τ_s peut être simplifié à partir de l'équation (I.30) suivant les deux expressions [7] :

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2S_{eff}}{W} \quad \text{Pour} \quad \frac{S_{eff}W}{D_n} < \frac{1}{4} \quad (I.31)$$

$$\frac{1}{\tau_s} = D_n \left(\frac{\pi}{W} \right)^2 \quad \text{Pour} \quad \frac{S_{eff}W}{D_n} > 100 \quad (I.32)$$

La durée de vie effective globale peut être décrite par :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \left[\frac{2S_{eff}}{W} + D_n \left(\frac{\pi}{W} \right)^2 \right] \quad (I.33)$$

Vu l'importance de la durée de vie τ_{SRH} dans les mesures de la durée de vie effective du silicium, il est nécessaire d'avoir de grandes valeurs de τ_s qui peuvent être obtenues avec une très faible vitesse de recombinaison en surface S_{eff} grâce à la passivation de cette dernière.

5 Techniques de réduction des recombinaisons en surface

La réduction du taux de recombinaison en surface R_s dans un semiconducteur peut être envisagée au moyen de deux mécanismes fondamentaux, en l'occurrence :

5.1 La passivation chimique

Le taux de recombinaison en surface peut être réduit en diminuant la densité d'état d'interface D_{it} et par conséquent l'amplitude des sections de captures. Effectivement, on peut réduire considérablement les densités d'états d'interface D_{it} en utilisant des méthodes de passivation telles que la croissance d'oxydes de silicium ou le dépôt de nitrures de silicium ou en combinant les deux couches oxydes/nitrures. Ces techniques agissent par saturation des liaisons pendantes grâce à des atomes d'oxygène ou d'hydrogène [1].

5.2 La passivation par effet de champ

Le taux de recombinaison en surface est lié à une grande concentration de porteurs minoritaires à la surface. Par conséquent, la recombinaison peut être réduite en diminuant la concentration des porteurs minoritaires (n_s , p_s), par la diminution des états d'interface D_{it} ou par effet de champ créé par les charges fixes dans la couche diélectrique déposée sur la surface du semiconducteur. Parmi les techniques les plus courantes nous citons, la formation d'émetteur (p^+p ou n^+n) en face arrière permettant de générer un champ électrique. En face avant par contre, nous procédons à un dépôt de couches diélectriques avec une densité de charges fixes positives ou bien négatives qui passivent la surface par répulsion des porteurs minoritaires.

Dans ce cas, les charges positives (négatives) repoussent les trous (électrons) minoritaires dans un semiconducteur type-n (p) donnant lieu à une couche d'accumulation à l'interface.

Les charges fixes Q_f présentes dans les diélectriques induisent une courbure des bandes d'énergie permettant de réduire la vitesse de recombinaison en surface [1]. La figure 1.8 illustre les cas d'accumulation et d'inversion dans un semiconducteur.

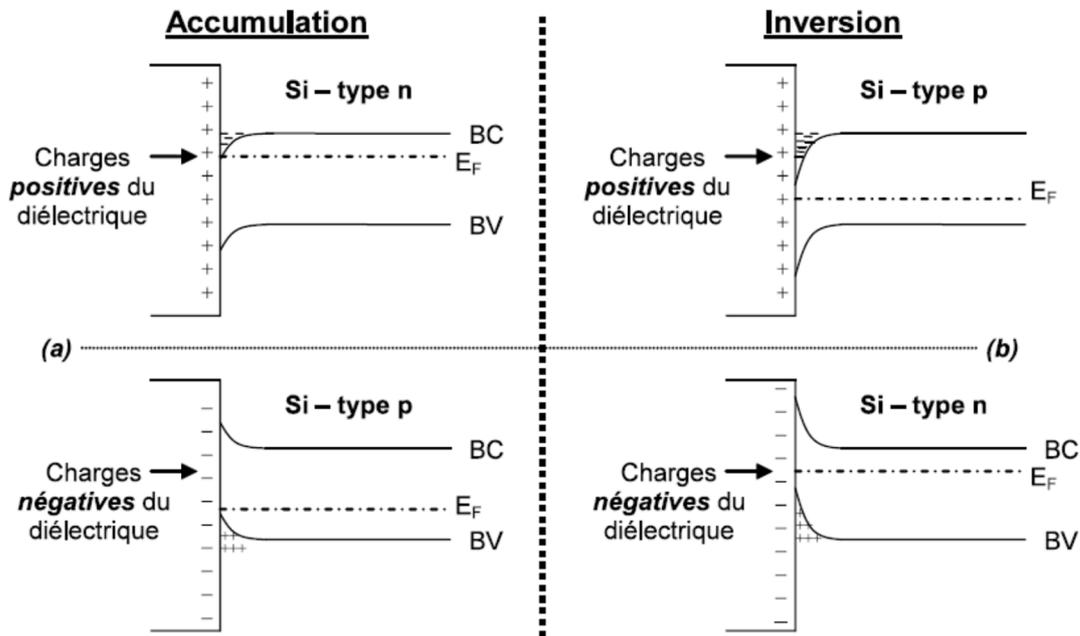


Figure I.8 : Diagramme de bandes d'énergie à l'interface silicium type-(n, p)-diélectrique : La passivation par effet de champ est effective dans deux cas : (a) accumulation de porteurs majoritaires ou bien (b) Zone d'inversion [1].

6 Cas des pièges non recombinants

L'existence de pièges de porteurs de charges non recombinants a été observée assez tôt, à partir d'expériences impliquant des mesures de décroissance de photoconductance [14, 15]. Dans une tentative d'explication des effets de piégeage observés, un modèle décrivant le comportement des défauts très asymétriques a été développé par le scientifique Fan en 1953 [16], puis amélioré par Hornbeck et Haynes [15- 17, 18].

Le modèle de Hornbeck-Haynes repose sur le principe de l'existence de deux groupes de défauts, le premier est responsable de la recombinaison $R = \Delta n/\tau$ dû aux porteurs minoritaires. L'autre groupe de défauts est considéré comme suffisamment asymétrique pour que la capture des porteurs majoritaires soit négligeable, c'est-à-dire qu'elles prévalent en tant qu'états de piégeage. Les deux équations suivantes constituent la base de la modélisation des données de photoconductance dans le cas d'une grande concentration de pièges :

$$\frac{d\Delta n}{dt} = g_e - \frac{\Delta n}{\tau_r} + \frac{n_t}{\tau_g} - \frac{\Delta n \left(1 - \frac{n_t}{N_t}\right)}{\tau_t} \quad (\text{I. 34})$$

Où N_t est la densité des défauts responsables du piégeage, n_t est la densité des électrons occupant les pièges, τ_t et τ_g sont respectivement les constantes de temps de piégeage et d'émission du défaut, de même pour les électrons piégés, on obtient :

$$\frac{dn_t}{dt} = -\frac{n_t}{\tau_g} + \frac{\Delta n \left(1 - \frac{n_t}{N_t}\right)}{\tau_t} \quad (\text{I.35})$$

Dans l'équation (I.34) les deux premiers termes sont représentatifs du mécanisme SRH et le troisième et le quatrième terme représentent les électrons libres émis et ceux capturés respectivement par les pièges.

Dans le cas où le taux de capture est nul, la densité en excès à partir des équations (I.34) et (I.35) peut s'écrire :

$$\Delta n = g_e \tau_r \quad (\text{I.36})$$

Avec g_e le taux de génération des paires électrons-trous.

A l'état d'équilibre ($\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{dn_t}{dt} = 0$) la densité des électrons libres relative à l'activité de piégeage n_t est donnée par :

$$n_t = \frac{N_t \Delta n}{\Delta n + N_t \tau_t / \tau_g} \quad (\text{I.37})$$

Dans le cas de présence d'une forte concentration N_t , les électrons piégés vont être compensés par les trous, conduisant à la condition de neutralité exprimée par :

$$\Delta p = \Delta n + n_t \quad (\text{I.38})$$

Cette équation de neutralité conduit à une mesure de durée de vie des porteurs minoritaires surestimée notamment dans les faibles niveaux d'injections où les pièges deviennent actives générant une augmentation de la conductivité engendrée par les porteurs majoritaires ($\Delta\sigma = qn_t\mu_p W$).

Ce phénomène est très visible dans les mesures de τ_{eff} sur le silicium multicristallin comme le montre la figure I.9. Cette interprétation constitue le principe même de Hornbeck-Haynes.

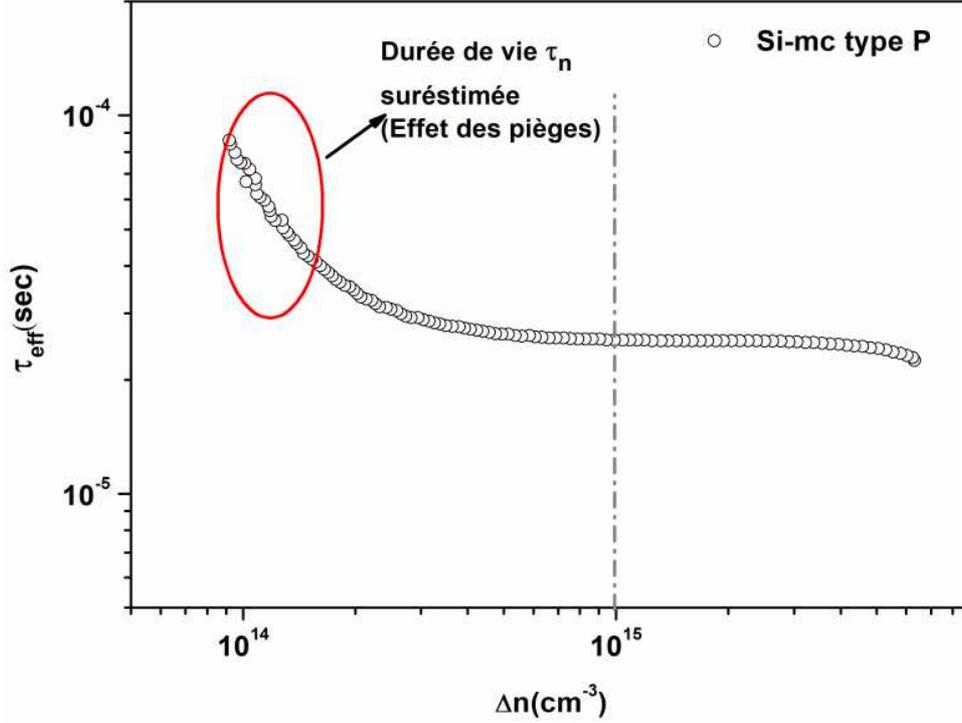


Figure I.9 : τ_{eff} des porteurs de charges dans une plaquette Si-mc type-P mesurée par la technique QSSPC. $\tau_{eff} = 72 \mu s$ à $\Delta n = 1.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $25 \mu s$ à 10^{15} cm^{-3} (effet de pièges atténué).

En conséquence, la présence non négligeable de pièges dans un échantillon, impose que lors de la mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires, il est utile d'évaluer la durée de vie effective mesurée en tant que durée de vie apparente, selon l'équation suivante [2] :

$$\tau_{app} = \frac{\tau_g}{2\tau_t N_t} \left(\tau_{eff} \left(N_t \frac{\tau_t}{\tau_g} + N_t \frac{\mu_p}{\mu_n + \mu_p} - \Delta n_{app} \right) + \left(\tau_{eff} \left(N_t \frac{\tau_t}{\tau_g} + N_t \frac{\mu_p}{\mu_n + \mu_p} - \Delta n_{app} \right) \right)^2 + \left(4N_t \frac{\tau_t}{\tau_g} \tau_{eff}^2 \Delta n_{app} \right)^{1/2} \right) \quad (I.39)$$

7 Les types de défauts de surface et d'interface dans le silicium

7.1 Liaisons pendantes et défauts cristallins

Lors du dépôt d'une couche de passivation sur la surface du silicium, l'interface présentera de nouveaux types de défauts (Impuretés, dislocations...etc.) en plus des liaisons pendantes créées par l'interruption du réseau cristallin. Pour une surface de silicium orientée $\langle 100 \rangle$, qui est le plus utilisé dans la fabrication des cellules solaires, ces défauts se répartissent sous deux configurations différentes dénotées P_{b0} et P_{b1} comme illustré sur la Figure I.10.

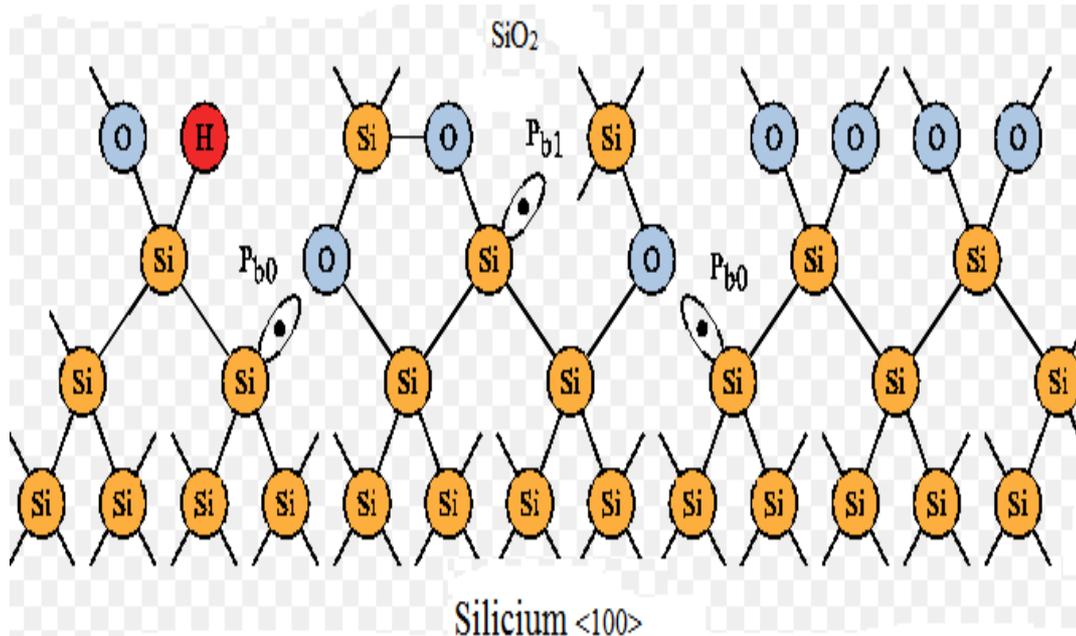


Figure I.10 : Représentation schématique du silicium <100> des liaisons pendantes des pièges de type Pb₀ et Pb₁ [4].

Alors que les défauts de type P_{b0} peuvent être assimilés dans leur comportement aux centres P_b du silicium <111>, c'est-à-dire une configuration de type :



Les P_{b1} à eux, correspondent plutôt à des configurations de type [4] :



7.2 Comportement électrique de ces défauts

Le défaut de type P_{b0} est électriquement actif et possède deux niveaux d'énergie au sein du gap du silicium. Il se comporte soit comme donneur soit comme accepteur ; dans le premier cas le niveau d'énergie se situe à environ 0,25 eV et dans le second cas à 0,85 eV au-dessus de la bande de valence. Ceux de type donneur sont des pièges positifs qui deviennent neutres après capture d'un électron. Ceux de type accepteur sont des pièges neutres qui deviennent négatifs lorsqu'ils sont remplis par un électron. Le remplissage de ces défauts dépend de la courbure de bande en surface et du niveau de dopage du silicium ainsi que le niveau de Fermi [4, 19], comme illustré sur la figure I.11.

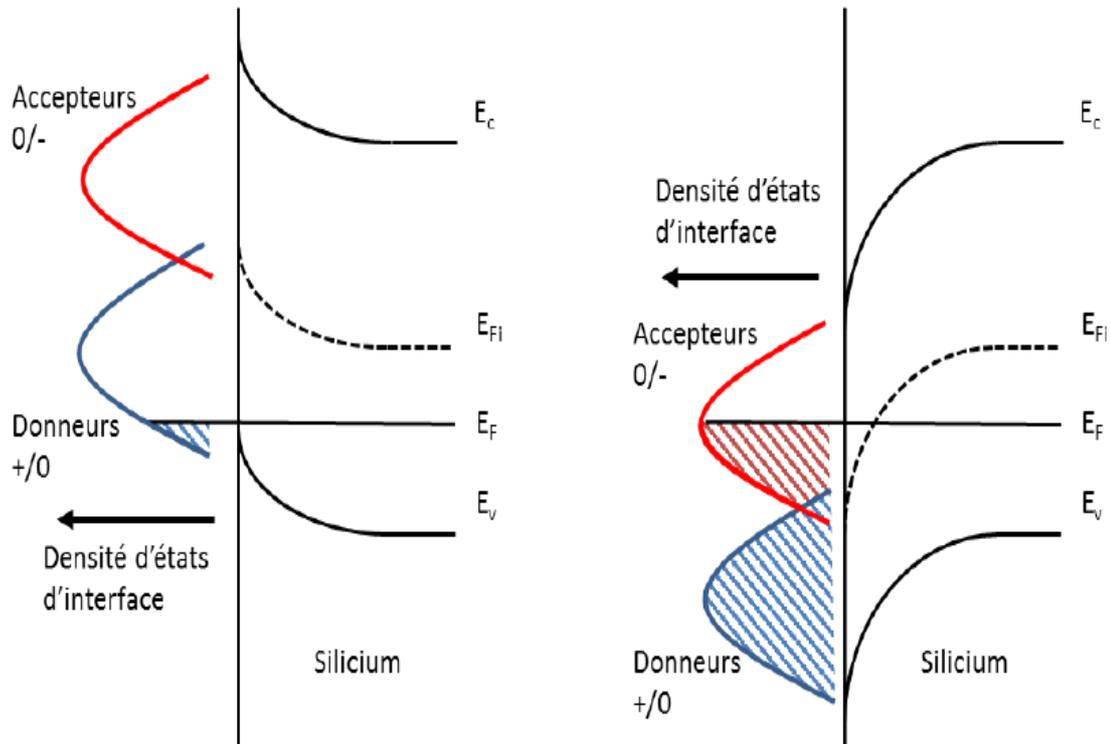


Figure I.11 : Remplissage des pièges de surface en fonction de leur position par rapport au niveau de Fermi et la courbure de bande [4].

8 Les étapes de fabrication d'une cellule solaire

Les étapes de fabrication d'une cellule solaire sont illustrées sur la figure I.12, ce diagramme résume le process technologique allant de la chimie à la métallisation, illustré selon le modèle de présentation adopté par J. F. Lelièvre [1].

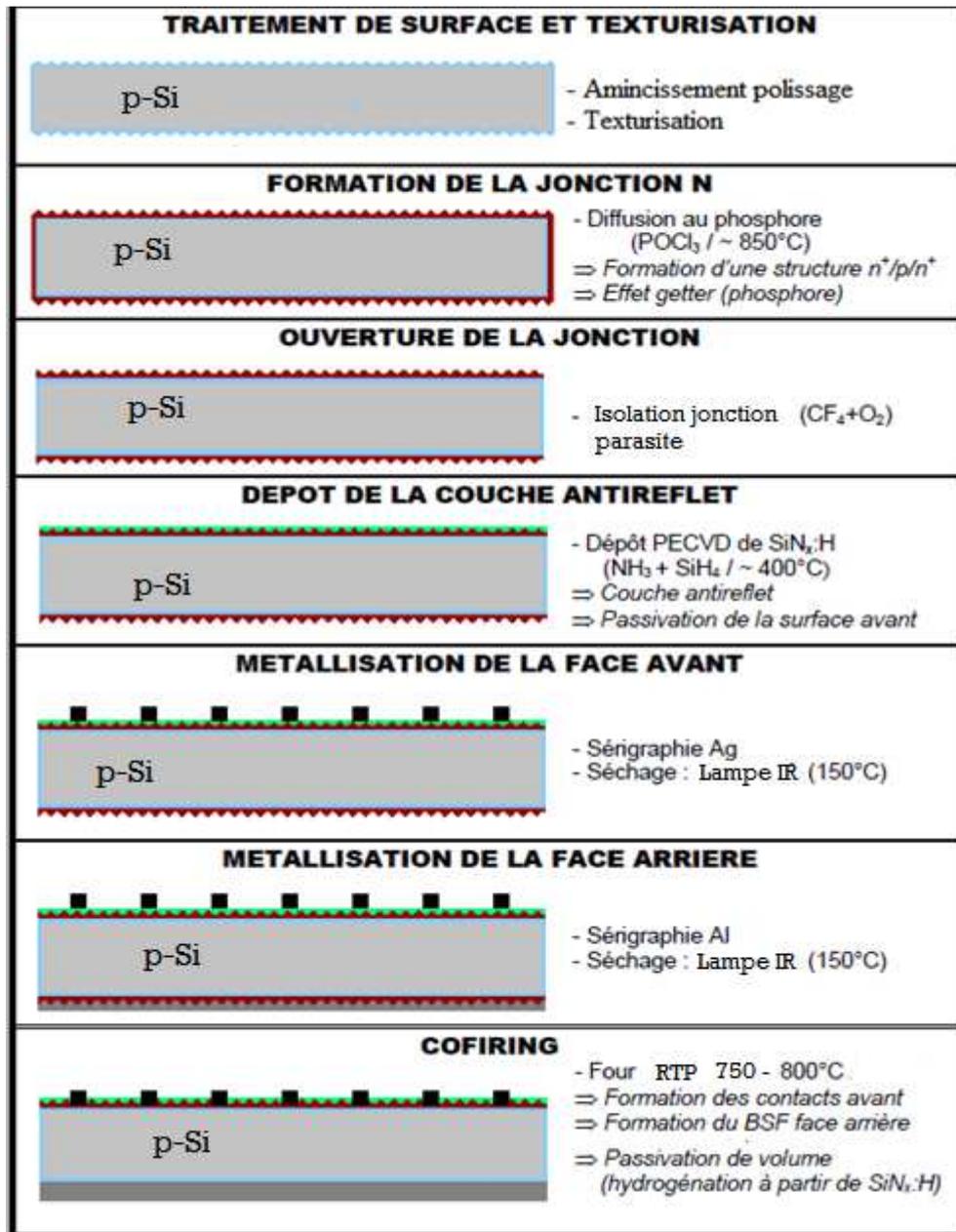


Figure I.12 : Schéma représentant les étapes de fabrication des cellules solaires au silicium cristallin.

➤ Traitement de surface et texturisation

L'étape de sciage entraîne des dommages à la surface des wafers. De ce fait, un décapage à la soude permet de retirer la zone perturbée en assurant un polissage de la surface. Cette étape est suivie par l'étape de texturisation, qui est entreprise sur les faces avant et arrière à l'aide d'une solution acide ou basique. La texturisation permet une meilleure absorption des photons incidents par réflexion.

➤ **Formation de la jonction n⁺p**

La formation de la jonction p-n, consiste à placer le substrat de silicium de type p dans un four de diffusion à environ 850°C pendant 20 minutes dans un mélange gazeux de N₂, O₂ et de POCl₃. Un verre au phosphore (P₂O₅) se forme sur toute la plaquette, à partir duquel le phosphore va diffuser sur une profondeur moyenne de 0.2 à 0.4 μm. On obtient ainsi une structure n⁺/p/n⁺. On procède ensuite à l'élimination du verre conducteur (P₂O₅), par acide fluorhydrique (HF à 10%). Les substrats sont ensuite rincés à l'eau désionisée.

➤ **Ouverture de la jonction**

Après diffusion, une jonction parasite se forme entre la face avant et la face arrière de la plaquette, de ce fait, l'isolation de cette jonction est indispensable. Pour cela les plaquettes sont introduites dans un réacteur plasma appelé plasma-etch, où on superpose les plaquettes les unes sur les autres (~ 400 à la fois) en vue de réaliser une gravure latérale. Le process se déroule sous un flux de (CF₄ + O₂ – 15 min à ≈ 100°C). Ainsi l'émetteur ne sera plus en contact avec la face arrière de la cellule.

➤ **Dépôt de la Couche antireflet (CAR) par PECVD et passivation de la face avant.**

Le nitrure de silicium hydrogéné (SiN_x: H) est ensuite déposé par PECVD afin de faire office de couche antireflet et de passivation. On peut noter également que la couche de SiN_x joue le rôle de barrière de diffusion contre les impuretés, réduisant le risque d'introduction pendant les étapes ultérieures d'impuretés métalliques, pouvant court-circuiter la jonction. De plus, les contacts métalliques lors de leur recuit pénétreront moins profondément dans l'émetteur [24].

➤ **Métallisation de la face avant**

Les contacts de la face avant sont déposés par sérigraphie avec une pâte d'argent (Ag) à travers un masque sur laquelle a été imprimé le motif de la grille par photolithographie. Ensuite, ils sont séchés dans un four de séchage à une température de 150°C pendant une dizaine de minutes.

➤ **Métallisation face arrière**

Une pâte en aluminium (Al) est ensuite déposée sur la quasi-totalité de la face arrière par sérigraphie par le même principe de dépôt de la face avant. De même, le métal est séché dans un four de séchage à une température de 150°C pendant une dizaine de minutes.

➤ Le recuit RTP

Cette étape consiste à la formation du contact métal-semiconducteur et de la passivation du volume et de la face arrière. En effet, le recuit simultané des contacts « co-firing » permet de combiner la formation du contact ohmique avant (à travers le SiN) et la création d'un champ électrique face arrière (Back Surface Field-BSF). Des effets de passivation par ce procédé peuvent être obtenus par hydrogénation (libération de l'hydrogène contenu dans la couche de nitrure de silicium SiN_x-H) en surface et en volume. Cette étape du process se fait au moyen d'un four RTP (Rapid Thermal Processing) sous ambiance (N₂/O₂) à une température d'environ 750°C à 800°C pendant 40 secondes.

9 Le contact métal/Semiconducteur

9.1 Formation de la barrière de potentiel

L'existence d'une barrière énergétique dans un contact métal-semiconducteur est liée aux valeurs différentes du niveau de Fermi des deux matériaux par rapport au niveau du vide, lorsqu'ils sont au repos, éloignés l'un de l'autre. Lors de leur mise en contact, il y a échange d'énergie jusqu'à ce que les niveaux de Fermi s'alignent pour former un système thermodynamique en équilibre. La barrière qui en résulte dépend des grandeurs caractérisant les interfaces métal-vide et semiconducteur-vide, qui sont : le travail de sortie du métal ($q\phi_s$) et l'affinité électronique ($q\chi_s$) du semiconducteur. Le diagramme de bandes d'énergie du contact est conditionné aussi par le type du matériau semiconducteur (n ou p) et par l'état de polarisation. En l'absence de polarisation, le transfert d'électrons se fait du matériau qui a le travail de sortie le plus petit [20].

La barrière présente aux électrons qui veulent transiter du métal vers le semiconducteur $q\Phi_b$ est donnée par :

$$q\Phi_b = q\Phi_M - q\Phi_s \quad (I.42)$$

a) Cas où $q\Phi_M < q\Phi_S$

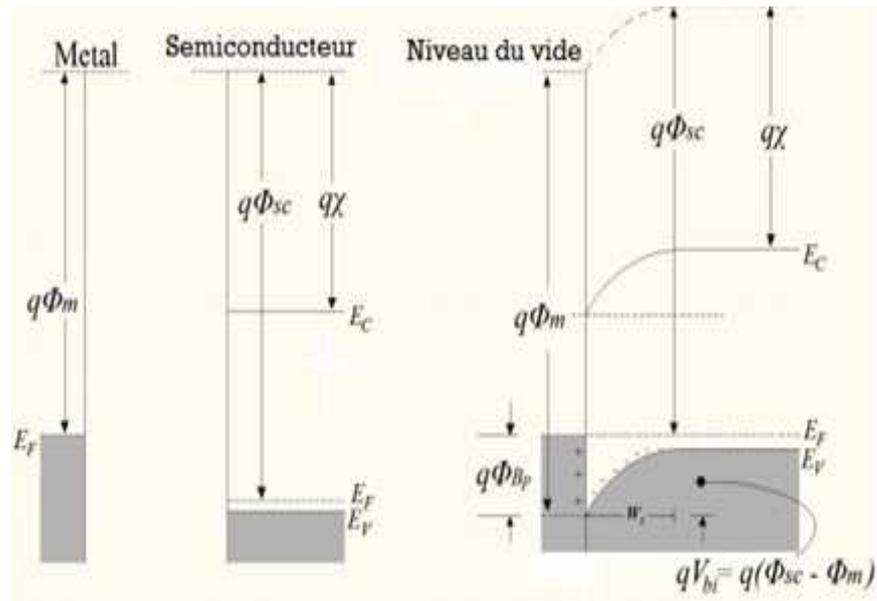


Figure I.13 : Contact métal-semiconducteur(p) avec $q\Phi_M < q\Phi_S$.

Soit le cas où le travail de sortie du métal $q\Phi_M$ est inférieur au travail de sortie du semiconducteur $q\Phi_S$. Lors de la mise en contact du métal et du semiconducteur, les électrons du semiconducteur situés près de l'interface possèdent une plus grande énergie que ceux du métal. Ils vont donc transférer vers le métal en laissant derrière eux les atomes donneurs positifs fixes.

Ce phénomène s'arrête lorsque l'alignement des niveaux de Fermi est réalisé. Une zone désertée (ZCE) apparait donc dans le semiconducteur.

En appliquant l'hypothèse de Shockley, on déduira que cette zone est entièrement dépourvue de porteurs majoritaires sur une épaisseur w . Au-delà, la densité des porteurs majoritaires est égale au dopage N du semiconducteur. Le contact est dit redresseur [20].

b) Cas où $q\Phi_M > q\Phi_S$

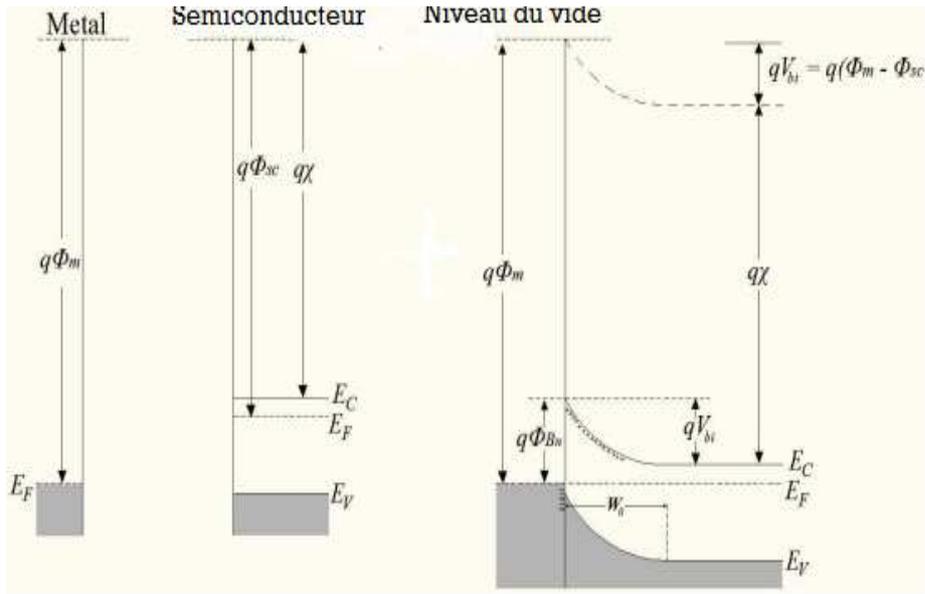


Figure I.14 : Contact métal-semiconducteur(p) avec $q\Phi_M > q\Phi_S$.

Soit le cas où le travail de sortie du métal ($q\Phi_M$) est supérieur au travail de sortie du semiconducteur ($q\Phi_S$). Lors de la mise en contact du métal et du semiconducteur, les électrons du métal situés près de l'interface possèdent une plus grande énergie que ceux du semiconducteur. Ils vont être donc transférés vers celui-ci.

Il apparaît une zone de déficit de porteurs négatifs dans le métal (phénomène insignifiant) et une accumulation de porteurs majoritaires dans le semiconducteur. Par conséquent, les niveaux de Fermi s'alignent. Il n'existe aucune zone dépourvue de porteurs majoritaires dans la structure. Cette dernière conduira l'électricité dès qu'une tension lui sera appliquée. Le contact est dit ohmique [20].

- Récapitulatif

Un contact métal-semiconducteur est ohmique ou redresseur suivant la différence des travaux de sortie et le type du semiconducteur :

- Quand $q\Phi_m > q\Phi_s$: Le contact métal-semiconducteur (p) est ohmique
Le contact métal-semiconducteur (n) est redresseur
- Quand $q\Phi_m < q\Phi_s$: Le contact métal-semiconducteur (p) est redresseur
Le contact métal-semiconducteur (n) est ohmique

10 Conclusion

Afin de mieux aborder le contexte de cette thèse, nous avons présenté ce premier chapitre comme étant un résumé des principaux pré-requis en termes de résultats et définitions. En commençant par le principe même de fonctionnement d'une cellule solaire ainsi que l'effet photoélectrique découvert par l'imminent physicien Albert Einstein en 1905. Nous avons par la suite donné un schéma électrique équivalent à une cellule solaire qui permettra de mieux comprendre l'influence de la passivation en volume et en surface sur les paramètres électrique d'une cellule PV.

A travers ce premier chapitre, on n'a pas omis de passer en revue les différents types de recombinaison qui peuvent intervenir sur un substrat au silicium cristallin. En s'attachant un peu plus particulièrement à celle en surface qui constitue le sujet de cette thèse, on a présenté les principaux défauts liés à cette dernière. Nous avons aussi relaté les différentes méthodes, qui ont été adoptées pour minimiser ces défauts de surface, à savoir la passivation chimique ainsi que la passivation par effet de champ.

Le premier chapitre a abordé aussi le phénomène de la présence des pièges très remarqué sur le silicium multicristallin en levant l'ambiguïté sur l'évaluation de la durée de vie des porteurs minoritaires moyennant la formulation de la durée de vie apparente. Cela sans oublier la présentation d'un résumé des principales étapes de fabrication d'une cellule solaire telle qu'adoptée au CRTSE ainsi qu'un bref rappel sur le contact métal-semiconducteur.

Références du chapitre I

- [1] J. F. Lelièvre, Thèse de Doctorat, *Elaboration de SiNx :H par PECVD : Optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïque*, INSA-Lyon (2007).
- [2] A. Bentzen, Thèse de Doctorat, *Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells*, Oslo University, October (2006).
- [3] Francis Lévy, *Traité des matériaux- physique et technologie des semiconducteur* p 61, Éditeur : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1994).
- [4] Mathieu Pawlik, Thèse de Doctorat, *Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement*, Ecole centrale de Lille, (2015).
- [5] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P. P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, and R. Corkish, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, N°. 8, pp. 4930–4937 (2003).
- [6] M. j Kerr, *Surface*, Thèse de Doctorat, *emitter and bulk recombination in silicon and developed silicon nitride passivated solar cell*, The Australian National University, Canberra, Australie (2002).
- [7] Ji Youn Lee, Thèse de Doctorat, *Rapid Thermal Processing of Silicon solar cells passivation and diffusion*, Université Albert Ludwigs Freiburg (2003).
- [8] J. Dziewior and W. Schmid, *Appl. Phys. Lett*, 31(5), 346–348 (1977).
- [9] R. A. Sinton and R. M. Swanson, *IEEE transactions on electron devices*, 34(6), 1380–1389 (1987).
- [10] W. Shockley and W.T. Jr. Read, *Physical Review*, vol. 87, N° 5, pp. 835–842 (1952).
- [11] R.N. Hall, *Physical Review*, vol. 87, N° 2, p. 387 (1952).
- [12] D. H. Macdonald, Thèse de Doctorat, *Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells*, Australian National University (2001).
- [13] A.B. Sproul, *J. App. Phys*, 76 (5), 2851-4, (1994).
- [14] H. A. Gebbie, M. Niseno, and H. Y. Fan, *physical review*, 91(1), 230–230, (1953).
- [15] J. A. Hornbeck and J. R. Haynes, *Physical review*, 97(2):311–321, (1955).
- [16] H. Y. Fan, *Physical review*, 92(6), 1424–1428, (1953).
- [17] J. R. Haynes and J. A. Hornbeck, *Physical review*, 90(1), 152–153, (1953).
- [18] J. R. Haynes and J. A. Hornbeck, *Physical review*, 100(2), 606–615, (1955).
- [19] L. A. Ragnarsson and P. Lundgren, *J. Appl. Phys.*, vol. 88, N°. 2, pp. 938–942, (2000).
- [20] D. Bertrand, Thèse de Doctorat, *Etude des mecanismes de formation des contacts ohmiques pour des transistors de puissance sur Nitrure de Gallium*, Université de Grenoble alpes (2006).

Chapitre II

Techniques de caractérisation

Chapitre II : Techniques de caractérisation

1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des différentes techniques de caractérisation employées tout au long de cette étude. Pour chacune de ces techniques, nous présenterons en premier lieu son principe de fonctionnement ainsi que ces bases théoriques. Ces méthodes de caractérisation s'intéressent principalement à l'étude de la passivation de surface et des interfaces Si-SiO₂ ainsi que les impuretés liées au volume limitant la durée de vie des porteurs minoritaires.

2 L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode non destructive de mesure de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de fines couches de matériaux diélectriques, semi-conducteurs ou métallique. L'appareil exploite la variation de polarisation elliptique d'un faisceau réfléchi sur la surface de l'échantillon dans un large domaine de longueurs d'onde, cas du spectro-ellipsomètre. Considérons le cas de la figure II.1 représentant une onde plane rencontrant une surface avec un angle d'incidence ϕ_0 . Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface et une autre partie est réfléchi par celle-ci. La polarisation devient rectiligne après que le faisceau ait traversé le polariseur et elliptique après réflexion sur la surface de l'échantillon. Enfin, elle redevient linéaire après l'analyseur. La position angulaire de l'analyseur étant fixe, il n'est pas nécessaire de disposer d'un détecteur insensible à la polarisation, ceci permet de placer le spectromètre (qui modifie la polarisation du faisceau) entre l'analyseur et le détecteur [1].

De ce fait, le champ électrique \vec{E}^i peut-être décomposé suivant un axe \vec{E}_p^i parallèle au plan d'incidence et un axe \vec{E}_s^i perpendiculaire au plan d'incidence. Le champ électrique après réflexion \vec{E}^r peut être représenté par le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle r_p et une polarisation perpendiculaire r_s [2] :

$$r_p = \frac{\vec{E}_p^r}{\vec{E}_p^i} = |r_p|e^{j\delta_p} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{\vec{E}_s^r}{\vec{E}_s^i} = |r_s|e^{j\delta_s} \quad (\text{II.1})$$

Les coefficients de réflexion sont des grandeurs complexes. Leur module $|r|$ représente la modification de l'amplitude de la composante du champ électrique et leur phase δ , le retard introduit par la réflexion.

En pratique, la quantité de lumière mesurée est le rapport entre le coefficient parallèle et le coefficient perpendiculaire que l'on écrit en ellipsométrie de la manière suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan \psi e^{j\Delta} \quad (\text{II. 2})$$

- $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ avec $(0 < \psi < 90^\circ)$
- $\Delta = \delta_p - \delta_s$ avec $(0 < \Delta < 360^\circ)$.

On appelle « angles ellipsométriques » les paramètres ψ et Δ qui représentent respectivement l'amplitude réfléchie du champ et la différence de phase après réflexion. Après réflexion d'une onde plane sur une surface, l'extrémité du vecteur du champ électrique décrit généralement une ellipse dont l'ellipticité est décrite par ψ et l'angle de rotation par Δ [1]. Les deux paramètres peuvent être mesurés de manière indépendante et absolue.

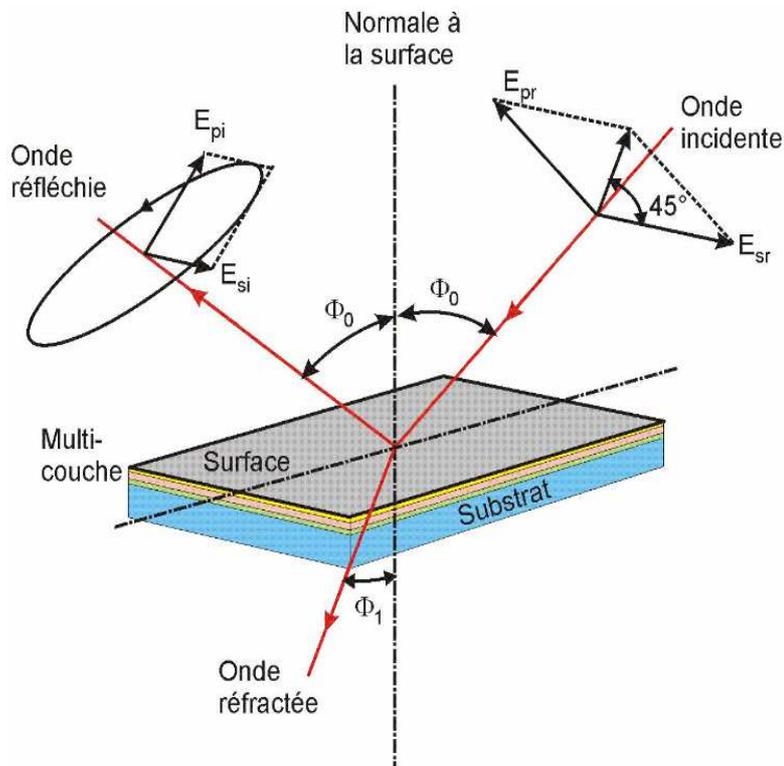


Figure II.1 : Principe de la mesure par ellipsométrie et ses différents paramètres.

Pratiquement, la mesure de ρ conduit à l'identification de deux quantités (ψ et Δ , ou $\tan \psi$ et $\cos \Delta$). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permettra le calcul des deux paramètres de l'échantillon à savoir : les indices « n » et « k » d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue. Autrement, on pourra déterminer l'indice « n » et l'épaisseur « e » d'un dépôt connaissant son coefficient d'extinction k , en utilisant un logiciel de calcul.

Les mesures de ce type de paramètres réalisées dans le cadre de ce travail ont été effectuées par ce type d'ellipsomètre, c'est-à-dire à une seule longueur d'onde. Ce dernier, opérant selon la méthode de zéro. Cette méthode utilise l'extinction du signal pour effectuer une mesure angulaire. Le montage optique est constitué d'une source monochromatique (laser ou lampe filtrée), d'un dépolariseur, d'un compensateur (par exemple une lame quart-d'onde), d'un analyseur et d'un photomultiplicateur [3]. Un tel montage est représenté sur la figure ci-après :

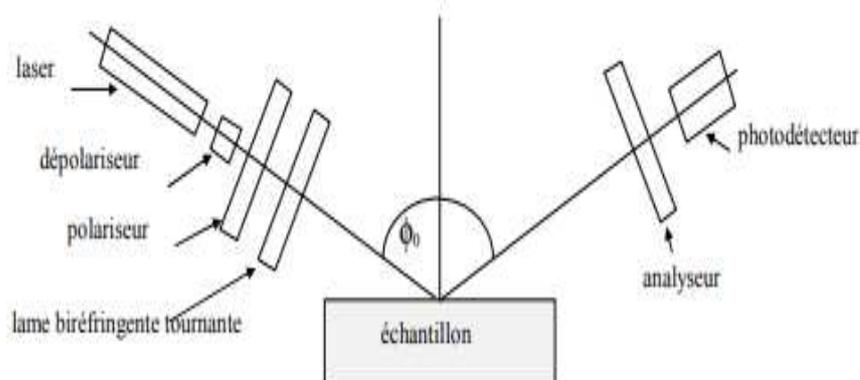


Figure II.2 : Schéma de principe d'un ellipsomètre à une seule longueur d'onde.

La lumière émise par un laser He-Ne à la longueur d'onde de 633 nm traverse successivement trois éléments (Figure II-2) avant de frapper la surface de l'échantillon sous une incidence φ_0 [4] :

- Un dépolariseur (plus précisément un polariseur circulaire)
- Un polariseur « rectiligne » dont la direction de polarisation fait un angle fixe θ par rapport au plan d'incidence (vertical) de l'échantillon
- Une lame biréfringente quart-d'onde tournant à la vitesse de 6000 tr/min (fréquence 100 Hz) ; il s'agit d'une lame en quartz, taillée parallèlement à l'axe optique, d'une épaisseur multiple de $\lambda/4$. Cette lame introduit une modulation de polarisation en fonction du temps, à sa sortie la lumière passe successivement par une polarisation linéaire, elliptique circulaire en fonction de l'orientation des axes rapide et lent de la lame quart-d'onde par rapport à l'orientation fixe du polariseur.

Après réflexion, la lumière traverse un analyseur dont la direction de polarisation fait un angle fixe α par rapport au plan d'incidence ; elle est ensuite recueillie par un photodétecteur (photodiode).

3 La spectroscopie infrarouge (FTIR)

Cette technique est une spectroscopie vibrationnelle basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon. Toute molécule émet, à travers ses liaisons chimiques, des vibrations de différents types (élongation, déformation...). Ces vibrations vont absorber le rayonnement infrarouge incident à des longueurs d'ondes différentes selon la nature de la liaison. La position (longueur d'onde convertie en nombre d'onde) et la forme des bandes d'absorption d'un spectre sont donc caractéristiques des groupements chimiques formant l'échantillon analysé. Ainsi, un composé particulier (par exemple un polymère) donne une empreinte spectrale d'absorption dans l'infrarouge qui lui est propre et pourra être identifié [5].

Pour l'analyse, le faisceau infrarouge provenant de la source via un interféromètre (qui va moduler les longueurs d'onde du faisceau en interférogramme), est soit transmis à travers (en coupe, ou en couche mince) un substrat transparent à l'infrarouge, soit réfléchi sur l'échantillon (par réflexion spéculaire ou par réflexion totale atténuée ATR) jusqu'à un détecteur. Ce dernier donne le signal sous forme d'interférogramme qui est converti en spectre infrarouge par transformée de Fourier. L'intensité de l'absorption est en principe proportionnelle à la concentration du groupement chimique concerné, ce qui fait que la technique peut être quantitative (à partir de courbes d'étalonnage) [5]. La figure II-3. Illustre le principe d'une telle analyse.

La Transformation de Fourier est un artifice mathématique qui permet de décomposer un interférogramme en une somme de fonctions sinusoïdales, représentant chacune une onde donnée. La fréquence et l'amplitude de ces ondes sont calculées à partir des données de l'interférogramme [6].

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence, mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} [5] :

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\text{m})} \quad (\text{II. 3})$$

Par abus de langage, ce nombre est parfois appelé « fréquence de vibration » ce qui s'explique par la proportionnalité entre fréquence et longueur d'onde :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad \bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu}{c} \quad (\text{II. 4})$$

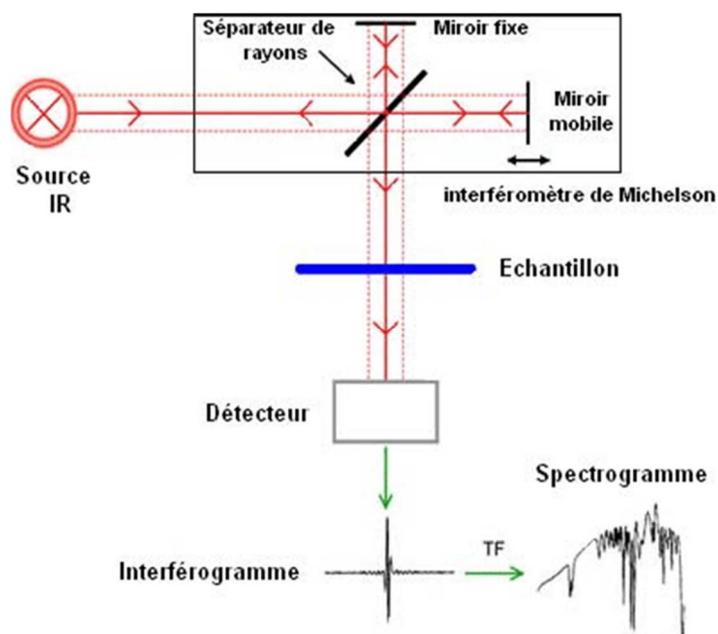


Figure II.3 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

3.1 Le spectre FTIR

En soumettant un échantillon à un balayage du spectre infrarouge, l'intensité absorbée par celui-ci, variera en fonction de la nature des éléments et des liaisons chimiques qui le composent. Les spectres obtenus représentent pour chaque longueur d'onde, le rapport des intensités transmises, avec ou sans échantillon. Ce rapport est appelé transmittance T . Il est ensuite possible de déterminer l'absorbance A [7, 9]. L'intensité transmise à travers l'échantillon est définie selon :

$$I = I_0 e^{-d\alpha} \quad (\text{II. 5})$$

Avec : I : l'intensité transmise

I_0 : l'intensité incidente

α : le coefficient d'absorption de l'échantillon (cm^{-1})

d : l'épaisseur de l'échantillon (cm)

A cause des perturbations dues aux interactions dipôle/dipôle (atomes différents formant une molécule), les spectres obtenus présentent des pics élargis, appelés bandes d'absorption.

La longueur d'onde, la forme et l'intensité des bandes d'absorption observées sur le spectre FTIR sont caractéristiques de la structure moléculaire de l'échantillon.

Un même groupe chimique peut cependant donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations de déformation (bending) et les vibrations d'élongation (stretching) qui se déclinent en fonction de leur symétrie.

4 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM), d'après l'anglais « Atomic Force Microscopy » permet de donner des images avec une topographie des surfaces de résolution atomique ou proche de la résolution atomique, en étant capable de quantifier la rugosité de la surface des échantillons jusqu'à l'échelle de l'angström. En plus de présenter une image des surfaces, l'AFM peut aussi donner des mesures quantitatives de la taille des éléments.

Son principe de fonctionnement consiste à analyser une surface point par point grâce à un balayage par une sonde. Cette dernière est constituée d'une pointe très fine, positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Ce type de microscopie fonctionne en mesurant l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes surfaciques d'un échantillon. Quand la pointe est à proximité d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent une déviation du levier qui suit la loi de Hooke (étude des déformations sous une contrainte donnée).

L'analyse de la déviation du levier à l'aide d'un laser, permet à la fois de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon (figure II-4) [9].

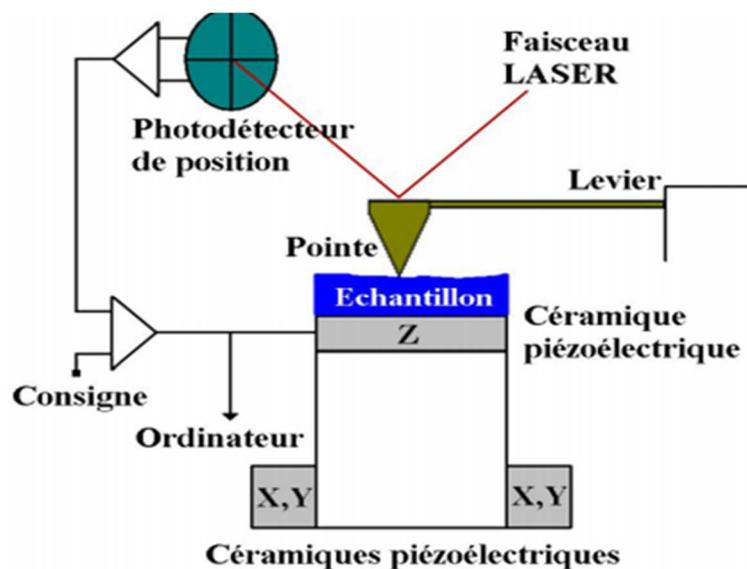


Figure II.4 : Illustration du principe d'imagerie via la mesure des forces d'interaction qui s'exercent entre les atomes d'une surface et ceux d'une pointe sonde.

4.1 Description des différents constituants du microscope à force atomique

Les microscopes à force atomique sont composés de 3 parties principales [10-12] :

- 1- Le levier et la pointe,
- 2- Les tubes piézoélectriques,
- 3- Le détecteur photodiode.

4.1.1 Le levier et la pointe

Le levier de l'AFM est une pièce flexible sur laquelle est fixée la pointe d'analyse et dont la face supérieure permet de réfléchir le faisceau laser vers le détecteur.

La pointe est la partie de l'appareil en contact permanent ou périodique avec l'échantillon. La résolution du microscope dépend principalement de la taille de l'apex nanométrique de la pointe (sommet de la pointe).

Plus l'apex sera petit, plus la résolution sera élevée. En pratique, on obtient une résolution maximale quand la pointe est fonctionnalisée avec une molécule diatomique linéaire comme le monoxyde de carbone (CO), ce qui permet d'avoir un apex mono-atomique. La pointe est souvent en nitrure de silicium Si_3N_4 ou en silicium sous forme de pyramide.

4.1.2 Les tubes piézoélectriques

Un premier tube piézoélectrique permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace. Les céramiques piézoélectriques sont des matériaux qui se contractent ou s'étirent en présence d'un gradient de tension électrique. En pratique, quatre électrodes sont placées sur la surface extérieure du tube sur lequel est placé l'échantillon, tandis qu'une électrode unique couvre l'intérieur (figure II.4) : appliquer une tension sur une ou plusieurs électrodes, entraîne la contraction ou l'étirement du tube, ce qui met en mouvement le support de l'échantillon. Les électrodes extérieures permettent les mouvements dans les directions XY, tandis que l'électrode interne permet le mouvement dans la direction Z. En outre, un autre tube piézoélectrique permet les mouvements du levier.

4.1.3 Le détecteur photodiode

Afin de pouvoir observer la déviation du levier et la traduire en signal, les AFM sont équipés de photodiodes sur lesquelles va se refléter le rayon laser.

5 La spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qualitative et quantitative, de substances absorbant un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm.

Lorsqu'une substance absorbe dans le domaine du visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$), l'œil ne perçoit en regardant cette substance, que les radiations non absorbées, c'est pourquoi celle-ci apparaît colorée, de la couleur complémentaire à celle de la radiation absorbée [13].

5.1 Principe

Soit un faisceau parallèle de lumière monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité P_0 , traversant une solution absorbante de concentration C sur une longueur de cuve de 1 cm. L'intensité du faisceau émergent est P . On définit la transmittance par [13] :

$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{\text{Intensité de lumière transmise}}{\text{Intensité de lumière incidente}} \quad (\text{II.6})$$

L'absorbance quant à elle est défini par :

$$A = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.7})$$

Principalement la mesure de l'absorbance repose sur les lois de Beer-Lambert. Cette loi est une relation donnant la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu transparent (généralement une solution, mais peut aussi se faire sur des lames de verre). Cette loi dit, que si un faisceau de photon d'intensité initiale « I_0 » traverse une cuve de longueur « L » (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration « C » mol.L⁻¹, l'intensité « I » une fois la cuve traversée aura comme valeur [14] :

$$I = I_0 \exp(-KLC) \quad (\text{II.8})$$

Avec K : Le coefficient molaire d'absorption.

L'absorbance à partir de cette loi peut être décrite par [13] :

$$A = \varepsilon(\lambda).L.C \quad (\text{II.9})$$

Où :

C : Concentration (mol.L⁻¹) dans un solvant non absorbant ou dont l'absorption est compensée.

ε : Coefficient d'extinction molaire du soluté.

L : Longueur de la cuve (cm).

ε : Dépend de la substance absorbante, de la longueur d'onde du faisceau λ et de la température.

5.2 Le Spectrophotomètre

Un spectrophotomètre tel que représenté en figure II.5 est constitué de 4 parties essentielles, à savoir [15] :

a- La source lumineuse : constituée de :

- Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine UV (190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652,1nm).
- Une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 380 à 800 nm (Visible).
- Une lampe à décharge au xénon utilisée dans le domaine UV et visible. Ce type de lampe est très énergétique. Elle fonctionne sous forme de flash, juste au moment de faire une mesure.

b- Le monochromateur

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

c- Le compartiment échantillon

Contient l'échantillon, la référence et les accessoires.

d- Le détecteur : il est constitué de :

- **La photodiode** (semi-conducteur)

Lorsqu'un photon rencontre un semiconducteur, il peut transférer un électron de la bande de valence (niveau énergétique bas) vers la bande de conduction (niveau énergétique haut) en créant une paire électron - trou. Le nombre de paires électrons - trous est fonction de la quantité de lumière reçue par le semiconducteur, qui peut donc être utilisé en tant que détecteur optique.

- **Le photomultiplicateur**

Une radiation incidente arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique. Cet électron est alors accéléré vers une seconde électrode appelée dynode portée à un potentiel supérieur. L'énergie de l'électron incident est suffisante pour arracher plusieurs autres électrons et ainsi de suite, d'où l'effet multiplicatif. Pour un électron arraché sur la cathode, on peut récupérer jusqu'à 10^6 électrons sur l'anode.

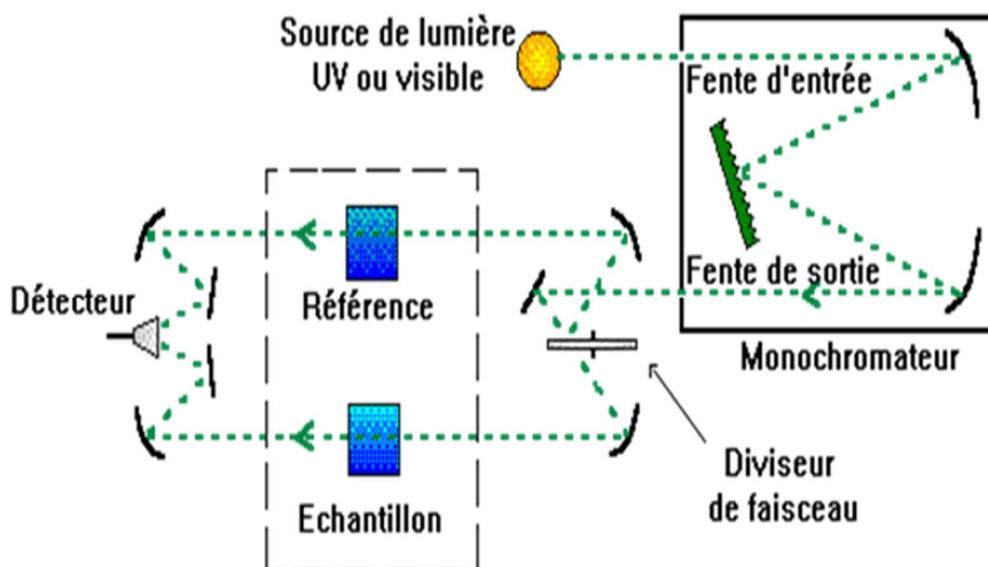


Figure II.5 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

6 La spectrométrie de masse

6.1 Définition

La spectrométrie de masse est une technique analytique permettant de mesurer le rapport masse sur charge de molécules chargées en phase gazeuse. Le principe consiste donc à ioniser des espèces, généralement neutres à l'état naturel, de les transférer en phase gazeuse et de mesurer leurs rapports m/z , où m est la masse du composé et z sa charge.

Un spectromètre de masse se compose de trois modules :

Une source d'ions, au sein de laquelle les composés à analyser sont ionisés et transférés en phase gazeuse. Le choix de la technique d'ionisation à utiliser est crucial et dépend de la nature du composé à analyser. De plus, il est nécessaire de contrôler l'énergie mise en œuvre lors de cette étape afin d'éviter de détruire ou de détériorer les ions d'intérêt.

Un analyseur de masse porté à très basse pression (10^{-5} à 10^{-10} hPa). Son rôle est de mesurer le rapport m/z des ions formés en les séparant en fonction de celui-ci, lorsqu'ils sont soumis à des champs électriques ou magnétiques.

Enfin, un détecteur dont le rôle est de transformer le signal ionique en signal électrique amplifié. Ce dernier peut ensuite être traité par un système informatique donnant le résultat de l'analyse sous forme d'un spectre de masse [16].

6.2 La technique SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry

6.2.1 Le principe

La technique SIMS est une technique d'analyse de surface qui présente une excellente sensibilité ainsi qu'une bonne résolution latérale et/ou en profondeur suivant l'application envisagée [17, 18]. La surface est pulvérisée par un bombardement ionique. L'énergie typique des ions primaires est entre 500 eV et 30 keV selon l'application [17, 19, 20]. L'analyse SIMS est une technique d'analyse destructive. Les ions primaires sont émis par une source à ions avant d'être accélérés vers l'échantillon à analyser. Au niveau de l'échantillon les interactions ions – substrat dépendent du type d'ions primaires, des conditions de bombardement et de la cible. Des atomes/molécules et des ions sont éjectés de l'échantillon. Pour la technique SIMS, les ions soit positifs, soit négatifs sont détectés. Dans le spectromètre de masse, les ions sont sélectionnés selon leurs masses. Finalement, l'intensité des ions secondaires est mesurée par des détecteurs [17, 21].

La technique SIMS est subdivisée en SIMS statique et en SIMS dynamique [17, 21].

En SIMS statique la dose d'irradiation (max. 10^{13} ions/cm²) est tellement faible que seulement une partie de la première monocouche est analysée. Le temps entre deux impacts d'ions primaires est suffisamment élevé pour que les cascades de collisions provoquées entre deux impacts successifs n'interfèrent pas. La zone d'impact est très peu endommagée et les molécules de la surface sont peu fragmentées. La SIMS statique est donc utilisée pour l'analyse d'extrême surface et pour obtenir des informations organiques.

En SIMS dynamique les doses d'irradiation (10^{16} – 10^{18} ions/cm²) sont beaucoup plus élevées. La vitesse de pulvérisation est nettement plus importante et la composition de la cible peut être suivie jusqu'à une profondeur de quelques μm . Par contre, l'information moléculaire est détruite.

Le principe de fonctionnement de l'instrument SIMS peut être décrit tel qu'illustré sur la figure II.6 comme suit :

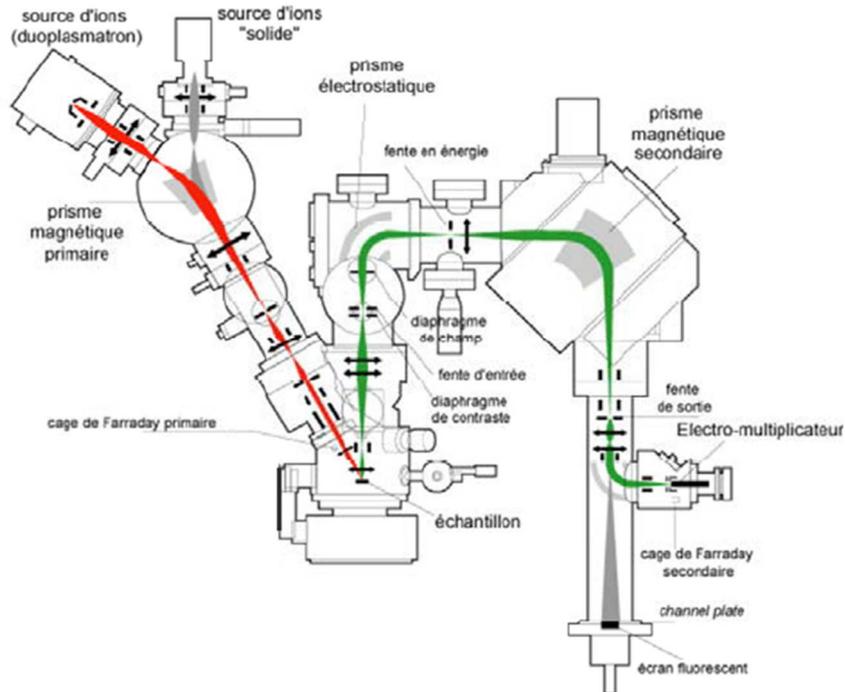


Figure II.6 : Image de l'instrument SIMS de Cameca IMS4f disponible au CRTSE.

La trajectoire des ions primaires et des ions secondaires à travers le système optique du SIMS IMS4f est montrée dans la Figure II.6.

Les ions primaires générés dans la source à ions sont dirigés à travers la colonne primaire sur l'échantillon (faisceau rouge dans Figure II.6) Le faisceau primaire est filtré en masse par un champ magnétique appelé PBMF (Primary Beam Mass Filter) [17].

Dans la colonne secondaire du SIMS IMS4f, les ions secondaires venant de l'échantillon et accélérés par un champ électrique sont analysés. La trajectoire des ions secondaires à travers le système optique du SIMS IMS4f est marquée en vert dans la Figure II.6, où nous avons un système de collection des ions secondaires, un système de transfert, un secteur pour séparer les ions secondaires selon leur énergie et leur masse et un secteur de détection pour analyser l'échantillon.

6.2.2 Domaines d'application de la technique SIMS

La technique SIMS est particulièrement sensible, ce qui la rend intéressante dans le cadre d'analyse de surface pour la détection et la localisation d'éléments avec des concentrations du ppm [19, 22], voire du ppb [23].

Une autre application du SIMS est la réalisation de profils en profondeur qui révèlent la distribution d'un ou de plusieurs éléments en fonction de la profondeur dans l'échantillon [24, 25]. Le profilage en profondeur peut être utilisé pour suivre les traces, pour analyser des implants, pour déterminer la composition d'un échantillon et pour analyser des empilements de plusieurs couches. Ceci est une application importante dans le domaine de l'analyse des semi-conducteurs. Ainsi les semi-conducteurs standards comme le Silicium, l'InP, le Ge et le GaAs sont bien étudiés [26 – 32].

7 La technique Quasi-steady state photoconductance (QSSPC)

La technique Quasi-steady state photoconductance permet d'évaluer la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires en surface et en volume dans un semiconducteur. Un tel dispositif est réalisé à partir d'une lampe flash qui permet de fournir l'illumination pendant un temps bref et d'un détecteur (pont RF) situé sur le porte échantillon, comme illustré sur la figure II.7. L'expression généralisée dans le calcul de cette durée de vie effective est décrite par l'équation suivante [33] :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n(t)}{g_E - \frac{d\Delta n(t)}{dt}} \quad (\text{II. 10})$$

Avec : g_E est la génération d'état stable et Δn représente les électrons générés ou en excès.

Les excès de porteurs de charge peuvent être injectés dans un échantillon semiconducteur au moyen d'une illumination, ce qui entraîne une conductance accrue de l'échantillon. Autrement dit, les porteurs photogénérés vont créer ce qu'on appelle, une photoconductance. Si le nombre de piège non recombinant est négligeable dans l'échantillon, les densités de porteurs minoritaires et majoritaires en excès sont égales, et la photoconductance σ est donnée par l'expression [34] :

$$\Delta\sigma = q\Delta n (\mu_n + \mu_p)w \quad (\text{II. 11})$$

μ_n et μ_p sont respectivement les mobilités des électrons et des trous, et W l'épaisseur de l'échantillon.

Le calcul de la densité de charge peut être déduit à partir de l'équation suivante :

$$\Delta n = \frac{\Delta\sigma}{q(\mu_n + \mu_p)w} \quad (\text{II. 12})$$

A partir de la mesure expérimentale de l'intensité lumineuse incidente, le taux moyen de génération par unité de volume au sein de l'échantillon est donné par [33, 35] :

$$g_E = \frac{N_{ph} f_{abs}}{w} \quad (\text{II. 13})$$

Où : N_{ph} est le flux de photons mesuré, pour le spectre solaire standard (AM1.5G \equiv 1 sun), $N_{ph} = 2.10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [49].

f_{abs} : est la fraction de photons absorbés dans le matériau de l'échantillon, déterminée par réflexion en surface et transmission à travers l'échantillon.

Ainsi, connaissant les variations de l'intensité lumineuse et de la conductivité en fonction du temps, la durée de vie effective peut être calculée. Notons que l'équation (II.10) est valable pour toutes les valeurs de durée de vie effective et toutes les valeurs de constante de temps du flash lumineux, servant à réaliser la photogénération.

Dans ce qui suit nous allons présenter brièvement les méthodes de mesures utilisées, qui exploitent les cas limites de l'équation (II.10) [33].

- **Mode transitoire ("Transient") :**

L'injection des porteurs est réalisée à l'aide d'un court flash lumineux ($\sim 15\mu\text{s}$) avec une faible constante de temps τ_{flash} et donc une décroissance rapide. Les mesures de variation de photoconductivité débutent, lorsque le taux de photogénération atteint de très faibles valeurs (il peut même être nul). On a alors :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n(t)}{\frac{d\Delta n(t)}{dt}} \quad \text{car } g_E \ll \frac{d\Delta n(t)}{dt} \quad (\text{II. 14})$$

Dans ce mode opératoire, la connaissance du taux de génération "G" n'est donc pas nécessaire. Les valeurs de durée de vie doivent cependant être supérieures à la durée de décroissance du flash lumineux, car la mesure est effectuée lorsque le taux de génération est très faible, voire nul (soit pour $t \geq t_{flash}$). En général, ce mode de mesure est adapté pour des durées de vie supérieures à $100 \mu\text{s}$ [33].

- **Mode quasi-stationnaire (QSS) :**

Cette technique, développée par Sinton et Cuevas [36], se base sur la mesure de photoconductivité en mode stationnaire (steady-state), pour lequel l'éclairement, et donc le taux d'injection est maintenu constant au cours du temps. Cela nous conduit à écrire :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{g_E} \quad \text{car } \frac{d\Delta n(t)}{dt} = 0 \quad \text{et } g_E = cte \quad (\text{II. 15})$$

Dans le mode quasi-stationnaire (QSS), l'échantillon est éclairé par un flash lumineux assez long (~ 7 ms) ayant une constante de temps importante ($t_{\text{flash}} \sim 2$ ms). La mesure de variation de conductivité a lieu durant la période de décroissance de l'intensité du pulse lumineux. Dans ces conditions, le flux de photons N_{ph} est considéré comme constant pour chaque intervalle de temps dt (la variation de g_E est beaucoup plus lente que celle de Δn). La durée de vie effective devient :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta\sigma}{qN_{\text{ph}}f_{\text{abs}}(\mu_n + \mu_p)} \quad (\text{II. 16})$$

Ce mode de mesure est particulièrement adapté pour les échantillons ayant des durées de vie (< 100 μs). Cependant pour des valeurs de τ_{eff} plus importantes, les erreurs deviennent trop grandes et il est préférable d'utiliser soit une illumination constante soit le mode transitoire.

- **Mode généralisé ("Generalized")**

Nagel et al [37] ont unifié les modes transitoires et quasi-stationnaire dans un modèle généralisé. Cela permet en particulier de mesurer plus précisément les durées de vie pour les domaines normalement compris entre les deux premiers modes. En revanche, la décomposition de la durée de vie effective en ses contributions volumiques et surfaciques semble plus ambiguë, puisque les conditions de mesure sont intermédiaires [38].

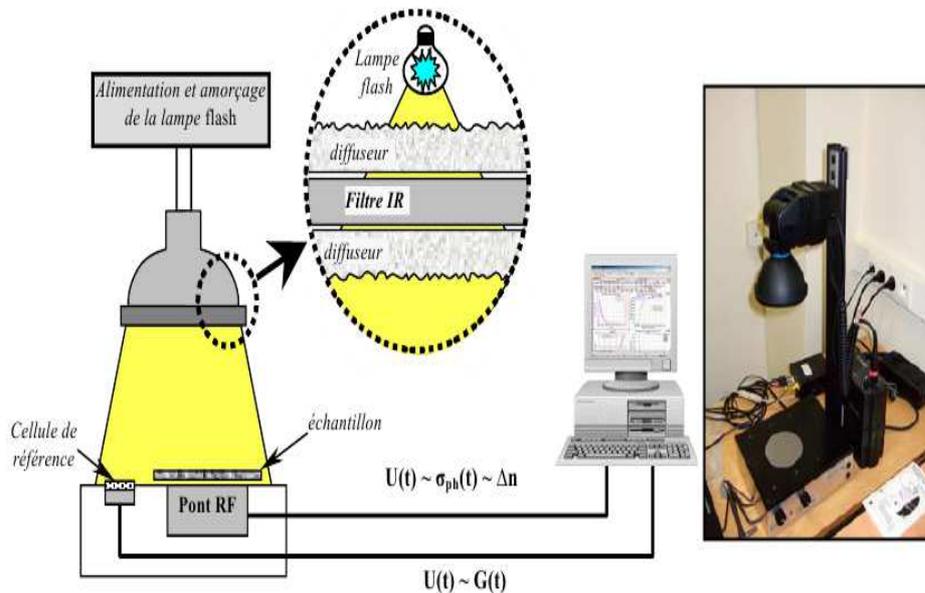


Figure II.7 : Présentation d'un dispositif de mesure de la durée de vie effective.

8 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique ou SIE

La spectroscopie d'impédance est un terme qui recouvre les techniques de mesure de la réponse électrique linéaire d'un matériau donné et l'analyse de cette réponse, pour produire des informations sur les propriétés physico-chimiques du système étudié, car tout système physique ou chimique, peut se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ...etc.

Cette méthode d'analyse par des mesures impédancemétriques a été introduite en 1960 par Sluyters [39, 40]. Elle consiste à superposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension de l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les réponses qui en découlent permettent alors de séparer les processus élémentaires se déroulant aux interfaces et de déterminer les paramètres cinétiques des étapes élémentaires, qui constituent le processus électrochimique global, à savoir [41] :

- Le transfert de charge,
- Le transport de matière,
- Les phénomènes d'adsorption et désorption

8.1 Principe de la mesure par spectroscopie d'impédance

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure II.8).

Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $h(\omega)$ telle que $y(\omega) = h(\omega).x(\omega)$, $x(\omega)$ et $y(\omega)$ étant respectivement les transformées de fourrier de $x(t)$ et $y(t)$ [42].

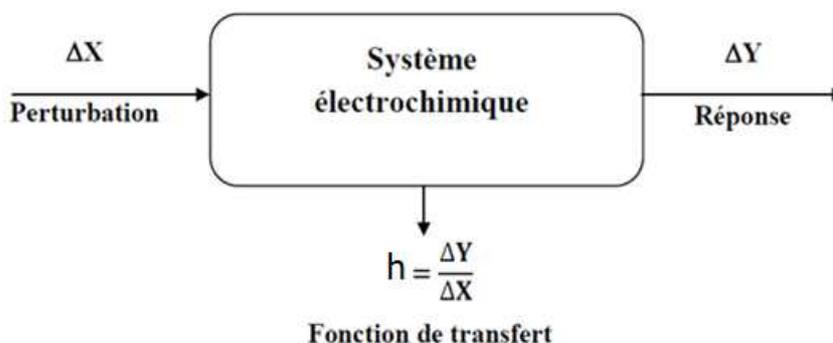


Figure II.8 : Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale, le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = a \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = b \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) \quad (\text{II.17})$$

En mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (Fig II.9). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous forme :

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\varphi} = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \quad (\text{II.18})$$

$$\text{Son module s'écrit alors : } |Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2} \quad (\text{II.19})$$

$$\text{Et son angle de déphasage : } \varphi = \arctg\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right) \quad (\text{II.20})$$

Les systèmes étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Fig. II.9). Le tracé de cette fonction permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste toujours dans le domaine linéaire [42].

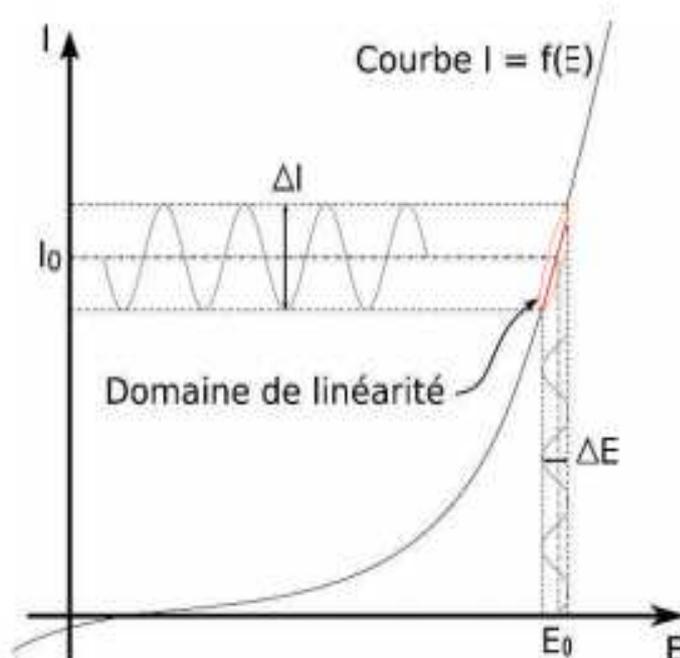


Figure II.9 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaire de calculs destiné à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance. L'analyse en fréquence de l'impédance permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leurs fréquences caractéristiques (ou constantes de temps). Les phénomènes rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption...) se manifestent à basse fréquence [43].

8.2 Les différentes représentations

L'approche par réseau électrique équivalent, consiste à déterminer le comportement de l'impédance complexe du circuit en fonction d'un schéma simple, par exemple la mise en parallèle d'une capacité et d'une résistance. Des modèles plus complexes ont été introduits, comme l'impédance de Warburg (qui modélise des phénomènes de diffusion) pour tenir compte de comportements plus complexes [44]. Une description des cas rencontrés dans ce travail de thèse sont présentés dans ce qui suit.

8.2.1 Cas de la résistance R

Son impédance est indépendante de la fréquence $Z = R$, son spectre d'impédance se réduit à un point sur l'axe des réels [44].

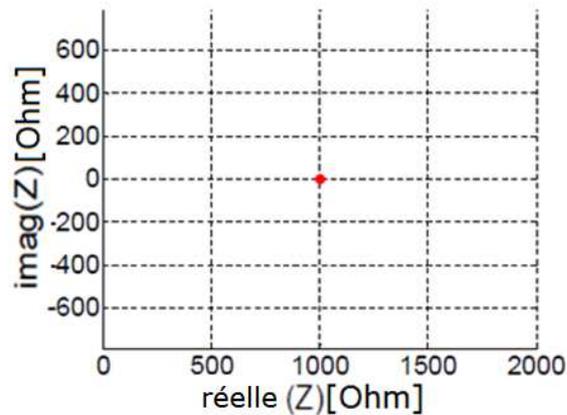


Figure II.10 : Cas de la représentation d'une résistance dans le digramme de Nyquist.

8.2.2 La capacitance C

Son impédance est $Z_c = \frac{1}{j\omega C}$ ce qui était observé pour la résistance se retrouve dans les spectres. Les spectres sont des courbes dans le plan complexe paramétrées par la pulsation ω [43].

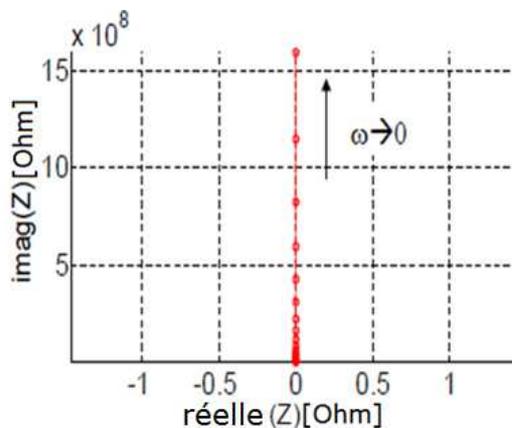


Figure II.11 : Cas de la représentation d'une capacité dans le digramme de Nyquist.

8.2.3 La combinaison (R, C)

L'impédance d'un dipôle série (R, C) est $Z = R + \frac{1}{j\omega C}$. On a donc dans Z une demi-droite ayant son origine sur l'axe des réels en $Z_r = R$. Le spectre est celui d'une capacitance, mais décalé le long de l'axe des réels d'une quantité R [44].

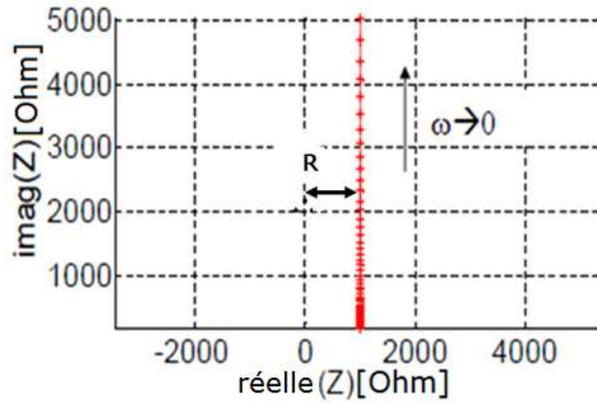


Figure II.12 : Cas d'un dipôle (R, C) série selon le digramme de Nyquist.

L'impédance d'un dipôle (R, C) parallèle, est un demi-cercle passant par l'origine. Aux basses fréquences, la courbe rejoint l'axe des réels, alors qu'aux hautes fréquences, $Z \sim R$.

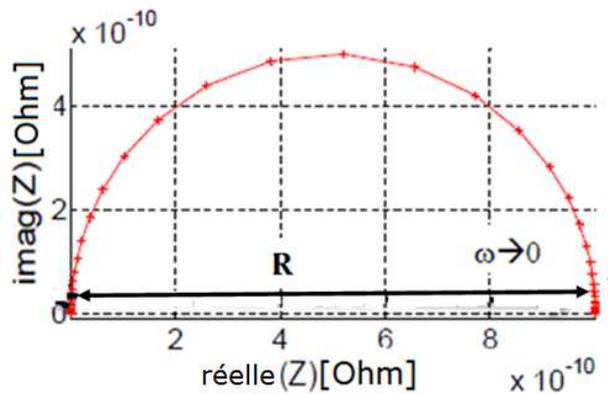


Figure II.13 : Cas d'un dipôle (R, C) parallèle selon le digramme de Nyquist.

8.3 Avantages et limitations de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est devenue un outil populaire dans la recherche à cause de sa facilité de mise en œuvre et parce que ses résultats peuvent souvent être corrélés avec des variables ou des processus physico-chimiques tels que : le transport de masse, la vitesse de réaction, la corrosion, les propriétés diélectriques, les défauts, les microstructures, la mobilité et la concentration des espèces mobiles, ...etc [44].

Les désavantages de la spectroscopie d'impédance, sont principalement dus aux ambiguïtés lors de l'interprétation [44] :

- Tous les systèmes réels possèdent une extension dans l'espace et leurs propriétés peuvent aussi être distribuées dans l'espace. Dans ces conditions, un circuit équivalent constitué d'un nombre fini d'éléments idéaux (R, L, C) peut-être inadapté pour modéliser la réponse du système étudié.
- Il y a un autre problème avec l'analyse par circuit équivalent. En effet un circuit équivalent comprenant 3 ou plus d'éléments, peut être réarrangé de multiples façons avec différentes valeurs de ces éléments et de garder toujours la même impédance, un circuit équivalent n'est donc pas unique.

9 La caractérisation capacité-tension (C-V)

Cette technique consiste à réaliser une mesure de capacité en fonction de la tension appliquée sur une structure de type MIS (Métal-Isolant-Semiconducteur) telle que représentée sur la figure II.14. Cette méthode permet, entre autres, de déterminer la quantité de charges et de défauts présents à l'interface diélectrique-silicium selon le type de diélectrique étudié.

La détermination de ces deux paramètres est particulièrement utile pour une application de la couche de diélectrique sur des cellules PV, car elle apporte des compléments d'information sur les valeurs de durée de vie des porteurs minoritaires [45]. Dans le cadre des études menées dans cette thèse, l'isolant est soit un oxyde de silicium soit un empilement de $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$.

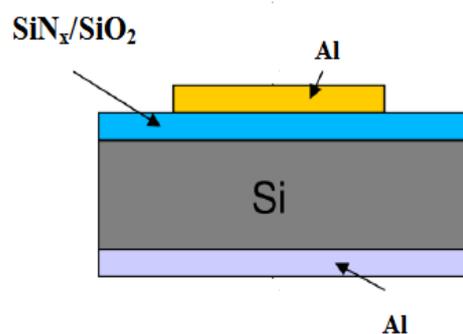


Figure II.14 : Schéma d'une structure MIS où l'isolant est un empilement $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$.

9.1 Structure MOS idéale

Le diagramme de bande simplifié d'une structure Métal-Oxyde-Semiconducteur de type p est présenté sur la figure II.15. Outre les niveaux d'énergie de Fermi, de la bande de valence et de conduction du semiconducteur, d'autres grandeurs sont repérées telles que le travail de sortie du

métal et celui du semiconducteur respectivement ϕ_m et ϕ_s , l'affinité électronique χ du silicium. Le potentiel $q\phi_F$ entre le niveau de fermi et le niveau de fermi intrinsèque est défini par : $q\phi_F = E_i - E_F$ [45]

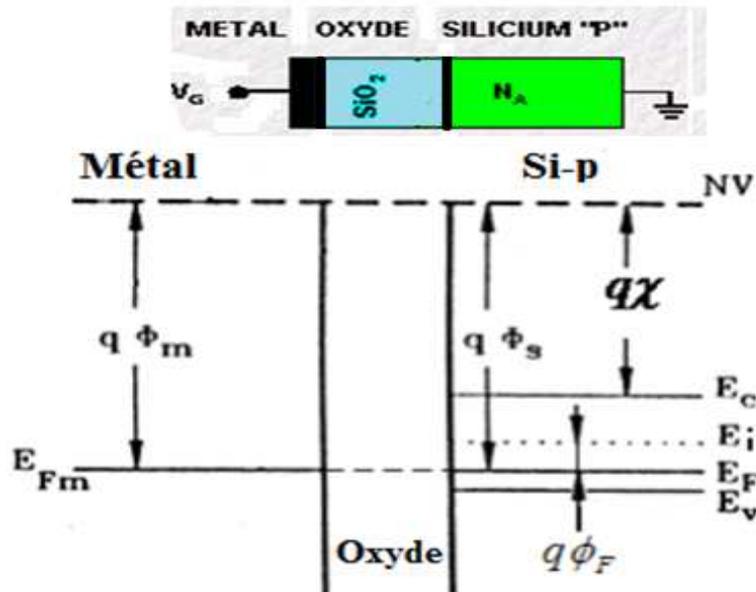


Figure II.15 : Le diagramme de bande d'une structure métal-Oxyde-Semiconducteur idéale de type p.

La hauteur de la barrière de potentiel entre le métal et le semiconducteur est toujours donnée par la différence des travaux de sortie du métal et du semiconducteur :

$$V_b = \phi_m - \phi_s \quad (\text{II.21})$$

La structure MOS idéale implique les trois points suivants [45] :

- La différence entre les travaux de sortie du métal et du silicium est nulle $q\phi_{ms} = 0$. Nous sommes en condition de bande plate lorsque la tension appliquée est nulle, autrement dit, la tension de bande plate $V_{FB} = 0$ V.
- L'isolant est exempt de charges électriques.
- L'interface isolant/semiconducteur ne présente aucun état d'interface.

Lorsqu'une tension V_g (tension de grille) est appliquée sur le métal, la structure de bandes de la capacité MOS se modifie. La tension affecte l'interface diélectrique-silicium et selon sa valeur, trois régimes principaux peuvent se présenter : l'accumulation, la déplétion et l'inversion qui seront accompagnées par une courbure des bandes d'énergie, tel que montré en figure II.16.

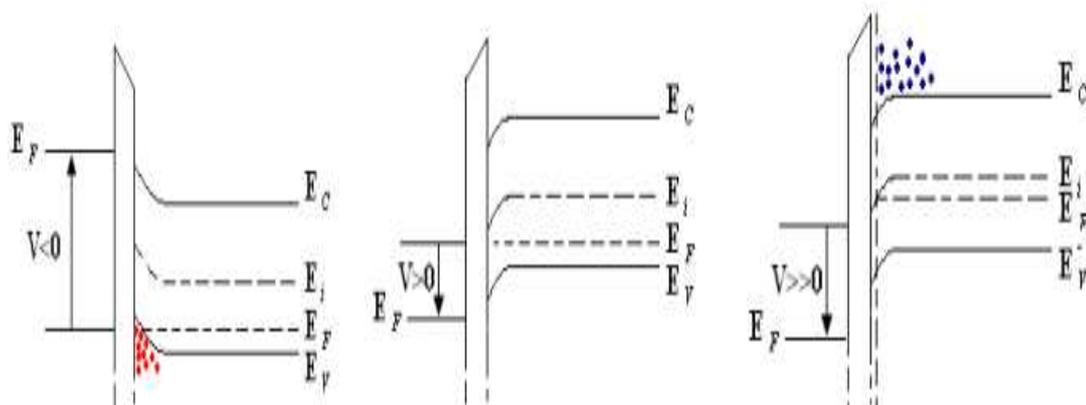
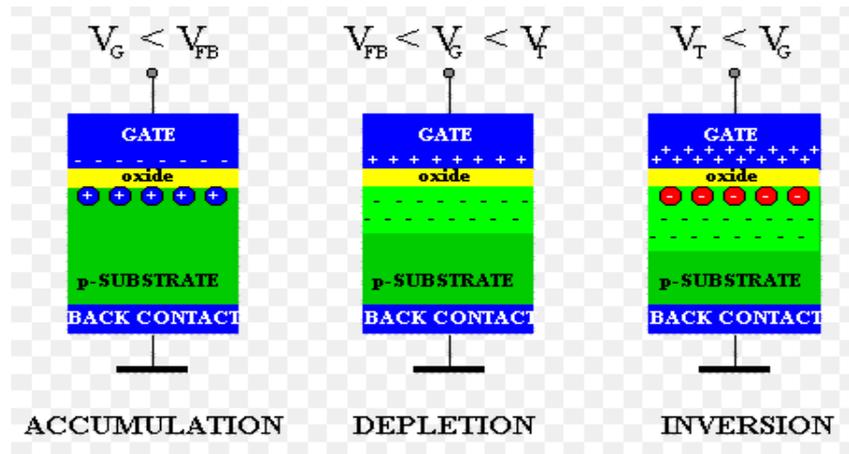


Figure II.16 : Représentation des trois régimes de fonctionnement et des diagrammes des bandes d'énergies et distribution des charges dans une structure MOS idéale. Les trois régimes de fonctionnement : Accumulation, Déplétion et Inversion.

– Accumulation

Lorsque la tension appliquée sur l'électrode (grille) est négative, les trous (porteurs de charge majoritaires) s'accumulent en surface amenant l'équivalent d'un dopage plus important en surface et une courbure de bande apparaît ayant tendance à rapprocher le niveau de la bande de valence de celui du niveau de Fermi. L'ensemble se comporte alors comme un condensateur plan avec $C_{eq} \approx C_{ox}$. Le schéma équivalent se réduit alors à la capacité de l'oxyde " C_{ox} " aussi bien en haute qu'en basse fréquence. En augmentant la tension de polarisation, la courbure de bande s'atténue jusqu'à s'annuler ; la valeur particulière de cette tension de polarisation à ce point est appelée tension de bande plate, V_{FB} . La particularité de cette valeur est d'annuler toutes les charges à la surface du semiconducteur. Dans le cas d'un oxyde parfait, $V_{FB} = \phi_{ms}$ avec ϕ_{ms} la différence des travaux de sortie entre le métal et le semiconducteur [46].

– Désertion/dépletion

Pour une tension $V_g < V_{FB}$, le régime de désertion est atteint. Les électrons sont repoussés vers le volume du substrat, faisant apparaître à l'interface diélectrique silicium une zone désertée de porteurs libres. Il se crée donc une capacité supplémentaire en série avec celle du diélectrique. Cette capacité est variable car elle dépend de l'épaisseur de la zone de désertion et donc de la tension appliquée. Le temps de relaxation (temps de réponse) des porteurs majoritaires est très faible.

Ainsi, une variation de la tension appliquée sur le métal sera immédiatement compensée par une variation de la zone désertée, les trous dans le cas des semiconducteurs de type p s'éloignant plus ou moins de l'interface. La variation de la capacité totale sera donc indépendante de la fréquence du signal de modulation [46].

– Inversion

Pour des tensions ($V_g > V_{FB}$), la courbure des bandes d'énergie s'accroît et pour une certaine tension, le niveau de Fermi intrinsèque E_{Fi} passe sous le niveau de Fermi du semiconducteur. De ce fait, les porteurs minoritaires du substrat (les électrons) vont s'accumuler à l'interface diélectrique-silicium créant une couche d'inversion. Pour des tensions V_g suffisamment importantes, l'interface devient comparable à un contact métallique et c'est la capacité formée par le diélectrique seul qui est mesurée.

En régime d'inversion, deux comportements sont observés suivant une excitation en haute ou basse fréquence.

A haute fréquence, les trous ne peuvent pas suivre le signal et ne compensent donc pas la variation de charge appliquée au métal. La capacité totale mesurée restera la somme des capacités du diélectrique et de la zone de charges d'espace du substrat, placées en série comme dans le cas du régime de désertion [46].

A basse fréquence, le temps de réponse des porteurs minoritaires est plus lent que celui des porteurs majoritaires et va donc dépendre de la fréquence du signal, ainsi les électrons formant la couche d'inversion vont parvenir à suivre les variations du signal et la capacité mesurée est celle formée par le diélectrique comme dans le cas du régime d'accumulation [46].

Rappelons que la capacité équivalente d'une structure MOS s'écrit [47] :

$$C_{eq} = \left(\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc} + C_{it}} \right)^{-1} \quad (\text{II. 22})$$

Avec : C_{ox} capacité de l'oxyde prédominante dans le régime d'accumulation, C_{sc} capacité de la zone de charge d'espace induite par le régime de désertion et C_{it} capacité introduite par les états d'interface dans le cas d'une MOS réelle.

Notons que, la capacité de la zone de charge d'espace est définie par [47] :

$$C_{sc} = \frac{\delta Q_{sc}}{\delta \psi_s} \quad (\text{II. 23})$$

Et la capacité des états d'interfaces est définie par [63] :

$$C_{it} = \frac{\delta Q_{it}}{\delta \psi_s} \quad (\text{II. 24})$$

Sachant que ψ_s représente le potentiel de surface.

La figure II-17, représente la caractéristique C-V faisant apparaître les trois régimes de fonctionnement d'une capacité MOS à savoir : l'accumulation, la déplétion et l'inversion.

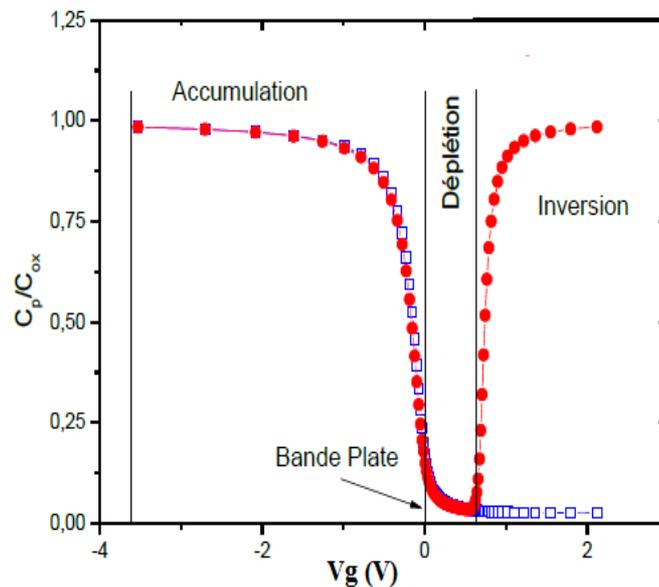


Figure II.17 : Courbes théoriques normalisées de capacité en haute et basse fréquence pour une structure MOS sur du silicium de type p en fonction de la tension de polarisation de l'électrode.

Dans la réalité, la structure MOS n'est pas idéale, par conséquent le diélectrique n'est pas neutre et peut contenir différents types de charges, à savoir [45] :

- Charges fixes Q_f : elles sont localisées dans l'isolant et sont considérées immobiles, même sous l'action d'un champ électrique.
- Charges ioniques mobiles : elles représentent la présence d'impuretés ionisées dans le volume du diélectrique et peuvent se mouvoir dans l'isolant sous l'action d'un champ électrique.
- Pièges d'interface chargés Q_{it} : ils sont dus essentiellement aux liaisons pendantes et aux liaisons déformées à l'interface isolant/semi-conducteur. Ces défauts introduisent dans le gap du silicium des niveaux d'énergie caractérisés par leur densité $D_{it}(E)$.
- Pièges chargés Q_{ot} : ils sont liés aux défauts à l'intérieur du diélectrique. Contrairement aux Q_{it} , ils ne participent pas directement à la densité d'états d'interface $D_{it}(E)$, mais les plus proches de l'interface (sur quelques nanomètres) peuvent piéger des charges lorsque la capacité MOS est fortement polarisée.

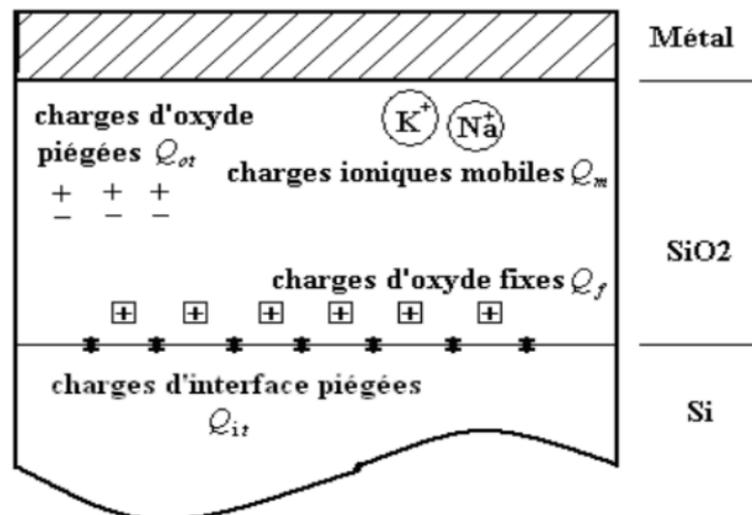


Figure II.18 : Les différents types de charges présentés dans l'oxyde et au niveau de l'interface.

Notons que la nature de chaque type de charge induit une modification spécifique de la courbe C-V par rapport au cas idéal.

Les charges fixes Q_f créent un potentiel constant (indépendant de V_g) qui va s'ajouter au potentiel appliqué sur le métal. A ceci s'ajoute le potentiel lié aux charges mobiles Q_m et aux charges piégées Q_{it} et Q_{ot} . Ce potentiel dépend du type de charges, de leur quantité, de leur distance par rapport à l'interface et de la polarisation de la structure MOS [45, 46].

Globalement, il se produit donc une translation de la courbe C-V selon l'axe des tensions, du côté des tensions négatives pour les charges positives et inversement pour les charges négatives [45, 46].

Les charges piégées Q_{it} et Q_{ot} peuvent également émettre ou capturer un porteur de charge provenant des bandes de valence ou de conduction du silicium. La charge piégée au niveau de l'interface peut donc évoluer en fonction de la tension appliquée. Dans ce cas, on observe un changement de forme et de pente de la courbe C-V en régime de désertion (effet stretch out) lié au chargement ou au déchargement des états d'interfaces [45, 46].

Notons qu'en photovoltaïque, par abus de langage, il est coutume de regrouper l'ensemble de ces charges sous le terme générique « charges fixes » [45].

10 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation des différentes techniques de caractérisations utilisées dans le cadre de cette thèse. Parmi les équipements présentés, ils existent ceux dont ils ont tenu une place importante dans la caractérisation de la qualité de passivation et des phénomènes qui s'y réfèrent. Pour cela, certaines techniques de caractérisation électriques, optiques et chimiques ont été abordées avec un peu plus de détails, notamment la QSSPC, la technique capacité-tension et la spectroscopie d'impédance. Ces trois techniques nous ont permis d'évaluer la qualité de la passivation et les mécanismes freinant ou améliorant cette dernière. Par ailleurs, la spectrophotométrie a été employée pour évaluer les réponses optiques de la double couche $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ qui doit obéir à une réflexion minimale à la longueur d'onde de 600 nm dans le cas des applications photovoltaïques. Quant à la spectroscopie infrarouge (FTIR), elle a permis d'analyser la structure chimique des couches déposées. L'ellipsométrie entre autres, nous a permis d'évaluer les épaisseurs des couches diélectriques déposées.

Références du chapitre II

- [1] <http://mathias.borella.fr/2-2-Ellipsometrie-spectroscopique.html#nb4>
- [2] R. H. Muller. “Definitions and conventions in ellipsometry”, *Surface Science*, 16, p.14–33, (1969).
- [3] <https://cmi.epfl.ch/metrology/files/Sopra%20GES%205E/Fondamentaux-7-Ellipsometrie.pdf>
- [4] https://perso.telecom-paristech.fr/grillot/page%20web_fichiers/ellipsometrie.pdf
- [5] <http://www.science-et-surface.fr/ftir.html>
- [6] http://julientap.free.fr/travail_fichiers/TP_FTIR.pdf
- [7] F. Rouessac and A. Rouessac *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes*, Edn 5 Dunod (2000).
- [8] M. Dalibart and L. Servant, *Spectroscopie dans l’infrarouge. Techniques de l’Ingénieur*, pp 2845, Vol. TA4.
- [9] http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/spectroscopie_dans_1_infrarouge/p2845
- [10] *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*, G. Haugstad, J. Wiley & Sons, Inc (2012).
- [11] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/la-microscopie-à-force-atomique-pour-lobserver-de-molécules-avec-une-résolution-atomique#3>
- [12] <http://plasmasfroids.cnrs.fr/IMG/pdf/RPF-atelierAMC2012-EricFinot.pdf>
- [14] <http://remy.duperray.free.fr/page30/page15/files/tp-spectro-pka.pdf>
- [15] http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_gen/spectro/beer_lambert.htm
- [16] https://licence3-chimie.u-bourgogne.fr/cours_supports/CM_Denat_2010_UVVis.pdf
- [17] Alexandre Seyer, Thèse de Doctorat, *Imagerie par spectrométrie de masse : développements méthodologiques et applications biologiques*, Université d’Evry–Val d’Essonne (2010).
- [18] L. Pillatsch, Thèse de Doctorat, *Bombardement ionique O-, F-, Cl-, Br- et I- en SIMS : génération par duoplasmatron et étude du potentiel analytique*, institut national polytechnique de lorraine, (2010).
- [19] P. J. Elving, J.D. Winefordner, I.M. Kolthof, Edn Wiley and Sons, (1987), <https://doi.org/10.1002/ppsc.19860030110>.
- [20] D. Schuetzle, T.J. Prater, S. Kaberline, J.E. deVries, A.Bayly, P.Vohralik, *Rev. Sci. Instrum.*, AIP, 60, 53 (1989).
- [21] C.M. Ng, A.T.S. Wee, C.H.A. Huan, A. See, *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B*, 179, 557 (2001).

- [22] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-de-surface-et-de-materiaux-42383210/spectrometrie-de-masse-d-ions-secondaires-sims-et-tof-sims-p2619/>.
- [23] F. Green, I. Gilmore, M. Seah, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 6591 (2006).
- [24] M. Pellin, C. Young, W. Calaway, D. Gruen, *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B*, 13 653 (1986).
- [25] C. Magee, R. Hockett, T. Büyüklımanlı, I. Abdelrehim, J. Marino, *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B*, 261, 594 (2007).
- [26] Y. Yamamoto, N. Shimodaira, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 860 (2008).
- [27] T. Janssens, C. Huyghebaert, W. Vandervorst, A. Gildenpfennig, H.H. Brongersma, *Appl. Surf. Sci.*, 203-204, 30 (2002).
- [28] P. Rostam-Khani, J. Philipsen, E. Jansen, H. Eberhard, P. Vullings, *Appl. Surf. Sci.*, 252-7255 (2006).
- [29] T. Matsunaga, S. Yoshikawa, K. Tsukamoto, *Surf. Sci.*, vol 515 390-502 (2002).
- [30] Y. Gao, I. Ardelean, D. Renard, B. Rose, Y. Jin, *Appl. Surf. Sci.*, 50 131 (1991).
- [31] P. Chen, *T. st, Appl. Surf. Sci.*, 252 7239 (2006).
- [32] M. Perego, S. Ferrari, M. Fanciulli, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 7236 (2006).
- [33] J. F. Lelièvre, Thèse de Doctorat, *Elaboration de SiN_x:H par PECVD : Optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïque*, INSA (Lyon), (2007).
- [34] A. Bentzen, Thèse de Doctorat, *Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells*, Oslo University, (2006).
- [35] A. Cuevas and D. Macdonald, *Solar Energy*, vol. 76, n°1-3, pp. 255-262 (2004).
- [36] R.A. Sinton and A. Cuevas, *Applied Physics Letters*, 1996, vol. 69, n°17, pp. 2510-2512.
- [37] H. Nagel, C. Berge and A.G. Aberle, *J. App. Phys*, vol. 86, N° 11, pp. 6218-6221(1999).
- [38] R.A. Sinton Mode d'emploi du dispositif de mesure de durée de vie effective, Mountain Time, US : Sinton Consulting, (2004).
- [39] K. Morakchi, Thèse de Doctorat, *Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode en platine modifiée par une membrane polymérique destinée à la détection ionique*, Université Badji Mokhtar, Annaba (2010).
- [40] J.H. Sluyters, *Rec. Trav. Chim.* 79, pp. 1092–1100 (1960).
- [41] W. Berkani, B. Hachmaoui, Mémoire de Master, “*Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents. Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant*”, Université A. Mira Bejaia (2014).
- [42] J-B. Jorcin, Thèse de Doctorat, *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages al-cu*, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).

- [43] E.L. Din-Stirbu, Thèse de Doctorat, *Comportement des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage*, Université Lyon. (2005).
- [44] <https://docplayer.fr/1341924-Spectroscopie-d-impedance-sommaire.html>
- [45] J. Dupuis, Thèse de Doctorat, *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*, INSA de Lyon (2009).
- [46] M. Pawlik, Thèse de Doctorat, *Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement*, Ecole Centrale de Lille, Laboratoire IEMN (2015).
- [47] E. Al Alam, Thèse de Doctorat, *Développement de briques technologiques pour la réalisation de transistor MOS de puissance en Nitrure de Gallium*, Université Toulouse III- Paul Sabatier (2011).

Chapitre III

Nettoyage et traitement de surface du wafer

Chapitre III : Nettoyage et traitement de surface du wafer

1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons aborder la partie nettoyage et préparation des substrats de silicium Czochralski de type p et d'orientation $\langle 100 \rangle$. En effet, avant le dépôt de la couche d'oxyde de passivation, la surface des plaquettes doit être lisse et débarrasser des défauts cristallins générés durant le sciage. Ensuite elle doit être nettoyée des impuretés organiques et inorganiques source de centres de recombinaison.

Les protocoles de traitement de surface abordés dans cette partie auront pour but la fabrication de structure Métal-Semiconducteur (MS) qui vont servir à la caractérisation de la surface à travers la détermination des états d'interface.

Nous allons présenter aussi une étude comparative entre une solution à base d'hydroxyde de potassium (KOH) que nous avons optimisé et une solution classique à base d'hydroxyde de sodium (NaOH). Des méthodes de caractérisation de la surface basées sur la spectroscopie d'impédance et les mesures de la rugosité ont été réalisées afin d'évaluer l'efficacité des traitements de surface réalisés.

2 Notion sur les traitements chimiques des substrats

2.1 Le nettoyage chimique des substrats de Silicium

Lors de l'étude de la passivation de surface, une des premières étapes à prendre en compte est le nettoyage des plaquettes, car il intervient au tout début du process et déterminera la densité des états de surface. En effet, le choix de la technique de nettoyage va conditionner la capacité de la couche de passivation à donner pleinement son potentiel de correction des défauts de surface [1].

En effet, la surface du silicium est fortement réactive possédant une grande affinité chimique, et il est difficile d'obtenir un état de surface propre et stable dans le temps.

De ce fait, l'opération de nettoyage est déterminante pour l'obtention de dispositifs avec des performances stables et reproductibles.

La contamination de la surface de silicium, peut provenir de différentes sources comme : l'air ambiant, l'eau désionisée, les gaz de process, les ports-substrats en téflon et en quartz et autres (diffusion, oxydation, ...etc).

Les contaminants peuvent être classés en trois catégories : particules, impuretés métalliques et impuretés organiques avec une structure moléculaire, ionique ou atomique.

2.2 Description des différents stades du nettoyage des substrats

a) Elimination des graisses et impuretés organiques

L'élimination des différentes graisses et autres résidus organiques est la première étape dans le nettoyage des substrats de silicium, contaminés durant l'étape de découpe des plaquettes. Entre autres, le "slurry" qui est constitué de glycol et de particules de carbure de silicium (SiC) servant à la lubrification du fil de découpe et facilitant ainsi le sciage des briquettes de silicium en plaquettes [2]. Les séquences de cette étape de nettoyage sont :

1. Un bain de Trichloréthylène à 80 °C permet le dégraissage des surfaces et l'élimination des moisissures ainsi que la déshydratation de la surface ;
2. Un bain d'Acétone enlève les particules résineuses et les traces de Trichloréthylène ;
3. Un bain d'alcool de Propanol qui permet de dissoudre les poussières ramollies et peu solubles dans les deux bains précédents et déshydrate la surface.
4. Finalement, on termine par un rinçage abondant à l'eau désionisée suivie d'un séchage par un gaz inerte en général de l'azote (N₂) filtré.

b) L'amincissement-polissage

Une fois les impuretés organiques éliminées, nous allons procéder à un amincissement-polissage. Cette étape permet d'une part la réduction de l'épaisseur des plaquettes de 30 à 60 µm, et d'autre part, la réduction des défauts créés en surface par le stress mécanique des fils de découpes. Cette étape est réalisée dans un bain chimique à base d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH).

c) Le nettoyage RCA

Le procédé de nettoyage dit RCA développé dans les laboratoires de la "Radio Company of America" est toujours le plus couramment employé, ce procédé est constitué des solutions : standard clean 1 et standard clean 2 [3].

Ce type nettoyage est réalisé en trois étapes :

- RCA1 : $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1 :1 :5) à 80°C, 10 mn (Oxydation de la surface en milieu basique)
- $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ (1 :50) à 25°C (élimination des oxydes)

- RCA2 : HCl + H₂O₂ + H₂O (1 :1 :6) à 80 °C, 10 mn (Oxydation de la surface en milieu acide)
- HF + H₂O (1 :50) à 25°C (élimination des oxydes)

✓ Oxydation en milieu basique

Ce procédé est réalisé avec la solution RCA1 comprenant l'hydroxyde d'ammonium (NH₄ OH) ou ammoniaque et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou eau oxygénée. Pour les particules (organiques et inorganiques), RCA1 a une double action : d'oxydation (avec H₂O₂) et de répulsion (avec les ions OH⁻ de NH₄⁺), OH⁻ permet de charger négativement la surface du silicium et les particules. Plus le PH est élevé et plus faible sera le nombre de particules à se déposer sur la surface du substrat, prouvant l'efficacité de la solution RCA1 dans l'élimination des particules organiques.

De plus, quelques ions métalliques peuvent être éliminés des groupes I et II du tableau périodique, tels que le Cu, Ag, Ni, Co, Cd qui seront complexés par les ions NH₃⁺ (en faible concentration).

La solution RCA1 de PH élevé contribue principalement à enlever de la surface du silicium :

- Particules organiques par oxydation ou répulsion
- Contaminants métalliques par formation des complexes amminés solubles.

✓ Oxydation en milieu acide

Ce procédé est réalisé avec la solution RCA2 par un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Cette oxydation en milieu acide est plus forte qu'en milieu basique, car l'eau oxygénée a besoin de protons H⁺ pour jouer son rôle d'oxydant.

La solution RCA2 (de faible PH) contribue principalement à enlever les contaminants métalliques (métaux « lourds » tels que Fe, Cu, Cr, Ag, Au, Zn, Cd, Hg...etc) par formation de complexes chlorés solubles.

Les solutions RCA1 et RCA2 ont la capacité d'enlever les impuretés organiques et métalliques de la surface du Silicium grâce au pouvoir oxydant du H₂O₂.

✓ Désoxydation avec de l'acide fluorhydrique (HF)

Le rôle de cette solution est d'éliminer par dissolution l'oxyde superficiel formé lors des oxydations avec RCA1 et RCA2 selon l'équation chimique suivante :



Certains auteurs [4] notent qu'après l'action de l'acide fluorhydrique (HF), une fine couche de HF (formée par adsorption) recouvre temporairement la surface de Silicium, la protégeant ainsi de l'atmosphère oxydante (elle repousse les particules car la surface est hydrophobe).

Dans ce cas, il serait utile de sécher la plaquette de Silicium après sa sortie du bain HF avec un rinçage léger à l'eau désionisée (EDI). Néanmoins, un bon rinçage est fortement conseillé pour éviter tout contact avec le HF restant sur les plaquettes.

En conclusion, l'avantage du protocole RCA réside dans le fait que tous les réactifs utilisés en dilution sont complètement volatils (pas de résidus sur les plaquettes de Silicium).

d) Le nettoyage Piranha Etch

Le nettoyage « piranha », qui tire son nom de la voracité légendaire du poisson exotique du même nom, est une étape recommandée avant les dépôts PECVD, LPCVD et les oxydations sur silicium. La solution piranha est utilisée pour le retrait des composés organiques issus de l'environnement ou après le retrait des échantillons de différentes résines ou graisses [5]. Le nettoyage Piranha-Etch se fait en trois étapes :

- Elimination de l'oxyde natif par attaque HF-dip pendant 10 secondes.
- Oxydation de la surface avec la solution Piranha Etch $H_2SO_4-H_2O_2$ (acide sulfurique + peroxyde) pendant 15 mn.
- Décapage de l'oxyde par HF pendant 30 secondes.
- Rinçage avec de l'eau désionisée suivi d'un séchage des plaquettes à l'azote.

Durant la séquence piranha une couche d'oxyde de silicium d'épaisseur maximale de 0.8 nm est formée [5]. Le caractère très acide de cette solution permet le retrait des métaux avec une bonne efficacité et d'enlever un certain nombre de contaminants organiques. L'oxyde formé par la solution piranha à la surface du silicium est décapé par HF permettant ainsi d'enlever les particules par mécanisme de gravure.

Notons que dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour un nettoyage piranha etch, vu sa simplicité de mise en œuvre, la disponibilité des produits ainsi que son efficacité.

3 Le traitement de surface

Dans cette partie du travail, nous avons optimisé une recette de traitement chimique des surfaces à base d'hydroxyde de potassium KOH, permettant l'amincissement et le polissage des substrats de silicium. Cette étape est primordiale dans la fabrication de capacités MOS qui vont servir aux caractérisations C-V. En effet, la surface des plaquettes de silicium est une source importante de recombinaison de porteurs de charges en raison de la présence de plusieurs défauts cristallins, parmi lesquels, la discontinuité du réseau cristallin est la plus importante ainsi que les impuretés métalliques notamment. La densité de ces défauts est exprimée en une densité d'états d'interface qui, dans la statistique de Shokley-Read-Hall (SRH), est caractérisée par des niveaux d'énergie (E_i) dans la bande interdite ainsi que des sections efficaces de capture (σ_n, σ_p) [6- 8].

3.1 Protocole expérimental

Les expériences ont été effectuées sur du silicium monocristallin (C-Si) Cz avec une orientation $\langle 100 \rangle$ de type-P dopé au bore, avec une épaisseur d'environ 420 μm et d'une résistivité de 1 à 3 $\Omega\text{ cm}$.

Le protocole d'optimisation des procédés d'amincissement-polissage des substrats de silicium a été réalisé en utilisant plusieurs concentrations de la solution KOH en vue d'atteindre une épaisseur finale de 320 μm . Les concentrations utilisées sont : 15%, 23%, 30% et 40%. La concentration de la solution KOH donnant la plus faible rugosité a été comparée aux substrats de silicium traités dans un bain de NaOH d'une concentration de 30%, représentant la solution chimique habituellement utilisée au CRTSE par toutes les équipes de recherche pour la réalisation d'un amincissement-polissage. Il est donc important de noter que chaque substrat de silicium a été traité dans une solution d'hydroxydes fraîchement préparée et maintenue à une température constante de 90 °C pour le bain KOH et de 100° C pour le bain NaOH.

Un barbotage d'azote continu a été introduit dans la solution à partir du fond du bain de polissage pour maintenir la concentration et la température de la solution uniformes. Ensuite, les plaquettes ont été rincées à l'eau désionisée pendant 5 min puis séchées à l'azote.

Notons que nous avons opté dans le cadre de cette étude pour des attaques au KOH en raison de la faible mobilité des ions K^+ par rapport aux ions Na^+ , comme reporté par Greeuw et al [9]. Ceci va permettre de diminuer les charges ioniques mobiles à l'interface Si - SiO_2 .

3.2 Discussion des résultats

Les résultats après traitement chimique de la surface, ont été étudiés à travers le calcul de la rugosité moyenne arithmétique (R_a), en utilisant l'instrument « TESA-RUGO » illustré dans la figure III.1. Les mesures de R_a ont été obtenues avec un pas de balayage variant entre 1 et 5 μm . Notons que la rugosité moyenne arithmétique R_a correspond à la différence entre pics et creux successifs. Ce paramètre "moyen" permet de donner une indication générale résumant les paramètres de rugosité d'une surface donnée [10].

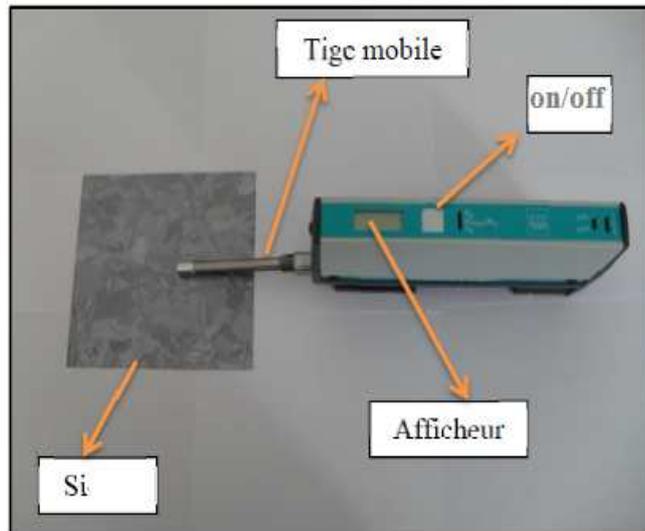


Figure III.1 : Le testeur de rugosité TESA-RUGO de type SCAN.

Le principe de fonctionnement de cet appareil montré en figure III.1 est comme suit : une fois la pointe de la tige positionnée sur la surface, on actionne la touche on/off. La tige mobile de l'appareil effectue le balayage de la surface suivant le pas choisi (1 à 5 μm), ensuite la valeur de R_a est automatiquement affichée. Cet instrument portatif possède l'avantage d'évaluer la rugosité arithmétique moyenne sur de grande surface en déplaçant l'appareil.

Les résultats de la rugosité de surface des substrats traités avec la solution KOH pour des concentrations variables à savoir 15%, 23%, 30% et 40%, sont présentés sur la figure III.2.

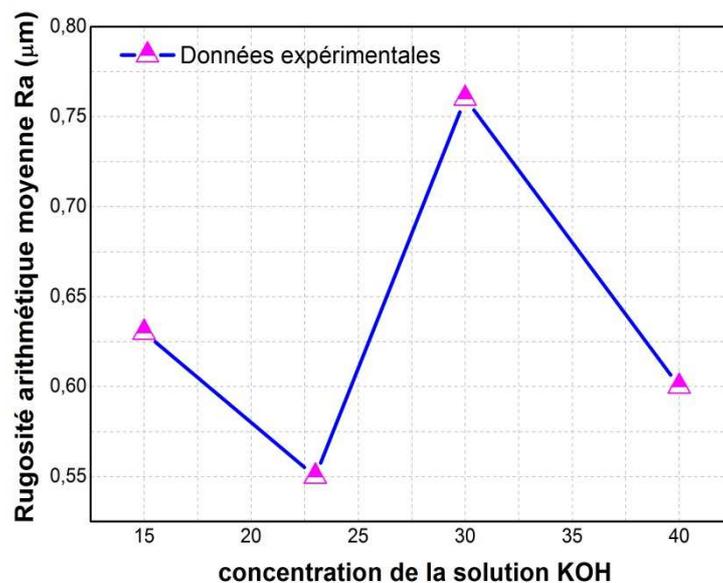


Figure III.2 : Influence de la concentration de la solution KOH sur la rugosité des plaquettes de silicium Cz <100>.

À partir de la figure III.2, nous constatons que la faible rugosité de surface $R_a (\leq 0,55 \mu\text{m})$ est obtenue avec la solution KOH ayant une concentration de 23%.

Pour les autres mesures de R_a relatives aux concentrations de 15%, 30% et 40% de KOH, les valeurs sont : $0,63 \mu\text{m}$, $0,76 \mu\text{m}$ et $0,60 \mu\text{m}$ respectivement.

A cet effet, rappelons que le laboratoire de nano-fabrication Marvell de l'Université de Californie à Berkley a obtenu les mêmes résultats et affirme dans son manuel de laboratoire que la concentration de la solution de KOH à 24% possède une vitesse de gravure rapide avec une surface plus lisse sur du silicium <100> de type-p à une température de 80°C [11].

3.2.1 Etude de l'état de surface par spectrophotomètre

Cette étude consiste à évaluer le coefficient de réflexion de la surface et le corrélérer aux résultats des mesures de la rugosité R_a obtenus. Notre étude qui s'appuie sur la caractérisation de la réflexion par spectrophotomètre repose sur le principe de calcul de la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse ainsi que l'évaluation de la réflectance pondérée.

Il est bien connu qu'en optique, la réflexion d'un faisceau lumineux sur des surfaces lisses telles que des miroirs donne une réflexion spéculaire, par contre sur des surfaces rugueuses, nous avons une réflexion diffuse.

La figure III.3 donne un aperçu plus explicite de ce phénomène où nous avons des faisceaux de lumière incidents sur une surface rugueuse et une surface lisse [12].

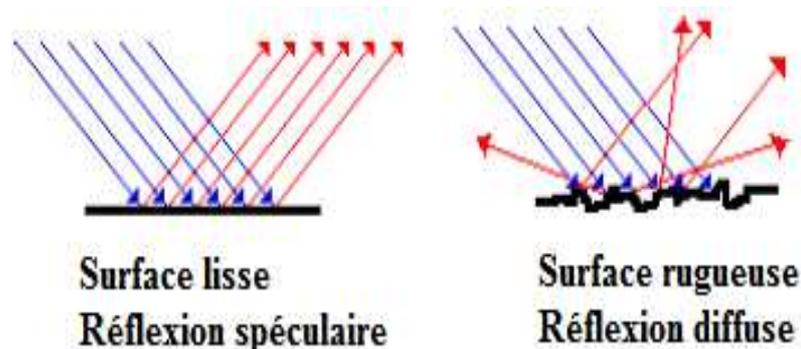


Figure III.3 : Les types de réflexion sur une surface solide.

L'équation empirique régissant la réflexion totale sur une surface solide est décrite par :

$$R_{totale} = R_{speculaire} + R_{diffuse} \quad (III. 2)$$

A partir de cette équation, on peut déduire que sur les surfaces lisses la réflexion diffuse tend vers zéro et par conséquent la réflexion totale est dominée par la composante spéculaire.

Donc l'exploitation de ce résultat, nous permettra de mieux apprécier l'état de surface de nos échantillons traités avec du KOH à différentes concentrations. Pour une meilleure appréciation, nous avons rajouté à nos mesures une plaquette référence avec une surface poly-optique caractérisée en l'occurrence par une composante diffuse quasi nulle, et par conséquent la réflexion totale sera égale à la réflexion spéculaire. Notons que pour la mesure de la réflexion diffuse nous avons utilisé la sphère intégrante (Fig.III.4) permettant la mesure des deux composantes spéculaire et diffuse :

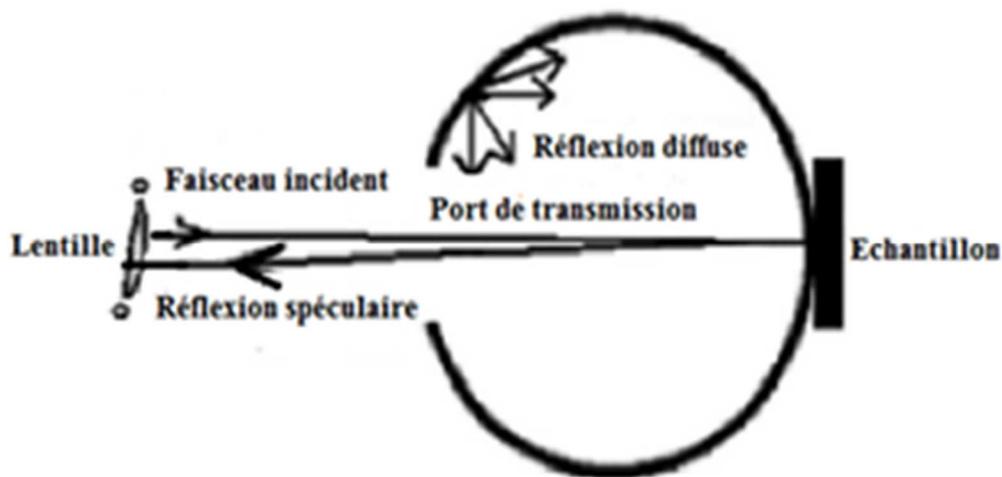


Figure III.4 : Schéma de la sphère intégrante du spectrophotomètre permettant la mesure de la réflexion diffuse.

Dans la configuration adoptée telle que schématisée sur la figure III.4, l'angle du faisceau entre la normale et l'échantillon est d'environ 0° , ceci aura pour conséquence que toute composante de la réflexion spéculaire se reflètera à travers le port de transmission, puis sera déviée par une lentille inclinée à l'extérieure de la sphère, empêchant sa réintroduction. Notons que dans le mode spéculaire, les angles d'incidence et de réflexion sont égaux. De cette façon, seule la réflexion diffuse est mesurée par les détecteurs de la sphère [13] qui est caractéristique d'une surface rugueuse.

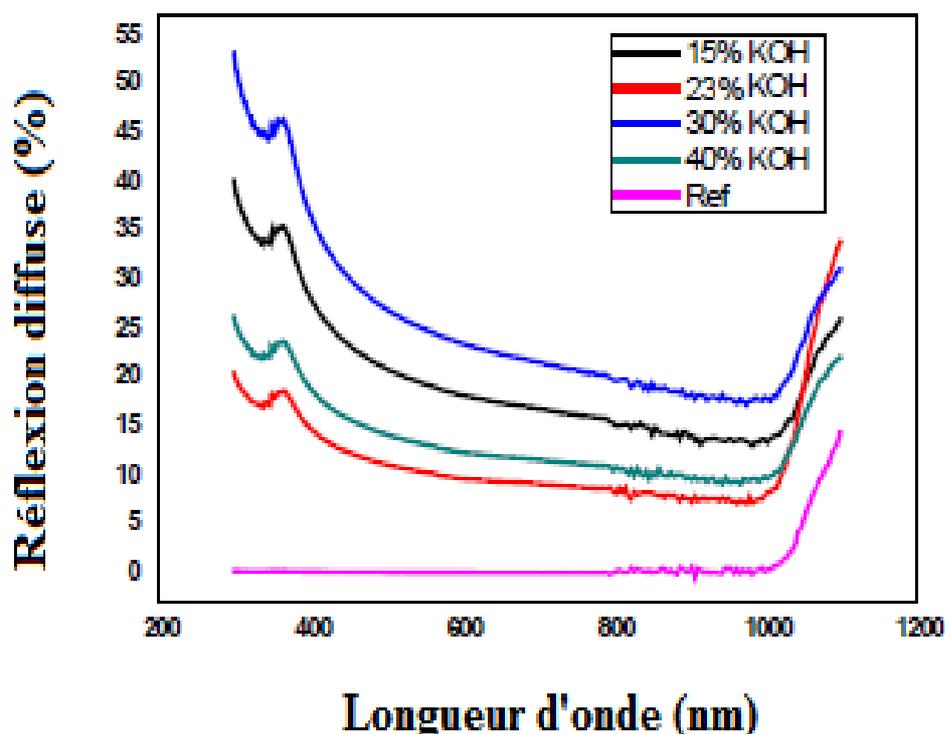


Figure III.5 : Réflexion diffuse $R(\lambda)$ de la surface de silicium traitée avec une solution KOH à différentes concentrations.

A partir des spectres de la réflexion présentés sur la figure III.5 et mesurés dans la gamme spectrale (300-1100) nm, nous remarquons que la plaquette de référence avec une surface poly-optique présente une réflexion diffuse pratiquement nulle. De ce fait, l'étude de la rugosité des échantillons traités avec la solution KOH à différentes concentrations se fera par comparaison à cette référence. Comme nous pouvons le constater les résultats montrent clairement que la surface traitée avec la solution KOH à 23% de concentration donne la plus faible réflexion diffuse et par conséquent la surface la plus lisse. Ce constat est en parfaite corrélation avec celui trouvé dans le calcul de la rugosité arithmétique moyenne R_a . Ce résultat est valide pour les autres concentrations de KOH montrant la fiabilité des mesures de R_a .

Le calcul de la réflexion pondérée suivant l'équation (III. 3), exprime le coefficient de réflexion calculé sur une gamme spectrale définie [14] :

$$R_p = \frac{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} (R_{Total}(\lambda) \times I_{1.5G}(\lambda)) d\lambda}{\sum_{\lambda} (I_{1.5G}(\lambda)) d\lambda} \% \quad (III. 3)$$

Avec : $R_{\text{totale}}(\lambda)$ représente la réflexion totale en fonction de la longueur d'onde λ ; $I_{1.5G}(\lambda)$ représente l'irradiance spectrale en W/m^2 pour AM 1.5G à une longueur d'onde λ ; $d\lambda$ est l'intervalle des longueurs d'onde utilisé dans la mesure $\lambda_1-\lambda_2$ en l'occurrence [300 nm -1100 nm]. Les résultats de la réflexion R_p sont illustrés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Corrélation entre les mesures de la rugosité moyenne R_a et les réflexions pondérées R_p à différentes concentrations de la solution KOH des traitements de surface adoptés.

Solution KOH à différentes concentrations	R_a (μm)	Réflexion pondérée
15wt. %.	0,63	19,25%
23wt. %.	0,55	10,84%
30wt. %.	0,76	23,95%
40wt. %.	0,60	13,03%

Il est clair que les faibles valeurs de R_a donnent la plus faible valeur de la réflexion pondérée, et inversement.

4 Etude comparative entre les solutions de gravure KOH et NaOH

Une fois notre solution au KOH optimisée devant servir à l'amincissement-polissage de nos échantillons, une prochaine étape consistera à réaliser une étude comparative en termes d'efficacité entre la solution NaOH à 30wt% et la solution KOH à 23wt%. A cet effet, des mesures de réflexion, des images en résolution atomique ainsi qu'une étude par spectroscopie d'impédance ont été entreprises.

4.1 La caractérisation optique de l'état de surface après amincissement-polissage

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, l'étude de la surface a été effectuée par spectrophotomètre à travers le coefficient de réflexion, sachant que sur une surface solide quasi lisse la réflexion spéculaire est dominante.

Par la suite, afin de mieux apprécier la qualité de la surface, nous avons procédé au calcul de la réflectance diffuse pondérée R_p sur des échantillons traités au KOH-23% et NaOH-30%, en exploitant l'équation (III. 3) dans la gamme spectrale de 300 à 1100 nm.

Les résultats obtenus par spectrophotométrie sont présentés sur la figure III.6. Les mesures ont été effectuées en quatre points distincts de la surface de chaque échantillon pour évaluer l'homogénéité d'action de la solution chimique sur la surface de silicium.

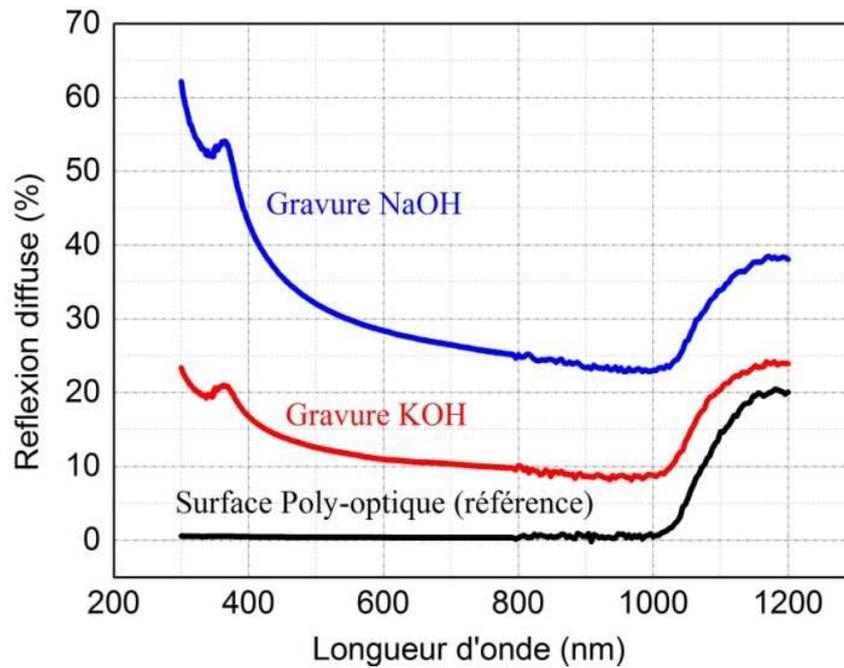


Figure III.6 : Coefficient de réflexion $R(\lambda)$ de la surface de silicium traité avec KOH à 23wt% et NaOH à 30wt%.

Comme nous pouvons le constater à partir de la figure III.6, la surface polie avec la solution KOH à 23wt% présente une réflexion diffuse plus faible par rapport à celle traitée avec du NaOH à 30wt% sur toute la gamme spectrale. Par conséquent on peut déduire que la solution à 23% de concentration de KOH donne une surface moins rugueuse que celle obtenue avec une solution à base de NaOH à 30% de concentration. Ce résultat est très expressif en termes de réflexion, si on compare les valeurs de la réflexion $R(\lambda)$ sur les surfaces traitées avec KOH et NaOH par rapport à la référence (Si poly-optique).

Par ailleurs, le calcul de la réflexion diffuse pondérée (R_P) sur la gamme spectrale [300-1100 nm], des deux traitements est en corrélation avec les résultats obtenus, donnant $R_P = 10,84\%$ pour les traitements au KOH-23% et $R_P = 28,5\%$ pour les traitements au NaOH-30%.

4.2 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

Les images AFM de la morphologie des échantillons traités avec les deux solutions KOH (23%) et NaOH (30%) sont illustrées sur la figure III.7. Le traitement des images AFM par le logiciel Gwyddion et l'évaluation de la rugosité, nous ont permis d'estimer R_a à 31,03 nm pour les

surfaces traitées avec du KOH (23wt%) et $R_a=0,265 \mu\text{m}$ pour les échantillons traités avec NaOH (30wt%) sur des surfaces d'analyse d'environ $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2$.

Les images atomiques attestent les résultats des écarts moyens arithmétiques (R_a) calculés, montrant les surfaces traitées au KOH beaucoup plus lisse que celles traitées au NaOH.

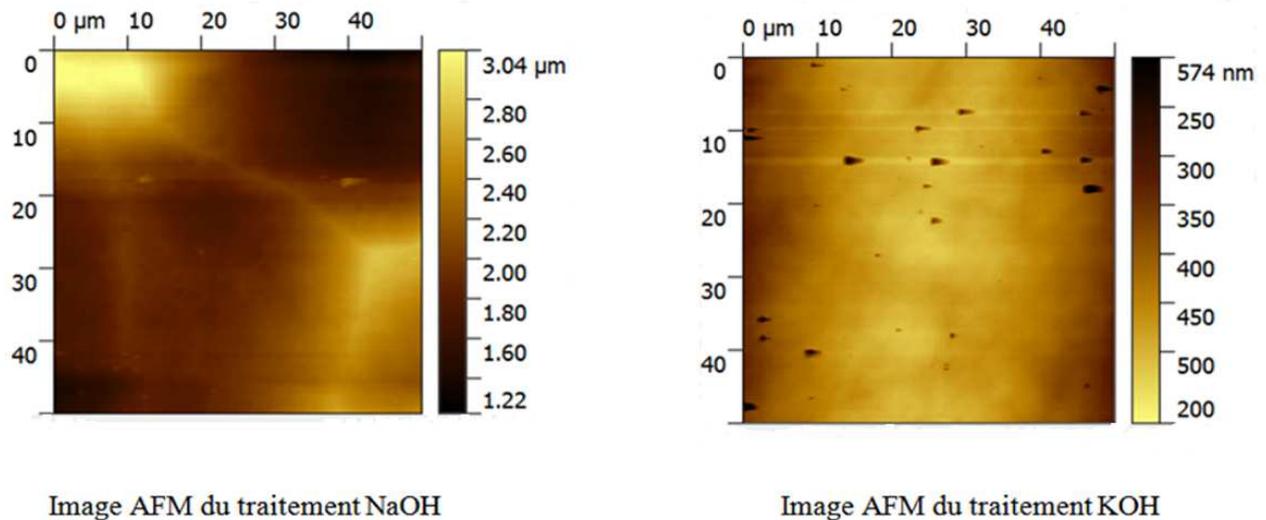


Figure III.7 : Images AFM des surfaces ayant subi un amincissement-polissage avec les solutions de gravure KOH (23wt%) et NaOH (30wt%).

4.3 Etude de la surface par évaluation des états d'interface

Dans cette partie du travail nous avons évalué la densité des états d'interface des plaquettes de silicium traitées avec les solutions NaOH (30wt%) et KOH (23wt%) par spectroscopie d'impédance. Cette technique de caractérisation exige une préparation spécifique de la surface des échantillons. Après un bain HF (10%) permettant de décaper l'oxyde natif, nous avons procédé aux dépôts de contact métallique à base d'aluminium par évaporation sous vide. Un tel procédé a permis d'obtenir une structure Métal/Semiconducteur (MS) de type Schottky.

4.3.1 Technique du dépôt par évaporation sous vide

La technique d'évaporation sous vide est l'une des techniques de dépôt physique en phase vapeur. Cette technique permet le dépôt de couches minces sur un substrat sous un vide variant de 10^{-6} à 10^{-10} Pa. Selon le mode de création de la vapeur de la source, deux techniques existent : chauffage par effet Joule (pour les matériaux à basse température) et celle par canon à électrons (pour les matériaux nécessitant une haute température). Ainsi donc, le dépôt par évaporation sous vide est le dispositif le plus simple conceptuellement : Cette technique ressemble quelque peu au procédé qui voit l'eau liquide apparaître sur le couvercle d'une casserole d'eau bouillante par exemple ;

l'eau liquide est évaporée et se recondense sur le couvercle qui est l'équivalent de la cible de dépôt. Par analogie, l'évaporation sous vide en technologie, consiste à placer au-dessus de la source portée à haute température de sorte à faire évaporer un flux d'atomes vers la cible de dépôt. Une partie de ce flux va donc se diriger vers cette cible où va croître un dépôt par condensation. Dans notre cas, la cible a été chauffée par effet Joule. Les compartiments d'un tel dispositif sont représentés en figure III.8.

Le choix du creuset et l'optimisation de la température de sublimation de la cible doivent être optimisée afin de ne pas atteindre la température permettant l'évaporation des atomes du creuset devenant ainsi une source de contamination.

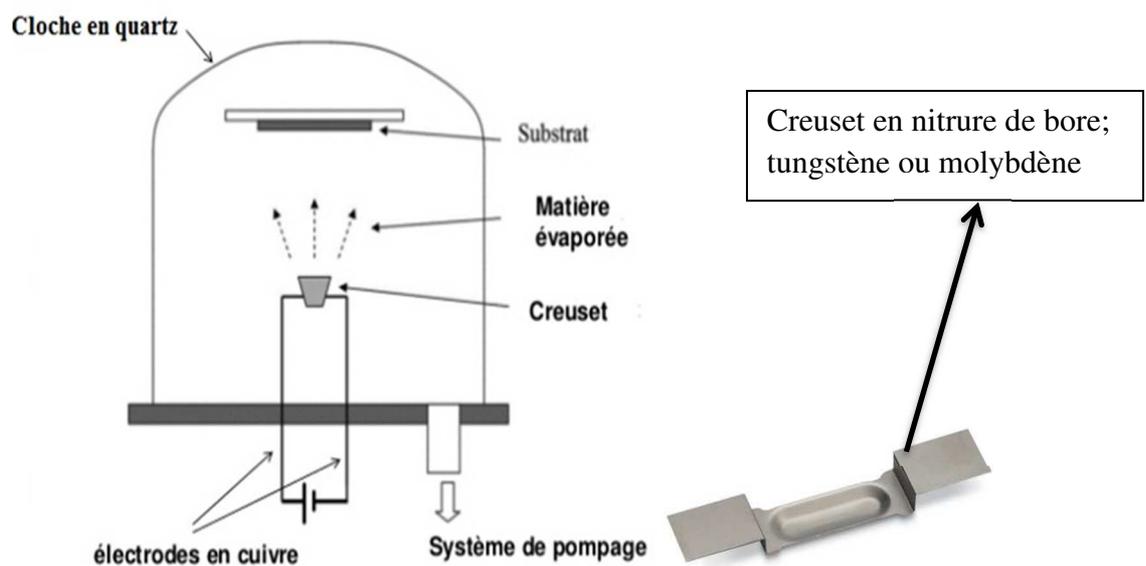


Figure III.8 : Bâtie de dépôt par évaporation sous vide et illustration d'un creuset utilisé pour déposer la cible.

Les creusets d'évaporation sont généralement en nitrure de bore. Dans le cas de l'évaporation de l'Aluminium (Al), cas de notre travail, le creuset contenant l'Al est chauffé à environ 1500°C, ce qui permettra la fusion de l'Aluminium (Fil de $\varnothing=1.5\text{mm}$) dans le creuset. On a donc un passage de l'Aluminium de l'état solide à l'état liquide (fusion), puis un passage de l'état liquide à l'état gazeux (évaporation). Par la suite les molécules d'Aluminium vont venir se condenser sur la cible.

Ce process est réalisé sous vide secondaire, ce qui permet de réduire le taux d'impureté au niveau de l'enceinte, et par conséquent le dépôt sera d'une grande pureté. Le dispositif que nous avons utilisé au niveau du CRTSE est illustré sur la figure III.9.



Figure III.9 : Groupe de dépôt par évaporation sous vide utilisé et installé au CRTSE.

4.3.2 Réalisation d'une diode Schottky Ag/p-Si/Al

La caractérisation de la surface par spectroscopie d'impédance à travers l'évaluation des états d'interfaces D_{it} , a été réalisée sur des diodes Schottky de configuration Ag/p-Si/Al. Avant le dépôt des contacts électriques, les échantillons de silicium ont été plongés dans une solution de HF (5%) pendant 10 secs pour éliminer l'oxyde natif. Ensuite, le contact face arrière a été réalisé à l'aide d'un dépôt d'Aluminium par évaporation sous vide. Ceci sera suivi d'un recuit thermique à 580°C pendant 15 mn dans le but de réaliser un contact ohmique, étant donné que le travail de sortie de l'aluminium ϕ_{Al} est supérieur au travail de sortie du silicium ϕ_{Si} . Tandis que le contact Schottky en face avant, a été réalisé par dépôt d'une électrode en Argent de 1 mm de diamètre. L'Argent sur du silicium de type p, donne un contact Schottky du fait que, le travail de sortie de l'argent ϕ_{Ag} est inférieur au travail de sortie du silicium ϕ_{Si} [15]. La figure III-10 est une image des dispositifs obtenus.

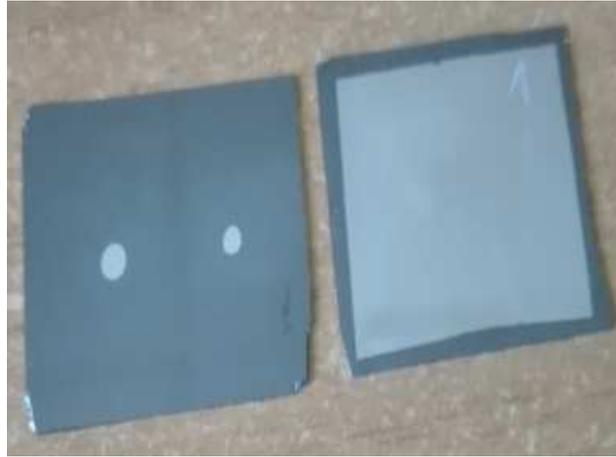


Figure III.10 : Structures Schottky Ag/p-Si/Al élaborées par dépôt d'Aluminium en face arrière et Argent en face avant.

4.4 Investigation par spectroscopie d'impédance

Les caractérisations électriques des structures Ag/p-Si/Al ont été effectuées en utilisant la technique de spectroscopie d'impédance en exploitant la caractéristique capacitance – fréquence tel que décrites par Tugluoglu et al. [16]. Le montage classique pour effectuer les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), repose sur l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode. L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle s'effectue la mesure d'impédance. L'électrode de référence permet la mesure du potentiel dans la cellule. La contre-électrode est une électrode en platine de taille suffisante pour que la contre-réaction puisse se dérouler sans perturber le système, dans le cas des mesures sur des échantillons massifs, la contre-électrode est reliée à l'électrode de référence. Dans notre étude, nous avons utilisé la configuration SPEIS (Staircase Potentio Electrochemical Impedance) autrement dit mode potentiostatique.

Cette technique permet de mesurer et d'enregistrer l'impédance électrique de la structure en faisant varier le potentiel. Toutefois, il est possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée à la structure et c'est la réponse au potentiel qui est mesurée. La figure III.11 représente le banc de mesure servant à la caractérisation par spectroscopie d'impédance, monté à partir d'un potentiostat adopté au CRTSE.



Figure III.11 : Le banc servant à la caractérisation par spectroscopie d'impédance, monté à partir d'un potentiostat.

4.4.1 Caractéristique I-V de la structure Ag/p-Si/Al

La première étape dans cette étude a consisté à la caractérisation du contact métal-semiconducteur à travers la caractéristique courant-tension sous obscurité à température ambiante, en utilisant l'instrument VMP3 potentiostat-galvanostat, et en variant le potentiel de -1Volt à +1Volt. Les courbes I-V obtenues sont représentées sur la figure III.12.

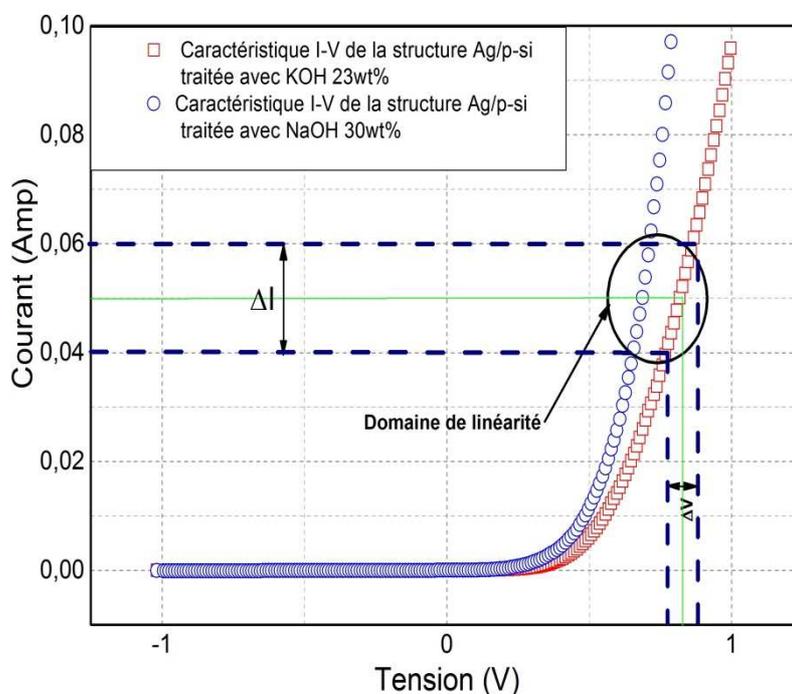


Figure III.12 : Caractéristique I –V de la structure Ag/p-Si/Al traitée avec des solutions de KOH 23wt.% et de NaOH 30wt.%.

Comme nous pouvons le constater sur la caractéristique I-V de la figure III.12, la structure Ag/p-Si/Al est un contact redresseur. Le contact Schottky (redresseur) est un contact Métal-Semiconducteur avec une barrière énergétique à l'interface produite par la différence des travaux de sortie $e\phi_M$ et $e\phi_{SC}$.

Le tracé de $I = f(V)$ de la figure III.12 montre que pour que la structure reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, l'amplitude du signal d'excitation sinusoïdal choisie devra être de 10 mv.

4.4.2 Diagramme de Nyquist et le circuit équivalent de la structure Ag/p-Si/Al

L'impédance des structures fabriquées Ag/p-Si/Al est représentée par le diagramme de Nyquist dans les figures III.13-a et III.13-b. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance $Z(\omega)$ et l'ordonnée à sa partie complexe.

La représentation du spectre d'impédance potentiostatique a été effectuée en faisant un balayage de la fréquence entre 1 KHz et 1 MHz avec une amplitude de 10 mV de valeur efficace, et un balayage en tension allant de -1V à 1V.

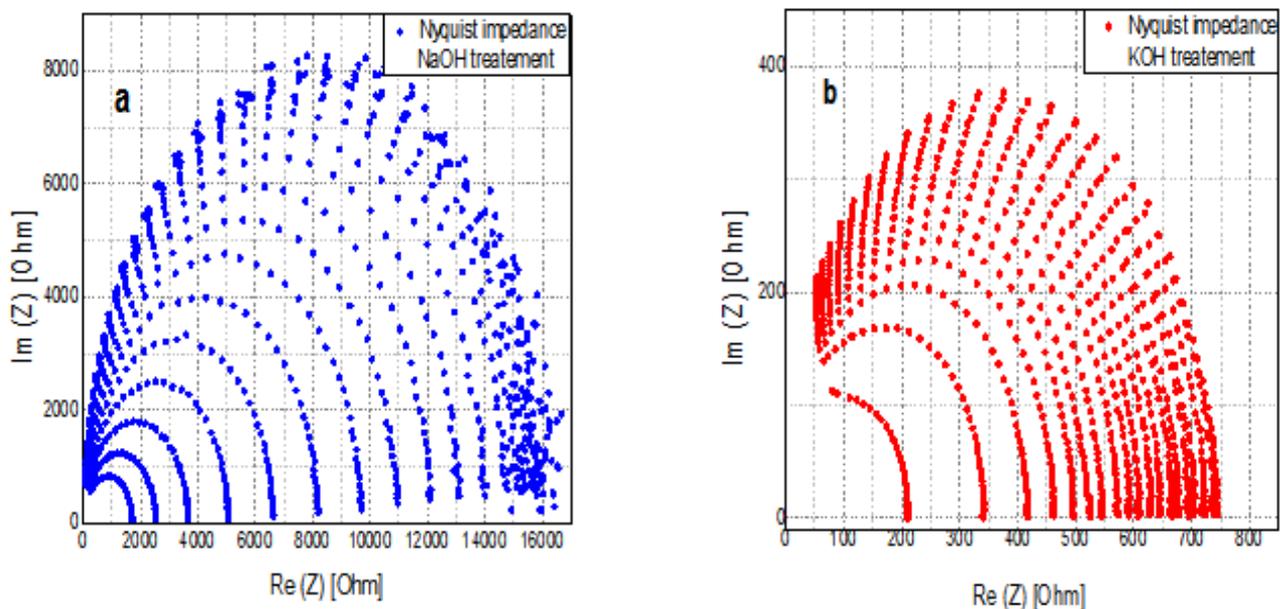


Figure III.13 : Tracés Nyquist des données SPEIS caractérisant les structures Schottky : (a) Ag/p-Si/Al (NaOH 30wt%), (b) Ag/p-Si/Al (KOH 23wt%).

Les tracés de Nyquist montrent une impédance globale $Z(\omega)$ se réduisant à des demi-cercles dans le cas des deux structures Ag/p-Si/Al où la surface a été traitée au KOH 23wt.% et au NaOH 30wt.%.

Le circuit équivalent relatif aux courbes de Nyquist de la figure III.13 peut être déduit à partir du logiciel Z-Fit, un puissant outil incorporé dans le logiciel EC-Lab, permettant la modélisation des résultats expérimentaux. Dans le cas de cette étude, le circuit équivalent relatif à nos structures est illustré sur la figure III.14.

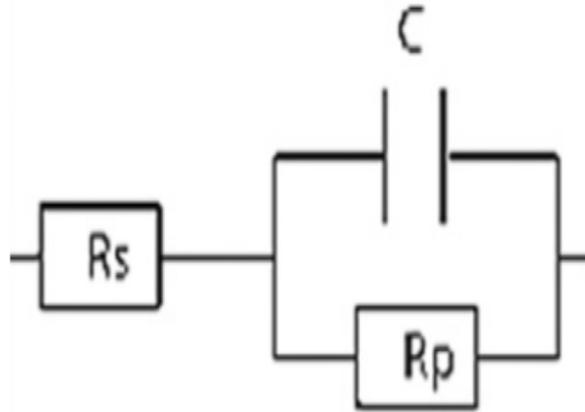


Figure III.14 : Schéma équivalent de la structure Ag/p-Si/Al déduit à partir du logiciel Z-FIT.

Le circuit équivalent montre une résistance série R_s , une résistance parallèle R_p ainsi qu'une capacité C . Dans notre étude nous nous sommes focalisés sur cette capacité, étant donné qu'elle représente celle de la zone de charge d'espace du semiconducteur (C_{sc}) en parallèle avec la capacité provenant des états d'interfaces (C_{it}).

Pour le calcul de cette capacité dynamique, nous avons exploité le principe physique stipulant qu'à haute fréquence (HF) les états d'interfaces ne contribuent pas à la capacité globale, car la réponse des charges électriques ne peut pas suivre le signal alternatif HF, et par conséquent nous n'aurons pas d'influence de la capacité due aux états d'interface et seulement la capacité C_{sc} du semiconducteur est prise en compte [14].

Par contre, à basses fréquences (BF) les charges électriques piégées aux niveaux des états d'interface pourront suivre le signal, ce qui conduit à l'introduction d'une capacité associée à ces charges C_{it} qui est mise en parallèle avec la capacité C_{sc} , cela conduira à une augmentation de la capacité globale [14].

La mise en évidence de ce phénomène a été possible grâce au tracé de la caractéristique capacité-fréquence représentée en figure III.15 déduite à partir des données SPEIS.

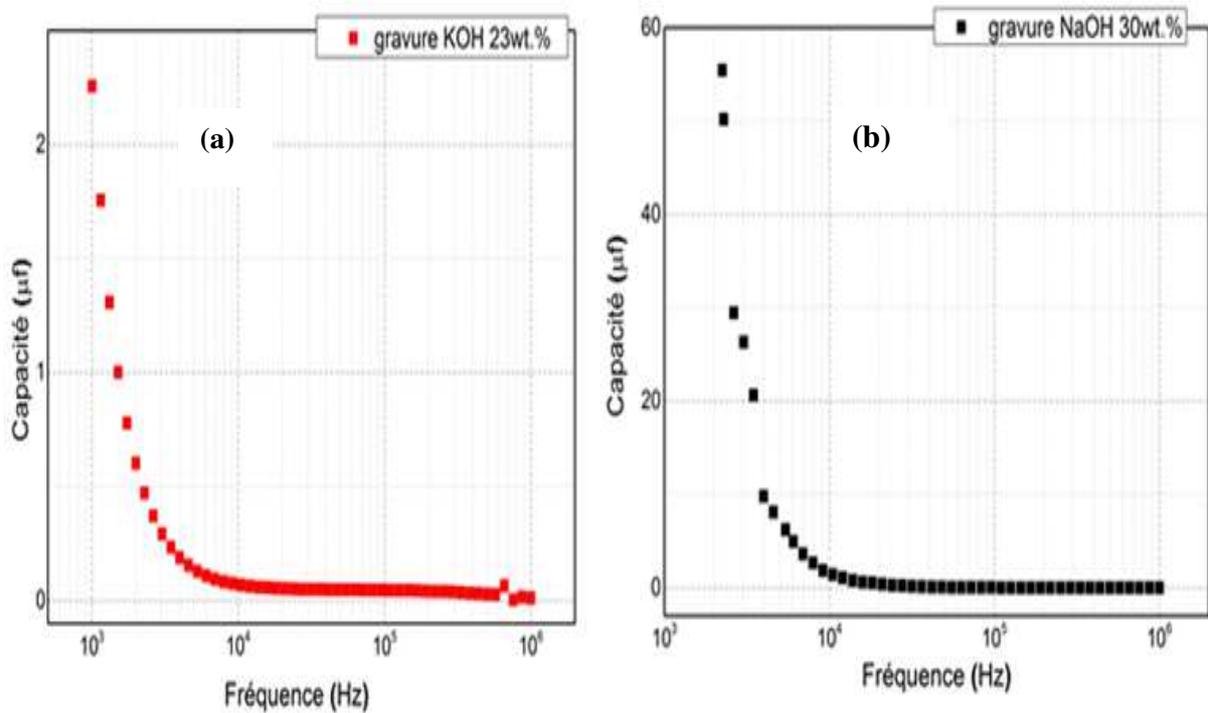


Figure III.15 : Représentation de la capacité dynamique en fonction de la fréquence à une tension de polarisation directe de 1 V, d'une structure Ag/p-Si/Al polie avec des solutions : KOH 23wt.% (a) et NaOH 30wt.% (b).

Les courbes capacité-fréquence représentées en figure III.15, montrent que la capacité relative à la structure Ag/p-Si/Al traité au KOH 23wt.% est inférieure à la capacité de la même structure, mais avec des surfaces traitées au NaOH 30wt.%. Ce phénomène est observé aux basses fréquences en raison de la contribution de la capacité relative aux états d'interfaces qui possèdent une réponse perceptible à basse fréquence [14].

Nous remarquons également que la capacité diminue avec l'augmentation de la fréquence, puis se stabilise aux fréquences supérieures à 30 KHz, représentant ainsi la capacité C_{sc} étant donné que l'influence des états d'interface est inhibée [14].

Ainsi, les données expérimentales relatives à la capacité correspondant aux basses fréquences déduites des mesures Capacité – fréquence, montrent que celle-ci est approximativement égale à la somme de la capacité de charge d'espace (C_{sc}) et de la capacité des états d'interface (C_{it}) [17,18].

De ce fait, la capacité globale de la structure Schottky en fonction de la fréquence est exprimée comme suit [17,18] :

$$- \text{ A basse fréquence : } C_{BF} = C_{SC} + C_{it} \quad (\text{III.4})$$

$$- \text{ A haute fréquence : } C_{HF} \approx C_{SC} \quad (\text{III.5})$$

A partir des équations (III.4) et (III.5), nous pouvons déduire la capacité des états d'interface comme étant égale à :

$$C_{it} = C_{BF} - C_{HF} \quad (\text{III.6})$$

Notons qu'à partir du tracé Capacité – fréquence de la figure III.15, on peut déduire les valeurs de la capacité C_{HF} à hautes fréquences et C_{BF} à basses fréquences pour les deux structures gravées respectivement au KOH et au NaOH, pour ensuite évaluer aisément la capacité des états d'interface C_{it} à partir de l'équation (III.6). Les résultats obtenus de ce calcul sont présentés sur le tableau III.2.

Par ailleurs, selon Nicollian et Goetzberger [19], la capacité des états d'interface peut également être exprimée comme suit :

$$C_{it} = AqD_{it} \frac{\arctg w t}{w t} \quad (\text{III.7})$$

Avec t la constante du temps de réponse des états d'interface, w leur pulsation, q représente la charge d'un électron et A la section de surface du contact.

En supposant que wt possède de très faibles valeurs, alors l'équation (III.7) peut s'écrire

[17, 20] :

$$D_{it} = C_{it}/Aq \quad (\text{III.8})$$

A partir de l'équation (III.8) on peut calculer facilement et directement la densité des états d'interfaces, connaissant la surface de contact 1 mm^2 , la charge de l'électron $1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb ainsi que la capacité des états d'interface déjà calculée à partir de l'équation III.6.

Les résultats des différents calculs sont présentés sur le Tableau III.2, où nous constatons que les valeurs de la densité des états d'interfaces D_{it} calculées dans nos conditions expérimentales, indiquent que les substrats ayants des surfaces traitées au KOH à 23% présentent une densité de défaut de surface inférieure à celles traitées avec du NaOH à 30%.

Tableau III.2 : Densité d'états d'interface « D_{it} » mesurée par spectroscopie d'impédance sur des structures Ag/p-Si/Al avec surfaces traitées au KOH (23wt.%) et NaOH (30wt.%).

Structure	C_{HF} (nF)	C_{LF} (μ F)	C_{it} (μ F)	D_{it} ($ev^{-1}cm^{-2}$)
Ag/p-Si /Al 23%wt. KOH	11	2.25	2.23	1.39×10^{15}
Ag/p-Si/Al 30%wt. NaOH	1	55.44	55.43	3.46×10^{16}

Cette présente étude possède un impact important avec l'avènement des cellules solaires à haute efficacité énergétique telle que les cellules PERC, PERT et IBC, utilisant des plaquettes de silicium de type p-Cz. Ce type de cellules solaires repose principalement sur l'utilisation de concepts de passivation [21], impliquant des polissages chimiques de la surface [22].

Les études de Horzel et al. [23] ont montré que le rendement de conversion est nettement amélioré avec une faible rugosité de surface lors de l'application d'une couche de passivation avant ou arrière SiO_x/SiN_y [24].

5 Conclusion

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes focalisées sur le nettoyage et le traitement de surface. Nous avons abordé en premier lieu les différents types de nettoyage du substrat adopté en microélectronique, étant donné que l'importance d'une telle opération est déterminante dans la correction des défauts de surface. Ensuite notre travail a consisté à l'optimisation d'une solution alcaline à base d'hydroxyde de potassium (KOH) en vue de réaliser un polissage et amincissement de nos plaquettes. L'idée d'optimiser une nouvelle solution à base de KOH à 23% de concentration au lieu d'utiliser une solution au NaOH à 30% de concentration, déjà optimisée et largement utilisée par les équipes de recherche au niveau du CRTSE est motivée par le fait de la faible mobilité des ions K^+ par rapport aux ions Na^+ , et par conséquent une limitation des ions mobile dans le dispositif final.

Une étude comparative sur le plan du traitement de surface par la solution KOH à 23wt.% et NaOH à 30wt. % a été proposée dans cette partie du travail. Les caractérisations structurales, optiques et électriques de la surface ont révélé que les surfaces traitées avec une solution KOH à 23wt.% présentent de meilleures caractéristiques que celle traitées avec NaOH à 30wt. %.

Afin de conforter ces résultats, nous avons effectué des caractérisations par spectroscopie d'impédance, en réalisant des diodes Schottky Ag/p-Si/Al, en vue d'évaluer les densités des états d'interface (D_{it}) sur chaque surface. Les résultats obtenus sont en parfaite corrélation avec ceux obtenus par les caractérisations optiques et structurelles à savoir, le calcul de la rugosité, les images atomiques et la mesure de la réflectance diffuse, donnant ainsi une D_{it} égale à $1.39 \times 10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ sur les surfaces traitées au KOH contre $3.46 \times 10^{16} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ sur les surfaces traitées au NaOH, sans aucune passivation de la surface.

Références du chapitre III

- [1] M. Pawlik, Thèse de Doctorat, *Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement*, Ecole Centrale de Lille, IEMN (2015).
- [2] M. De Sousa, Thèse de Doctorat, *Contribution à la purification de déchets de silicium solaire oxydé à l'aide d'un procédé assisté par plasma thermique*, Université de Limoges (2014).
- [3] https://perso.telecom-paristech.fr/grillot/Page%20web_fichiers/NettoyageSi.pdf
- [4] E.H. Nicollian and J.R. Brews, "Mos Physics and Technology", J. Wiley & Sons, New York (1982).
- [5] A. Baudront, F. Tardif, C. Wyon, « Caractérisation et nettoyage du silicium », Edn Lavoisier, Paris Hermès Science publication (2003).
- [6] T. Di Gilio, Thèse de Doctorat, *Etude de la fiabilité des porteurs chauds et des performances des technologies CMOS 0.13 μm - 2nm*, Institut Supérieur de l'Electronique et du Numérique (ISEN), Toulon, France, (2006).
- [7] A. Bentzen, Thèse de Doctorat, *Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells*, university of Oslo, (2006).
- [8] Ji Youn Lee, Thèse de Doctorat, *Rapid Thermal Processing of Silicon Solar Cells Passivation and Diffusion*, Albert-Ludwigs-University of Freiburg, (2003).
- [9] G. Greeuw and J. F. Verwey, J. Appl. Phys. 56 (1984).
- [10] <https://www.mesurez.com/mesure-rugosite-principe-application-solution.html>.
- [11] <https://nanolab.berkeley.edu/labmanual/chap2/2.04msink4.pdf>.
- [12] <http://www.physicsclassroom.com/class/refln/lesson-1/specular-vs-diffuse-reflection>.
- [13] <http://mmrc.caltech.edu/cary%20uv-vis%20int.sphere/manuals/cary%20manuals/4000-5000-6000i-internal%20dra.pdf>.
- [14] M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, A. El Amrani, R. Boufnik, M. Berouaken and A. Hamida-Ferhat, Surf. Rev. Lett. Vol. 26, N°. 1, 1950007 (2019).
- [15] Ar. Kumar, As. Kumar, K.K. Sharma, S. Chand, Superlattices and Microstructures (2019), doi.org/10.1016/j.spmi.2019.02.014.
- [16] N. Tugluoglu, F. Yakuphanoglu and S. Karadeniz, Physica B, 393, 56–60 (2007).
- [17] A. F. Ozdemir, A. Turut And A. Kokçe, Thin Solid Films 425, 210–215 (2003).

- [18] J. P. Sullivan, R. T. Tung, M. R. Pinto and W. R. Graham, *J. Appl Phys.* 70, 7403 (1991).
- [19] E. H. Nicollian and A. Goetzberger, *Bell Sys. Tech.* 46, 1055–1133 (1967).
- [20] A. Singh, *Solid-State Electron.* 28, 223–232 (1985).
- [21] J. Rentsch, L. Gautero, A. Lemke, S. Eigner, M. Zimmer, F. Walter, M. Hofmann and R. Preu, 23th EU PVSEC Valencia, p. 1889 (2008).
- [22] S. Queisser, K. De Keersmaecker, T. Borgers, E. Wefringhaus, D. Nagel and B-U. Sander, 24th EU PVSEC Hamburg, p. 1792 (2009).
- [23] J. Horzel, A. Lorenz, E. Cornagliotti, A. Uruena, J. John, M. Izaaryene, D. Habermann, P. Jaffrennou, J. Penaud, 26th EU PVSEC Hamburg, p. 2210, (2011).
- [24] C. Kranz, S. Wyczanowski, S. Dorn, K. Weise, C. Klein, K. Bothe, T. Dullweber And R. Brendel, 27th EU PVSEC Frankfurt, Germany, p. 557 (2012).

Chapitre IV

Les couches SiN_x et SiO_2 : théorie et mise en œuvre

CHAPITRE IV : Les couches SiN_x et SiO_2 : théorie et mise en œuvre

1 Introduction

Ce chapitre est consacré au développement et à l'optimisation des process d'élaboration des couches de passivation et antireflet à savoir la couche de nitrure de silicium SiN_x et d'oxyde de silicium SiO_2 . Ces deux types de diélectriques sont déposés en couches minces sur la surface des plaquettes de silicium par principalement deux techniques : Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) pour les couches de SiN_x et le dépôt de couches de SiO_2 par oxydation thermique à haute température dans un four à tube de quartz. Dans les deux techniques, l'ambiance est contrôlée et nécessitent des gaz de process spécifiques.

2 Dépôt de nitrure de silicium SiN_x par PECVD

Dans la fabrication des cellules photovoltaïques en silicium, le dépôt d'une couche mince de nitrure de silicium hydrogénée $\text{SiN}_x\text{-H}$ est une étape très importante. Elle joue à la fois le rôle de couche antireflet et de passivation en surface ainsi qu'en volume en raison de sa composition riche en hydrogène. Le procédé de dépôt de telles couches, repose sur l'interaction chimique de la surface du silicium et des molécules en phase gazeuse (les précurseurs) dans une enceinte contrôlée (pression, atmosphère, température...etc). Des espèces réactives sont alors créées par décharge électrique et la création d'un plasma dans la chambre de dépôt. Les processus d'adsorption et de désorption au niveau de la surface conduisent à la formation de la couche $\text{SiN}_x\text{-H}$. Les vapeurs de précurseurs nécessaires à la réaction peuvent être diluées dans des gaz vecteurs neutres, de manière à accélérer la diffusion des espèces chimiques et/ou faciliter le transfert d'énergie.

Plusieurs techniques de dépôt CVD existent, avec pour différence principale le mode d'activation et de dissociation des molécules participants aux réactions chimiques nécessaires au dépôt du film. La technique d'activation la plus utilisée dans différents procédés est l'activation thermique. Nous pouvons citer : l'APCVD (Atmospheric Pressure CVD), la RTCVD (Rapid Thermal CVD) ou la LPCVD (Low Pressure CVD) [1]. Concernant la technique PECVD, l'activation repose sur le mode électrique.

Comparé aux autres techniques et particulièrement à la LPCVD, le film de nitrure de silicium déposé par plasma dans des réacteurs PECVD possède des propriétés très attractives pour les applications photovoltaïques, comme par exemple la réalisation de dépôts d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Parmi les avantages du procédé PECVD, nous citerons aussi la basse température étant donné que le volume (Bulk) du silicium est sensible aux process à haute température [2- 4].

2.1 Description de la technique de dépôt par PECVD

Le principe de la technique repose sur l'utilisation d'une décharge électrique permettant de décomposer les molécules des gaz réactifs en particules (ions, électrons, radicaux, ...), autrement dit, la formation d'un plasma. La formation de cette couche mince de $\text{SiN}_x\text{-H}$ et ces propriétés dépendent de la température de dépôt, du rapport des gaz, de l'énergie et de la fréquence utilisée ainsi que la pression dans le tube.

Le réacteur PECVD de la société SEMCO-ENGINEERING a été utilisé dans ce travail pour le dépôt des couches de nitrure de silicium. Il est constitué principalement des parties suivantes [5] :

2.1.1 Le réacteur

Le réacteur plasma illustré par la figure IV.1 est constitué d'une enceinte tubulaire en quartz de 1532 mm de long et 250 mm de diamètre. Celle-ci est fermée à ses extrémités par deux portes en acier inoxydable. L'une d'elle, à ouverture automatique, est réservée au chargement des plaquettes. Les gaz sont injectés côté porte de chargement et sont évacués côté porte arrière. Un chauffage résistif à trois zones assure des températures allant jusqu'à 400°C. Une canne en quartz servant d'étui à un thermocouple de type K est posée en permanence à l'intérieur du réacteur et permet la mesure in-situ de la température au cours du déroulement du process.

Les plaquettes de silicium sont chargées sur une nacelle de 87 cm de long disposée sur deux tubes en alumine. La nacelle est constituée d'une série de disques circulaires de 15 cm de diamètre. Les disques en graphite servent de portes - plaquettes et d'électrodes espacées entre elles de 14 mm. Assemblées alternativement anode et cathode, les électrodes sont disposés verticalement et sont perpendiculaires au flux des gaz.

Les plaquettes de silicium sont maintenues verticalement en contact avec l'électrode au moyen de 4 pions en graphite. Notons que ce réacteur permet un dépôt simultané sur un lot de 104 plaquettes.

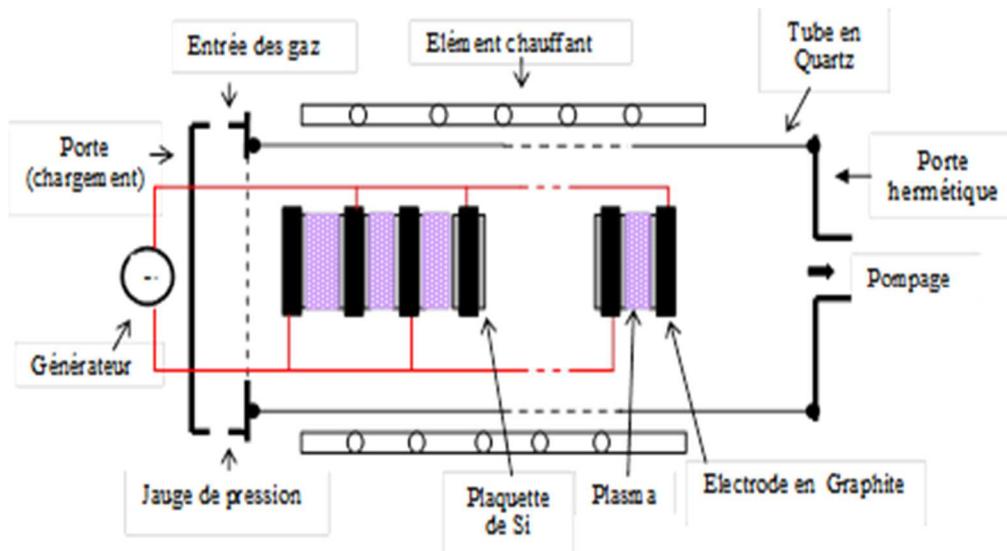


Figure IV.1 : Schéma du tube PECVD de Semco-Engineering.

2.1.2 Le Générateur de plasma

Le générateur de plasma commandé à distance par l'automate peut délivrer une puissance maximale de 5.5 kW à une fréquence fixe de 430 kHz. La puissance délivrée par le générateur est modulée par un signal carré permettant des fonctionnements en mode continu (plasma allumé en continu) ou en mode pulsé à des fréquences et des rapports cycliques variables. C'est le mode pulsé que nous utilisons. Un choix judicieux des paramètres des pulsations (t_{on} et t_{off}) permettra l'obtention de films homogènes et uniformes sur la surface des plaquettes et sur le lot de plaquettes. Le temps *on* correspond au temps de dépôt du film. Le temps *off* correspond à la durée d'extinction du plasma au cours duquel, il y a renouvellement des gaz à l'intérieur du réacteur, afin d'éviter l'appauvrissement en gaz réactifs entraînant une inhomogénéité des gaz le long de la nacelle. Le réacteur PECVD que nous avons utilisé dans notre étude est de type direct, c'est à dire que tous les gaz précurseurs sont excités par le champ électromagnétique et la création du plasma se fait dans la chambre de dépôt.

2.1.3 Alimentation en gaz

Les gaz utilisés, silane pur (SiH_4) et ammoniac pur (NH_3), sont délivrés par deux bouteilles distinctes. Le mélange des deux gaz, dont les flux sont fixés par des débitmètres massiques (MFC), se fait à l'extérieur du réacteur. Les gaz non consommés et les résidus du plasma sont évacués vers l'atmosphère par le biais d'une pompe à vide.

2.1.4 Système du vide

Une pompe à vide secondaire permet d'établir un vide poussé à l'intérieur du réacteur et d'assurer une enceinte propre. Elle permet aussi l'extraction des gaz non consommés et les résidus de la réaction plasma.

2.1.5 Automate de commande

L'ensemble de l'équipement est entièrement automatisé (charge/décharge, exécution et contrôle du process). Cela permet d'assurer la reproductibilité des process en déroulant les recettes exactement de la même manière.

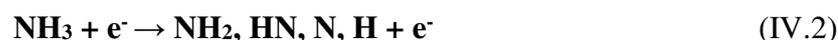
3 Chimie de dépôt par plasma

La technique de dépôt par plasma (PECVD) est une technologie compliquée. Sa compréhension requiert des connaissances en chimie, thermodynamique, transport des gaz, transfert de chaleur et la cinétique de croissance des films. Dans ce chapitre nous passerons en revue les principes de base des dépôts chimiques par plasma dans le cas du nitrure de silicium.

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma est une technique de formation de film mince solide sur un substrat de Silicium. Par décharge électromagnétique, les gaz réactifs se décomposent en particules (ions, électrons, radicaux, ...). De la réaction entre ces espèces se formera à la surface du substrat un film mince. La nature de ce film dépend du mélange des gaz utilisés, de l'énergie utilisée, de la pression de travail et de la température.

Dans les applications photovoltaïques, le nitrure de silicium est habituellement obtenu à partir d'un mélange de gaz formé de silane (SiH_4) et d'ammoniaque (NH_3). Le silane constitue une source de silicium et d'hydrogène. L'ammoniaque, en plus d'être une source d'azote, a la tendance de produire des films riches en hydrogène [6]. Les pressions de dépôt varient de quelques centaines de milli Torr à quelques Torr. Les températures de dépôt varient de 250 °C à 400°C.

La décomposition des gaz provoquée par l'énergie cinétique des électrons du plasma produira plusieurs espèces réactives, telles que décrites par les deux réactions suivantes :



Des réactions entre les particules contenant de l'azote et de l'hydrogène résultera un dépôt solide amorphe généralement noté a-SiN_x-H ou simplement SiN_x.

La réaction suivante résume d'une manière très simple la réaction de dépôt du film de nitrure de silicium hydrogéné :



La stœchiométrie dépend des conditions de dépôt et des paramètres, tels que : la puissance électrique de décharge, le rapport du mélange des gaz $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$, la pression et la température. D'une manière générale l'indice de réfraction des films obtenus par PECVD se situe entre 1.8 et 2.6. Ces films peuvent contenir jusqu'à 40 % d'atomes d'hydrogène liés aux atomes de silicium ou ceux de l'azote. Les propriétés optiques de ces films (absorption, réflexion et indice de réfraction) dépendent beaucoup de la concentration et de la distribution chimique de l'hydrogène.

4 La Couche Anti Reflet (C.A.R) principe et mise en œuvre

Dans cette partie du travail, nous allons nous consacrer à la détermination des paramètres technologiques de dépôt d'un film de nitrure de silicium avec la propriété antireflet. Pour cela il est nécessaire de faire quelques rappels théoriques.

4.1 Indices et épaisseurs optimums

Les propriétés optiques d'un film, quel que soit sa nature, sont caractérisées par son épaisseur et son indice de réfraction complexe [7] :

$$\tilde{n} = n - ik. \quad (\text{IV.4})$$

Avec n l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction. Ces deux paramètres sont fonction de la longueur d'onde.

L'indice de réfraction n caractérise la vitesse de propagation de la radiation dans le milieu considéré, alors que le coefficient d'extinction k est directement lié à l'absorption de cette radiation selon la relation :

$$k = (\lambda/4\pi) \cdot \alpha \quad (\text{IV.5})$$

Où α est le coefficient d'absorption.

Pour des films transparents comme le SiN_x , l'absorption est négligeable dans le spectre visible et k est considéré nul.

Dans le domaine des longueurs d'ondes utiles, 400 nm-1100 nm, la surface du silicium réfléchit environ 40% du faisceau de lumière incident. Le dépôt d'une ou de plusieurs couches diélectriques intermédiaires minimise cette réflexion en surface. Dans le cas d'une seule couche disposée entre le silicium et l'air, les paramètres optiques optimums sont donnés par :

$$n_f = \sqrt{n_m \cdot n_{si}} \quad (IV.6)$$

n_f : indice de réfraction du film antireflet

n_m : indice de réfraction du milieu ($n_{air}=1$)

n_{si} : indice de réfraction du silicium

$$n_f = \sqrt{n_{si}} \quad (IV.7)$$

L'épaisseur optimale d'un film doit correspondre au quart de la longueur d'onde,

$$d_{opt} = \lambda_0/4.n \quad (IV.8)$$

Où λ_0 est la longueur d'onde dans le vide et n l'indice de réfraction du milieu considéré.

4.2 La Couche optimale de SiN_x pour des applications PV

Une monocouche de SiN_x avec un indice de réfraction et une épaisseur préalablement optimisée, réduit la réflexion en surface d'une manière importante. Un indice de réfraction d'environ 2 est considéré optimal pour des cellules encapsulées et non encapsulées [8].

Cependant une couche riche en azote ($n \leq 2$) est préférée [9, 10] en raison d'une bonne stabilité thermique et un bon rendement optique après encapsulation [11]. Par ailleurs, il a été prouvé qu'un film de nitrure de silicium riche en silicium ($n > 2$) est de moindre qualité qu'un film riche en azote [12, 13].

Notons que l'intervalle des longueurs d'ondes optimales dans lequel le silicium possède une réponse spectrale maximale ($\lambda_{0 \text{ optimale}}$) est compris entre 580 nm - 600 nm.

En pratique, pour une application photovoltaïque, la longueur d'onde optimale est de 600 nm, donc l'indice de réfraction optimum du film de nitrure calculé à partir de la relation (IV.7) est de 1.98 et l'épaisseur optimale du film d_{opt} est égale à 75 nm.

5 Optimisation des paramètres technologiques de dépôt d'une C.A.R au nitrure de silicium

Ce travail que nous résumons dans cette partie, donne un aperçu sur l'optimisation des process de dépôt des films SiN_x qui servent de process de référence pour toutes les équipes de recherche du Centre de Recherche en Technologies des Semiconducteurs pour l'Energie (CRTSE) ; ce travail a été publié par A. El Amrani et al. en 2008 [14]. Les différents paramètres de dépôt d'une couche de SiN_x donnant une réflexion minimale de la lumière ont été étudiés, sur le plan du rapport des débits des gaz $R = NH_3/SiH_4$, le temps de dépôt et la puissance de décharge électrique.

5.1 Le rapport des gaz

Dans cette étude, nous avons fait varier le rapport des gaz $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$ entre 3 et 9, tout en gardant le débit de NH_3 constant. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.2 montrant la variation de l'indice de réfraction en fonction de R . On remarquera que l'indice de réfraction décroît lorsque le rapport des gaz augmente. Ceci est dû au fait que lorsque R augmente, la quantité de silane diminue et le film devient de moins en moins riche en silicium tendant vers un film de nitrure riche en azote. D'après cette étude nous noterons que le rapport $R=6$ produit un film avec les propriétés recherchées pour des applications PV.

D'autre part, nous avons constaté que la vitesse de croissance de la couche varie en fonction du rapport des gaz. En effet, la vitesse de croissance d'une couche de nitrure croît avec la diminution du débit de silane comme le montre la figure IV.2.

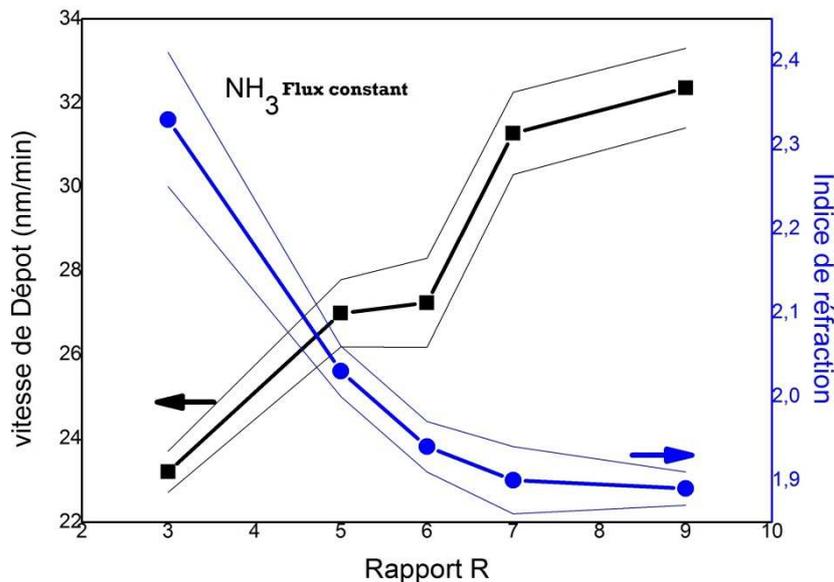


Figure IV.2 : Variation de l'indice de réfraction et de la vitesse de dépôt de la couche SiN_x en fonction du rapport de gaz $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$.

5.2 Optimisation du temps de dépôt

La figure IV.3, montre la variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt pour un rapport des flux des gaz optimum $R=6$. Initialement l'épaisseur croît jusqu'à atteindre une valeur de saturation. La faible vitesse de dépôt est due au fait que pour des temps relativement élevés, il se dépose sur la périphérie de l'électrode une fine couche de nitrure entraînant un mauvais contact électrique. Le temps de dépôt optimal, donnant l'épaisseur recherchée est de 165 secondes. L'épaisseur de la couche mesurée par ellipsomètre a donné la valeur de $75 \text{ nm} \pm 0.02$.

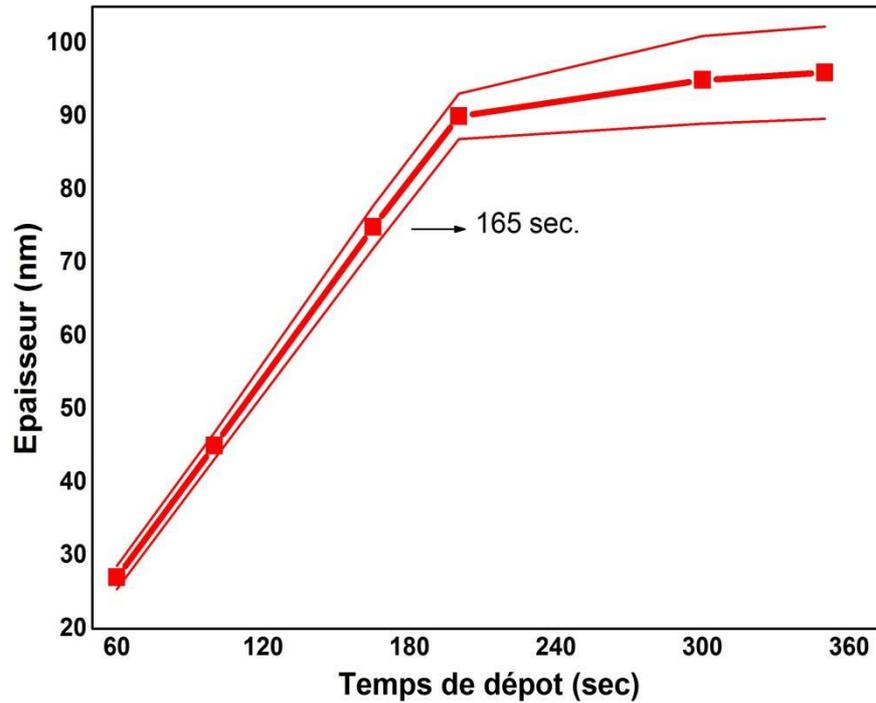


Figure IV.3 : Epaisseur du film en fonction du temps de dépôt (R= 6 - 3.5kW).

5.3 Optimisation de la puissance électrique

En utilisant des couches avec indice de réfraction et épaisseur optimums déterminés précédemment, nous avons fait varier la puissance de la décharge électrique entre 3.5 kW et 5 kW pour évaluer l'effet de la puissance sur la vitesse de dépôt et l'indice de réfraction. La figure IV.4 démontre que l'augmentation de la puissance entraîne un accroissement rapide de la vitesse de dépôt en raison d'un fort taux de dissociation des gaz pour ensuite devenir plus lente en raison d'une déplétion des gaz dans la chambre de dépôt. Par contre, nous avons constaté que la puissance n'a pas d'effet sur l'indice de réfraction de la couche SiN_x. De ce fait, afin d'éviter une déplétion en gaz et d'atténuer le bombardement ionique de la surface résultant d'une forte puissance et d'une faible fréquence, nous retiendrons la puissance de 3.5 kW.

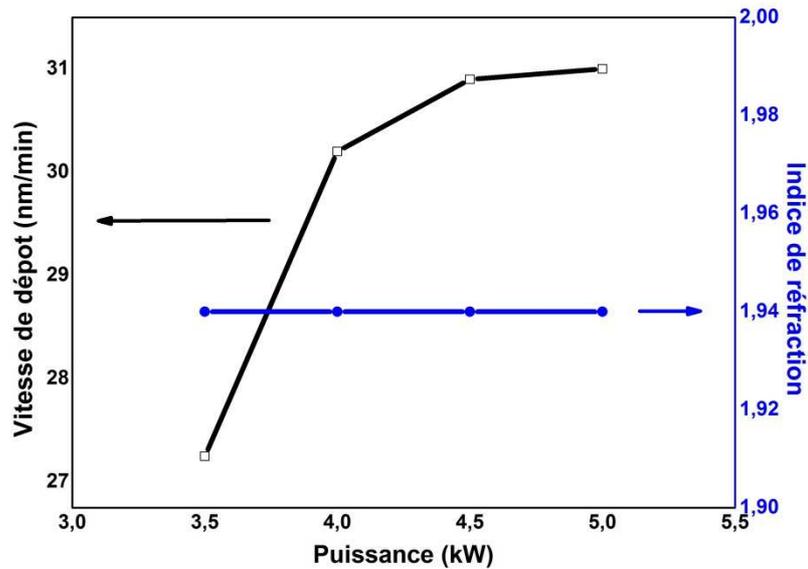


Figure IV.4 : Vitesse de dépôt et indice de réfraction moyen en fonction de la puissance de décharge électrique.

En conclusion, les paramètres de dépôt optimums pour une couche antireflet de SiN_x, sont : R= 6, t= 165 sec, et P= 3.5 kW.

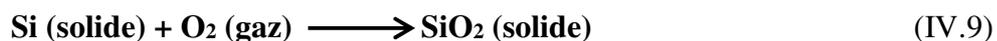
6 Les Oxydes de Silicium SiO₂ thermiques

6.1 Introduction

L'oxydation thermique d'un substrat de silicium, n'est pas considérée comme un procédé complexe, puisque le silicium possède déjà une facilité naturelle à former un oxyde même à température ambiante, tant qu'il se trouve en milieu oxydant. La caractéristique structurale de tels oxydes est amorphe [15].

La modélisation, outil prédictif aujourd'hui incontournable pour la représentation et la caractérisation des dispositifs, n'a toujours pas fait ses preuves concernant la description de l'oxydation thermique du silicium [16]. Il existe deux types d'oxydation thermique, selon le gaz injecté durant le procédé, sec (O₂) et humide (H₂O) :

Oxydation sèche :



Oxydation humide :



Les oxydes secs présentent une meilleure densité, mais la cinétique de croissance est très lente par comparaison aux oxydes humides, moins denses avec des épaisseurs importantes dues à une vitesse de croissance rapide. Les oxydes humides sont généralement utilisés comme masques lors de la fabrication des circuits électroniques à semiconducteurs avec des épaisseurs de l'ordre du micron. Notons qu'une épaisseur x de SiO_2 consomme une couche de silicium de $\sim 0,44x$. Dans la suite, nous allons aborder la cinétique de croissance des oxydes selon le modèle théorique de Deal et Grove [17], considéré comme le plus fiable parmi les autres modèles.

6.2 Principe de la cinétique de croissance de l'oxyde de silicium

La croissance de la couche d'oxyde de silicium est possible uniquement en présence des espèces oxydantes, à savoir l'oxygène O_2 ou des vapeurs d'eau H_2O . Ces espèces mobiles sont transportées à la surface avec une concentration C_0 (molécules/cm³) décrites par un modèle théorique régissant la cinétique de croissance.

La modélisation des lois régissant l'oxydation thermique nécessite la connaissance de l'espèce mobile diffusant dans l'oxyde et sa cinétique de diffusion dans la couche. Les espèces présentes lors de l'oxydation thermique du substrat de silicium dans une ambiance sèche, sont les atomes de silicium en surface et les atomes d'oxygène provenant de l'espèce oxydante [15].

Différents modèles de l'oxydation thermique pour la croissance de la couche SiO_2 ont été étudiés. Dans le modèle de base proposé par Deal et Grove [17], l'espèce oxydante (O_2) diffuse par les interstices à travers l'oxyde pour atteindre ensuite l'interface Si/SiO_2 , lieu de la réaction chimique de l'oxydant et des atomes de Silicium donnant lieu à la croissance de la couche. La vitesse de croissance est proportionnelle à la concentration de l'espèce oxydante au niveau de l'interface. L'identification exacte de l'espèce mobile qui est la molécule O_2 a été possible expérimentalement par marquage isotopique [18]. La diffusion de l'oxygène dans le réseau de SiO_2 et de silicium est le mécanisme dominant. Le coefficient de diffusion des atomes d'oxygène (O) est plus important dans l'oxyde que dans le réseau cristallin de silicium [16].

De ce fait, deux mécanismes coexistent :

- 1- L'espèce oxydante diffuse via les interstices à travers la couche SiO_2 puis réagit avec le silicium à l'interface Si/SiO_2 .
- 2- Après réaction, les atomes d'oxygène se déplacent dans le réseau de silicium. La diffusion dépend de l'épaisseur de l'oxyde formée. Si l'épaisseur est supérieure à 5 nm, c'est la diffusion interstitielle qui domine, alors que pour les couches plus minces (< 5 nm) les deux mécanismes cités ci-dessus coexistent et quand la concentration en oxygène diminue, la probabilité du second

mécanisme augmente. L'équation régissant le transport doit alors pouvoir prédire l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps formulée par l'équation suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{|F|}{N} \quad (\text{IV. 11})$$

Avec :

N : le nombre de molécules oxydantes par unité de volume de SiO_2 (N dépend de l'ambiance d'oxydation = $2,35 \times 10^{22}$ (at.cm⁻³) pour une oxydation sèche et $4,4 \times 10^{22}$ (at.cm⁻³) pour une oxydation humide.

x : Epaisseur de l'oxyde, F : Flux des espèces mobiles à l'endroit où l'oxyde croît.

Dans ce cas, pour un substrat de silicium soumis à une oxydation thermique sèche, il existe deux interfaces, soient trois milieux à considérer : gaz/oxyde/substrat de silicium [16].

6.3 Description du modèle de Deal et Grove

Le modèle théorique décrivant la cinétique de croissance de l'oxyde de silicium a été développé par Deal et Grove en 1965, et c'est ce qui a permis le développement des transistors MOSFET [16, 17] ainsi que le logiciel de simulation SUPREM.

Ce modèle est basé sur les mécanismes de croissance de l'oxyde à la surface du silicium représenté en Figure IV.5 et décrit par ce qui suit :

- La croissance linéaire représentant la première étape d'oxydation et se caractérise par :
 - Une réaction chimique entre le silicium et les oxydants à la surface de la plaquette,
 - Cette réaction est limitée par le nombre d'atomes de silicium disponible pour réagir avec les oxydants,
 - Au cours des 500 premiers Angströms (Å) de croissance, l'oxyde croît linéairement avec le temps,
 - Le taux de croissance commence à ralentir au fur et à mesure que la couche d'oxyde se développe.
- La deuxième étape de croissance représente une croissance parabolique :
 - Elle commence à partir de la formation d'une épaisseur de 1000 Å,
 - Les atomes de silicium ne sont plus exposés directement à l'espèce oxydante,
 - Les oxydants diffusent à travers les oxydes pour atteindre le silicium,
 - La réaction devient limitée par le taux de diffusion de l'oxydant (diminution des flux F_2 et F_3 notamment à l'interface SiO_2/Si).

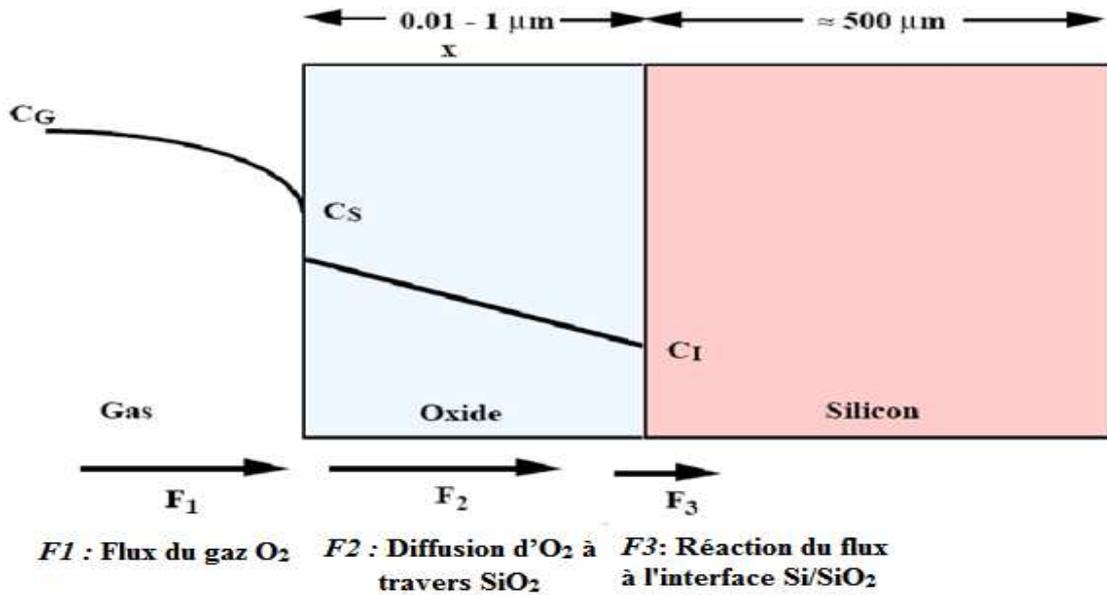


Figure IV.5 : Schéma du modèle unidimensionnel de Deal et Grove présentant les différents flux F_1 , F_2 et F_3 décrivant la cinétique de croissance d'oxyde SiO_2 .

On notera que C_G , C_S et C_I représentent les concentrations (atomes/cm³) dans l'atmosphère, en surface de l'oxyde et à l'interface Si/SiO₂ respectivement.

6.3.1 Définition du flux F_1 à l'interface Gaz/Oxyde

L'élément oxydant provient de l'extérieur et pénètre dans la couche d'oxyde. Le flux net F_1 à l'interface représente le transport de l'oxydant vers la surface de l'oxyde et il est déterminé par le flux entrant J_E et le flux sortant J_S :

$$F_1 = J_E - J_S \quad (IV.12)$$

J_S est proportionnel à la concentration C_S de l'espèce oxydante en surface de l'oxyde :

$$J_S = hC_S \quad (IV.13)$$

Avec h le coefficient de transfert de masse en phase gazeuse.

Pour déterminer le flux entrant J_E , il faut connaître la limite de la solubilité, i.e. la concentration maximale de gaz dissout dans le matériau à l'équilibre.

A l'équilibre, l'oxydation est stoppée $\Rightarrow F_1 = 0$

$$J_E - hC^* = 0 \quad \text{soit} \quad J_E = hC^* \quad (IV.14)$$

Ici $C_S = C^*$, la limite de solubilité.

L'expression du flux net F_1 devient :

$$F_1 = h(C^* - C_S) \quad (\text{IV.15})$$

6.3.2 Définition du flux F_2 dans l'oxyde

Les molécules O_2 diffusent à travers la couche d'oxyde vers l'interface Si/SiO₂. F_2 est le flux de l'élément oxydant dans l'oxyde régi par la loi de Fick :

$$F_2 = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{IV.16})$$

Ce modèle considère $\frac{\partial C}{\partial x} = \text{cte}$; car il se place dans le cas d'un flux conservatif, dans le sens où il n'y a pas d'accumulation de l'espèce mobile dans l'oxyde. Le flux net F_2 peut être exprimé par la valeur des concentrations aux deux interfaces :

$$F_2 = D \frac{C_S - C_I}{x} \quad (\text{IV.17})$$

Avec « x » l'épaisseur de l'oxyde et « D » coefficient de diffusion.

6.3.3 Définition du flux F_3 à l'interface Si/SiO₂

Au niveau de l'interface, la réaction chimique impliquant les molécules O_2 et les atomes de silicium se produit pour former l'oxyde :



Le flux F_3 de la réaction chimique est proportionnel à la concentration de l'espèce oxydante et la constante de réaction K_r :

$$F_3 = K_r C_I \quad (\text{IV.19})$$

6.4 Equations de la cinétique de croissance d'oxyde de silicium

Le modèle de Deal et Grove considère un apport continu et régulier en espèces oxydantes résultant en un régime stationnaire. Les flux F_1 , F_2 , F_3 sont égaux et celui des molécules O_2 atteignant la surface de l'oxyde est égal au flux F_3 . La cinétique d'oxydation est gouvernée à la fois par la diffusion et la réaction des agents oxydants.

$$F = F_1 = F_2 = F_3 \quad (\text{IV.20})$$

En supposant que le gaz O_2 suit les lois des gaz parfaits, et que l'oxydation s'effectue à température constante, on pourra alors admettre que la concentration de l'oxygène C_S à la surface de l'oxyde est proportionnelle à la pression du gaz (la loi d'Henry) :

$$C_S = HP_G = HKT C_G \quad (IV.21)$$

Avec H constante d'Henry, P_G pression du gaz, K constante des gaz, T la température et

$$C_G = n/V \text{ [at/cm}^3\text{]}$$

Considérant la loi des gaz parfaits :

$$PV = nKT \quad (IV.22)$$

P : la pression du gaz, V : le volume occupé par le gaz et n : le nombre molaire.

A partir des équations (IV.15), (IV.17), (IV.19) et (IV.21), on obtient la concentration de l'oxydant à l'interface :

$$C_I = \frac{HP_G}{1 + \frac{k_r}{h} + \frac{xk_r}{D}} \quad (IV.23)$$

Le taux de croissance est défini comme étant le rapport du flux à l'interface sur le nombre de molécules O_2 par unité de volume de SiO_2 . En utilisant l'équation (IV.11), l'équation différentielle de la cinétique de croissance devient :

$$R = \frac{F}{N} = \frac{dx}{dt} = \frac{Hk_r P_G}{N \left[1 + \frac{k_r}{h} + \frac{xk_r}{D} \right]} \quad (IV.24)$$

La solution de l'équation différentielle (IV.24) donne :

$$x^2 + Ax = B(t + \tau) \quad (IV.25)$$

Sachant que " τ " représente le temps relatif à l'épaisseur initiale de l'oxyde " x_0 " et " t " le temps d'oxydation.

Avec :

- $A = 2D \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h} \right)$, comme l'oxydation en général se produit à pression atmosphérique alors :
 $h \gg k_s \Rightarrow A = \frac{2D}{k_s}$ (cm)
- $B = \frac{2DHP_G}{N}$ (cm².sec⁻¹), $C_S = HP_G$, ce qui donne : $B = \frac{2DC_0}{N}$
- $\tau = \frac{x_0^2 + Ax_0}{B}$, avec x_0 l'épaisseur d'oxyde initiale.

B/A et B sont des paramètres empiriques désignant respectivement les constantes linéaires et paraboliques de croissance. Ces deux paramètres sont liés au dopage, à la température et à la pression des gaz. Ils sont très différents selon que l'oxydation est sèche ou humide.

L'équation (IV.25) peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{x^2}{B} + \frac{x}{B/A} = t + \tau \quad (\text{IV. 26})$$

Deux cas peuvent découler de l'équation (IV.26) décrivant la cinétique de croissance des oxydes en fonction du temps :

1 : Pour des temps d'oxydation très court, l'équation de la vitesse de croissance peut être réduite à :

$$x = \frac{B}{A} (t + \tau) \quad (\text{IV. 27})$$

L'oxydation est limitée par le temps et la réaction à l'interface produit une croissance linéaire en fonction du temps d'oxydation.

2 : Si $t \gg \tau$, c'est-à-dire que l'oxyde est suffisamment épais, l'équation de la vitesse de croissance est assimilée à une allure parabolique et est régit par l'expression :

$$x^2 = Bt \quad d'ou \quad x = \sqrt{Bt} \quad (\text{IV.28})$$

L'oxydation est limitée par la diffusion des espèces dans la couche d'oxyde, l'épaisseur croît alors d'une façon parabolique en fonction du temps [19, 20].

7 Les limites du modèle de Deal et Grove

Durant les années 60, la technologie des couches minces n'avait pas encore connu son essor, pour cette raison, le modèle de Deal et Grove reproduit correctement les résultats expérimentaux pour l'oxydation sèche, pour les films d'épaisseur supérieure à 30 nm et ne prédit pas de manière fiable les résultats pour des couches d'oxyde inférieur à cette limite [21, 22].

Le modèle, en atmosphère sèche ne prend pas en compte le régime initial anormalement rapide supposé linéaire « fast initial oxidation regime ». Effectivement, pour les premiers temps de la croissance, soit pour les premières centaines d'Angströms, un décalage existe entre les résultats prédits par le modèle et les résultats expérimentaux. Pour contourner cette suroxydation, le modèle impose son propre décalage : la simulation démarre uniquement après la formation de

quelques couches d'oxyde : un temps de décalage “ τ ” est pris en compte, impliquant une épaisseur d'oxyde initiale $x=x_0$ à $t=0$ [16].

7.1 Les révisions du modèle de Deal et Grove

Différents modèles simulant la croissance thermique de l'oxyde ont été proposés pour améliorer la modélisation de l'oxydation à partir de celui de Deal et Grove. La réaction exacte de celle-ci en surface reste encore le domaine le moins connu. La façon dont les atomes diffusent et se réorganisent en surface et dans le volume des couches et leurs états électroniques, résultants de ces déplacements au cours de l'oxydation, sont d'une grande importance pour une compréhension fondamentale du phénomène et qui reste difficile à mieux comprendre [23, 24]. Dans leurs travaux, Massoud et al. ont proposé un modèle révisé complétant celui de Deal et Grove. Ce modèle révisé est utilisé par le logiciel de simulation technologique de l'oxydation thermique SUPREM.

Le modèle est décrit par l'équation (IV.29) dans laquelle un terme relatif aux premières couches de SiO₂ a été modélisé. On pourra observer que si l'épaisseur devient importante, le deuxième terme représentant la formation des couches d'oxyde initiales devient nul, retrouvant ainsi l'équation décrite par le modèle de Deal et Grove [19] :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{B}{2X + A} + C e^{-\frac{x}{L}} \quad (\text{IV. 29})$$

Avec : $C = C_0 e^{-E_A/kT}$

où $C_0=3.6 \times 10^8$ mm/hr, $E_A = 2.35$ eV et $L = 7$ nm.

8 Optimisation des paramètres technologiques pour la croissance d'un oxyde d'une épaisseur de 10 nm

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des paramètres technologiques de l'oxydation thermique sèche pour la croissance de couches minces de SiO₂, d'une épaisseur de 10 nm. Les expériences ont été effectuées sur des plaquettes de silicium monocristallin (Cz) de type-p d'orientation <100> dopées au Bore à $\sim 1 \times 10^{16}$ cm⁻³ sous atmosphère N₂-O₂. Les concentrations des gaz de process ont été choisies avec un rapport égal à 1 avec N₂= 5000 sccm et O₂= 5000 sccm (sccm : Standard Cubic Centimeter/Minute). Le profil d'oxydation adopté quant à lui, est décrit dans le tableau IV. 1.

Tableau IV.1 : Paramètres technologiques du procédé d'oxydation thermique pour la croissance d'une couche de SiO₂.

Déroulement du process	Description
Insertion des plaquettes	700°C
Poussée haute température	8°C/mn
stabilisation	15 mn
Oxydation	Le temps d'oxydation est le Paramètre à optimiser
Refroidissement	10°C/mn
Ouverture du tube	700°C

Les différentes étapes du process d'oxydation représenté sur le tableau IV.1 sont schématisées par le profil réel de la figure IV.6, obtenu pour une oxydation type, réalisé dans le tube d'oxydation du four SEMCO-Engineering du CRTSE.

Par ailleurs, les températures que nous avons investiguées pour la réalisation d'une couche d'oxyde, dite de passivation sont 850°C, 900°C, 950°C et 1000°C. Le travail d'optimisation des paramètres technologiques d'oxydation a consisté à déterminer le temps d'oxydation, relatif à chaque température en vue d'élaborer des couches d'oxydes nanométriques. Ces paramètres ont été utilisés pour tracer des courbes expérimentales qui serviront à l'élaboration d'oxydes dont l'épaisseur est inférieure à 20 nanomètres.

Ce travail est fort intéressant, étant donné qu'à travers l'élaboration de ces graphiques, nous aurons caractérisé notre tube d'oxydation pour la réalisation de couches nanométriques de SiO₂ (< 20nm), surtout que dans cette gamme les modèles théoriques ne sont pas très précis.

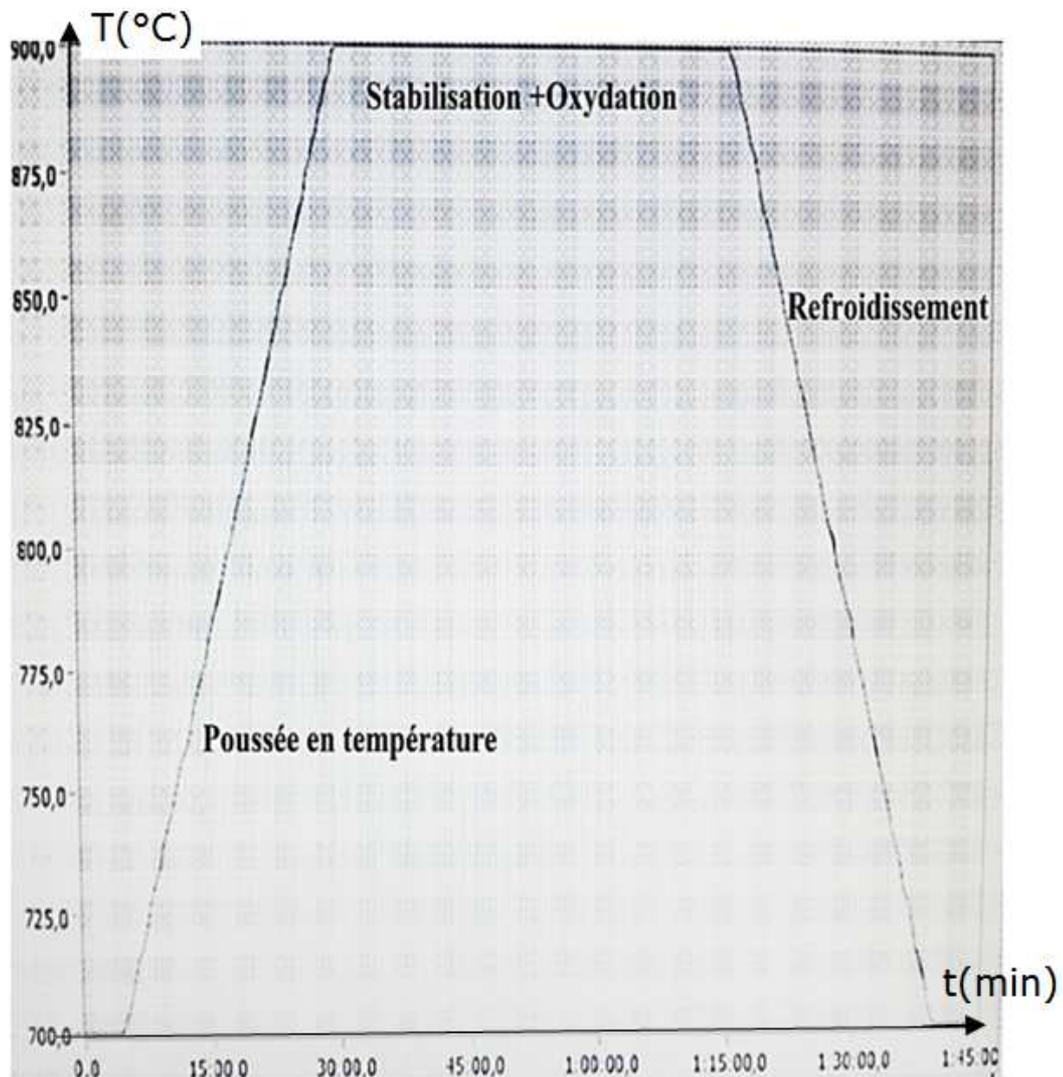


Figure IV.6 : Différentes étapes d'une oxydation type réalisée sur le four SEMCO-engineering.

8.1 Présentation des courbes expérimentales pour l'élaboration d'oxydes de silicium d'épaisseur inférieur à 20 nm

Nous avons observé au cours de cette étude expérimentale que les premières couches d'oxyde, croissent rapidement au vu des temps d'oxydation très courts. Dans ce cas, la croissance des couches d'oxyde obéit à une cinétique de croissance régie par le flux F_3 , c'est-à-dire, une interaction directe entre la surface du silicium et l'espèce oxydante, de sorte que le flux F_2 est quasi-nul (très faible épaisseur de SiO_2). Nous avons constaté aussi que les épaisseurs d'oxydes nanométriques sont caractérisées par une croissance linéaire en fonction du temps pour une température donnée.

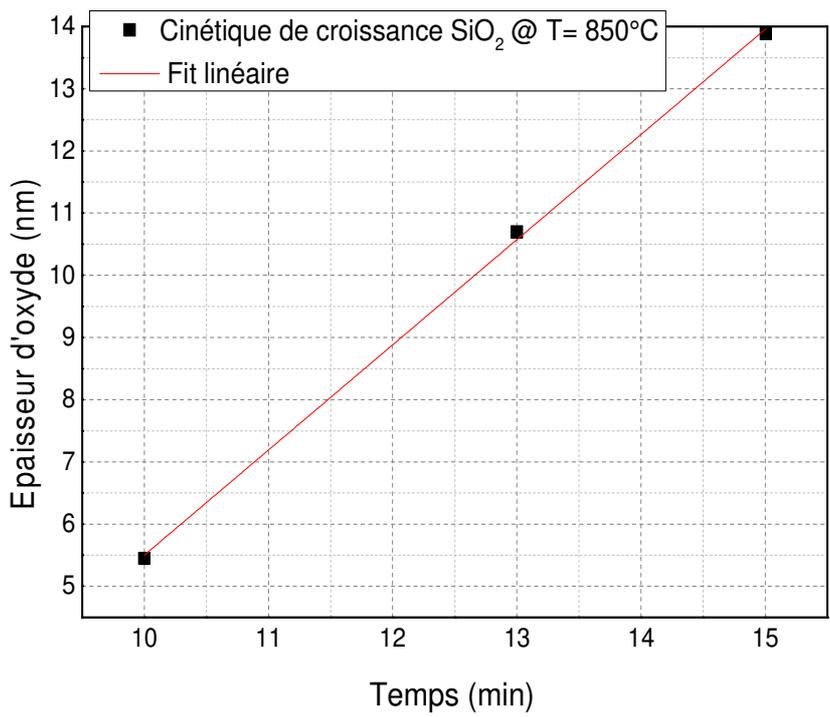


Figure IV.7 : Courbe expérimental représentant la cinétique de croissance d'un oxyde de silicium nanométrique à T=850°C.

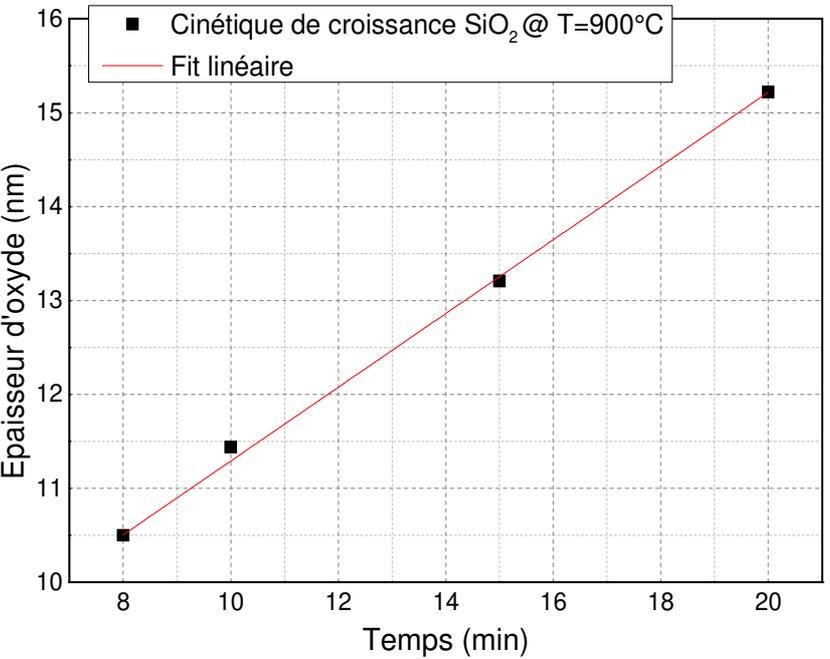


Figure IV.8 : Courbe expérimental représentant la cinétique de croissance d'un oxyde de silicium nanométrique à T=900°C.

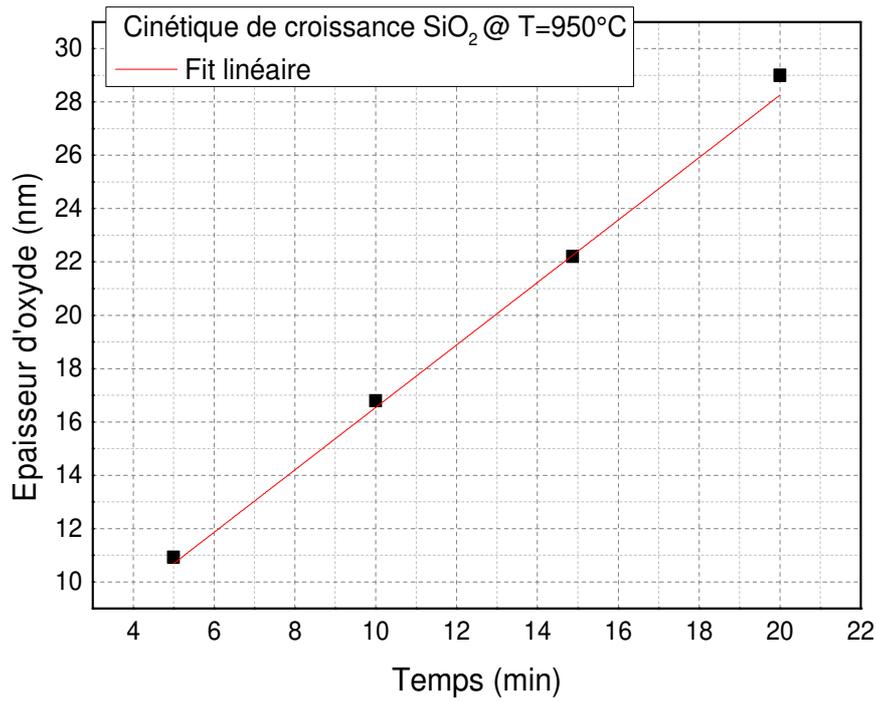


Figure IV.9 : Courbe expérimental représentant la cinétique de croissance d'un oxyde de silicium nanométrique à T=950°C.

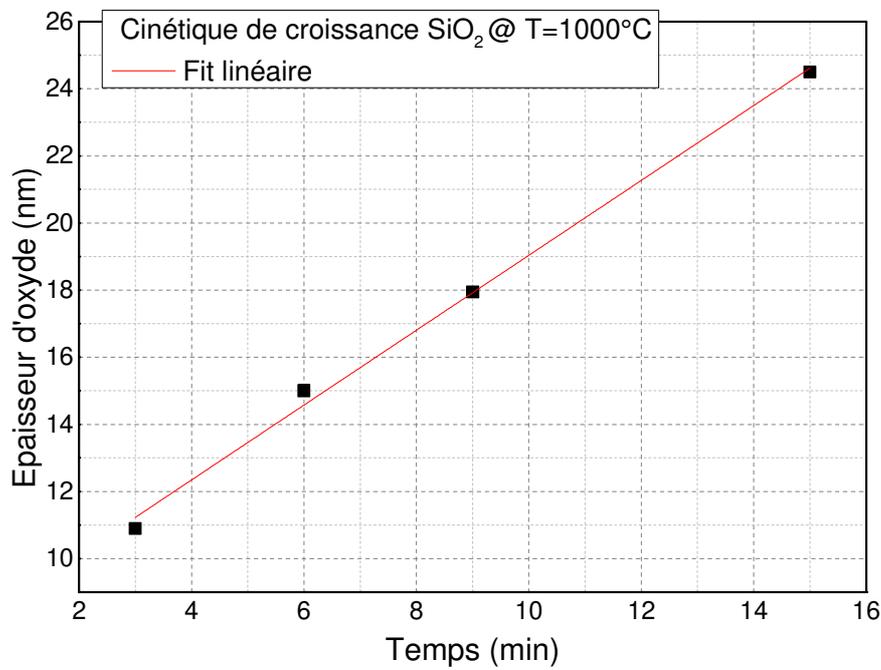


Figure IV.10 : Courbe expérimental représentant la cinétique de croissance d'un oxyde de silicium nanométrique à T=1000°C.

A la lumière de cette étude expérimentale nous pourrions conclure que ces résultats sont valables dans une gamme d'épaisseur de 1 à 20 nanomètres par extrapolation, étant donné que la variation est linéaire. Les mesures de l'épaisseur des films de SiO₂ ont été réalisées par éllipsométrie avec une précision de ± 0.02 .

9 Conclusion

Dans cette partie de notre travail, nous avons examiné la technique de dépôt des couches de nitrure de silicium en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Un travail d'optimisation des paramètres technologiques, relatif au dépôt des couches SiN_x par PECVD a été effectué pour obtenir une couche avec des propriétés optiques et épaisseurs optimales. Des couches optimales ont été obtenues par optimisation des paramètres, à savoir le temps de dépôt, la puissance électrique issue du générateur RF (Radio Fréquence) et le rapport des gaz réactifs à savoir le NH₃ et le SiH₄. La deuxième partie quant à elle a été consacrée au procédé d'oxydation thermique pour la croissance des couches SiO₂ de passivation. Les aspects relatifs à la modélisation de l'oxydation thermique ont été étudiés en examinant les modèles régissant ce procédé, notamment celui de Deal et Grove. Les travaux expérimentaux effectués dans un four d'oxydation thermique ont permis de tracer des courbes expérimentales donnant l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps et de la température (850-1000) °C. Ces données vont servir dans l'élaboration de couche d'oxyde de Silicium avec des épaisseurs inférieures à 30 nm.

Les résultats de ces travaux serviront dans le dépôt de couches de passivation de SiO₂ et de couches antireflets SiN_x et à l'étude de la passivation de surface par le système de la double couche SiN_x/SiO₂.

Références du Chapitre IV

- [1] J. F. Lelièvre, Thèse de Doctorat, *Elaboration de SiNx:H par PECVD : Optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïque*, INSA (Lyon), (2007).
- [2] M. Medidoub, L. Courantj, High deposition rate SiN in ICP reactor for III-V based technology “Le Vide”, vol. 54, N° 291, pp. 41-57 (1999).
- [3] C. Doughty, D. C. Knick, J. B. Bailey, and J. E. Spencer, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17, 2650, (1999).
- [4] Antonio Luque, Steven Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, J. Willey and sons, editors. Crystalline silicon solar cells and modules, p.284, (2003).
- [5] Document technique de : SEMCO-Engineering exploitation et maintenance.
- [6] Hugh O Pierson, Chap 15, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, pp 290, Noyes publication (1996).
- [7] F. Nait Kaci, Mémoire de magistère, *Etude et réalisation de couches d’oxynitrure de silicium sur un substrat de silicium monocristallin ou multicristallin*, Université M’Hamed Bougara-Boumerdes, Faculté des Sciences de l’Ingénieur (2010).
- [8] F. Duerinckx and J. Szlufcik, *Sol. En. Mat. and Sol. Cells*, 72 (1-4) 231-246 (2002).
- [9] K. Coates, S. Morrison, S. Narayanan and A. Madan, *Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference* pp 1279, Glasgow (2000).
- [10] A.W. Weeber, H.C. Rieffe, I.G. Romijn, W.C. Sinke, W. J. Soppe, *The fundamental properties of SiNx:H that determine its passivating qualities*, 31st IEEE PVSC, Florida (2005).
- [11] L. Wang, H. S Reehal, F.L. Martinez, E. San. Andrés and A del Prado, *Semicond. Sci. Technol.* 18 633–64 (2003).
- [12] J. Schmidt, M. Kerr, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 65 585 (2001).
- [13] A. El amrani, I. Menous, L. Mahiou, A. Touati and A. Lefgoum, *Silicon Nitride Films for Photovoltaic Application Deposited in an Industrial PECVD*, International Conference on Micro and NanoTechnologies, Algeria, 19-23 Nov. 2006.
- [14] A. El Amrani, I. Menous, L. Mahiou, R. Tadjine, A. Touati, A. Lefgoum, *Elsevier - Renewable Energy* 33, 2289–2293 (2008) .

- [15] S. M. Sze, Semiconductor devices, Physics and Technology, 2nd Edn, Copyright 1985- 2002 by J. Wiley & Son.
- [16] A. Hemeryck, Thèse de Doctorat, *Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique*, Université Toulouse III – Paul Sabatier (2008).
- [17] B. E. Deal and A. S. Grove, J. App. Phys. 36, 3770 (1965).
- [18] F. Rochet, B. Agius and S. Rigo, Journal of the Electrochemical Society 131, 914 (1984).
- [19] http://www-inst.eecs.berkeley.edu/~ee143/fa05/lectures/Lec_05.pdf
- [20] <https://www.kth.se/social/upload/51029fc0f276540764a5c298/Lecture%205.pdf>
- [21] E. A. Irene, Journal of the Electrochemical Society 125, 1708 (1978).
- [22] H. Z. Massoud, J. D. Plummer and E. A. Irene, Journal of The Electrochemical Society 132, 1745 (1985).
- [23] Y. J. Chabal, *Fundamental aspects of Silicon Oxidation*, edited by Springer Series, Berlin, Heidelberg, p. 255, (2001).
- [24] A. Pasquarello and A. M. Stoneham, J. Phys.: Condens. Matter 17, V1-V5 (2005).

Chapitre V

Etude des couches SiO_2 - SiN_x et leurs interfaces

Chapitre V : Etude des couches SiO₂ - SiN_x et leurs interfaces

1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'élaboration de couches nanométriques basée sur le SiO₂, ainsi que l'empilement SiN_x/SiO₂ qui assurent une passivation de la surface du silicium de type p destiné à des applications photovoltaïques. La compréhension du processus de passivation et de son activation où les interfaces jouent un rôle primordial a été possible grâce aux différentes techniques de caractérisations électriques et chimiques que nous avons menées et qui ont fait l'objet d'une large présentation au chapitre 2. Principalement les caractérisations essentielles sur lesquelles nous nous sommes basés pour l'étude de la passivation de surface sur nos échantillons, sont la mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires et les mesures Capacité-tension dites C-V réalisées sur des structures MIS où l'isolant est soit du SiO₂, où bien une double couche SiN_x/SiO₂. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une large discussion.

2 Etude de la passivation de surface par oxydation thermique

2.1 Le protocole expérimental adopté

Les process d'oxydation haute température ont été effectués sur des plaquettes de silicium de type p ayant une orientation cristallographique de <100> et une résistivité de 1 à 3 Ωcm, avec une durée de vie d'environ 16 μs. Après un amincissement-polissage au KOH, les échantillons ont subi un nettoyage chimique selon le protocole piranha etch juste avant leur oxydation. Les process d'oxydation se sont déroulés dans un tube en quartz du four SEMCO-Engineering sous un flux azote-oxygène constant égal à 5000 sccm. Les températures d'oxydation adoptées dans ce travail sont 850°C, 900°C, 950°C et 1000°C, en vue d'élaborer des oxydes de passivation d'une épaisseur de 10 nm, selon les paramètres optimisés, décrits dans le chapitre précédent.

2.2 Etude des résultats de la passivation post-oxydation

Le but des oxydes élaborés dans le cadre de cette thèse est l'amélioration de la passivation de la surface des plaquettes de silicium. De ce fait, nous allons étudier l'effet passivant des structures SiO₂/p-Si au moyen de la mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires par QSSPC. Pour une bonne passivation, il faut que la couche d'oxyde de Silicium assure : une passivation par effet de champ ainsi qu'une neutralisation des défauts d'interface.

Pour le premier type de passivation, la présence de charges fixes dans l'oxyde entraîne l'existence d'un potentiel de surface induisant une courbure des bandes d'énergie au sein du silicium. Cette courbure réduit la concentration d'un des deux types de porteurs en surface et limite le taux de recombinaison. Par contre, le second type de passivation de surface correspond à une passivation chimique des défauts de l'interface. Les atomes du matériau passivant combler les liaisons pendantes, induisant ainsi une diminution de la valeur de la densité d'états d'interface (D_{it}).

Les résultats de la durée de vie des porteurs minoritaires après oxydation, mesurées par QSSPC, sont représentés sur la figure V.1.

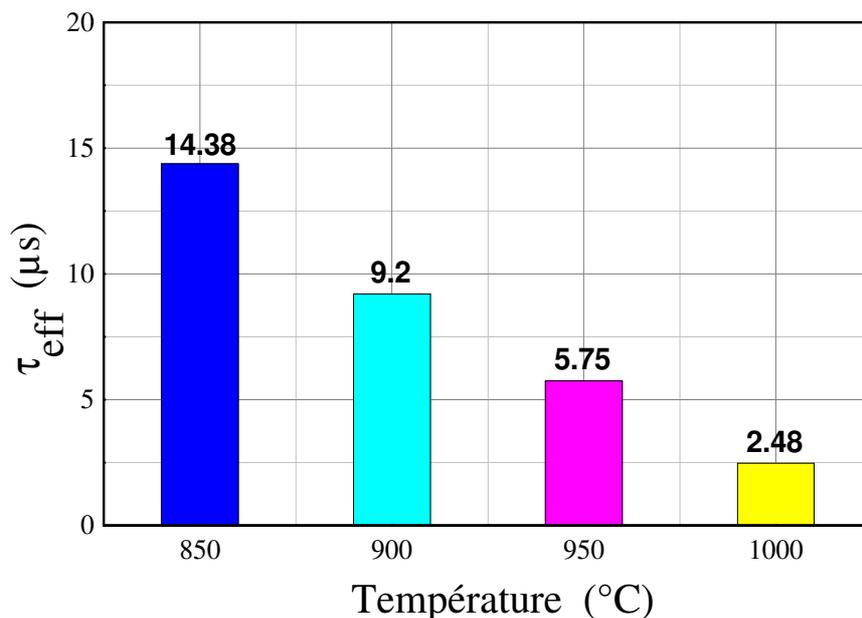


Figure V.1 : Mesure QSSPC de la durée de vie des porteurs minoritaires (τ_{eff}) en fonction des températures d'oxydation.

A partir des résultats de la durée de vie des porteurs minoritaires, très révélateurs d'ailleurs de la qualité de passivation, montrent clairement une dégradation de τ_{eff} en fonction de la température d'oxydation pour un niveau d'injection de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et par conséquent un faible niveau de passivation.

2.3 Influence du recuit post oxydation (POA-Post Oxidation Anneal)

Selon la littérature les recuits post oxydation, dits recuits d'activation peuvent améliorer la qualité de passivation en apportant une réduction des densités d'états d'interface et une meilleure uniformité de l'oxyde [1]. Ces recuits sont réalisés à des températures qui se situent entre 800°C et 1000°C , les travaux de N. Balaji et al [2] ont montré que plus les températures sont élevées plus

la densité de charges fixes dans l'oxyde est meilleure ce qui entraîne une amélioration de la passivation par effet de champ [3,4].

Dans le cadre de notre travail et vu que les oxydes de passivation réalisés n'ont pas donné les résultats escomptés, nous avons fait subir à nos échantillons des recuits post oxydation sous Azote (N_2).

Pour ce faire, le protocole adopté peut être décrit comme suit : nous avons pris des échantillons ayant fait l'objet d'une oxydation aux températures extrema, c'est à dire des plaquettes de silicium oxydées à $850^\circ C$ et d'autres oxydées à $1000^\circ C$. Pour ensuite, leur faire subir un recuit POA à $1000^\circ C$ avec des temps de 10 à 30 minutes sous N_2 dans le but d'observer l'effet de ces recuits sur la durée de vie des porteurs de charge τ_{eff} . Les mesures de la durée de vie des porteurs minoritaire réalisées par QSSPC ont donné les résultats montrés en figure V.2.

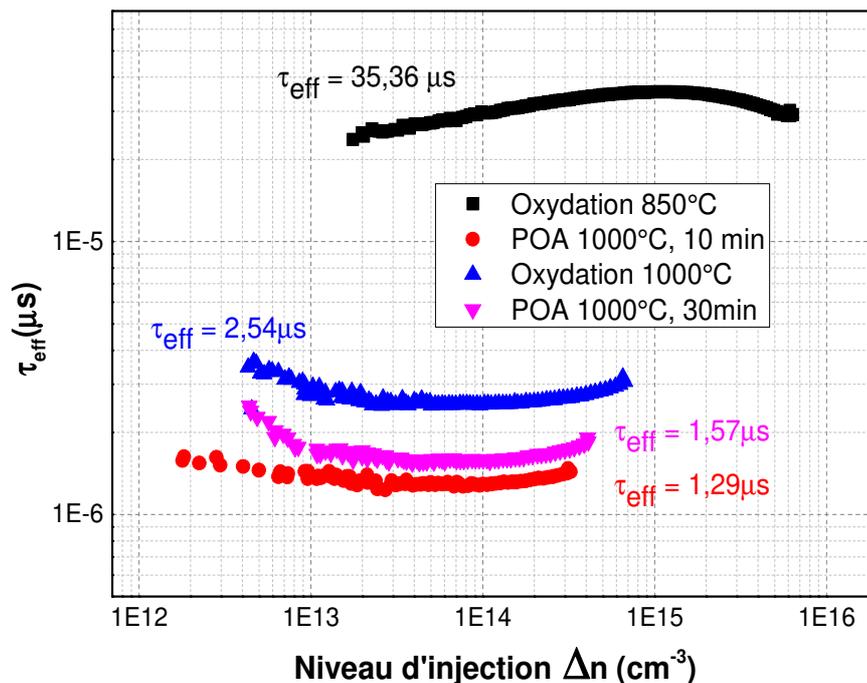


Figure V.2 : Evolution de la durée de vie effective des porteurs minoritaires en fonction du niveau d'injection pour des échantillon qui ont subi un recuit post oxydation en vue d'améliorer la qualité de passivation.

Nous avons constaté (Fig.V.2), que les recuits post-oxydation n'ont pas apporté les résultats escomptés, en d'autres termes, il n'y a pas eu d'amélioration en termes de passivation, mais au contraire la durée de vie des porteurs minoritaires s'est dégradée et le niveau d'injection est descendu à $10^{14} cm^{-3}$, signe d'une grande activité de recombinaison des porteurs de charge.

En conclusion, nous pouvons dire que les oxydes élaborés n'ont pas passivé les plaquettes de silicium de type p de résistivité 1-3 Ω .cm, mais au contraire nous avons observé une dégradation de la qualité de passivation. Cette dégradation s'est même accélérée après que ces échantillons eurent subi des recuits post oxydation, contrairement à plusieurs travaux [1-3], où on a montré que les recuits post oxydation boostaient la durée de vie des porteurs minoritaires et par conséquent la qualité de la passivation. De ce fait, des investigations devront être menées dans le reste de ce travail pour justement comprendre ces résultats obtenus.

3 Caractérisation C-V de la structure MOS-Al/SiO₂/p-Si/Al

Les mesures C-V ont été réalisées à l'aide d'un testeur sous pointes au Centre de Recherche des Technologies Avancées (CDTA) sur des structures MOS-Al/SiO₂/p-Si/Al où l'oxyde de silicium a été réalisé à une température de 850°C puis recuit à 450°C. Plusieurs facteurs influençant le comportement des couches ont été étudiés à savoir, la fréquence du signal (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz) et l'intervalle des tensions de polarisation. La reproductibilité des résultats a été vérifiée grâce à des mesures C-V réalisées par spectroscopie d'impédance en mode SPEIS (Staircase Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy), piloté par le logiciel EC-Lab. Au cours de notre étude, nous nous sommes concentrés principalement sur la densité de charges présente près de l'interface SiO₂-silicium ainsi qu'aux défauts d'interface (D_{it}). Les résultats des mesures C-V sont présentés en figure V.3

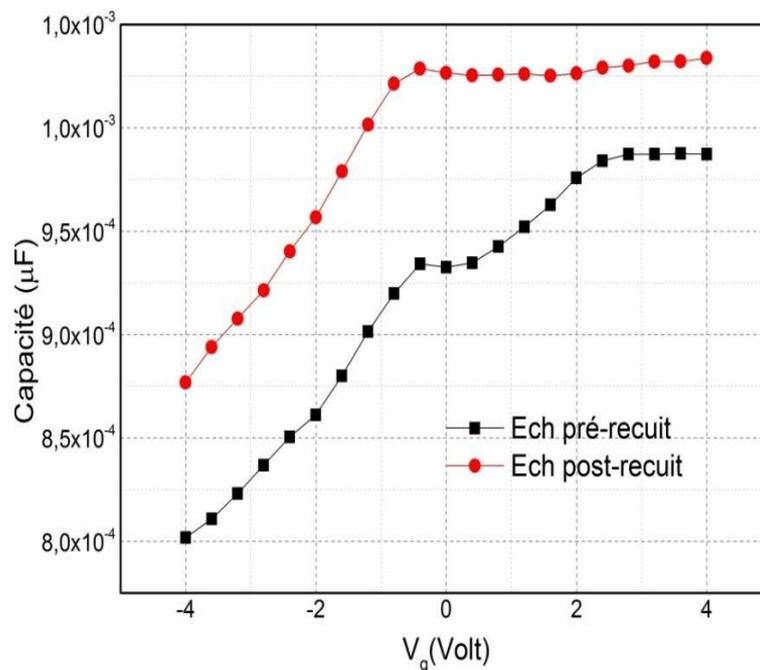


Figure V.3 : Caractéristique C-V de la structure MOS Al/SiO₂/p-Si/Al sans recuit POA (courbe noire) et avec recuit POA à 450°C (courbe rouge).

On notera à partir de la figure V.3, une tendance représentant un décalage de la courbe C-V vers les tensions négatives après un recuit post-oxydation, ce qui signifie une augmentation de charges positives dans l'oxyde. En effet, suivant le signe des charges effectives (Q_{eff}), les courbes C-V subissent un décalage vers la gauche ou vers la droite par rapport à une courbe C-V idéale (absence de charges effectives et absence de densités d'états d'interface).

De ce fait, dans le cas de Q_{eff} négatives sur du silicium type-p, la caractéristique C-V va translater vers la droite, réciproquement vers la gauche dans le cas de charges positives.

3.1 Calcul des paramètres électriques de la capacité MOS et interprétation des C-V

La détermination des paramètres électriques d'une capacité MOS, peut s'effectuer par la méthode de calcul suivante :

Rappelons, que la tension de bande plate (V_{FB}), qui par définition correspond à la tension qu'il faut appliquer sur la grille pour que le potentiel de surface dans le semi-conducteur soit nul. Cette tension dépend de la différence des travaux de sortie métal – semi-conducteur (ϕ_{ms}) et des charges dans l'oxyde (Q_{ox}) qui influencent le potentiel dans le semi-conducteur. Elle est donnée par la formule générale :

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} = \phi_m - \left(\frac{E_g}{2} + \chi_{Si} + E_F\right) - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (V.1)$$

Avec E_g énergie du gap et E_F le niveau de Fermi.

En pratique la détermination de V_{FB} peut être obtenue par le tracé de la caractéristique $1/C^2 = f(V_g)$ appelé Mott-Shottky dans les mesures SPEIS, ce tracé peut aisément nous aider à calculer la tension de bande plate V_{FB} ainsi que le dopage du substrat N_{sub} et ce grâce à la mesure de la capacité apparente en fonction du potentiel de désertion [5, 6].

$$1/C^2 = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0N} \left(V_g - V_{FB} - \frac{KT}{q} \right) \quad (V.2)$$

Où : « C » est la capacité de la zone de déplétion, ϵ est la constante diélectrique du semiconducteur, ϵ_0 est la permittivité du vide, N est la densité de donneurs ou des accepteurs selon le type du semiconducteur, V_g est le potentiel appliqué, V_{FB} est le potentiel de bande plate, k est la constante de Boltzmann et T la température.

A partir de la droite décrite par l'équation (V.2), le dopage du substrat, N_{sub} peut être extrait à partir de la pente de la droite déterminée en choisissant deux points dans la zone de désertion du substrat sur le graphe $(1/C^2) = f(V_g)$. De plus, l'ordonnée à l'origine du tracé de $(1/C^2) = f(V_g)$ permet d'extraire la tension de bandes plates V_{FB} [5, 6].

D'autre part, l'équation (V.3) permet la détermination des charges effectives dans l'oxyde (Q_{ox}), qui s'exprime en coulomb (C), par l'équation :

$$Q_{ox} = C_{ox} (\phi_{MS} - V_{FB}) \quad (V.3)$$

Avec

- V_{FB} : Tension de bande plate
- Φ_{MS} : Travail de sortie métal-Semiconducteur.

Rappelons que dans le cas de Al-Si, $\Phi_{MS} = 0.82$ Volt

- C_{ox} : est la capacité de l'oxyde sachant que :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{e_{ox}} \quad (V.4)$$

Où

- $\epsilon_{ox} = 3.9 \times \epsilon_0$ [F/cm] et $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$ F/cm
- e_{ox} : Epaisseur de l'oxyde, qui est égale dans notre étude à 10nm.

Il faut noter que dans le cas de cette étude, les charges effectives dans l'oxyde (Q_{ox}) sont évaluées par une densité de charge effective exprimé par :

$$Q_{eff} = \frac{Q_{ox}}{q} [cm^{-2}] \quad (V.5)$$

Avec q : La charge élémentaire de l'électron.

L'étude qualitative des courbes C-V représentées en figure V.3, montre la présence d'un épaulement dans la zone de désertion, témoignant de la présence d'une densité d'états d'interfaces (D_{it}) sur les plaquettes oxydées. Cet épaulement, même s'il a disparu après un recuit post-oxydation ne signifie nullement une réduction des D_{it} , étant donné que l'étirement (effet stretch out) présent au niveau de la courbe C-V dans la zone de désertion après un recuit POA exprime une forte densité d'état d'interface.

Autre fait à constater qui pose une grande interrogation est le fait que, les C-V obtenus s'apparentent beaucoup plus à des C-V de capacité P-MOS (substrat type N), alors qu'en réalité nous avons des substrats de type p.

Les paramètres d'interfaces calculés sont donnés ci-dessous, sur le tableau V.1.

La méthode adoptée dans le calcul de la densité des états d'interface repose sur les formulations déjà abordées et détaillées dans le chapitre III. Un rappel des principales formules servant au calcul des D_{it} est présenté comme suit :

$$C_{it} = C_{BF} - C_{HF} \quad (V.6)$$

Et

$$D_{it} = \frac{C_{it}}{qA} \quad (V.7)$$

Avec C_{BF} et C_{HF} les capacités basses et hautes fréquences respectivement, q représente la charge de l'électron et « A » la surface du contact métallique.

La détermination des capacités hautes et basses fréquences a été déduite à partir du tracé de la capacité totale en fonction de la fréquence de balayage [1Khz, 1Mhz] utilisée dans l'expérimentation pour tracer les C-V. La représentation de la caractéristique $C = f(F)$ est donnée par la figure V.4.

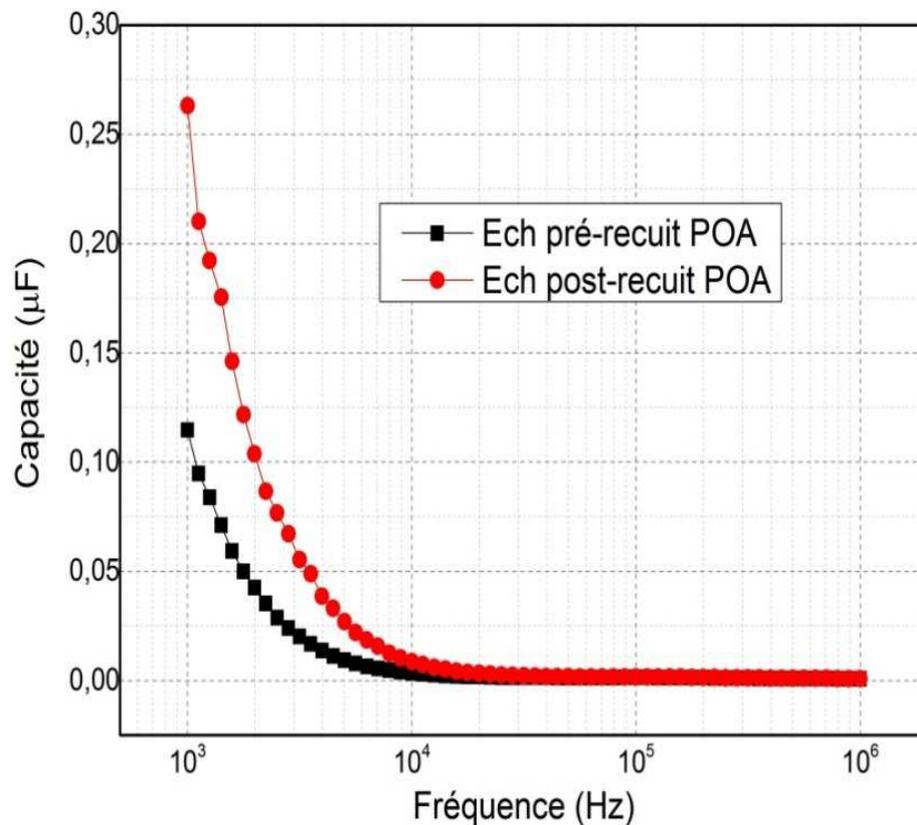


Figure V.4 : Représentation de la capacité totale en fonction de la fréquence, la courbe noire : représente l'échantillon Al/SiO₂/Si-p/Al avant recuit et la courbe rouge : représente l'échantillon Al/SiO₂/Si-p/Al après recuit POA.

La détermination de la tension des bandes plates bien indispensable aux calculs des paramètres électriques de la capacité MOS a été déduite à partir du tracé de $1/C^2 = f(V_g)$ représenté en figure V.5.

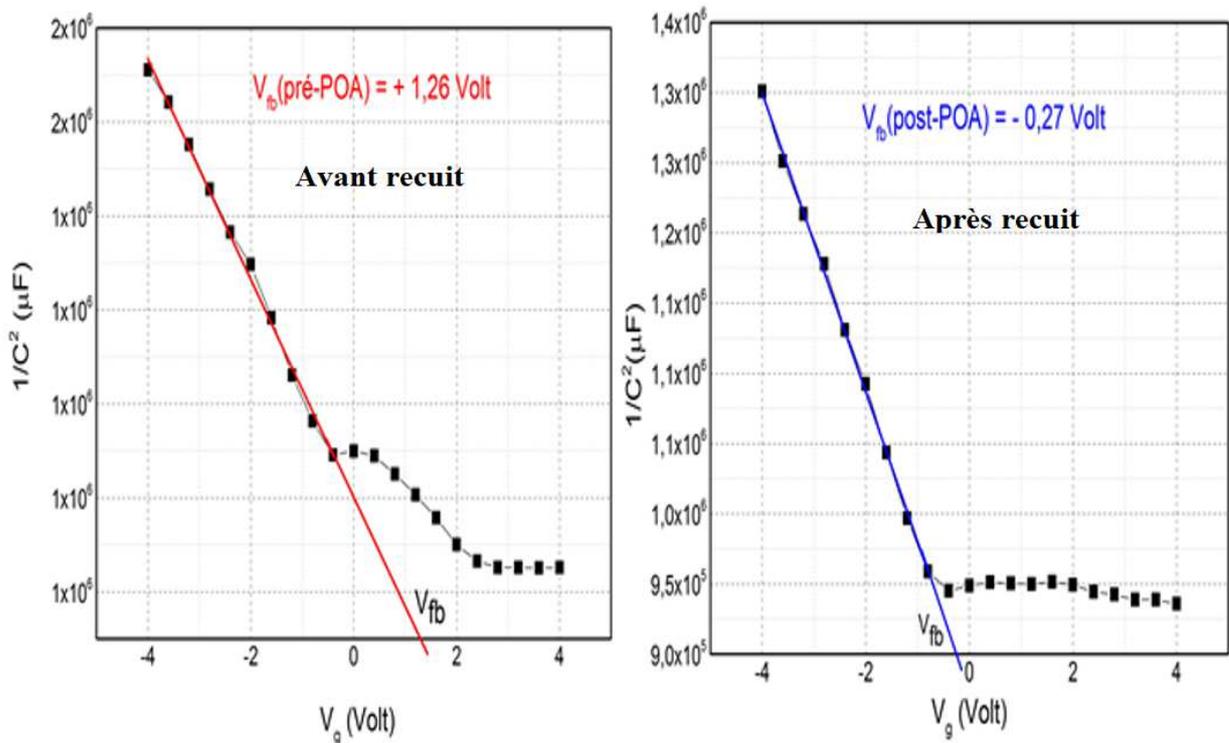


Figure V.5 : Présentation de la méthode de calcul de la tension de bande plate V_{fb} .

Tableau V.1 : Présentation des paramètres électriques de la capacité MOS avec un oxyde de silicium de 10 nm, réalisé à une température de 850° C, déduits à partir des courbes C-V de la figure V.3.

Dénomination	V_{FB}	Q_{eff}	C_{BF}	C_{HF}	D_{it}
Ech oxydé avant recuit	1.26 volt	$9.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	0.11 μF	$7.8 \times 10^{-4} \mu\text{F}$	$6.8 \times 10^{13} \text{ ev}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Ech oxydé après recuit	- 0.27 volt	$2.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	0.26 μF	$7.8 \times 10^{-4} \mu\text{F}$	$1.6 \times 10^{14} \text{ ev}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

Sachant que :

- V_{FB} : La tension des bandes plates,
- C_{BF} : La capacité basse fréquence,
- C_{HF} : La capacité haute fréquence,
- D_{it} : La densité d'état d'interface.

Les résultats présentés sur le tableau V.I, montrent une augmentation de la concentration des états d'interfaces sur les échantillons SiO₂/Si-p après le recuit thermique POA. En effet, ceci peut expliquer la dégradation de τ_{eff} (fig.V.2). Nous remarquons aussi que le recuit thermique a eu pour effet, l'injection de charges positives dans l'oxyde, d'où une augmentation de la concentration de Q_{eff} . On notera que l'origine de ces charges positives est probablement, la destruction des liaisons Si-O-Si et par conséquent une génération d'une densité d'état d'interface supplémentaire. D'ailleurs Lucovsky et al. ont affirmé que la quantité de charge fixes positives et les états d'interface dans les structures SiO₂/Si sont directement proportionnels aux liaisons $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ [2, 7].

En conséquence, la dégradation importante de la durée de vie des porteurs minoritaires ; rappelons que τ_{eff} est passé de 35 μs sur les plaquettes oxydées à 850°C à 1.29 μs sur ces mêmes plaquettes après un recuit POA à 1000° C pendant 20 mn (résultat présenté en figure V.2) ; ne peut se justifier uniquement par l'augmentation des D_{it} . Car l'augmentation des charges positives dans l'oxyde après le recuit POA devrait éviter une telle dégradation en apportant une amélioration de la passivation par effet de champ.

Donc à la lumière de ces résultats, il est probable que cette dégradation de la passivation après un recuit post oxydation ne soit pas liée uniquement à des phénomènes de surface, mais la contribution des mécanismes liés au bulk (volume) des échantillons est à prendre en compte. Le travail qui va suivre sera une investigation sur les causes principales de cette dégradation de la passivation en fonction de la température d'oxydation et/ou de recuit.

4 Investigation sur la dégradation des propriétés électriques après oxydation thermique

Après avoir constaté une dégradation de la durée de vie sous l'effet des traitements thermiques, nous allons à présent essayer de déterminer les facteurs mis en causes. Pour cela, nous avons utilisé des méthodes basées sur le calcul et la simulation nous permettant d'étudier les paramètres liés au volume des échantillons.

Puisque beaucoup de travaux affirment que les traitements thermiques à haute température du silicium type-p comme l'oxydation, affectent sérieusement la durée de vie en volume [8, 9]. Et étant donné que le Silicium de grade solaire largement utilisé dans l'industrie PV, contient à la fois des espèces dopantes et des impuretés métalliques, dans la plupart des cas le Phosphore (P), le Bore (B) et le Fer (Fe) [10, 11]. Nos investigations en premier lieu se sont orientées vers la contamination par le fer.

4.1 Etude de la contamination par le Fer

Pour étudier l'effet de la contamination par le Fer (Fe) des plaquettes de silicium, nous avons procédé au nettoyage chimique de leur surface suivi d'un recuit à 850 °C et 1000 °C sous azote (N₂). Les mesures de la durée de vie τ_{eff} ont été effectuées par QSSPC sur les deux lots (Figure V.7). Par la suite et afin de minimiser les recombinaisons en surface, les plaquettes recuites ont été passivées avec une solution à base d'Iodine-Ethanol (I.E) comme illustré sur la figure V.6. Cette technique produit de faibles vitesses de recombinaison en surface (120 cm.s⁻¹) ce qui nous permet de considérer que τ_{eff} est approximativement égal à τ_{bulk} [12]. La méthode adoptée pour l'étude de la contamination par le fer est basée sur l'illumination des plaquettes, une technique largement étudiée par MacDonald et al. [13].

En effet, notre étude a consisté à soumettre les échantillons recuits et passivés à l'Iodine-éthanol, à plusieurs flashes de la lampe UV du banc QSSPC avec une intensité de l'ordre de 25W/cm², ceci permettra la dissociation des paires Fer-Bore (FeB) formées à partir du fer interstitiel (Fe_i). La dissociation en question, permettra la mise en évidence de la contamination par le fer, ainsi que le calcul de la concentration des centres de recombinaison actifs dans les plaquettes de Silicium de type-p étudiées. Cela a été mené à travers la détermination du Cross-Over point qui représente le point de croisement des courbes de la durée de vie effective mesurée avant et après dissociation complète des centres FeB. Ce point est caractérisé par une valeur τ_{eff} et une densité de niveau d'injection Δn_{cop} relative, qui dépend de la température et du niveau de dopage. Ce point de croisement Δn_{cop} des courbes de durée de vie des porteurs minoritaires en fonction du niveau d'injection, mesurée avant et après dissociation optique se situant à 1x10¹⁴cm⁻³ représente l'empreinte de la contamination du Silicium par le Fer et est caractéristique de la dissociation des paires (FeB), tel que rapporté dans les travaux de MacDonald et al. [13-15].



Figure V.6 : Plaquette trempée dans une solution de passivation d'Iodine-Ethanol durant les mesure de τ_{eff} .

Les résultats de la durée de vie en fonction du taux d'injection Δn avant et après illuminations sont représentés sur les figures V.7-a et V.7-b. Ces figures illustrent l'influence de l'illumination sur la durée de vie des porteurs minoritaires. A partir de ces courbes relatives aux échantillons ayant subis un recuit à 850°C et 1000°C, on remarque que nous avons un accroissement de 9.73 μs sur les plaquettes recuites à 850° C, sachant que τ_{eff} est passé de 19.2 μs (après recuit) à 28.93 μs après illumination. De même τ_{eff} est passé de 4.5 μs pour les plaquettes recuites à 1000° C à 14.2 μs après illumination. Cette amélioration de τ_{eff} en fonction de Δn s'est opérée autour d'un point de croisement Δn_{cop} situé autour de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ dans les deux cas.

L'analyse de ces résultats montrés en figure V.7, laisse prétendre qu'il y'a présence de fer dans nos wafers sous forme interstitiel, cette contamination en fer est des plus naturelles et représente les résidus de Fer issus de la purification du silicium de grade solaire (SoG). De ce fait, les process haute température provoquent une dissolution du fer interstitiel qui formera des liaisons chimiques avec le Bore donnant naissance à des paires FeB.

A la lumière de ce qui a été dit, les courbes de $\tau_{eff} = f(\Delta n)$ avec un point de croisement à $\Delta n = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, représentées en figure V.7, peuvent être interprétées comme suit ; Après un process haute température, nous avons une formation de paires FeB. Lorsque les échantillons sont soumis à une illumination, les paires (FeB) vont se dissocier et la concentration en fer interstitiel $[Fe_i]$ atteint son maximum, d'où l'augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires, ceci est dû à la neutralité du fer interstitiel au cours de l'illumination. Car, le flux lumineux permet une dissociation des paires FeB et empêche toute attraction Coulombienne entre le fer interstitiel (Fe_i) et le Bore durant cette phase [15]. Ce qui a pour conséquence l'annihilation des centres de recombinaison dus aux paires (FeB).

Le calcul de la concentration du fer interstitiel dans les échantillons recuits à 850° C, a donné $[Fe_i] = 5,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, par contre dans ceux recuits à 1000° C, $[Fe_i] = 4,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Cette différence de concentration en fer interstitiel peut être expliquée par la dissolution complète des précipités de fer à très haute température (1000 °C) lors du recuit thermique, augmentant ainsi la concentration des atomes Fe_i et par conséquent la concentration des paires FeB :



La concentration de $[Fe_i]$ a été déduite à partir de l'équation de Zoth et Bergholz [16], qui ont montré que la mesure de la longueur de diffusion à faible niveau d'injection avant dissociation (L_0) et après dissociation (L_1), en supposant que tous les autres processus de recombinaison restent inchangés, la concentration totale en Fe_i peut être évalué par [12] :

$$[Fe_i] = A \left(\frac{1}{L_1^2} - \frac{1}{L_0^2} \right) = C \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (V.9)$$

Le préfacteur A, est déterminé empiriquement comme étant égal à $1,06 \times 10^{16} \mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$, pour des substrats de silicium avec une concentration de Bore de $1 \text{ à } 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Si la durée de vie des porteurs minoritaires à faible injection « τ » est mesurée plutôt que la longueur de diffusion, les préfacteurs C et A sont liés : $A = D_n \times C$, où D_n est le coefficient de diffusion des électrons.

L'équation (V.9), est largement utilisée dans les applications de l'industrie microélectronique pour le contrôle de la contamination en Fer ; par conséquent elle représente un outil extrêmement utile pour la recherche du Fer dans le silicium [17- 19].

En conclusion, il semble que la contamination par le fer est probablement la principale cause de dégradation en volume de la durée de vie des porteurs minoritaires, après le process d'oxydation thermique [20].

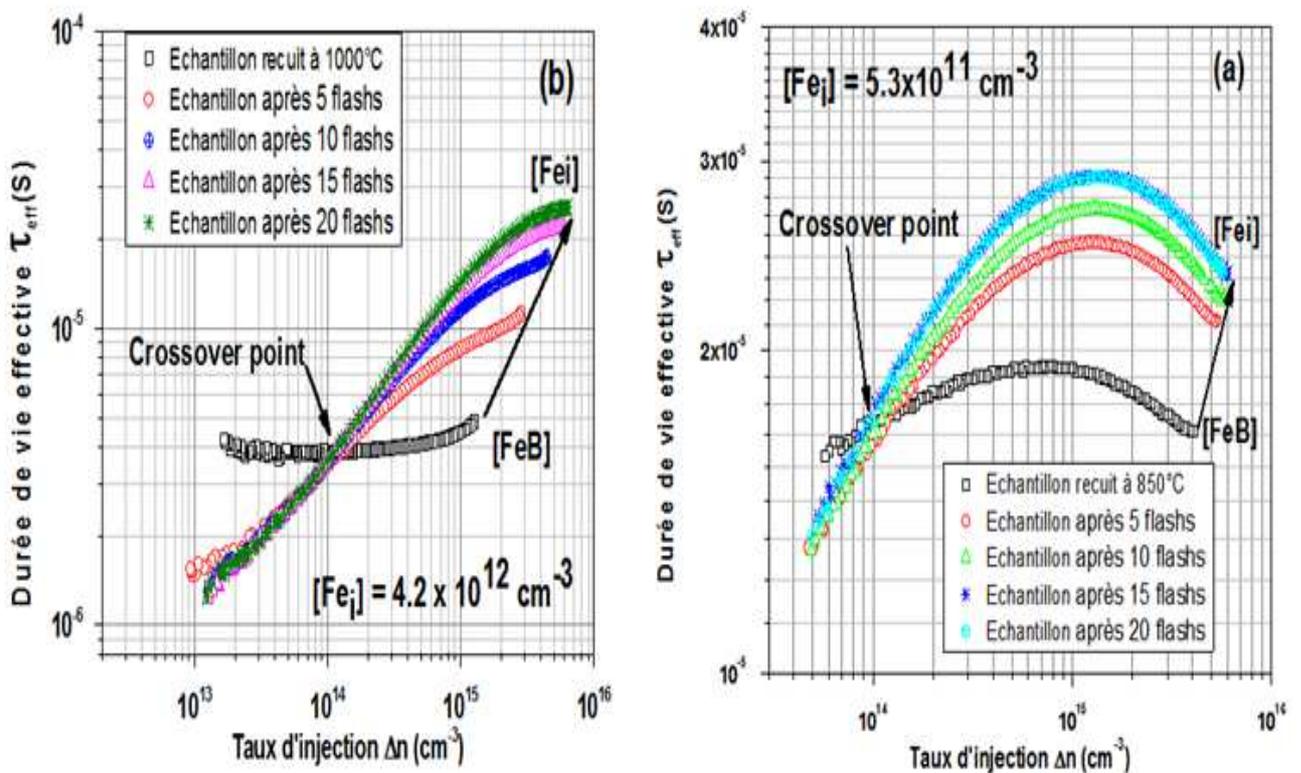


Figure V.7 : τ_{eff} en fonction du taux d'injection avant et après dissociation des paires FeB de Si-type-p:(a) recuit à 850 °C, (b) recuit à 1000 °C. Le point de croisement Δn_{cop} se situe autour de 10^{14} cm^{-3} .

4.2 Evaluation de la vitesse de recombinaison en surface

Une fois les paramètres responsables de la dégradation de la durée de vie des porteurs minoritaires dans le volume du silicium identifiés, nous allons dans ce qui suit, nous intéresser aux paramètres de surface. Pour cela, nous avons réalisé une oxydation de trois plaquettes à une température de 1000 °C sous un flux de $\frac{[O_2] (5000 \text{ sccm})}{[N_2] (5000 \text{ sccm})}$, afin d'obtenir une couche d'oxyde passivante de 10 nm.

Etant donné, que l'évaluation de la vitesse de recombinaison en surface (SRV) reste le principal indicateur de la qualité de passivation de la surface du silicium, nous nous sommes intéressés à la détermination de SRV en s'appuyant sur la modélisation et le fit des données expérimentales de la durée de vie présenté sur la figure V.8. A cet effet, nous nous sommes appuyés sur le modèle de Hornbeck–Haynes qui n'est autre que celui de Shockley-Read-Hall en tenant compte de l'activité des pièges N_t [21, 22]. Dans ce modèle, la densité de charges en excès Δn_{app} et la densité des centres de piégeage N_t relie la durée de vie effective mesurée par QSSPC. La relation donnant τ_{eff} en fonction de la durée de vie apparente τ_{app} est donné par :

$$\tau_{app} = \frac{\tau_g}{2\tau_t N_t} \left(\tau_{eff} \left(N_t \frac{\tau_t}{\tau_g} + N_t \frac{\mu_p}{\mu_n + \mu_p} - \Delta n_{app} \right) + \left(\tau_{eff} \left(N_t \frac{\tau_t}{\tau_g} + N_t \frac{\mu_p}{\mu_n + \mu_p} - \Delta n_{app} \right) \right)^2 + \left(4N_t \frac{\tau_t}{\tau_g} \tau_{eff}^2 \Delta n_{app} \right)^{1/2} \right) \quad (V.10)$$

La densité de charges apparente est donnée par :

$$\Delta n_{app} = \Delta n_{av} + \frac{\mu_p}{\mu_n + \mu_p} n_t \quad (V.11)$$

Pour une photogénération constante à travers toute l'épaisseur de la plaquette, nous pouvons considérer : $\Delta n_{app} = \Delta n = \Delta p$

$R = \tau_t / \tau_g$ est le taux de piégeage et d'émission du piège.

Le fit des données expérimentales a été réalisé à partir de l'équation (V.10) par variation de SRV, et en injectant les paramètres relatifs au silicium. Les sections de captures σ_n et σ_p ont été fixées à des valeurs relatives à une contamination par le fer basée sur les travaux de MacDonald.

Les paramètres de recombinaison ayant servis à modéliser la durée de vie apparente en fonction du taux d'injection $\tau_{app} = f(\Delta n)$ sont mentionnés sur le tableau V.2.

Tableau V.2 : Valeurs des niveaux d'énergie E_t et des sections efficaces de capture σ_n et σ_p pour le fit de τ_{app} impliquant les centres de recombinaison FeB [23] (Etude McDonald et al).

Centres de recombinaison	Niveau d'énergie (ev)	σ_n (cm ⁻²)	σ_p (cm ⁻²)
Fe _i	$E_V + 0,38$	5×10^{-14}	7×10^{-17}
FeB accepteur	$E_C - 0,23$	3×10^{-14}	2×10^{-15}

La concentration des centres de recombinaison est considérée égale à la concentration des paires FeB= 4.2×10^{12} cm⁻³, puisque les paires FeB sont les centres de recombinaisons les plus actifs, et à 1000 °C tout le fer interstitiel s'est associé avec le bore. Cette supposition a été faite sur la base que les oxydations entreprises à des températures supérieures à 1000° C, ont montré un τ_{eff} constant, c'est d'ailleurs pour cette raison que nous avons choisi le process d'oxydation à 1000 °C dans cette partie de notre étude.

A partir des mesures QSSPC présentées en figure V.8, nous constatons que les échantillons avant oxydation possèdent une durée de vie $\tau_{app} = 32 \mu s$ à $\Delta n = 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, cette valeur de τ_{app} est passée à $4.5 \mu s$ après oxydation, enregistrant ainsi une dégradation d'environ 86%. Cette dégradation est causée par la chute de la durée de vie en volume τ_b due à l'activité des centres de recombinaisons (FeB). La simulation des résultats expérimentaux est représentée sur les figures V.8-a et V.8-b.

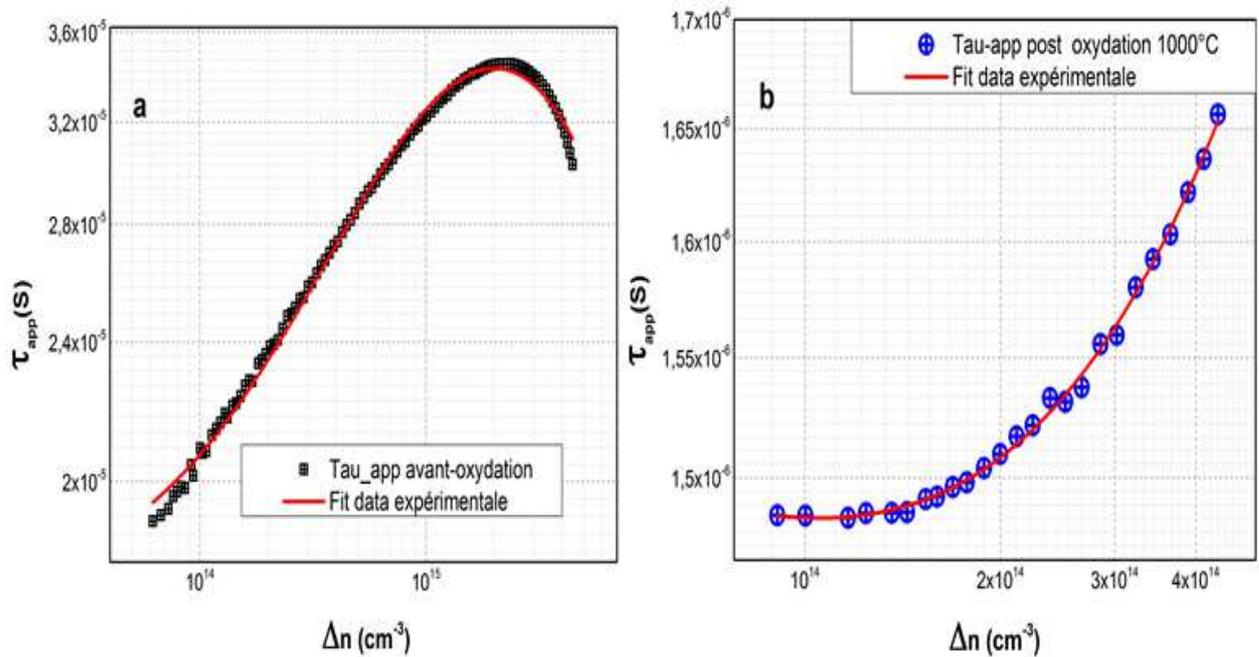


Figure V.8 : Fit numérique des données expérimentales de τ_{app} mesurées par QSSPC sur les plaquettes (a) sans oxydation, (b) avec une couche de SiO₂ à 1000°C.

Les résultats du fit numérique entrepris et présentés sur le tableau V.3, révèlent une diminution de la vitesse de recombinaison en surface, cette dernière est passé de 1000 cm.s^{-1} sur les plaquettes avant oxydation à 500 cm.s^{-1} après oxydation, soit une diminution de moitié, indiquant une amélioration de la passivation de la surface. Toutefois la qualité de la passivation reste médiocre, avec une valeur élevée de SRV, loin des valeurs citées dans la littérature mentionnant des SRV autour de 10 cm.s^{-1} dans le cas de la passivation par un SiO_2 thermique. Ces résultats sont en corrélation avec les courbes C-V obtenues qui témoignent d'une densité d'états d'interface élevée après une oxydation thermique.

Tableau V.3 : Les paramètres numériques ayant servi au Fit des datas expérimentales.

Dénomination des paramètres	symbole	Echantillon avant oxydation	Echantillon oxydé à 1000°C
Epaisseur de l'échantillon	W (cm)	0,032	0,032
Température	Te ($^\circ\text{C}$)	25	25
Concentration du dopage	Na (cm^{-3})	9×10^{15}	9×10^{15}
Niveau d'énergie des paires FeB dans le gap	E_t (ev)	0,38	0,89
Concentration des paires FeB et Fe_i	N_r (cm^{-3})	$4,2 \times 10^{12}$ (Fe_i)	$4,2 \times 10^{12}$ (FeB)
Section de captures des électrons	σ_n (cm^{-2})	5×10^{-14}	3×10^{-14}
Section de captures des trous	σ_p (cm^{-2})	7×10^{-17}	2×10^{-15}
Courant de saturation	J_0 (A/cm^2)	1×10^{-11}	9×10^{-12}
Vitesse de recombinaison en surface	SRV (cm/s)	1000	500
Constante de diffusion	D_n ($\text{m}^2.\text{S}^{-1}$)	30	30
Concentration des traps	N_t (cm^{-3})	1×10^{11}	1×10^{11}
Niveau d'énergie des traps dans le gap	E_t (ev)	0,45	0,45
$R=\tau_i/\tau_g$	R	0.05	0.05

Si une réponse concernant la dégradation de τ_b a été fournie, qu'en est-il de la faible passivation de surface par un oxyde thermique ?

Afin de répondre à cette question nous avons fait appel à la caractérisation par spectrométrie de masse des ions secondaires, qui est une technique très puissante pour l'analyse des surfaces.

5 Caractérisation des couches SiO_2 thermique par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

L'utilisation de la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS-Cameca IMS-4F) nous a donné des résultats fort intéressants. La figure V.9 présente le profil SIMS du bore et du phosphore à une profondeur de $0,4 \mu\text{m}$ sur des échantillons ayant subi une oxydation thermique à 900°C sous N_2/O_2 .

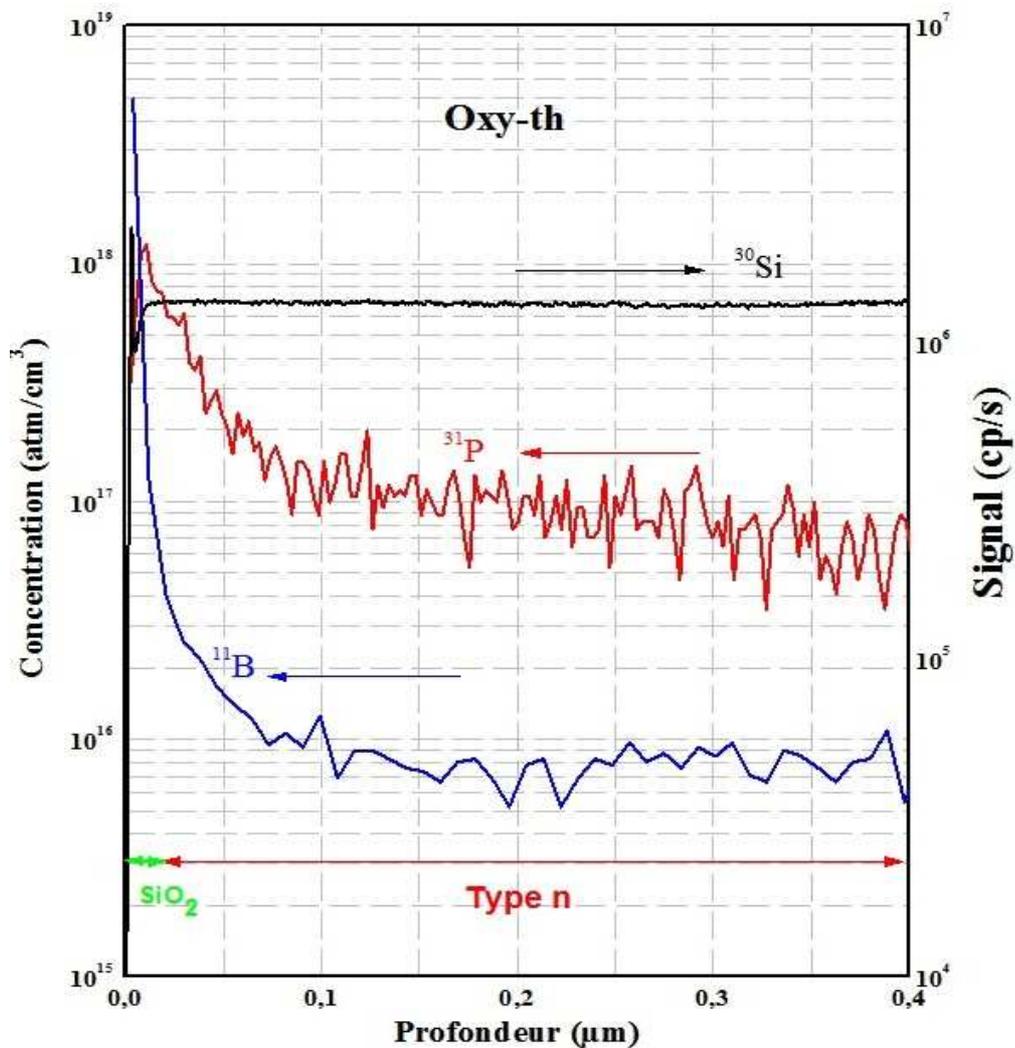


Figure V.9 : Profil SIMS des dopants après une oxydation thermique à 900°C sur silicium type-p.

Le profil SIMS (figure V.9), est celui d'une structure SiO₂(10 nm)/Si. Près de l'interface SiO₂/Si et à partir de 0.01 μm nous pouvons observer une diminution du bore contre une accumulation de phosphore tout au long de la profondeur analysée (0.4 μm) entraînant ainsi une commutation de la conductivité en surface du semiconducteur, la faisant passer du type p au type n ($N_D > N_A$) avec des concentrations $N_D \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $N_A \approx 9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Ce comportement est dû à la ségrégation des dopants au cours de la croissance de l'oxyde à 900 °C. Plusieurs études ont montré que la ségrégation du phosphore se fait du côté de l'oxyde et non dans le silicium. Le coefficient de ségrégation représente le rapport entre la concentration d'un dopant dans le silicium et la concentration du dopant dans l'oxyde à l'interface. Le coefficient de ségrégation à l'équilibre du bore à l'interface Si/SiO₂ est approximativement égal à 0.3, ce qui signifie que l'oxyde accepte le bore [24].

D'autre part, le coefficient de ségrégation du phosphore à l'interface Si/SiO₂ est approximativement égal à 10, ce qui signifie que l'oxyde rejette le phosphore [24]. Du fait de leurs propriétés de ségrégation différentes, nous avons un appauvrissement en Bore près de la surface du silicium lors de la croissance des oxydes, tandis que le phosphore a tendance à s'accumuler juste sous la surface. Après un temps suffisant, l'effet peut être si important que l'espèce dominante près de l'interface n'est plus du Bore, mais du phosphore avec une concentration égale à $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas de la présente étude. Le semi-conducteur est donc passé du type p au type n près de l'interface, ce comportement est typique à un matériau dit, compensé [24].

Cette couche « n » explique les caractéristiques capacité-tension C-V obtenues, comparables à celles des dispositifs P-MOS. Il convient de souligner que nous avons choisi une profondeur de 0,4 μm, afin d'obtenir un profil SIMS permettant de distinguer la zone relative à l'épaisseur de l'oxyde.

Outre l'accumulation du phosphore à l'interface Si-SiO₂, le profil SIMS montre un résultat important, à savoir la pénétration des atomes de bore dans l'oxyde près de l'interface avec une concentration de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et une diminution drastique du phosphore. La concentration en bore est supérieure à celle du substrat de silicium. Ce comportement est attribué au coefficient de ségrégation typique du dopage bore-silicium et atteste que les substrats de silicium sont de type compensé.

En effet, lors de la croissance de l'oxyde de silicium, des atomes de Bore proches de l'interface sont incorporés dans l'oxyde en tant qu'état neutre près de l'interface, laissant une couche d'inversion due aux impuretés de phosphore dans le silicium. Ce phénomène donne lieu à une densité d'états d'interface supplémentaire provoquant une dégradation de la durée de vie des porteurs minoritaires [25]. Un tel comportement est illustré en figure V.10.

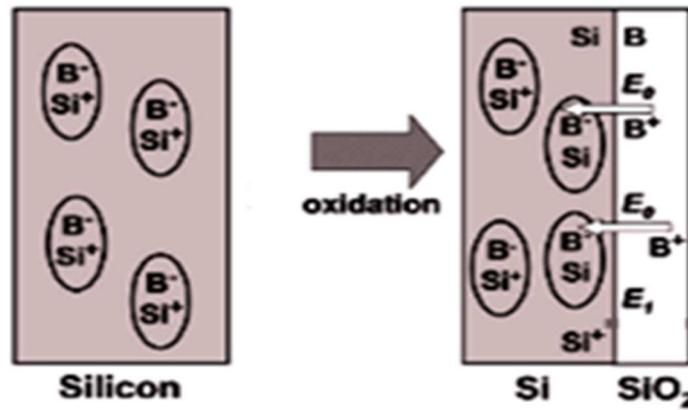


Figure V.10 : Représentation des pièges relatifs au Bore formés dans le Silicium oxydé de type p.

L'origine de ce phénomène d'inversion du type de conductivité à la surface des wafers de type p après oxydation, provient du poly-silicium (feedstock) utilisé dans la croissance cristalline et l'élaboration des plaquettes de silicium à moindre coût avec une concentration d'impuretés métalliques et contenant à la fois du bore et du phosphore [26, 27]. Les études menées jusqu'à présent portaient sur la qualité électronique et les défauts dans le silicium élaboré par la technique Czochralski (Cz). S. Rein et al. ont constaté que la qualité électrique du matériau et les performances des cellules solaires dans ce type de silicium de grade solaire étaient principalement influencées par les défauts intrinsèques, bien connus par la dégradation induite par la lumière (LID) [28, 29]. Plus tard, F. Rougieux et al. ont montré qu'une oxydation thermique de ces plaquettes peut conduire au changement de type de conductivité, dû à la ségrégation des dopants, ce qui influence les performances du dispositif ainsi que sa caractérisation [25]. Ce phénomène a été très peu étudié, car même si beaucoup d'études ont été réalisées sur la passivation de surface du silicium monocristallin pour des applications photovoltaïques, la plupart d'entre elles l'ont été sur des substrats de type Float-zone (Fz) avec une haute pureté et une très faible concentration de défauts et d'impuretés. Notre étude par contre a été réalisée sur des substrats de type Cz moins pure largement utilisés dans l'industrie photovoltaïque.

6 Elaboration des couches SiO₂ par voie chimique.

Comme nous l'avons constaté dans notre étude précédente, la température est l'un des paramètres critiques influençant les caractéristiques électriques des couches SiO₂ thermiques. Par conséquent, dans le but d'obtenir des couches d'oxyde de silicium avec les propriétés désirées, nous avons opté pour l'élaboration d'oxydes par voie chimique basse température suivant le protocole NAOS (Nitric acid oxidation of Silicon).

Ce type d'oxyde, permet d'éviter les hautes températures pour la croissance de SiO₂ et par conséquent évitera l'activation des centres de recombinaison de type FeB au niveau du volume du silicium.

6.1 Croissance de couches SiO₂ par l'acide nitrique (NAOS)

La croissance de couches d'oxyde de silicium par le procédé NAOS se fait par oxydation chimique, elle a été mise au point par H. Kobayashi et al. en 2003 [30]. Le principe de cette méthode repose sur l'immersion des plaquettes de silicium pendant 30 mn dans une solution à base d'acide nitrique HNO₃ avec une concentration de 68 wt% à 120° C (Température d'ébullition de la solution). L'oxydation du silicium avec la solution HNO₃ se fait à basse température en raison d'une concentration élevée d'oxygène atomique, son pouvoir oxydant provient de la décomposition de la molécule HNO₃ [30] :



Par conséquent, l'oxygène atomique est l'espèce oxydante la plus probable, qui réagit avec le silicium à l'interface Si/SiO₂ [30].

Dans le cadre de ce travail, nous avons réalisé des oxydations de type NAOS sur des échantillons de silicium type-p <100> avec $\rho \approx (1-3) \Omega.\text{cm}$. Après nettoyage piranha etch, les plaquettes ont été immergées dans le bain HNO₃ à 120°C pendant environ une heure de temps, dans l'espoir d'obtenir une épaisseur d'oxyde supérieure à celle rapportée par la littérature (1-3) nm [30]. Ensuite les plaquettes ont subi un rinçage à l'EDI et séchage sous azote. Les mesures d'épaisseur ont été effectuées par ellipsomètre monochromatique ELX 02C (DRE GmbH) avec une source à 632 nm. Les épaisseurs obtenues ont été estimées à $2 \text{ nm} \pm 0.02$. Cette épaisseur est l'épaisseur maximale que nous avons pu obtenir au cours de cette étude et ce, quel que soit le temps d'oxydation. Ce résultat est conforté par les études de Kobayashi et al. [30], qui ont rapporté dans leurs travaux que l'épaisseur de SiO₂ dans le process NAOS reste pratiquement constante au-delà de 10 mn de temps avec une épaisseur de $1.4 \text{ nm} \pm 0.05$.

7 Etude de l'effet de passivation de la surface par une couche de SiO₂ (NAOS) chimique

Après élaboration des couches SiO₂ par le procédé chimique NAOS, nous avons étudié la qualité de passivation par le biais de mesures de la durée de vie effective par QSSPC sur deux échantillons distincts et en utilisant les mêmes paramètres d'oxydation chimiques. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.11.

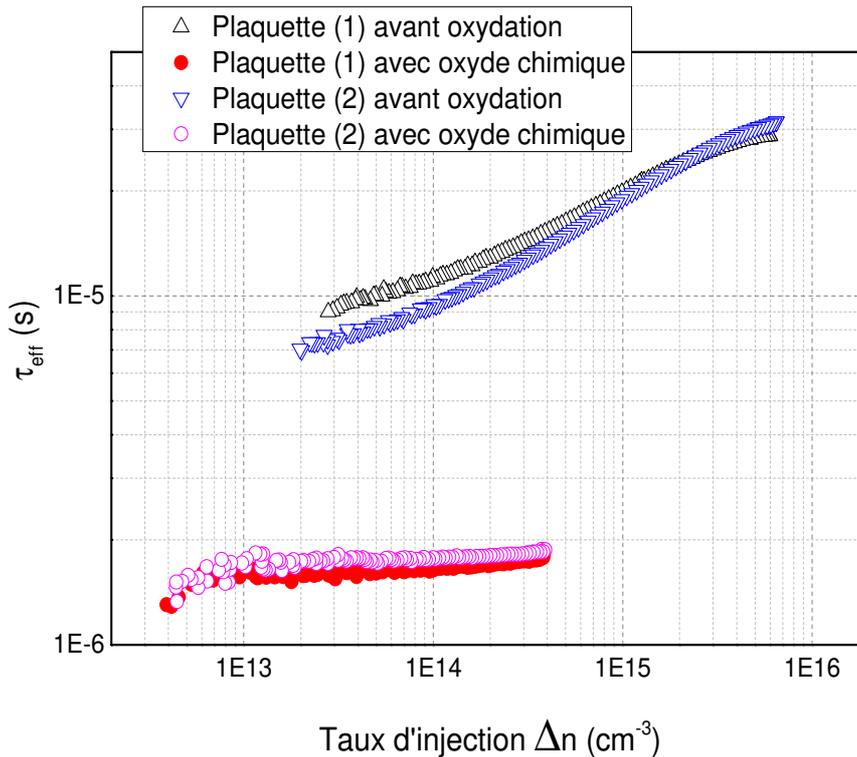


Figure V.11 : Durée de vie effective « τ_{eff} » en fonction de Δn d'échantillons p-Si avec et sans une couche de SiO_2 élaborée par voie chimique (Procédé NAOS).

Nous constatons que la durée de vie s'est dégradée après oxydation chimique, indiquant une mauvaise qualité de la passivation et cela malgré une durée de vie en volume τ_b stable, étant donné que le procédé d'oxydation s'est fait à basse température (120°C). Plusieurs lots de plaquettes ont subi une oxydation chimique et nous avons constaté les mêmes résultats illustrés par la figure V.11 avec une diminution de τ_{eff} . En effet, τ_{eff} est passé de $20 \mu\text{s}$ de valeur initiale à $1.7 \mu\text{s}$ après oxydation avec un niveau d'injection maximum (MCD) $\Delta n = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Cette chute de τ_{eff} avec un faible MCD est causée par une forte concentration de centres de recombinaison en surface. Cette supposition est faite sur la base que le volume des wafers ait gardé les mêmes caractéristiques de départ, étant donné que le process d'oxydation NAOS se déroule à basse température.

7.1 Investigation sur les paramètres des oxydes chimiques

Dans le but d'examiner la densification des oxydes élaborés par voies chimique et thermique, nous avons procédé à une analyse par Microscope à Force Atomique (AFM). Les figures V.12 (a) et (b) montrent respectivement la morphologie surfacique et la rugosité d'une couche de SiO_2 thermique et d'une couche de SiO_2 chimique.

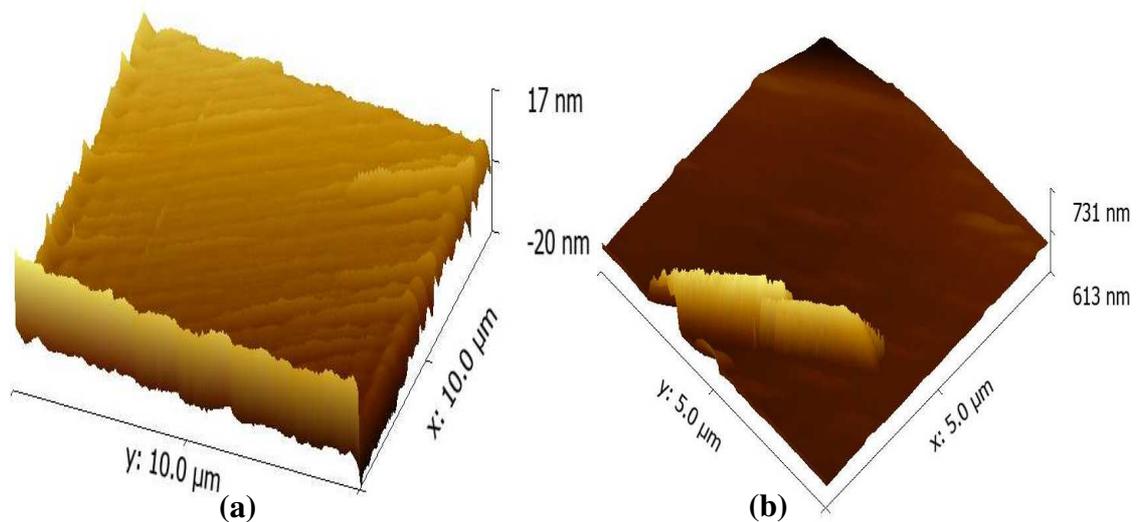


Figure V.12 : Image AFM d'une couche de SiO₂ : (A) Oxyde thermique, (B) oxyde chimique.

La comparaison des deux images atomiques montre que l'oxyde chimique est moins dense que l'oxyde thermique, cette faible densification semble être la raison d'une qualité de passivation médiocre. La rugosité des surfaces des deux couches d'oxyde est représentée sur la figure V.13.

L'analyse de la rugosité des surfaces des plaquettes oxydées chimiquement et thermiquement a été possible grâce au logiciel « Gwyddion » destiné aux traitements des images AFM.

En conséquence, nous constatons que la surface de la couche SiO₂ chimique est plus rugueuse et présente un aspect poreux vu le grand nombre de pics, avec une hauteur maximale de 1.3 nm. La surface de la couche SiO₂ thermique quant à elle, présente moins de rugosité et elle est moins poreuse avec moins de pics dont la hauteur maximale ne dépasse pas 0.7 nm, comme le montre la figure V.13.

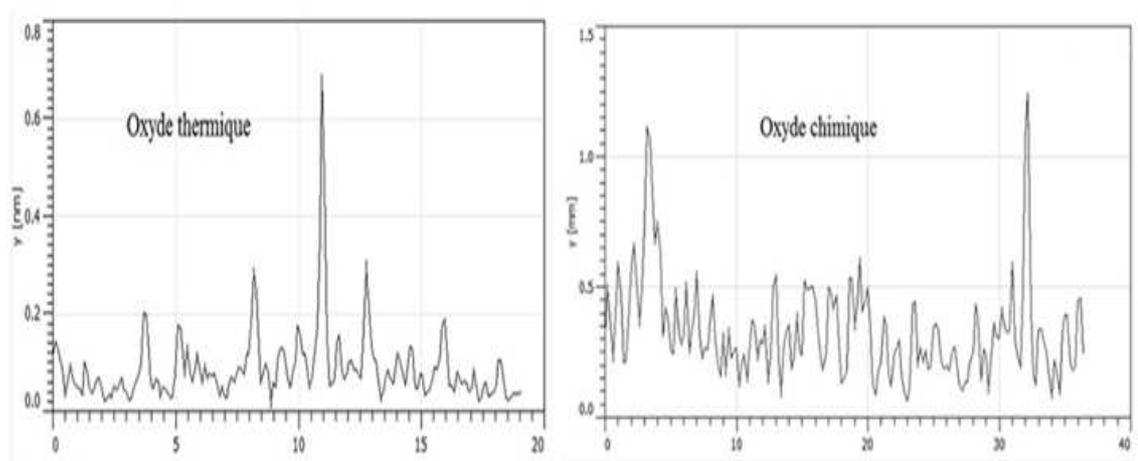


Figure V.13 : Profil de la rugosité des couches d'oxyde chimique (NAOS) et thermique.

7.2 Recuit d'activation de la couche d'oxyde chimique

Afin d'activer la couche de SiO₂ chimique permettant la réorganisation des liaisons Si-O, nous avons réalisé des recuits thermiques à 450° C sous un flux d'azote avec un débit de 2 SLM (Standard Litre par Minute) d'une durée de 30 mn. Ensuite des mesures de durée de vie représentés en figure V.14 ont été effectuées pour voir l'évolution de τ_{eff} après recuit.

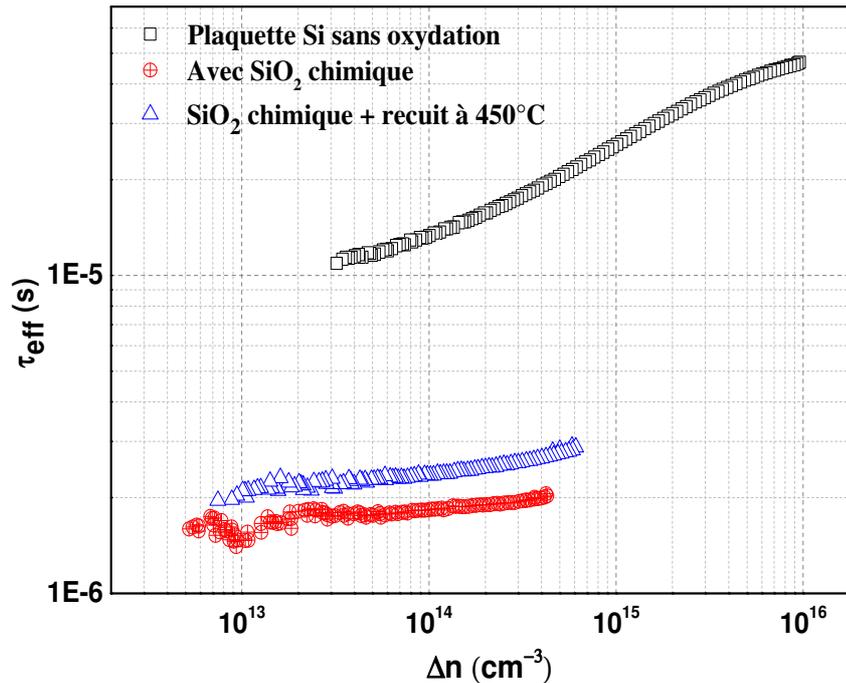


Figure V.14 : Durée de vie effective τ_{eff} en fonction de Δn du Si type-p : (\square) plaque de référence sans oxyde, (\oplus) avec oxyde chimique, (\triangle): SiO₂ + recuit d'activation à 450° C.

Les résultats (fig.V.14) montrent bien une dégradation de τ_{eff} après oxydation chimique faisant passer τ_{eff} de 26 μs à 1.83 μs . Un recuit POA de 30 min sous N₂ à 450 °C, a cependant amélioré très légèrement la durée de vie, la ramenant à 2.35 μs , néanmoins cette amélioration demeure médiocre et loin de nos attentes. Cette étude a été menée sur une dizaine d'échantillons avec oxyde chimique et les résultats sont similaires.

7.3 Investigation électrique de la surface post-oxydation par la pointe chaude

La technique de la pointe chaude est une méthode très efficace, facile et rapide nous permettant de déterminer l'existence ou non d'une couche d'inversion, à travers la mesure du type de conductivité en surface. Cette caractérisation repose sur le principe suivant :

Une sonde chaude et une sonde froide inter-distantes de 2 à 3 mm sont appliquées à la surface de la plaquette. Le gradient thermique ΔT génère un courant surfacique et selon le type du semiconducteur n ou p, il induit un potentiel négatif ou positif respectivement [24].

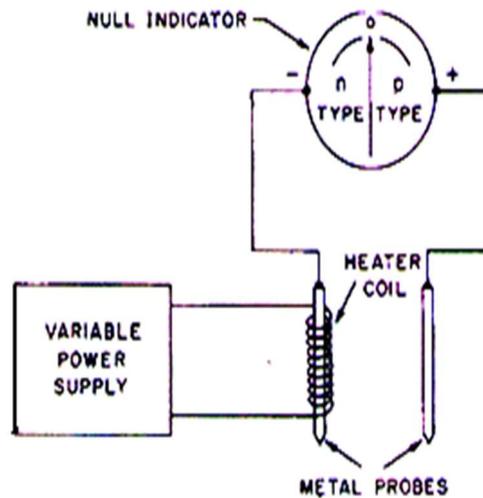


Figure V.15 : Principe de fonctionnement de la technique de la pointe chaude.

Les résultats obtenus après test, ont révélé l'absence d'une couche d'inversion sur ces échantillons oxydés par voie chimique, par contre les échantillons ayant subi un recuit POA, nous avons observé l'apparition d'une couche d'inversion à la surface du semiconducteur (passage du type p au type n). Ceci confirme les résultats SIMS par rapport à l'accumulation de phosphore en dessous de la surface du Silicium. Car en l'absence des traitements hautes températures le coefficient de diffusion du Phosphore est nul. Mais après le recuit POA, l'apparition d'une couche d'inversion est due à la diffusion de phosphore juste en dessous de la surface du Silicium.

8 Etude de l'influence de la couche d'inversion sur la vitesse de recombinaison en surface (SRV)

Dans cette étude, nous allons examiner l'influence de la couche d'inversion post-oxydation sur la qualité de la passivation de la surface et cela à travers le calcul de SRV.

8.1 Protocole adopté

Les échantillons ayant servi à l'étude de la contamination par le fer, décrite au paragraphe 4.1 (plaquettes ayant fait l'objet d'un recuit sous N_2 à $1000^\circ C$) ont été repris dans cette étude, mais après avoir passé un temps de plusieurs jours sous obscurité pour être sûr que toutes les paires FeB se sont régénérées. Car il faut se rappeler que ces mêmes échantillons ont subi une dissociation par flash de lumière pour mettre en évidence leur contamination par le fer.

Sur ces plaquettes comme nous l'avons déjà démontré, nous avons pu calculer la concentration du fer interstitiel et nous avons supposé que la concentration en fer interstitiel soit égale à la concentration en paires FeB pour un recuit à 1000° C, étant donné que même des recuits à des températures supérieurs (1100°C et 1150°C), la durée de vie des porteurs minoritaires est restée quasi stable. Donc à partir de là, nous pouvons supposer que $\tau_{SRH} = \tau_{FeB}$. La détermination de τ_{SRH} a été possible grâce à la résolution graphique de la statistique de Shockley Read Hall :

$$\frac{1}{\tau_{SRH}} = \frac{(N_A + \Delta n)}{\tau_{p0}(n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(N_A + p_1 + \Delta n)} \quad (V.13)$$

Cette équation donne la variation de τ_{SRH} qui n'est rien d'autre que τ_{FeB} en fonction du taux d'injection Δn (cm⁻³).

Sachant que $N_A = 9 \times 10^{15}$ cm⁻³, Δn est la densité de porteurs en excès et τ_{n0} , τ_{p0} les durées de vie fondamentales des électrons et des trous, qui sont liées à la densité du centre de recombinaison, à la vitesse thermique [31, 32] : $v_{th} = 1 \times 10^7$ cm/s et les sections efficaces de capture par :

$\tau_{n0} = 1 / (v_{th} \sigma_n N_{SRH})$ et $\tau_{p0} = 1 / (v_{th} \sigma_p N_{SRH})$, les paramètres de recombinaison tel que σ_n et σ_p ont été pris à partir du tableau V.3. Les densités d'électrons et des trous lorsque l'énergie de Fermi coïncide avec l'énergie du centre de recombinaison, n_1 et p_1 , sont données par :

$$n_1 = N_c \exp\left(\frac{E_T - E_c}{KT}\right) \quad (V.14)$$

$$p_1 = N_v \exp\left(\frac{E_c - E_G - E_T}{KT}\right) \quad (V.15)$$

Les valeurs des densités d'états effectives aux bords des bandes de conduction et de valence sont égales à $N_C = 2,86 \times 10^{19}$ cm⁻³ et $N_V = 3,1 \times 10^{19}$ cm⁻³ [31, 32].

A partir de ces données, nous avons pu représenter la figure V.16 donnant la variation de τ_{SRH} en (µs) en fonction du taux d'injection Δn (cm⁻³).

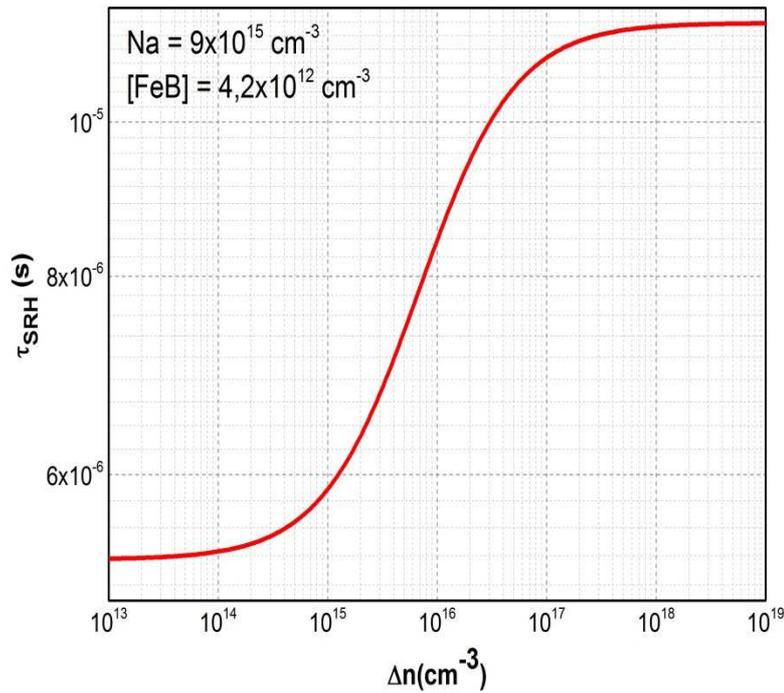


Figure V.16 : Courbe de durée de vie SRH dépendante du niveau d'injection pour les centres de recombinaison liés au paires FeB dans une plaquette de silicium de type p ayant une résistivité de 1 - 3 Ω cm. La densité des centres de recombinaison FeB a été prise égale à $4,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et les valeurs des niveaux d'énergie ainsi que les sections efficaces de capture ont été prises à partir du tableau V.3 (données de MacDonald et al.).

Notons que la représentation V.16 permet la détermination de τ_{FeB} à différents niveaux d'injection.

L'étude de l'influence de la couche d'inversion sur la qualité de la passivation de surface a été mise en évidence par la détermination du profil de τ_{eff} en fonction de SRV. Etant donné, que le profil de τ_{srh} pour les paires FeB en fonction du taux d'injection ait été déjà déterminé (figure V.16), nous avons procédé à une oxydation chimique de ces plaquettes en suivant le protocole (NAOS) suivi d'un recuit POA à 800°C pendant 30 mn sous un flux d'azote ultra pure, en vue de l'activation de la passivation. Notons que les paramètres électriques liés au volume (τ_{bulk}) des plaquettes restent inchangés étant donné que la température de recuit est largement inférieure aux températures des traitements initiaux à savoir (1000-1150) $^\circ\text{C}$. Ces plaquettes avec oxyde chimique suivi du recuit POA ont été comparées à une passivation utilisant la solution Iodine-éthanol (I-E) qui elle, n'induit aucune couche d'inversion. Pour cela, notons que ce n'est qu'après avoir effectué une passivation à l'I-E de ces plaquettes, puis après un nettoyage à l'eau désionisée suivi d'un HF Dip, que nous avons procédé à une oxydation chimique suivie du recuit d'activation POA sur ces mêmes plaquettes.

Retenons aussi, que nous avons déterminé τ_{eff} après chaque type de passivation, c'est-à-dire après la passivation par l'I-E et après l'oxydation chimique suivi du recuit POA. La détermination de τ_{eff} à $\Delta n = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ sera utile pour la détermination de SRV dans les deux schémas de passivation que nous avons adoptés.

Les tests par la technique de la pointe chaude après oxydation (NAOS) et recuit POA, ont révélé l'apparition d'une couche d'inversion, ayant fait basculer le semiconducteur du type p au type n.

La détermination du profil de τ_{eff} en fonction de SRV a été possible en exploitant l'équation suivante : [33, 34]

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \left[\frac{W}{2S} + \frac{1}{D_n} \left(\frac{W}{\pi} \right)^2 \right]^{-1} \quad (V.16)$$

Avec : S : Vitesse de recombinaison en surface (SRV), W : l'épaisseur du wafer et D_n coefficient de diffusion des électrons.

Le tracé de la fonction représentée par l'équation V.16, est donné en figure V.17.

Cette figure permet de représenter le profil de la variation de la durée de vie effective des porteurs minoritaires en fonction de la vitesse de recombinaison en surface pour des durées de vie de volume données, déduites à partir de la figure V.16. Donc la figure V.17, représente le tracé du profil de $\tau_{eff} = f(\text{SRV})$ pour un $\tau_{srh} = \tau_{FeB} = 5.9 \mu\text{s}$ à un niveau d'injection de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

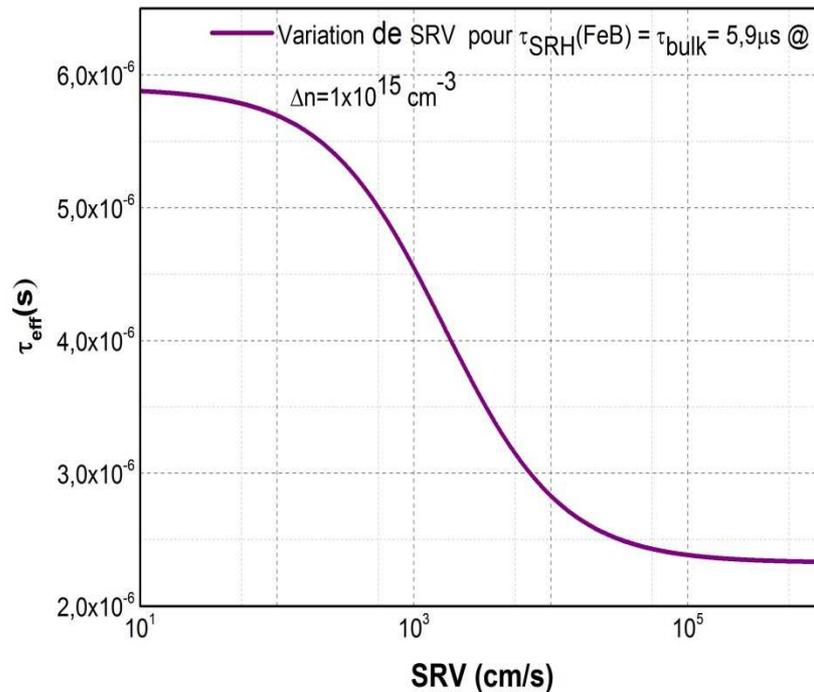


Figure V.17 : Variation de la durée de vie effective des porteurs de charges minoritaire en fonction de la vitesse de recombinaison en surface pour $\tau_b = 5,9 \mu\text{s}$ à $\Delta n = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

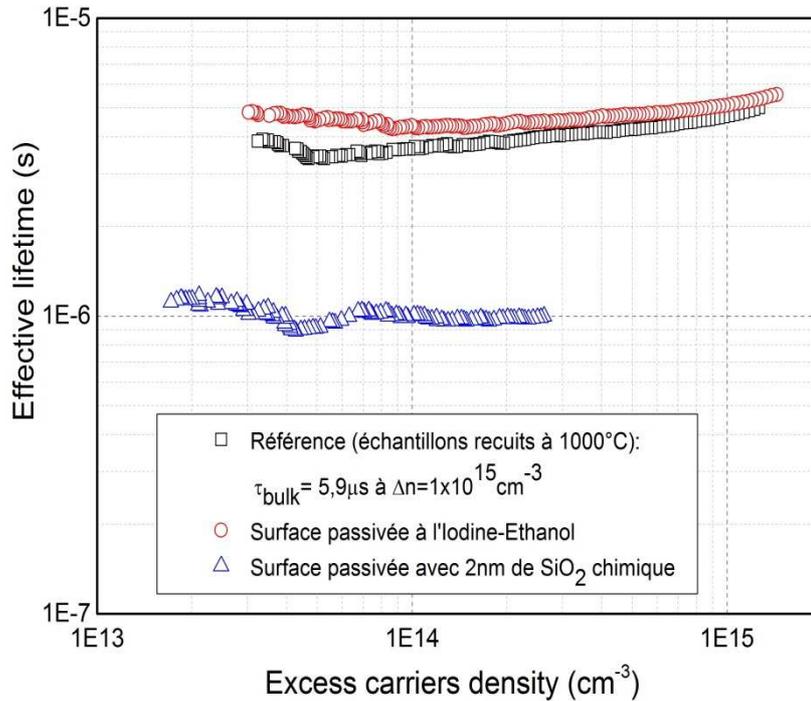


Figure V.18 : Courbes de durée de vie en fonction du niveau d'injection mesurée sur le même échantillon de type p-Si suivant différents schémas de passivation de la surface.

Tableau V.4 : Les paramètres de surface déduit à partir du profil de τ_{eff} en fonction de SRV, ainsi que les mesures QSSPC donnant la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection suivant les deux schémas de passivation.

Type du process	τ_{eff} (μs)	SRV (cm/s)
Référence ($\Delta n = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)	4.65	874
I-E passivation ($\Delta n = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)	5.12	450
Passivation chimique SiO ₂ ($\Delta n = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)	1	SRV >>>

Le tableau V.4, résume les principaux résultats obtenus, indiquant que les surfaces passivées à l'Iodine-éthanol (I-E) donnent relativement une meilleure qualité de passivation comparée aux surfaces ayant fait l'objet d'une oxydation chimique avec un SiO₂ d'une épaisseur de 2 nm.

Sur les plaquettes oxydées on relève une durée de vie des porteurs minoritaires d'environ 1 μ s avec une forte SRV comparée aux résultats obtenus par une passivation à l'I-E, qui donnent une durée de vie des porteurs minoritaires de 5,12 μ s avec une SRV de 450 cm/s. Sur les échantillons de référence (sans passivation), τ_{eff} est de 4.65 μ s avec une SRV de 874 cm/s.

Notons que la méthode adoptée pour la détermination de SRV est une simple lecture de τ_{eff} à $\Delta n = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ de la figure V.18, puis lui faire correspondre son SRV sur la figure V.17.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons affirmer qu'il y'a dégradation de la qualité de passivation de la surface sur les plaquettes avec un SiO_2 chimique. Par contre nous avons une amélioration de la passivation de la surface sur ces mêmes plaquettes passivées à l'I-E. Cette amélioration, même si elle est légère en raison de la forte dégradation de τ_{bulk} , elle est très significative. Car elle nous permet de conclure que la couche d'inversion induite par un oxyde de silicium, semble être la raison évidente de la dégradation de la passivation de surface, étant donné que nous avons une invariance de τ_{bulk} dans les deux schémas de passivation adoptés et que seule l'apparition d'une couche d'inversion, fait la différence sur ces mêmes échantillons ayant subi en premier une passivation par l'I-E ensuite une oxydation chimique.

En conclusion, on peut dire que cette couche d'inversion est responsable de la création d'une densité d'état d'interface supplémentaire, conduisant à la dégradation de la durée de vie des porteurs de charges en surface.

9 Croissance et étude d'un système bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ sur silicium type p

Un dépôt de SiO_2 ou de SiN_x fait apparaître des charges positives à l'interface avec le silicium [35 34]. Comme nous l'avons vu, ces charges positives sur du silicium de type-p contribuent à l'apparition d'une couche d'inversion. Il apparaît alors l'effet inverse de la passivation par effet de champ, et au lieu de repousser les porteurs de charges minoritaires, ils sont accumulés en surface [36]. Afin de neutraliser ce phénomène, une encapsulation $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ est couramment utilisée puisque celle-ci présente moins de charges [37].

9.1 Dépôt de la couches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$

A la lumière des expériences réalisées auparavant, notamment pour la croissance des oxydes thermiques, les couches SiO_2 seront élaborées à des températures de 850° C et 900° C, évitant ainsi les très hautes températures, qui altèrent les propriétés structurales et électriques du silicium par dégradation de la durée de vie en volume.

Dans nos expériences, nous avons pris un premier lot de plaquettes Si-Cz de type-p <100> avec $\rho \approx (1-3) \Omega \cdot \text{cm}$, sur lequel une couche de SiO_2 à 900°C sous une atmosphère N_2/O_2 a été élaborée. Tandis que le deuxième lot, a subi une oxydation chimique (NAOS).

Les couches d'oxyde SiO_2 thermique d'une épaisseur de 10 nm et SiO_2 chimique de 2 nm, ont été encapsulées par une couche de nitrure de silicium (SiN_x), réalisée par PECVD d'une épaisseur de 70 nm pour les oxydes thermiques et 78 nm pour les oxydes chimiques, avec un indice de réfraction de 2.0. Les conditions des dépôts PECVD ont été déjà discutées dans la description de la technique.

Ensuite, chaque plaquette a été découpée en deux parties : une avec $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ sans recuit et l'autre avec recuit dans un four à tube de quartz à 450°C pendant 30 min sous une atmosphère N_2 .

9.2 Evaluation de la qualité de passivation du système $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$

La qualité de la passivation sur les différents échantillons a été évaluée par des mesures de la durée de vie des porteurs minoritaires en utilisant la QSSPC. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.19.

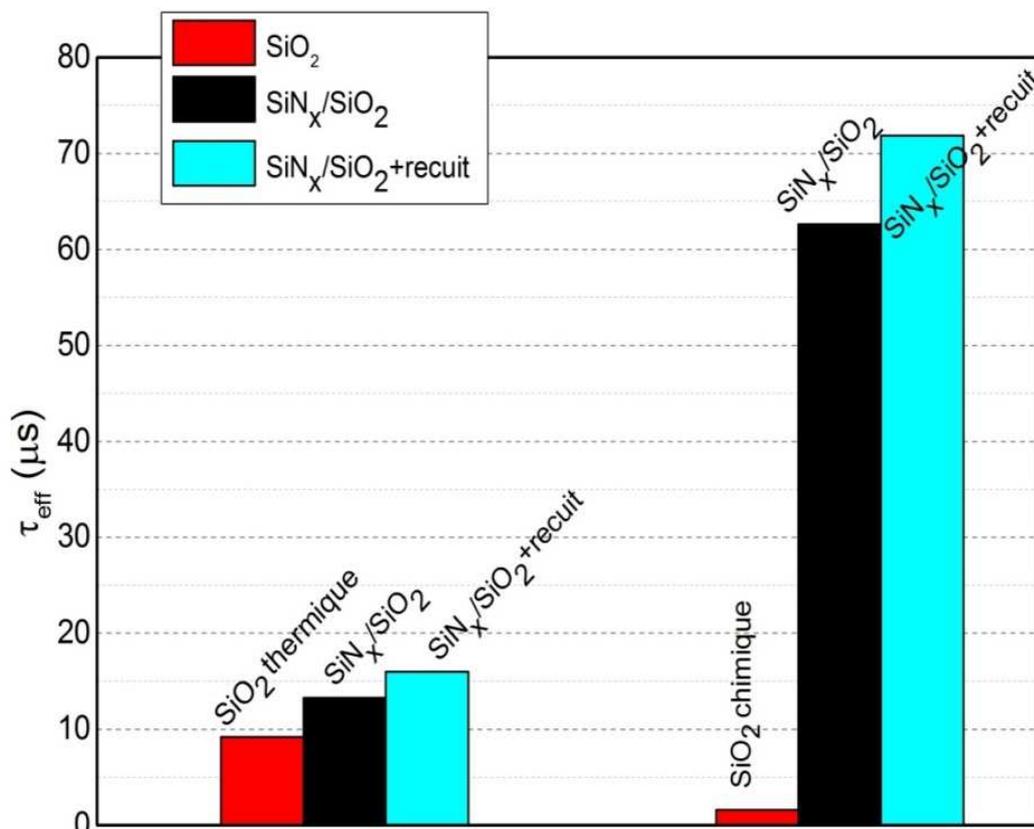


Figure V.19 : Représentation des différents schémas de passivation de la surface de silicium p-mono avec oxyde chimique et thermique sans et avec dépôt de SiN_x et l'effet du recuit thermique à 450°C . Avec τ_{eff} – substrat égal à $12 \mu\text{s}$.

Nous constatons que les oxydes chimiques ont enregistré une dégradation de τ_{eff} très importante (1.61 μs) après oxydation par rapport aux oxydes thermiques (9.2 μs). Le dépôt d'une couche de nitrure de silicium SiN_x sur le SiO_2 thermique a permis d'observer une amélioration de la durée de vie et τ_{eff} est passé de 9.2 μs à 13.6 μs . Après un recuit thermique sous N_2 à 450 °C cette valeur est passée à 16 μs .

Dans le lot avec oxyde chimique, le dépôt de la couche SiN_x a amélioré la valeur de τ_{eff} à 62.6 μs . Par la suite le recuit du système bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (chimique) à 450 °C sous N_2 , nous a permis d'augmenter τ_{eff} à 72 μs . Le nitrure de silicium étant riche en hydrogène, il a permis de passiver chimiquement les défauts en surface, ensuite le recuit à 450° C sous N_2 a quant à lui, permis à l'hydrogène de diffuser à travers l'interface Si/SiO_2 ou réside une forte densité de piège et en volume, passivant ainsi les défauts.

Toutefois, les centres de recombinaison créés et activés durant l'oxydation thermique n'ont pas été totalement passivés par le dépôt de la couches $\text{SiN}_x\text{-H}$ et la valeur de $\tau_{\text{eff}}=16 \mu\text{s}$, obtenue après recuit est plus faible et loin de la valeur de 72 μs obtenue avec le système $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (chimique). Ce résultat indique que la passivation apportée par la couche SiN_x a eu un effet significatif sur la qualité de la couche SiO_2 et l'interface SiO_2/Si dans le cas des oxydes chimiques.

9.3 Analyses des systèmes bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ par spectroscopie FTIR

Afin de mieux appréhender les propriétés physico-chimiques du système bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$, une caractérisation optique a été effectuée en utilisant la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) sur le système $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ avec l'oxyde de silicium SiO_2 thermique et chimique. Cette investigation a aussi permis d'étudier l'influence des recuits sur la composition des couches analysées.

9.3.1 FTIR des structures $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ avec oxydes thermiques

Les spectres FTIR des échantillons $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ avec un oxyde thermique à 900° C sont illustrés sur la figure V.20.

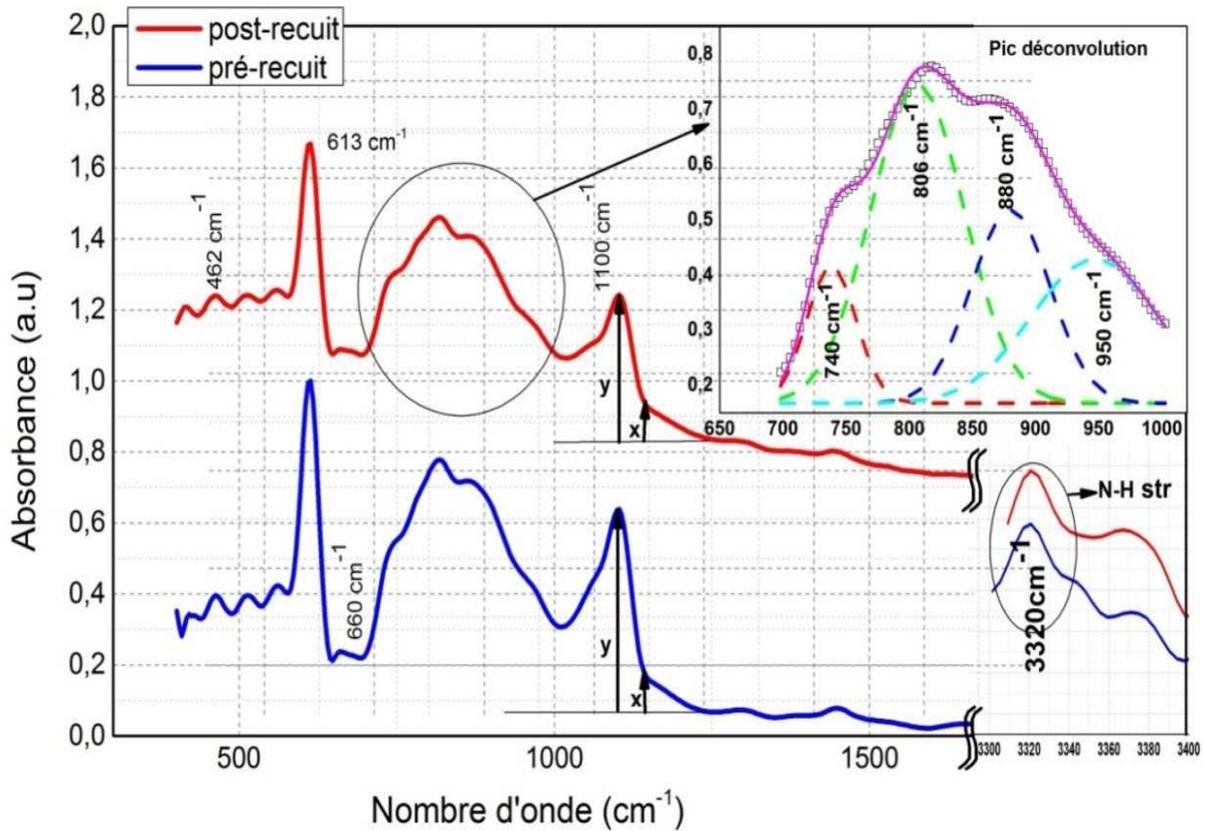


Figure V.20 : Spectres d'absorption FTIR des couches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2(\text{thermique})/\text{Si}$ avant et après recuit à 450 °C . La déconvolution de la bande d'absorption à 810 cm^{-1} révèle plusieurs pics relatifs à des liaisons spécifiques.

Nous savons que la principale bande d'absorption de SiO_2 liant des atomes d'oxygène en mode stretching se situe dans la gamme de nombres d'onde $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ et que la position du pic dépend de la disposition structurale des atomes d'oxygène [38, 39].

Ainsi, comme le montre la figure V.20, les bandes caractéristiques à 1100 cm^{-1} et 462 cm^{-1} correspondent aux liaisons Si-O, en mode stretching et rocking respectivement [40].

Les couches de nitrure de silicium sont caractérisées par la présence de quantités importantes d'hydrogène sous forme de N-H et Si-H et les liaisons dominantes sont celles du Si-N [40].

Ainsi à partir des spectres FTIR, le pic situé à 3320 cm^{-1} représente les liaisons N-H en mode stretching. Sachant que l'aire sous le pic est proportionnelle à la densité de liaison [42], la comparaison des pics N-H avant et après le recuit thermique moyennant un calcul des aires sous les pics (voir figure V.20), nous a permis de trouver les valeurs de 0,351 contre 0,336 respectivement, qui suggère qu'une petite fraction d'hydrogène a été libérée en raison de la désorption d'hydrogène durant le recuit. L'hydrogène libéré des liaisons N-H a passivé la surface

et le volume du silicium par la neutralisation de certains défauts et impuretés [43, 44] ; Cela explique l'amélioration de τ_{eff} après recuit.

Le pic situé à 613 cm^{-1} est relatif aux liaisons Si-Si en mode stretching [45]. Les bandes autour de 660 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons Si-H en mode wagging [46, 47]. En fait, ce faible pic disparaît après un recuit à $450 \text{ }^\circ\text{C}$; car il est bien connu que les liaisons de faible énergie telles que les liaisons Si-H (3,1 eV) se brisent facilement lors des recuits thermiques comme rapporté par J.F Lellievre [42], tout en affirmant que la désorption de l'hydrogène (liaison Si-H) commence à $440 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cependant, aucune liaison Si-H en mode stretching n'a été détectée. Ce mode de vibration représente la principale absorption des liaisons silicium-hydrogène. Ce résultat était prévisible en raison du rapport N/Si élevé [41] relatif aux couches SiN_x riches en azote (indice de réfraction ≤ 2). Il est à noter que la teneur en silicium diminue lorsque le rapport NH_3/SiH_4 du flux gazeux augmente [42]. Dans le cadre de cette étude, les paramètres de dépôt de SiN_x utilisés fournissent un film $\text{SiN}_x\text{-H}$ riche en azote. Il est bien connu que dans ce type de couches, le spectre FTIR est dominé par les bandes Si-N en mode stretching. Soulignons que les bandes N-H, ainsi que de très faibles bandes Si-H en mode stretching sont également présentes, bien qu'elles ne soient pas détectées, car il convient de noter que la faible concentration en Si-H est proche de la limite de détection par la technique FTIR [48].

La déconvolution du spectre FTIR dans la gamme ($700\text{-}1000$) cm^{-1} (fig.V.20) a révélé la présence de Si-C (740 cm^{-1}) [49]. Le carbone dans le silicium vient du polysilicium et du graphite du creuset durant le cycle de tirage du lingot [50]. La vibration à 950 cm^{-1} est caractéristique des liaisons Si-OH [51, 52], et celle à 880 cm^{-1} est liée au mode stretching des liaisons Si-N [53]. Le pic à 806 cm^{-1} quant à lui correspond aux liaisons Si-O en mode bending.

Nous remarquons aussi que la liaison Si-O en mode stretching, peut être décomposée avant et après recuit thermique en un pic net centrée autour de 1103 cm^{-1} , avec un épaulement situé autour de 1141 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées au mouvement en phase et hors phase des atomes d'oxygène [40, 43].

Le facteur $R=X/Y$ représente le rapport de la hauteur de l'épaulement et celle du maximum du pic (voir figure V.20). Ce paramètre est indicateur de la stœchiométrie de la couche SiO_x , étant donné qu'il est directement lié à la composition de l'oxyde de silicium, tel que rapporté dans les études de E. San Andrès et al. [43]. De ce fait, nous avons pu constater une diminution du rapport R dans les échantillons analysés avant et après recuit thermique. R a diminué de 0,554 à 0,413 (Tableau V.5), ce qui indique une amélioration de la stœchiométrie de l'oxyde suite au recuit entrepris.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par E. San Andrés et al. [43] démontrant que lorsque le rapport (O/Si) des films décroît de la valeur stœchiométrique ($O/Si = 2$), une augmentation du facteur R est observée.

Pour valider nos résultats, nous avons adopté une autre méthode basée sur la déconvolution pour l'étude de la stœchiométrie de la couche SiO_2 thermique élaborée dans le cadre ce travail.

Les résultats de la déconvolution dans la gamme $1000-1150\text{ cm}^{-1}$ relative aux liaisons Si-O avant et après recuit présentés sur les figures V.21-a et V.21-b (courbes en tirets), ont montré deux pics dans chacun des deux cas. Le premier pic se réfère à des liaisons Si-O avec une vibration à 1068 cm^{-1} avant recuit et 1078 cm^{-1} après recuit thermique. Le second pic correspond à des liaisons Si-O_i avec une vibration à 1105 cm^{-1} avant recuit et 1107 cm^{-1} après recuit, sachant que « O_i » représente l'oxygène interstitiel [53].

La figure V.21 représente la déconvolution du pic représentant les vibrations des liaisons Si-O en mode stretching.

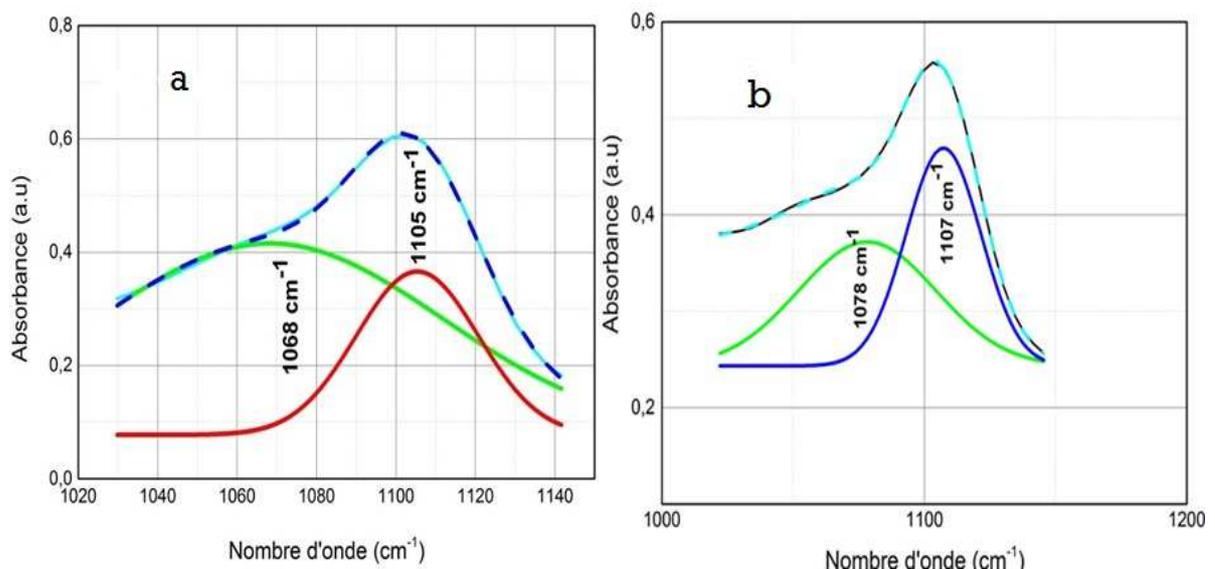


Figure V.21 : Déconvolution du spectre FTIR dans la gamme ($1000-1150$) cm^{-1} des liaisons Si-O: (a) représentent des échantillons $SiN_x/SiO_2/p-Si$ sans recuit, (b) $SiN_x/SiO_2/p-Si$ avec recuit à 450 °C sous N_2 .

La déconvolution du pic FTIR relatif aux liaisons Si-O en mode stretching des échantillons sans recuit présente une bande d'absorption à 1068 cm^{-1} . Cependant, les spectres FTIR après recuit thermique des échantillons à 450 °C , présentent un décalage de la vibration Si-O-Si vers la bande d'absorption à 1078 cm^{-1} indiquant un changement de composition de phase de l'oxyde. Cette dernière est une vibration caractéristique d'une liaison Si-O-Si d'une couche SiO_2 stœchiométrique [43, 48, 54]. On peut donc affirmer que le recuit thermique a permis le réarrangement des liaisons Si-O.

D'autre part, la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'une bande d'absorption dans une liaison est fortement indicatrice de l'ordre structural des liaisons. Etant donné que le paramètre FWHM est lié à la distribution statistique des différents environnements des liaisons dans une structure, de sorte qu'une faible valeur de la FWHM signifie une faible valeur de la dispersion des environnements locaux et par conséquent un ordre structural élevé du film [43, 48].

Donc afin d'apprécier l'influence du recuit thermique sur la qualité de la passivation à travers les différentes liaisons chimiques mis en jeu, nous avons calculé les différents paramètres permettant de caractériser les propriétés physico-chimiques de la double couches SiN_x/SiO₂. Ces résultats sont récapitulés sur le tableau V.5.

Tableau V.5 : Les différents paramètres déduits à partir des mesures FTIR moyennant le logiciel OMNIC, caractérisant la couche SiN_x/SiO₂ avec SiO₂ thermique.

Paramètres	Bi-couche SiN _x /SiO ₂	
	Pre-recuit	post-recuit
FWHM	46.01 cm ⁻¹	39.58 cm ⁻¹
R = X/Y	0.554	0.413
Hauteur de pic à partir de la ligne de base (Si – Si)	0.704 cm ⁻¹	0.525 cm ⁻¹

A partir du tableau V.5, on peut constater que les échantillons sans recuits présentent un facteur FWHM = 46,01cm⁻¹ et après le recuit thermique à 450° C, FWHM a diminué à 39,58 cm⁻¹, ceci indique que le réseau Si-O-Si est devenu plus ordonné [48]. D'autre part, la hauteur maximale de la liaison Si-Si a diminué de 0,704 cm⁻¹ à 0,525 cm⁻¹, signe d'une diminution des liaisons Si-Si dans la couche SiO₂, cette affirmation repose sur le principe que la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration d'atomes formant la liaison [55]. Cette hypothèse peut être expliquée par le fait que dans les couches stœchiométriques SiN_x-H/SiO₂, seules les liaisons Si-H et Si-O sont présentes. En l'absence de liaisons O-H (cas de la présente étude), de ce fait, les liaisons Si-Si sont quasi-absentes en surface.

Par contre, ces mêmes liaisons, c'est-à-dire Si-Si commenceront à apparaître dans les films non stœchiométriques. Ce constat a été rapporté par San Andrès et al. [48].

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que dans une couche de SiO₂ stœchiométrique, deux atomes de silicium sont toujours liés à un atome d'oxygène par pontage selon la configuration Si-O-Si.

Lorsque l'atome d'oxygène est supprimé, les deux atomes de silicium voisins établissent une liaison commune [56] conduisant à un accroissement des liaisons Si-Si, et par conséquent une diminution de la stœchiométrie du film. Afin de mieux imaginer ces liaisons (stœchiométrique et non stœchiométrique), nous les avons illustrées sur la figure V.22.

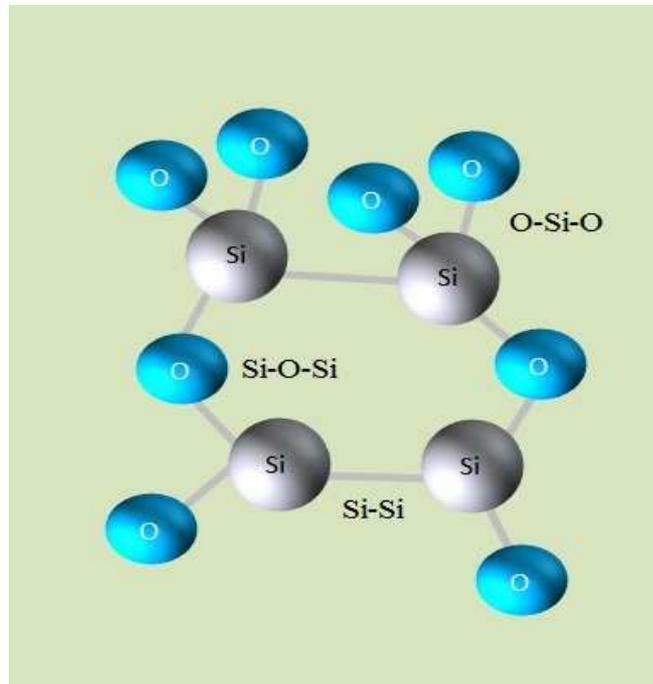


Figure V.22 : Schéma représentant la disposition des liaisons Si-Si et Si-O-Si.

De ce fait, dans le cas de notre étude, nous pouvons affirmer qu'avant le recuit, nous avons une couche de SiO_2 non stœchiométrique avec des liaisons Si-H très faibles, favorisant les liaisons Si-Si. Cependant, après le recuit thermique, la couche d'oxyde devient plus ordonnée dans le film avec une fraction stœchiométrique des liaisons Si-O (comme expliqué précédemment), ce qui entraînera davantage de structures dans la configuration Si-O-Si, entraînant une diminution du pic relatif aux liaisons Si-Si.

9.3.2 Spectre FTIR des structures $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ avec oxydes chimiques

Les mesures FTIR représentées en figure V.23 ont été réalisées sur des échantillons $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ où SiO_2 a été réalisé chimiquement selon le protocole NAOS, en vue de faire une étude comparative par rapport aux mêmes structures où l'oxyde de silicium est thermique.

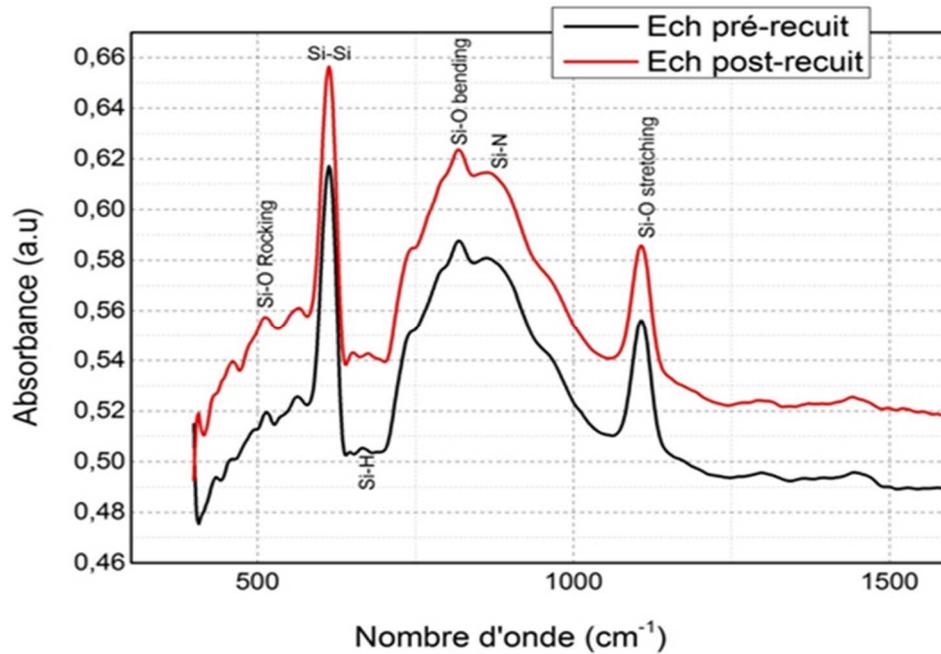


Figure V.23 : Spectre FTIR des couches SiN_x/SiO₂(NAOS) sans et avec recuit à 450 °C.

A partir de la figure V.23 représentant le spectre FTIR d'une structure SiN_x/SiO₂/p-Si avec SiO₂ chimique, on relèvera la présence des mêmes vibrations que sur le spectre FTIR de la figure V.20, représentant le spectre FTIR d'une même structure, mais avec un SiO₂ thermique. De ce fait, ce qui a été dit dans le paragraphe précédent en matière de liaison reste valable dans cette présente étude. Néanmoins l'étude des caractéristiques des films SiN_x/SiO₂ qui ont amené à l'amélioration de la durée de vie des porteurs minoritaires dans le cas de la structure SiN_x/SiO₂(NAOS)/Si-p doivent être examinés minutieusement.

Pour cela, nous avons récapitulé sur le tableau V.6, les différents paramètres calculés, qui ont servi à caractériser cette double couche SiN_x/SiO₂ avec SiO₂ chimique.

Tableau V.6 : Les différents paramètres déduits à partir des mesures FTIR moyennant le logiciel OMNIC caractérisant la couche SiN_x/SiO₂ avec SiO₂ chimique.

Paramètres	Bi-couche SiN _x /SiO ₂	
	Pré-recuit	Post-recuit
FWHM (SiO₂)	41.59 cm ⁻¹	43.86 cm ⁻¹
R = X/Y	0.25	0.21
Hauteur du pic des liaisons Si – Si A partir de la ligne de base	0.51 cm ⁻¹	0.54 cm ⁻¹

Comme nous pouvons le constater, l'ordre structurel des liaisons Si-O est pratiquement invariant avant et après recuit (FWHM pratiquement constant) d'une part, d'autre part, si on compare la hauteur du pic des liaisons Si-Si relatif à la concentration de cette dernière, nous remarquerons qu'il est pratiquement identique sur les échantillons avant et après recuit, indiquant qu'il n'y a pas eu formation de liaison Si-O stœchiométrique. Ceci, est confirmé par le calcul du paramètre R qui a enregistré une légère diminution sur les échantillons avec recuit.

Ces résultats pourront être confirmés par l'étude de la stœchiométrie en effectuant une déconvolution du spectre FTIR dans la gamme de 1060-1230 cm^{-1} , relatif aux liaisons Si-O-Si pour les deux types d'échantillon (recuits et non recuits). Les spectres de déconvolution illustrés sur la figure V.24 présentent les mêmes résultats à savoir un pic à 1106 cm^{-1} relatif aux liaisons Si-O_i avec O_i oxygène interstitiel et un pic à 1163 cm^{-1} , qui lui est relatif au mouvement en phase et hors phase des atomes d'oxygène [43], généralement attribués aux précipités de SiO₂.

Donc selon ce constat établi, il n'existe pas de vibration liée à l'absorption des liaisons SiO₂ stœchiométriques, car cette dernière vibre sous une excitation infrarouge se situant aux alentours de 1080 cm^{-1} .

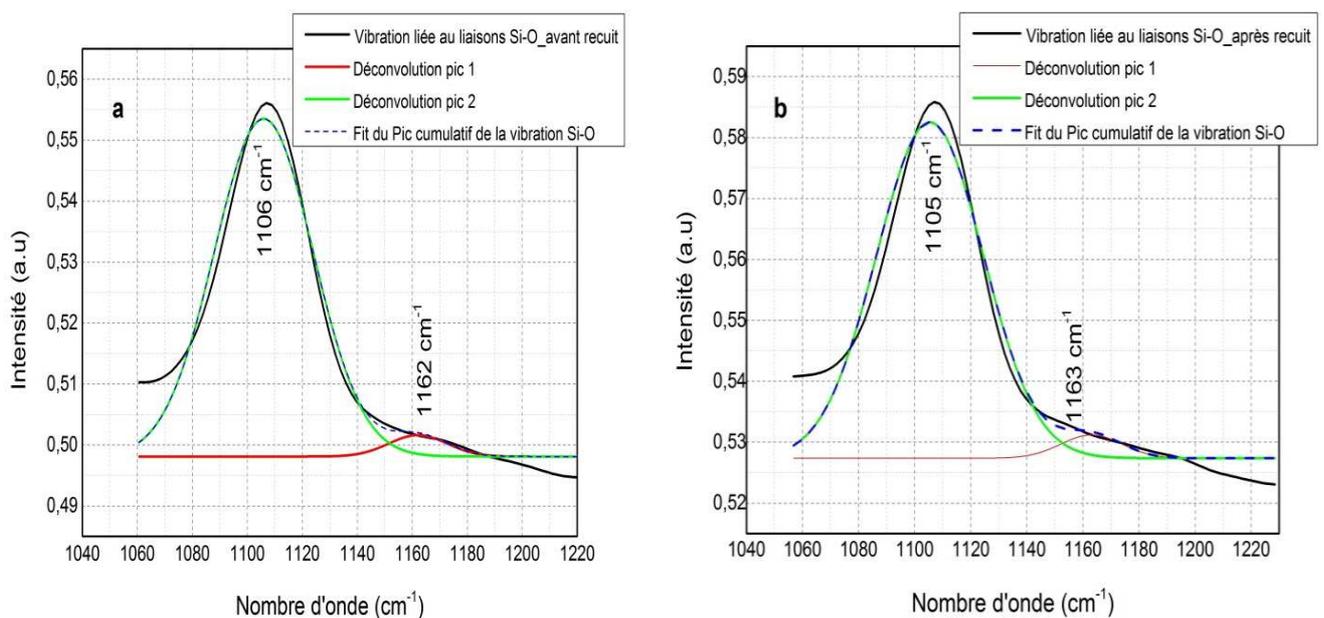


Figure V.24 : Déconvolution du spectre FTIR dans la gamme 1060-1230 cm^{-1} correspondant aux liaisons Si-O en mode stretching, (a) représentent des échantillons SiN_x/SiO₂/p-Si non recuit ; (b) Représente des échantillons SiN_x/SiO₂/p-Si recuits à 450° C sous N₂, avec SiO₂ chimique.

Donc en conclusion, et sachant que l'oxyde de silicium chimique présente une faible densité comme nous l'avons déjà constaté sur les images atomiques, nous amène à dire que :

Le désavantage de ne pas être trop dense présente quant à lui l'avantage de permettre à l'hydrogène contenu dans le film SiN_x de passer à travers les pores de SiO_2 , passivant ainsi la surface du silicium en diminuant la densité d'état d'interface D_{it} , ce type de passivation est appelé passivation chimique. Sous l'effet du recuit, l'hydrogène diffuse en volume assurant une neutralisation des défauts liés au Bulk. Et c'est ce qui explique l'amélioration de τ_{eff} dans les échantillons avec double couche $\text{SiN}_x\text{-H}/\text{SiO}_2$ avec SiO_2 chimique.

10 Caractérisation C-V des structures Al/SiN_x/SiO₂/Si-p/Al

10.1 Cas des oxydes SiO₂ thermique

L'étude de l'interface Si-SiN_x/SiO₂ (thermique) sur les structures Al/SiN_x/SiO₂/p-Si/Al avant et après recuits a été effectuée par les mesures de la capacité-tension sur des capacités de type MNOS (Métal-Nitride-Oxyde-Semiconducteur).

La figure V.25 illustre les courbes C-V à haute fréquence (1 MHz) obtenues avec un balayage en tension de polarisation variant de -6 V à 4 V. Les courbes C-V montrent des aspects d'accumulation et d'inversion similaire à ceux des semiconducteurs de type-N, alors que les substrats sont de type-p. Ce comportement a été observé sur tous les échantillons oxydés thermiquement et est attribué à la présence de la couche d'inversion due à une accumulation de phosphore.

A partir de la caractéristique C-V on peut constater que les échantillons avant recuits présentent un épaulement dans la zone de déplétion, attribuée à la présence des densités d'états d'interface [57, 58]. Après recuit à 450° C, l'épaulement a complètement disparu, ce qui signifie une réduction de la concentration des états d'interface D_{it} . Nous observons aussi un décalage de la courbe C-V vers les tensions négatives signifiant une augmentation des charges positives près de l'interface Si-SiO₂. Mais comme il a été démontré à partir des mesures FTIR, le recuit thermique a amélioré la stœchiométrie du film SiO₂, ce qui implique une réduction des défauts de type O₃-Si représentant les charges positives dans le cas des oxydes de silicium [2, 7], donc le décalage de la courbe C-V vers les tensions négatives peut à priori être attribué aux charges ioniques mobiles k^+ et Na^+ , présentes dans la couche de SiO₂ et/ou à l'interface Si-SiO₂.

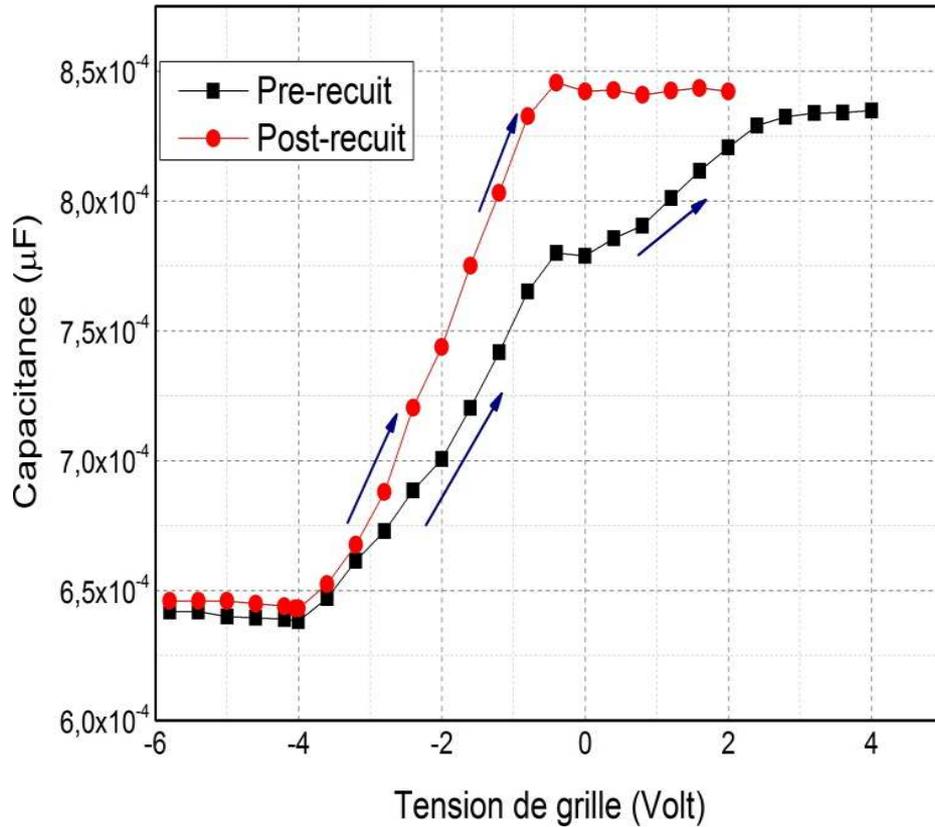


Figure V.25 : Caractéristiques C (V) de la structure Al/SiN_x/SiO₂/p-Si/Al avant (●) et après recuit à 450 °C (■). La fréquence utilisée est f=1 MHz.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons effectué le calcul de la densité de charge à partir de l'équation V.3, sachant que dans le cas du double empilement SiN_x/SiO₂, nous avons une capacité de l'oxyde en série avec celle du Nitrure de Silicium, et donc la capacité équivalente s'écrit [59] :

$$C_{eq} = \frac{C_{ox} \cdot C_{SiN_x}}{C_{ox} + C_{SiN_x}} \quad (V.17)$$

Où :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{e_{ox}} \quad \text{Et} \quad C_{SiN_x} = \frac{\epsilon_{SiN_x}}{e_{SiN_x}}$$

Sachant que : $\epsilon_{ox} = 3.9\epsilon_0$, $\epsilon_{SiN_x} = 7\epsilon_0$, avec : $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$ F/cm.

- e_{ox} et e_{SiN_x} représentent les épaisseurs des couches SiO₂ et SiN_x respectivement.

Les résultats de calcul sont présentés sur le tableau V.7, représenté ci-dessous :

Tableau V.7 : Résultats déduits à partir des C-V pour une double couche SiN_x/SiO₂ (Thermique)

Dénomination	V _{FB} (Volt)	C _{ox} (nF/cm ²)	C _{SiN_x} (nF/cm ²)	C _{eq} (nF/cm ²)	Q _{eff} (cm ⁻²)
Avant recuit	1.0	345	88.5	70.43	1.76 x 10 ¹¹
Après recuit	- 0.40	345	88.5	70.43	5.37 x 10 ¹¹

Les résultats montrent bel et bien une augmentation de la densité de charges effectives au niveau de l'interface SiN_x/SiO₂-Si après recuit thermique. Et donc l'origine de ces charges positives peut être attribuée à la destruction des liaisons Si-H et H-O-Si [7].

10.1.1 Etude de la distribution des états d'interface dans le gap

La détermination de la densité des états d'interface D_{it} a été réalisée en utilisant la méthode de la conductance, en exploitant les mesures expérimentales déduites à partir des résultats de la caractérisation par spectroscopie d'impédance, en l'occurrence la capacité mesurée C_m et la conductance mesurée G_m. Rappelons que la conductance est la partie réelle de l'admittance Y = G + jB.

La méthode de la conductance a été proposée par Nicollian et Goetzberger en 1967. Elle est généralement considérée comme la méthode la plus sensible à la détermination de la densité d'état d'interface (D_{it}) et une valeur au-dessous de 10⁹ cm⁻² eV⁻¹ peut être mesurée. Elle est aussi la méthode la plus complète, car elle donne d'une part la valeur de D_{it} dans la déplétion et le début de l'inversion de la bande interdite et d'autre part, la section de capture des porteurs majoritaires à l'interface et la variation du potentiel de surface. La difficulté des autres méthodes est l'extraction de la capacité d'état d'interface (C_{it}) à partir de la capacité mesurée, cette dernière contient à la fois les trois composantes C_{ox}, C_{sc} et C_{it}. Cette difficulté est évitée par la mesure de la conductance, car cette dernière est directement liée aux états d'interface [60].

La figure V.26 illustre les circuits équivalents d'une structure MOS, pour la mesure de la conductance. Le circuit équivalent de la capacité MOS de la figure V.26.a, est constitué de la capacité de l'oxyde (C_{ox}), la capacité du semiconducteur (C_{sc}) et la capacité des états d'interface (C_{it}) en série avec sa résistance (R_{it}).

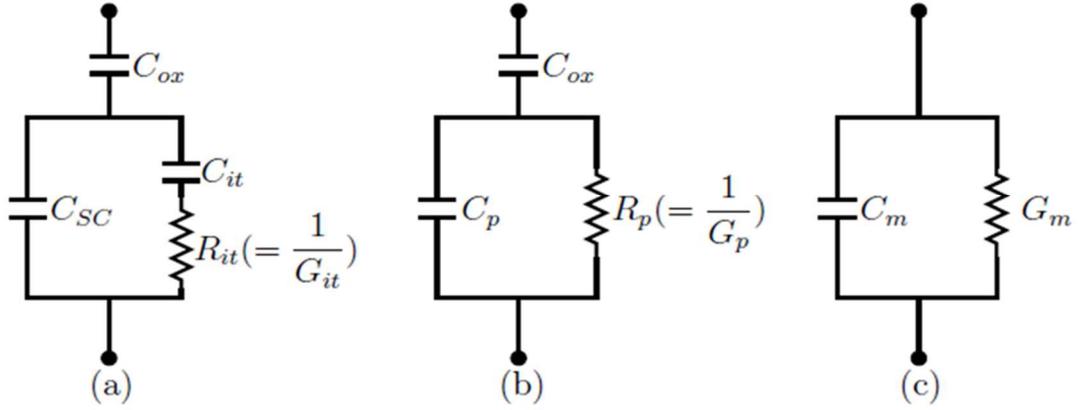


Figure V.26 : Schéma équivalent de la conductance G_m : (a) circuit capacitif avec la constante de temps des pièges à l'interface $\tau_{it} = R_{it}C_{it}$, (b) circuit simplifié de (a) et (c) circuit de mesure [60].

Pour analyser les états d'interface, il est plus simple de remplacer le circuit (a) par son circuit simplifié (b) ou C_p et G_p sont donnés par :

$$C_p = C_{sc} + \frac{C_{it}}{1 + (\omega\tau_{it})^2} \quad (V.18)$$

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{q\omega\tau_{it}D_{it}}{1 + (\omega\tau_{it})^2} \quad (V.19)$$

Pour la mesure de la conductance le circuit équivalent (c) est considéré ; la détermination de G_p/ω en supposant que les résistances série sont négligeables s'écrit [60] :

$$\frac{G_p}{\omega} (f) = \frac{\omega C_{ox}^2 G_m}{G_m^2 + \omega^2 (C_{ox} + C_m)^2} \quad (V.20)$$

Avec : C_m la capacité mesurée, G_m la conductance mesurée, C_{ox} la capacité de l'oxyde, dans notre cas c'est la capacité $C_{ox} // C_{SiNx}$ et ω la variation de la fréquence.

L'équation (V.20) montre l'avantage de cette méthode par rapport aux autres méthodes du fait que la détermination de C_{sc} n'est pas nécessaire. La conductance est quant à elle mesurée en fonction de la tension de grille pour différentes fréquences ; puis on trace la fonction G_p/ω . Cette fonction atteint un maximum pour $\omega \approx 2/\tau_{it}$ et l'expression approximative qui détermine la densité d'état d'interface pour ce maximum est [60, 61] :

$$D_{it} = \frac{2.5}{q} \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{max} \quad (V.21)$$

Notons que pour chaque valeur de V_g , $G_p/\omega(f)$ est mesurée. Il suffit alors de relever le maximum et en utilisant la relation (V.21), la densité de défauts d'interface peut être calculée.

Le calcul $G_p/w(f)$ pour différentes valeurs de la tension V_g , avec un pas de 0.4 volt choisi lors des mesures expérimentales SPEIS, est représenté sur la figure V.27.

Notons que la capacité mesurée C_m et la conductance mesurée G_m sont déduites à partir des mesures SPEIS.

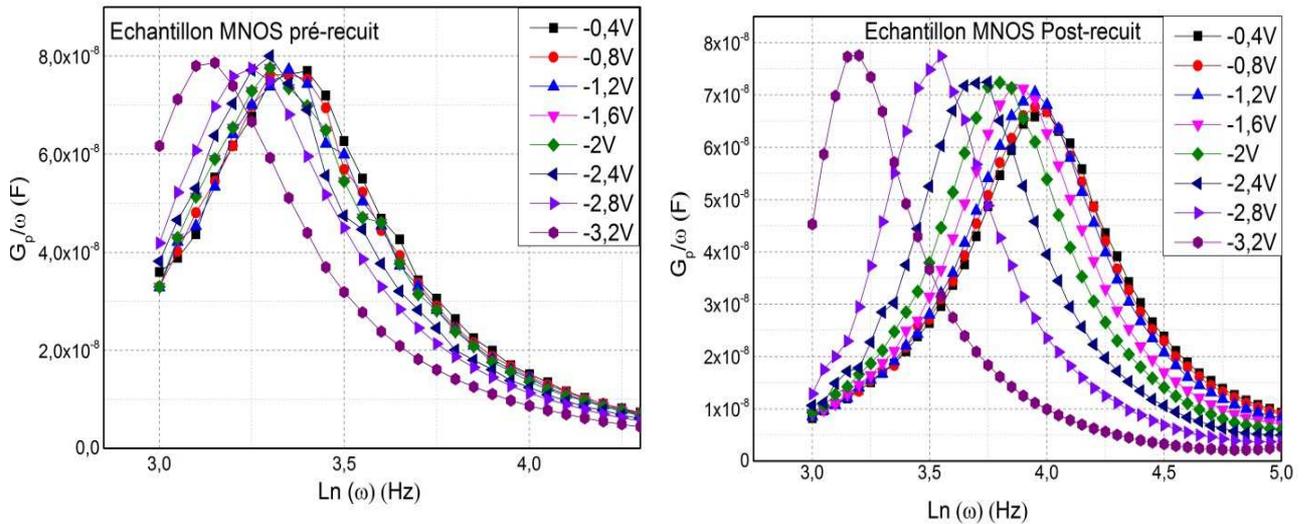


Figure V.27 : Courbes de la conductance parallèle en fonction de la fréquence pour différentes tensions de polarisation en régime de désertion.

A partir des mesures de la conductance représentées en figure V.27, nous avons pu aisément évaluer et tracer la densité d'états d'interfaces en fonction des énergies dans le gap représentés ci-dessous en figure V.28.

La Figure V.28 présente l'évolution du profil en énergie des densités d'états d'interface au niveau du gap du semiconducteur en fonction du recuit thermique. On peut tout d'abord remarquer que la densité des états d'interface des films SiN_x déposés sur SiO_2 thermique ayant subi un recuit thermique (450°C sous N_2) est légèrement inférieure à celle des échantillons non recuits. Nous constatons aussi que la distribution des énergies relative aux états d'interface au niveau du gap des échantillons non recuits montre une distribution le long du gap avec un rapprochement du mid-gap qui se situe à 0.55 eV à température ambiante ; par contre les échantillons ayant subi un recuit thermique enregistrent une distribution des énergies relative aux états d'interface proche de la bande de valence avec des densités d'environ $1.1 \times 10^{12} \text{ ev}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

Ceci explique l'amélioration de la durée de vie effective sur les échantillons ayant subi un recuit thermique, étant donné que ce dernier a diminué la densité des états d'interface et a permis de les éloigner du mid-gap, ce qui permet la diminution de leur efficacité de capture.

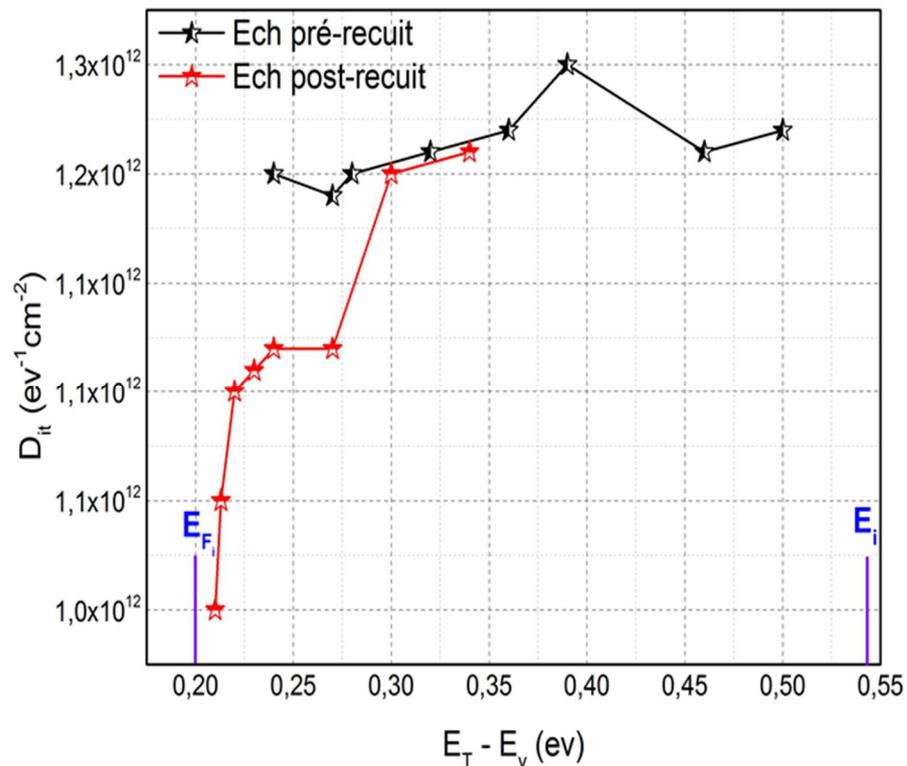


Figure V.28 : Distribution des densités D_{it} dans le gap d'une structure Al/SiN_x/SiO₂/p-Si/Al avant et après recuit thermique à 450 °C.

10.2 Cas des oxydes SiO₂ chimique

L'étude de l'interface SiN_x/SiO₂(NAOS)-Si a été réalisée sur des structures MNOS Al/SiN_x/SiO₂/p-Si/Al avec et sans recuit à 450 °C sous N₂. La figure V.29 illustre les mesures C-V à une fréquence $f=700$ KHz obtenues avec un balayage en tension de -6V à +6V. Les courbes C-V telles que représentées sur la figure V.29, possèdent toujours un aspect allant de l'accumulation à l'inversion similaire à celui des semi-conducteurs de type N. Ce constat est analogue aux courbes C-V des mêmes structures avec un oxyde thermique.

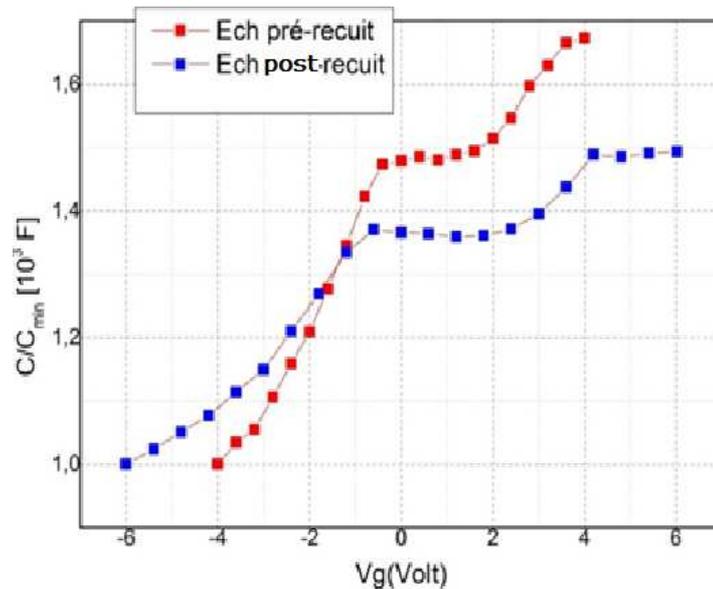


Figure V.29 : Caractéristique C (V) de la structure Al/SiN_x/SiO₂/p-Si/Al avec SiO₂ chimique sans (■) et avec recuits (■).

Le calcul des paramètres électriques de la capacité MNOS en exploitant les équations vues précédemment, a donné les résultats présentés sur le tableau ci-dessous.

Tableau V.8 : Paramètres électriques de la capacité MNOS avec oxyde chimique

Dénomination	V _{FB} (Volt)	C _{ox} (nF/cm ²)	C _{SiN_x} (nF/cm ²)	C _{eq} (nF/cm ²)	Q _{eff} (cm ⁻²)	D _{it} (ev ⁻¹ cm ⁻²)
Avant recuit	0.9	1725	79.4	76	3.8 x 10 ¹⁰	3.9 x 10 ¹²
Après recuit	0.4	1725	79.4	76	2 x 10 ¹¹	5.4 x 10 ¹¹

Le décalage de la courbe C-V vers les tensions négatives après recuit (shift de V_{FB}), signifie une augmentation des charges positives près de l'interface SiO₂/Si. Le calcul de Q_{eff} confirme cette constatation (Tab.V.8). Cette augmentation des charges Q_{eff} a pour conséquence une meilleure passivation par effet de champ d'où une amélioration de τ_{eff}.

Par ailleurs, le calcul des D_{it} avec la méthode de la conductance G_p, a donné les résultats présentés sur le tableau V.8, où nous relevons une valeur des D_{it}=3.9x10¹² ev⁻¹cm⁻² sur les échantillons avant recuit. Après un recuit thermique à 450 °C, la valeur des D_{it} a baissé d'une décade donnant une valeur de 5.4x10¹¹ ev⁻¹cm⁻². Cette valeur de la densité des états d'interface témoigne d'une bonne passivation de la surface induite par la double couche SiN_x/SiO₂-chimique. Ce résultat est en parfaite corrélation avec les mesures QSSPC entreprises sur la durée de vie des porteurs minoritaires où nous avons relevé un τ_{eff} = 72μs (voir figure V.19). Notons que cette amélioration de la passivation est une contribution de la couche de nitrure de silicium (SiN_x).

En conclusion, nous pouvons affirmer que l'oxyde chimique enveloppé par une couche de nitrure de Silicium passive mieux la surface par rapport à une double couche SiN_x/SiO₂ où l'oxyde est thermique sur des substrats de silicium Cz <100> de type p, avec une résistivité de 1 à 3 Ω.cm.

11 Passivation par le système SiN_x/SiO₂ en présence d'un émetteur n⁺/p

Dans cette partie, nous avons réalisé la passivation par une double couche SiN_x/SiO₂ sur des plaquettes de silicium avec un émetteur n⁺p d'une résistivité égale à 60 Ω/□. L'étude a porté sur une dizaine d'échantillons et a consisté à l'évaluation de la qualité de la passivation de surface avec des oxydes thermiques et chimiques enveloppés d'une couche de nitrure de silicium.

11.1 Etude de la passivation par SiN_x/SiO₂ (thermique)/n⁺p

La qualité de la passivation a été évaluée par les mesures de la durée de vie en utilisant la QSSPC. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure V.30.

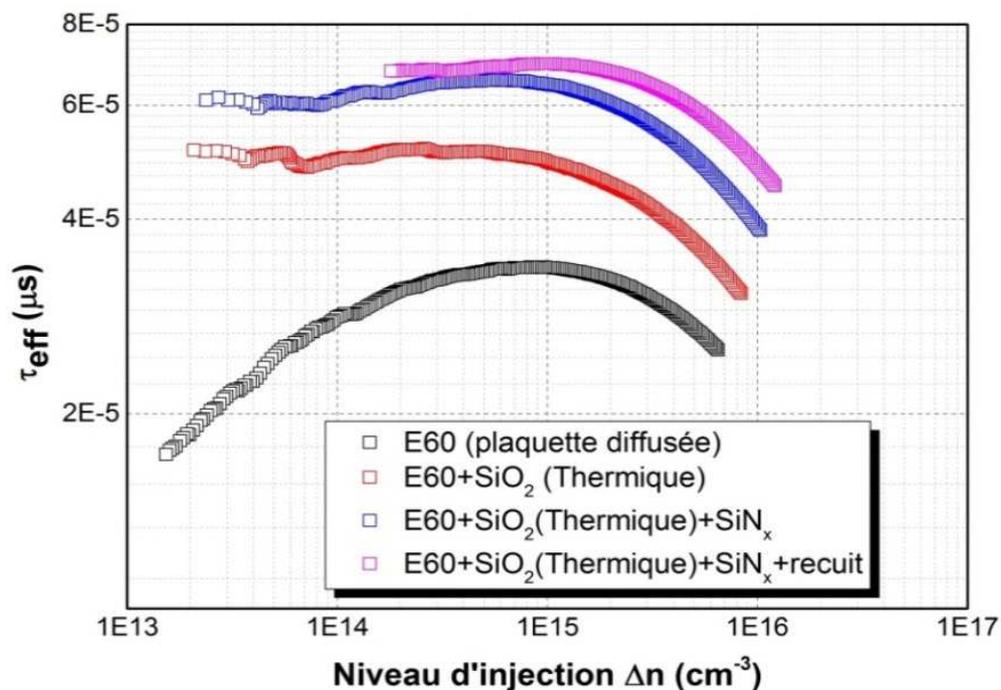


Figure V.30 : τ_{eff} en fonction de Δn mesurée sur différentes structures : n⁺p, n⁺p/SiO₂, SiN_x/SiO₂/n⁺p-Si avant et après recuit.

E60 représente un émetteur de 60 Ω/□ formé sur des plaquettes avec un procédé de diffusion de POCl₃ à 820 °C. L'étape suivante a consisté à la formation d'une couche SiO₂ thermique à 850 °C.

Comme nous pouvons le voir sur la figure V.30, l'effet de l'oxyde thermique en présence d'un émetteur a apporté une amélioration nette de τ_{eff} lui permettant de passer de 33.6 μs à 49.2 μs à $\Delta n = 1 \times 10^{15}$ cm⁻³, après oxydation thermique. Sur d'autres échantillons du même lot, nous avons

enregistré des améliorations de 78% de τ_{eff} initial. En effet ce dernier est passé de 40 μs sur les plaquettes diffusées à 60.6 μs après oxydation sous un flux N_2 (5slpm)/ O_2 (5slpm) à 850 ° C, pour ensuite atteindre les 71.3 μs après dépôt d'une couche de SiN_x . Les températures d'oxydation adoptées dans cette partie du travail, n'ont pas dépassé les 850 ° C et cela afin d'éviter une redistribution importante des dopants.

Notons que cette amélioration de la passivation n'a pas été constatée sur les structures $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ étudiées précédemment, où nous avons relevé la présence d'une couche d'inversion qui a induit une zone de forte recombinaison, causant la dégradation de la durée de vie des porteurs minoritaires et par conséquent la passivation de la surface. La présence d'un émetteur, c'est-à-dire d'une couche de type N, n'a pas induit de couche d'inversion en présence d'un oxyde, car dans ce cas, l'oxyde va induire une accumulation de phosphore près de la surface comme cela a déjà été mentionné dans l'interprétation des analyses SIMS. De ce fait le SiO_2 a joué son rôle d'élément passivant de la surface par effet de champ, réduisant la concentration des porteurs minoritaires en surface, entraînant ainsi une réduction de la vitesse de recombinaison, par neutralisation des centres de type E ($\bullet\text{Si}\equiv\text{O}_3$) [2, 7].

Le dépôt de la couche $\text{SiN}_x\text{-H}$ sur SiO_2 a permis d'améliorer la durée de vie effective à 64.6 μs . La couche de nitrure hydrogénée a introduit une passivation chimique supplémentaire, à celle du SiO_2 , par saturation des liaisons pendantes et neutralisation des centres de recombinaisons de type K ($\bullet\text{Si}\equiv\text{N}_3$). En effet, les couches de nitrure de silicium $\text{SiN}_x\text{-H}$ sont très riches en hydrogène (jusqu'à 30% en fraction atomique) et la présence de cet élément est bénéfique, car l'apport d'hydrogène permet de réduire la densité d'états d'interface D_{it} [42, 62].

Pour évaluer l'effet du recuit d'activation à 450°C sous un flux d'Azote (N_2) pendant 30 mn, nous avons découpé les plaquettes E60 avec $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ en deux parties, pour en faire deux échantillons d'une même plaquette et cela pour s'assurer que les caractéristiques électriques restent inchangées sur les deux échantillons. Les mesures QSSPC effectuées sur les échantillons $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2(\text{thermique})/\text{n}^+\text{p}$ après recuit ont montré une amélioration de τ_{eff} , en effet ce dernier est passé de 64.5 μs à 69.5 μs (Fig.V.30), soit une amélioration de 8% (figure V.30).

En conclusion, le recuit post-dépôt à une température de 450 °C a permis une amélioration de la passivation de surface, ce qui aura une influence directe sur les performances des cellules solaires fabriquées à partir de telles structures.

11.2 Etude de la passivation par $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (chimique) sur un émetteur n^+p

Cette partie du travail a consisté à étudier la passivation, par double couche $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ chimique sur des émetteurs de 60 Ω/\square , d'un lot de plaquette identifié E2.

La qualité de la passivation a été évaluée par des mesures QSSPC, que nous présentons sur les tracés de la figure V.31.

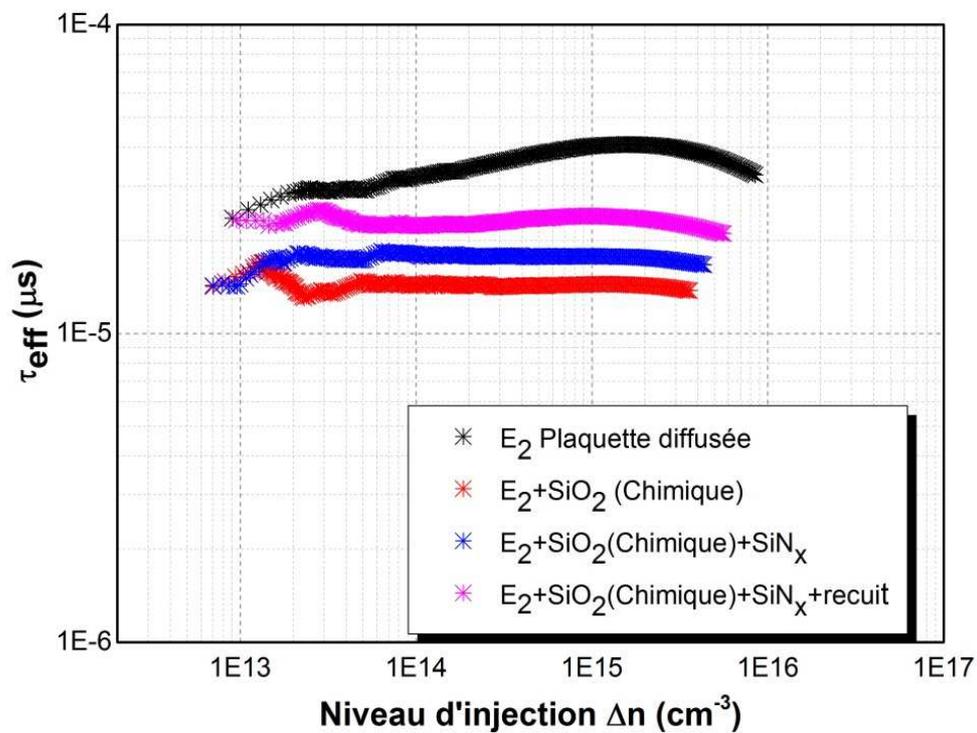


Figure V.31 : Evaluation de la qualité de passivation par mesure de τ_{eff} par QSSPC sur une structure $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2(\text{chimique})/n^+/p\text{-Si}$ à différentes étapes technologiques.

Les structures $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/n^+p$ où l'oxyde de Silicium est chimique ont montré un comportement différent par rapport aux échantillons ayant été oxydés thermiquement, comme nous pouvons le voir sur les mesures QSSPC présentées en figure V.31.

Donc à partir des substrats d'une durée de vie de $10.2 \mu\text{s}$, nous avons réalisé un émetteur de $60 \Omega/\square$. La réalisation de cette jonction a permis d'obtenir des durées de vie de l'ordre de $40.46 \mu\text{s}$, cette amélioration de τ_{eff} est relative au gettering des métaux de transition du volume des plaquettes, car le phosphore possède un effet getter [63- 65]. Par ailleurs, l'oxydation chimique a eu pour effet la dégradation de la passivation de la surface ($\tau_{\text{eff}} = 14.4 \mu\text{s}$), cette affirmation est motivée par le fait, que le procédé d'oxydation est chimique et par conséquent, il se déroule à basse température, ce qui assure une stabilité des paramètres électriques liés au volume.

La dégradation de τ_{eff} des échantillons $\text{SiO}_2/n^+/p\text{-Si}$ est dû à une mauvaise qualité de l'interface $\text{SiO}_2(\text{chimique})\text{-Si}$, parce que l'oxyde chimique présente une faible densité d'où son faible

pouvoir passivant de la surface, contrairement aux oxydes thermiques, qui eux ont permis l'amélioration de la passivation sur les structures avec émetteur n⁺/p.

Le dépôt de la couche SiN_x d'une épaisseur de l'ordre de 78 nm, a quant à elle permis d'augmenter τ_{eff}, le faisant passer de 14.4 μs à une valeur de 18 μs, cette valeur néanmoins, reste faible, comparée aux 69.5 μs obtenue avec un oxyde thermique. Comparativement à l'étude réalisée dans le paragraphe précédent, le système bicouches avec oxydes chimique sur du Silicium de type-p sans émetteur n⁺/p, a donné de très bons résultats en termes de passivation de surface par rapport aux résultats obtenus avec le même système où l'oxyde est thermique. Par contre, en présence d'un émetteur n⁺/p, c'est l'effet contraire qui a été constaté.

Les recuits d'activation à 450°C ont amélioré la qualité de la passivation, en ramenant τ_{eff} à 24 μs, mais cette valeur reste faible, en dessous de celles obtenues sur les plaquettes post-diffusées. Cela nous renseigne sur une faible passivation par effet de champ à cause d'une faible densité de charges fixes dans les oxydes chimiques.

Pour une étude approfondie, nous allons introduire de nouveaux paramètres pour la caractérisation de la passivation de surface. Car en présence d'un émetteur, les mesures de τ_{eff} sont dominées en partie par la recombinaison Auger, quel que soit le taux d'injection et elle domine les autres mécanismes comme celui de la surface. En pratique, pour les échantillons avec émetteur, la passivation est qualifiée grâce à deux paramètres : Premièrement, la tension de circuit-ouvert implicite V_{imp}, déduite des mesures de la durée de vie en négligeant les contacts métalliques [36, 66], dont la valeur varie en fonction de la qualité du matériau et de sa passivation de surface. Le deuxième paramètre important est la densité de courant de saturation de l'émetteur j_{0e}. Ce paramètre dépend du niveau de dopage de l'émetteur [36, 67]. Néanmoins, une forte densité de défauts d'interface accroît la valeur de ce paramètre. La symétrie de l'échantillon avec le même émetteur sur les deux faces génère le même j_{0e}, donc il suffit de diviser par deux le j_{0e} mesuré pour obtenir celui d'un seul émetteur.

12 Méthodes de calcul du courant de saturation J_{0e} et de la tension de circuit-ouvert implicite V_{imp}

Les valeurs de la tension implicite (V_{imp}) sont celles données dans les mesures de la durée de vie effective par le banc QSSPC. La valeur V_{imp} est prise à un niveau d'illumination correspondant à un soleil. Par contre le courant de saturation dans l'émetteur est calculé suivant la méthode décrite par le formalisme (V.22). En effet, la densité de courant de recombinaison dans l'émetteur est définie par :

$$J_{rec} = J_{0e} \frac{np}{n_i^2} \quad (V.22)$$

Avec J_{0e} la densité de courant de saturation dans l'émetteur. Ramenée au taux de recombinaison dans l'émetteur, la relation (V.22) donne pour un dopage type n :

$$R_{\text{émetteur}} = J_{0e} \frac{N_A + \Delta n}{qWn_i^2} \quad (V.23)$$

Sur des échantillons avec émetteur, nous avons la présence d'un fort dopage sur les deux surfaces, en conséquence, l'influence des recombinaisons de type Auger ne sont plus négligeables. Dans ce cas, la simple mesure de τ_{eff} est dominée par les recombinaisons de type Auger, quel que soit le taux d'injection, et ne rendent donc plus compte de l'impact des défauts de surface [36]. Le taux de recombinaison effectif peut être alors défini par :

$$R_{\text{effective}} = R_{\text{bulk}} + 2R_{\text{émetteur}} \quad (V.24)$$

Par analogie, avec le taux de recombinaison effectif d'un échantillon sans émetteur, il est possible de définir une vitesse de recombinaison « virtuelle » :

$$S_{\text{émetteur}} = J_{0e} \frac{N_A + \Delta n}{qn_i^2} \quad (V.25)$$

La densité de courant de saturation apparaît donc, comme un paramètre clé pour la mesure de la qualité de la passivation dans le cas de surfaces avec émetteur. Puisqu'une bonne passivation, correspond à une vitesse de recombinaison très faible, il faut alors obtenir le J_{0e} le plus faible possible.

Par analogie nous pouvons écrire :

$$1/\tau_{eff} = \frac{1}{\tau_b} + 2J_{0e} \frac{N_A + \Delta n}{qWn_i^2} \quad (V.26)$$

Sachant que : N_A : la concentration du dopant du substrat, W : l'épaisseur du substrat, q : la charge élémentaire et n_i : la concentration intrinsèque qui est égale à $\approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Afin d'extraire le J_{0e} , la méthode de Kane et Swanson [36, 68] a été utilisée en exploitant la relation (V.26). En effet, dans celle-ci l'équation est linéaire. En évaluant $1/\tau_{eff} = f(\Delta n)$, en régime de forte injection avec $\Delta n \gg N_A$, la courbe est proche d'une droite, dont la pente est la densité de courant de saturation dans l'émetteur.

L'application de cette méthode dans le présent cas a donné les résultats suivants :

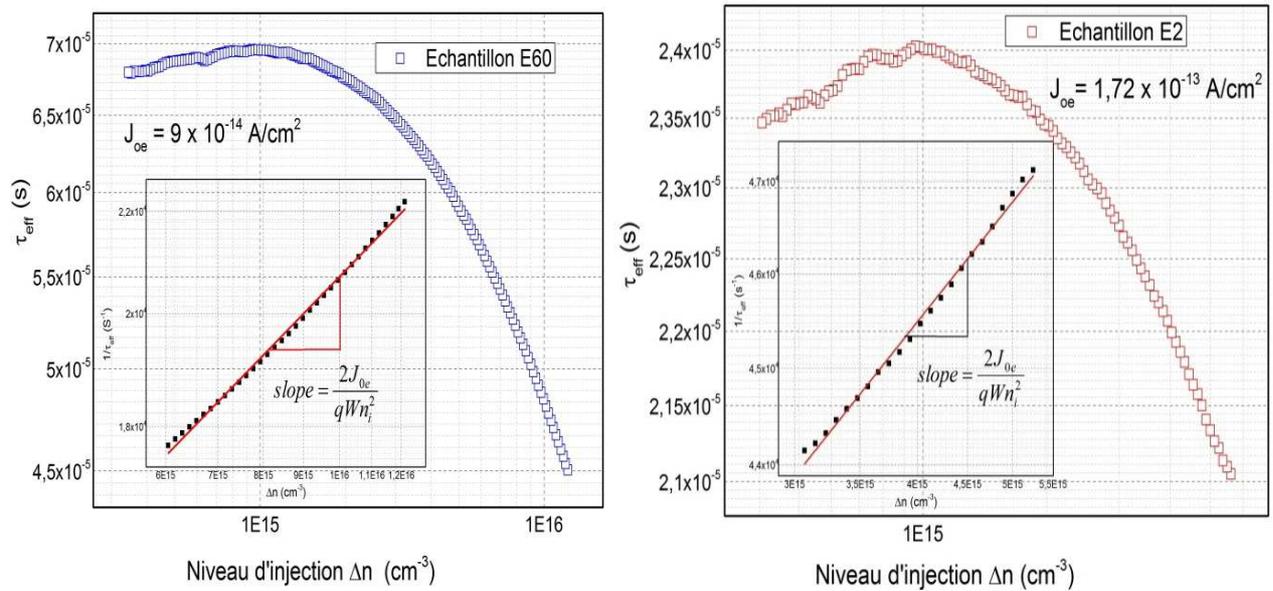


Figure V.32 : Détermination de J_{0e} basé sur la méthode de Kane et Swanson. A partir de $\tau_{eff}=f(\Delta n)$ mesurée sur les échantillons E60 $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (thermique) et E2 $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (chimique).

A partir de la figure V.32, nous avons déterminé les deux paramètres j_{0e} et V_{imp} permettant d'évaluer la qualité de la passivation de la surface en présence d'un émetteur n^+/p . Le tableau V.9 récapitule les valeurs (J_{0e} , V_{imp}) pour les structures $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/p\text{-Si}$ avec oxyde thermique et chimique.

Tableau V.9 : (J_{0e} , V_{imp}) des structures avec double couche de passivation $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (Thermique)/ $p\text{-Si}$ et $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ (Chimique)/ $p\text{-Si}$.

Nature de l'échantillon	V_{oc} implicite (mv)	Courant de saturation J_{0e} (A/cm ²)
$\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$(Thermique)/$n^+/p\text{-Si}$	644	9×10^{-14}
$\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$(Chimique)/$n^+/p\text{-Si}$	614	1.72×10^{-13}

En considérant le couple (J_{0e} , V_{imp}), calculé et présenté sur le tableau V.9, nous pouvons conclure qu'en présence d'un émetteur, cas d'une cellule solaire standard (Al-BSF) avec un système de passivation $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ où l'oxyde est thermique, offre une meilleure qualité de l'interface $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ et par conséquent une meilleure passivation de la surface par rapport à une double couche $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ où l'oxyde est chimique.

Ceci se traduit par un courant de saturation faible et une tension de circuit-ouvert importante de 644 mV. Les résultats obtenus dans cette étude sont en parfaite corrélation avec les travaux de B. Mojrovà et al. [69].

13 Application des couches SiN_x et SiN_x/SiO₂ sur silicium multicristallin

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet des couches de passivation par SiN_x et SiN_x/SiO₂ sur des plaquettes de silicium multicristallin (CRTSE) de type p, élaborées par la technique de croissance cristalline d'échangeur thermique (HEM). Ces plaquettes de forme carrée de 10x10 cm² sont dopées au bore avec une résistivité de 1 Ω.cm.

Après amincissement et nettoyage chimique de la surface, une jonction de 45 Ω/□ a été formée, suivie du décapage de la couche de Phospho-Silicate-Glass (PSG). Un premier lot a subi un dépôt de couches de SiN_x par PECVD de 80 nm d'épaisseur et le deuxième a subi une passivation par oxyde thermique SiO₂ à 900° C avec une épaisseur de 10 nm, suivi d'un dépôt de SiN_x d'une épaisseur de 70 nm dans les mêmes conditions que le premier lot.

Pour pouvoir évaluer la qualité de la passivation des deux systèmes, nous avons mesuré la durée de vie par QSSPC, avant et après recuit thermique rapide (RTP) en utilisant le profil type post métallisation. La figure V.33, illustre les résultats obtenus. Avant le recuit RTP, les deux systèmes SiN_x et SiN_x/SiO₂ donnent les mêmes durées de vie autour de 27 μsec. Après RTP, τ_{eff} obtenue avec le système bicouches SiN_x/SiO₂ est de 37 μs alors qu'avec une couche SiN_x+RTP, elle est de 30 μs, soit un gain de 7 μs enregistré sur les structures passivées avec SiN_x/SiO₂+RTP. Cette amélioration peut s'expliquer par une bonne passivation par effet de champ et chimique ainsi qu'une bonne qualité de l'interface SiN_x/SiO₂-Si(n⁺).

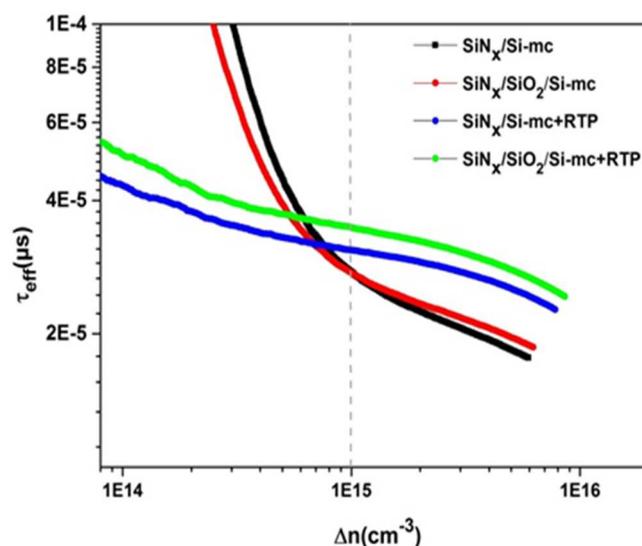


Figure V.33 : Evaluation de la passivation avec SiN_x et SiO₂/SiN_x sur Si-mc à travers la mesure de τ_{eff} après un recuit RTP.

14 Etude optique de la double couche SiN_x/SiO₂

La double couche SiN_x/SiO₂ étant destinée à être utilisée sur des cellules solaires, dans le but d'assurer une double fonction, à savoir, la passivation et une couche antireflet (CAR). Nous avons jugé utile de compléter cette étude par des caractérisations optiques moyennant des mesures de la réflectance par spectrophotomètre UV-VIS-IR. Les coefficients de réflexion R(λ) des couches SiN_x/SiO₂ sont présentés sur la figure V.34.

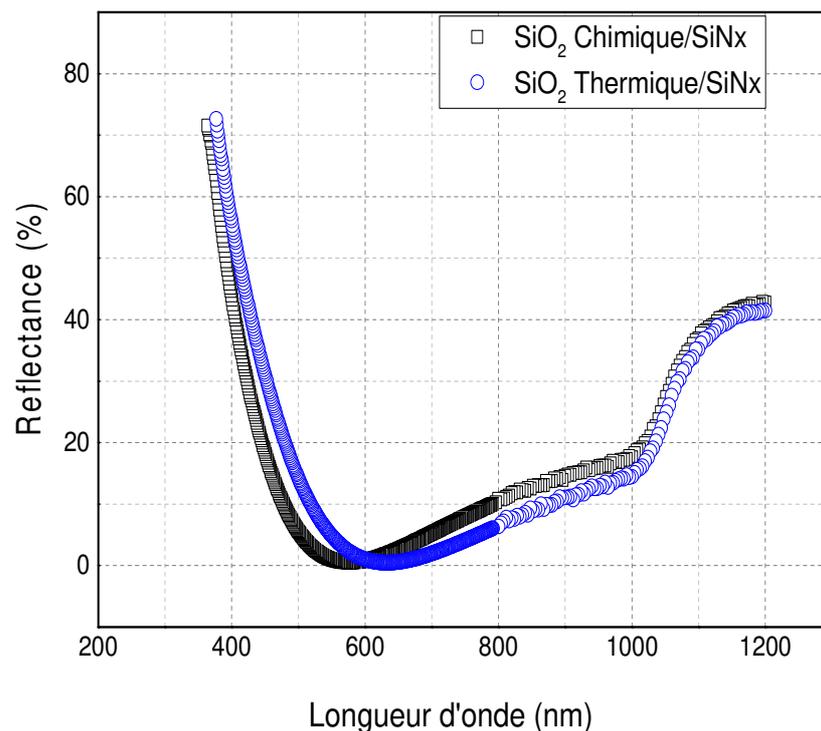


Figure V.34 : Spectres de réflectance d'une double couche SiN_x/SiO₂ sous incidence normale sur des plaquettes non texturées de type p Cz <100>.

Il est bien établi que le maximum de rayonnement solaire du spectre AMG 1.5 possède une longueur d'onde d'environ 600 nm ; ceci devrait correspondre à la réflectivité minimale des couches antireflets déposées. Dans notre étude et en exploitant les résultats de la mesure de la réflectance dans le spectre du visible [400nm - 800nm], les bi-couches SiN_x/SiO₂ avec des épaisseurs de 70nm et 10 nm respectivement dans le cas des oxydes thermique et 78nm - 2nm dans le cas des oxydes chimiques, présentent une réflectivité en forme de V avec un minimum à la longueur d'onde de 600 nm. Notons que les plaquettes utilisées sont non texturées.

En conclusion, la double couche $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ convient parfaitement pour des applications photovoltaïques en termes de réflexion pour les deux types d'oxydes, en plus d'un effet passivant en faveur du SiO_2 Thermique.

15 Conclusion

Dans ce chapitre les travaux expérimentaux ont porté sur l'élaboration des couches d'oxydes de silicium thermiques et chimiques, en vue d'évaluer leur effet passivant de la surface des plaquettes de silicium monocristallin de type p-Cz <100> avec une résistivité de 1 à 3 $\Omega\cdot\text{cm}$. En ce qui concerne les oxydes thermiques, nous avons constaté une dégradation de la durée de vie des porteurs minoritaires après oxydation.

Nos investigations par différentes méthodes de caractérisation ont montré que cette dégradation est due principalement à une contamination par le fer au niveau du silicium, se trouvant sous forme interstitiels et que par la suite sous l'effet de la température d'oxydation la dissolution du fer interstitiel donne naissance à des paires FeB connu pour être des centres de recombinaison très actifs. Donc, pour remédier aux problèmes induits par la température, nous avons exploité les oxydes par voie chimique. Dans ce type de procédé, nous avons constaté une dégradation bien plus prononcée en termes de τ_{eff} , par rapport aux oxydes thermiques, due à la dégradation de la qualité de passivation. Cette dégradation de la passivation de surface n'a pas pu être améliorée même avec des recuits post oxydation (POA). Les investigations menées par AFM ont montré que les oxydes chimiques présentent une faible densité et par conséquent une forte porosité, de ce fait, il semble que cette faible densification soit la source de défauts structurelles de la couche, générant des centres de recombinaison en surface. Pour les oxydes de silicium thermiques, la faible passivation de la surface est due à l'apparition d'une couche d'inversion largement étudié dans le cadre de ce travail. Ce phénomène n'a pas suscité une grande attention dans les travaux précédents, car la plupart de ces derniers, ont été réalisés sur des substrats de silicium Float-zone de haute pureté et donc une très faible concentration de défauts comparés au silicium Cz largement utilisé dans l'industrie PV.

L'adjonction d'une couche de nitrure de silicium (SiN_x) à la couche de SiO_2 déposée sur silicium de type-p a montré une légère amélioration avec les oxydes thermiques ($\tau_{\text{eff}} = 13.6 \mu\text{s}$), après un recuit post-oxydation. Par contre cette amélioration a été plus prononcée dans les échantillons avec un système bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ chimique suivi d'un recuit POA, τ_{eff} est passé à 72 μs . Cette amélioration de la durée de vie des porteurs minoritaires est due principalement à une passivation chimique de la surface par les atomes d'hydrogène contenu dans la couche de nitrure, étant donné que la couche d'oxyde de silicium chimique présente une faible densification.

Par ailleurs, en présence d'un émetteur, dans le cas d'une cellule Al-BSF nous avons obtenu des résultats diamétralement opposés, autrement dit, la passivation par une double couche $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ où l'oxyde est thermique, a donné une meilleure qualité de l'interface Si- $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ et par conséquent une meilleure passivation de la surface par rapport à une double couche $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ où l'oxyde est chimique. Les mesures QSSPC entreprises sur des substrats diffusés avec des émetteurs de $60 \Omega/\square$ ont été confirmées par le calcul du couple (J_{0e} , V_{oc} implicite).

Une mesure du coefficient de réflexion des deux systèmes bicouches élaborés, en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS-IR a montré une réflexion minimale à travers le spectre solaire avec un minimum $R(\lambda)$ autour de $\lambda = 600 \text{ nm}$. Ceci indique que le système bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ dans les deux cas, joue son rôle de couche antireflet en plus de celui de passivation pour le SiO_2 thermique notamment.

Références du chapitre V

- [1] R. Doering, Y. Nishi, Semiconductor manufacturing technology, 2nd edn, Taylor and Francis, Edn (2008).
- [2] N. Balaji, C. Park, S. Chung, M. Ju, J. Raja, J. Yi, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, (2016) DOI: 10.1166/jnn.2016.12178.
- [3] N. E. Grant, and K. R. McIntosh, IEEE electron device letters, vol.30, N° 9 (2009).
- [4] Z. Liu, H-J Wann, P.K. Ko, C. Hu, Y. C. Cheng, IEEE electron device letters, Vol 13, N° 8 (1992).
- [5] Photovoltaic Characterizations: *Polarization and Mott Schottky plot*, Application note #24, Bilologic- Science Instrument, Web: www.bio-logic.info.
- [6] S. Bernardini, Thèse de Doctorat, *Modélisation des structures Métal-Oxyde-Semiconducteur (MOS) : Applications aux dispositifs mémoires*, Université d' Aix-Marseille I (2004).
- [7] G. Lucovsky, Z. Jing, and D. Lee, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 2832 (1996)
- [8] J. Schmidt, M. Kerr, A. Cuevas, Sci. Technol. 16, 164 (2001).
- [9] T. Lauinger, J. Moschner, A-G. Aberle, R. Hezel, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 530 (1998).
- [10] T. Bartel, K. Lauer, M. Heuer, M. Kaes, M. Walerysiak, F. Gibaja, J.Lich, J. Bauerd, F. Kirscht, Energy Procedia, 27, 45 – 52, (2012).
- [11] S. Pizzini, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 94, N°. 9, pp. 1528–1533, (2010).
- [12] N. Khelifati, D. Bouhafs, A. Mebarek-Azzem, S.E.-H. Abaidia, B. Palahouane, Y. Kouhlane, Acta Phys. Pol. A 130, 188 (2016).
- [13] D. Macdonald, T. Roth, P.N.K. Deenapanray, Appl. Phys. Lett. 89, 142107 (2006).
- [14] C. Möller, A. Laades, K. Lauer, Solid State Phenom. 205, 265 (2014)
- [15] D. Macdonald, L. J. Geerligs, and A. Azzizi, J. App. Phys. (2004) DOI: 10.1063/1.1637136.
- [16] G. Zoth and W. Bergholz, J. Appl. Phys. 67, 6764 (1990).
- [17] J. Lagowski, P. Edelman, A. M. Kontkiewicz, O. Milic, W. Henley, M. Dexter, L. Jastrzebski, and A. M. Hoff, Appl. Phys. Lett. 63, 3043 (1993).
- [18] L. Jastrzebski, W. Henley, D. Schielein, and J. Lagowski, J. Electrochem. Soc. 142, 3869 (1995).
- [19] W. B. Henley and D. A. Ramappa, J. Appl. Phys. 82, 589 (1997).
- [20] M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, N. Khelifati, A. El Amrani, R. Boufnik and A. Hamida Ferhat, Acta Physica Polonica (2017) DOI :10.12693/APhysPolA.131.725.
- [21] D. Macdonald, A. Cuevas, Appl. Phys. Lett. 74, 1710 (1999).
- [22] J.A. Hornbeck, J.R. Haynes, Phys. Rev. 97, 311 (1955).
- [23] D. Macdonald, A. Cuevas, and J. Wong-Leung, J. App Phys, (2001) DOI: 10.1063/1.1372156.

- [24] F. Rougieux, D. Macdonald, K. R. McIntosh, A. Cuevas, in 24th EU PVSEC, pp 1086 – 1089, (2009).
- [25] H. Park, J. Qi, Y. Xu, K. Varga, S. M. Weiss, B. R. Rogers, G. Lüpke, N. Tolk, (2009) DOI:10.1063/1.3202420.
- [26] S. Rein, W. Kwapil, J. Broisch, G. Emanuel, M. Spitz, I. Reis, A. Weil, D. Biro, M. Glatthaar, A.K. Soiland, E. Enebakk, R. Tronstad, in 24th EU PVSEC, pp1140 – 1147, (2009).
- [27] S. Rein, J. Geilker, W. Kwapil, G. Emanuel, I. Reis, in 5th WCPEC, pp 1322-1327, (2010).
- [28] S. Rein, S.W. Glunz, Appl. Phys. Lett. (2003), DOI :10.1063/1.1544431.
- [29] K. Bothe, J. Schmidt, R. Hezel, In 3rd WCPEC, pp 1077-80, (2003).
- [30] H. Kobayashi, Asuha, O. Maida, M. Takahashi, and H. Iwasa, J. Appl. Phys., Vol. 94, N°. 11 (2003).
- [31] W. M. Bullis and H. R. Huff, J. Electrochem. Soc. 143, 1399, (1996).
- [32] M. A. Green, J. Appl. Phys. 67, 2944, (1990).
- [33] S. Rein, *Lifetime spectroscopy, A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications*, Edn Springer Series in Material Science, Vol. 85, (2005).
- [34] A.B. Sproul, J. Appl Phys. Vol. 76, N° 5, 2851 – 2854, (1994).
- [35] A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast, and D. Biro, in Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE, pp. 003568 –003572, (2011).
- [36] M. Pawlik, Thèse de Doctorat, *Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement*, Ecole centrale de lille (2015).
- [37] S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, and R. Hezel, Prog. Photovolt. Res. Appl.vol. 10, N°. 4, pp. 271–278, (2002).
- [38] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, E. L. Garfunkel, J. Appl Phys, 90, 2057 (2001) DOI:10.1063/1.1385803.
- [39] I. W. Boyd, Appl. Phys. Lett. (1987) DOI:10.1063/1.98408.
- [40] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovski, Journal of Vacuum Science & Technology A, DOI :10.1116/1.573833.
- [41] D. Krcho, in Proceedings of Solar, Australian and New Zealand Solar Energy Society pp 1-7, (1997).
- [42] J-F. Lelievre, Thèse de Doctorat, *Optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*, INSA - Lyon (2007).
- [43] E. San Andrés, A. Del Prado, F. L. Martinez, I. Martil, J.App. Phys. (2000) DOI:10.1063/1.371996.
- [44] J. Schmidt, M. Kerr, A. Cuevas, Semicond. Sci. Technol. (2001) DOI:10.1088/0268-1242/16/3/308.

- [45] B.S. Sahu, A. Kapoor, P. Srivastava, O.P. Agnihotri, S.M. Shivaprasad, *Semicond. Sci. Tech.* 18, 670 (2003).
- [46] G. J. Exarhos, *Characterization of optical materials*, Edn momentum Press (2010).
- [47] Y. Kuo, in *Proceedings of the International Symposium*, p 251, (2015).
- [48] E. San Andrés, A. Del Prado, I. Martil, G. Gonzalez-Diaz, *J. App. Phys.* (2003) DOI:10.1063/1.1626798
- [49] S. T. Pantelides, S. Zollner, *Silicon-Germanium Carbon Alloys: Growth, Properties and Applications*, Edn Taylor and Francis, p 261, (2002).
- [50] F. Shimura, *oxygen in Silicon*, Edn Elsevier, p 18, (1994).
- [51] H. Yoshino, K. Kamiya, H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids.* (1990), DOI:10.1016/0022-3093(90)91024-L
- [52] D. L. Wood and E.M. Rabinovich, *Appl. Spectrosc.* 43, 263 (1989).
- [52] R. Ekwah Sah, J. Zhang, J. M. Deen, J. Yota, A. Toriumi, *ECS Transaction Vol 19, N° 2*, p 471, (2009).
- [53] M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, A. El Amrani, H. Tahi, and A. Ferhat Hamida, *J. Electron. Mater.* (2019) DOI: 10.1007/s11664-019-07162-1.
- [54] M. R. Baklanov, P. S. Ho, E. Zschech, *Advanced interconnects for ULSI technology*, Edn John wiley & sons p 54, (2012).
- [55] *FT-IR Measurement of Interstitial Oxygen and Substitutional Carbon in Silicon Wafers*, application note 50640, Ross Boyle, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA.
- [56] Gös Wolfgang, Thèse de Doctorat, *Hole Trapping and the Negative Bias Temperature Instability*, Vienna University of Technology, (2011).
- [57] Chang, Y, Thèse de Doctorat, *Etude de caractérisation de matériaux diélectriques de grille a forte permittivité pour les technologies CMOS ultimes*, INSA - Lyon (2003).
- [58] A. R. Londergan, *Atomic Layer Deposition Applications 4*, Edn the Electrochemical Society, p 286, (2008).
- [59] A. K. Faiq, *Iraqi Journal of Applied Physics Vol. 6, N°1*, (2010).
- [60] E. Al Alam, Thèse de Doctorat, *Développement de briques technologiques pour la réalisation de transistor MOS de puissance en Nitrure de Gallium*, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2011).
- [61] I. G. McGillivray, Thèse de Doctorat, *The measurement of electrical parameters and trace impurity effects in MOS capacitors*, Université d'Edinburgh (1987).
- [62] F. Duerinckx and J. Szulfcik, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 72, pp. 231-246, (2002).
- [63] A. Goetzberger, W. Shockley, *J. Appl. Phys.* 3,1 1821, (1960).
- [64] J.S. Kang, D.K. Schroeder, *J. Appl. Phys.* 65, 2974, (1989).
- [65] A. Cuevas, M. Stocks, S. Armand, M. Stuckings, A. Blakers, F. Ferrazza, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1017 (1997).
- [66] J. Benick, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, O. Schultz, and S. W. Glunz, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 25, p. 253504 (2008).

- [67] A. Richter, J. Benick, and M. Hermle, IEEE J. Photovolt. vol. 3, N° 1, pp. 236 –245 (2013).
- [68] D. E. Kane and R. M. Swanson, 18th IEEE photovoltaic specialists conference. pp. 578–583 (1985).
- [69] B. Mojrová, H. Chu, C. Peter, P. Preis, J. Lossen, V. D. Mihailtchi, R. Kopecek, Energy Procedia 124, pp 288–294 (2017).

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié l'effet de la passivation de surface du silicium cristallin de type p, par un système SiO_2 et $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$, respectivement destiné pour des applications photovoltaïques.

Pour ce faire, nous avons effectué une étude bibliographique relative à la passivation de la surface des plaquettes de silicium pour diverses applications. De même, nous avons abordé le fonctionnement des cellules solaires à base de silicium et les pertes électriques responsables de la dégradation de leurs performances causées par les mécanismes de recombinaison. La composante SRH en volume et en surface est prépondérante dans les plaquettes que nous avons utilisées. Afin de minimiser l'impact de la recombinaison en surface, nous avons dans un premier temps étudié les différentes techniques de passivation, à savoir : la passivation chimique et la passivation par effet de champ. Deux techniques de caractérisation ont été utilisées pour évaluer l'efficacité de la passivation ; la QSSPC pour mesurer la durée de vie des porteurs de charges et la spectroscopie d'impédance qui repose sur le transfert de charges et qui nous a permis de déterminer la densité des charges fixes Q_f et celles à l'interface D_{it} .

Rappelons, qu'avant le dépôt des couches passivantes de la surface des plaquettes de silicium, celle-ci doit être dépourvue des impuretés et des différents contaminants en présentant une faible rugosité. Dans ce contexte, une solution de KOH (23%) a été développée dans notre travail. Ce choix a été motivé par la faible mobilité des ions K^+ par rapport à celle des ions Na^+ . L'optimisation de la solution KOH avec une concentration de 23% a été adoptée après plusieurs tests basés sur des mesures de la rugosité ainsi que des caractérisations optiques et structurales.

Ensuite, nous avons étudié les paramètres de dépôt des oxydes SiO_2 par voie chimique et thermique réalisé dans un four d'oxydation. L'optimisation des paramètres de dépôt des oxydes thermiques a permis d'élaborer des abaques permettant la réalisation de couches de SiO_2 nanométriques en fonction du temps et de la température (850-1000) °C.

L'étude de la passivation de surface avec différents types de diélectriques, en l'occurrence les oxydes de silicium thermiques et chimiques, ainsi que le double empilement $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ sur des substrats de type p et en présence d'un émetteur n^+/p a été abordée et étudiée sous différents angles. La compréhension du processus de passivation et de son activation où les interfaces jouent un rôle primordial a été possible grâce aux différentes techniques de caractérisations électriques et chimiques que nous avons menées. La croissance chimique par le procédé NAOS dans une solution à base d'acide nitrique HNO_3 a donné des couches de 2 nm d'épaisseur, où nous avons

observé une dégradation de la durée de vie (τ_{eff}) des plaquettes avec SiO_2 chimique. Cela est dû principalement à une faible passivation par effet de champ induite par une faible densification des oxydes chimiques. De même, les oxydes thermiques ont révélé un faible pouvoir de passivation sur du silicium type-p à cause de l'apparition d'une couche d'inversion en surface, causée par une accumulation de phosphore, résultant en une vitesse de recombinaison en surface trop élevée ainsi que la formation des paires Fer-Bore (FeB).

A la lumière des résultats obtenus durant nos expériences sur les couches SiO_2 thermiques et par voie chimiques sur du Silicium de type p <100>, et afin d'améliorer la qualité de passivation, nous avons procédé à un dépôt d'une couche de SiN_x sur SiO_2 . Les mesures QSSPC ont montré une amélioration de la durée de vie dans le système $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ chimique. En effet, après dépôt d'une couche de SiN_x , la valeur τ_{eff} est passée à 62.6 μs , voire à 72 μs après recuit à 450 °C. Dans le cas du SiO_2 thermique à 900 °C, τ_{eff} a enregistré une dégradation donnant un τ_{eff} égal à 13.6 μs après dépôt de SiN_x , ensuite une légère amélioration a été observée après recuit à 450 °C avec un $\tau_{\text{eff}} = 16 \mu\text{s}$. Ces résultats indiquent que la passivation apportée par la couche SiN_x a eu un effet significatif sur la qualité de l'interface SiO_2/Si dans le cas de l'oxydation chimique. Les analyses des systèmes bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ par spectroscopie FTIR prouvent que les couches de nitrure de silicium sont caractérisées par la présence d'une densité importante d'hydrogène sous forme de N-H et Si-H, ce qui suggère qu'une fraction d'hydrogène a été libérée en raison de la désorption de l'hydrogène durant le recuit. Comme l'oxyde chimique possède une faible densification, ceci laisse supposer que l'hydrogène libéré des liaisons N-H a passivé le silicium en surface et en volume des plaquettes par la neutralisation de certains défauts et impuretés conduisant à une amélioration du τ_{eff} après recuit.

Les caractérisations électriques des structures MNOS de type $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Al}$ avec SiO_2 thermique par la technique C-V ont donné une densité d'états d'interface D_{it} de $1.1 \times 10^{12} \text{ ev}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ après un recuit à 450 °C. Par ailleurs, les analyses C-V des structures $\text{Al}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2(\text{NAOS})/\text{Si}/\text{Al}$ ont donné une densité d'états d'interfaces D_{it} de $5.4 \times 10^{11} \text{ ev}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ après recuit thermique à 450 °C. Selon ces résultats, on constate que la valeur de la densité d'états d'interface a diminué d'une décade, ce qui nous renseigne sur une bonne qualité de la passivation de la surface avec une structure $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2(\text{NAOS})/\text{Si}$ et par conséquent, ceci explique la valeur de la durée de vie égale à 72 μs obtenue dans ce cas de figure.

En conclusion, l'oxyde chimique enveloppé par une couche de Nitrure de Silicium passive mieux la surface de silicium par rapport au système $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ avec oxyde thermique sur du Silicium Cz de type p<100> avec une résistivité de 1 à 3 Ωcm .

Pour se rapprocher du schéma réel de la structure d'une cellule solaire avec une jonction électrique, nous avons appliqué les mêmes systèmes bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ en présence d'un émetteur n^+p de $60 \Omega/\square$ de résistivité. Une première observation est l'absence de la couche d'inversion en présence d'un émetteur n^+p riche en phosphore comme élément donneur. Après recuit à 450°C la durée de vie τ_{eff} a atteint $69.5 \mu\text{s}$ indiquant une passivation effective de la surface. L'oxyde SiO_2 attire d'avantage le phosphore près de la surface réalisant une passivation par effet de champ réduisant ainsi la concentration des porteurs minoritaires en surface. Par contre le système bicouches avec SiO_2 chimique en présence d'un émetteur n^+p , n'a pas donné les mêmes résultats obtenus sur une surface $\text{Si}(n^+)-p$. Les valeurs de τ_{eff} mesurées indiquent une dégradation de la passivation avant et après recuit à 450°C . Ce résultat s'explique par une faible passivation par effet de champ à cause d'une faible densité de charges fixes $3.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$.

L'efficacité de la passivation par les couches SiO_2 thermique et chimique enveloppées par un film SiN_x a été démontrée par les valeurs de la tension du circuit-ouvert V_{oc} implicite, ainsi que le courant de saturation J_{0e} à savoir :

(644mV , $9 \times 10^{-14} \text{ A/cm}^2$) et (614 mV , $1.72 \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$) respectivement.

Cette étude a levé beaucoup d'ambiguïté concernant la réalisation d'une double passivation $\text{SiO}_2\text{-SiN}_x$ en montrant les points forts et faibles d'un tel procédé de passivation de la surface sur du Silicium de grade solaire de type Cz.

Le CRTSE dispose d'un Atelier de croissance cristalline de silicium type-p dopé au bore, par la technique HEM, qui fournit des plaquettes carrées au silicium multicristallin de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ utilisées dans le procédé de fabrication des cellules solaires. Dans ce cadre, nous avons adapté les systèmes de couches $\text{SiN}_x/\text{Si}(n^+)$ et $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(n^+)$ (thermique) optimisés dans le cadre de ce projet sur des plaquettes au Si-mc avec un émetteur n^+p .

L'efficacité de la passivation des deux systèmes a été évaluée par la mesure de la durée de vie avant et après recuit thermique rapide (RTP) en utilisant le profil type du procédé de métallisation. Cette étude a montré qu'avant le recuit RTP, les deux systèmes SiN_x et $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ donnent les mêmes durées de vie autour de $27 \mu\text{sec}$.

Après RTP, τ_{eff} obtenue avec le système bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ et de $37 \mu\text{s}$ alors qu'avec une couche SiN_x , il est de $30 \mu\text{sec}$, soit un gain de $7 \mu\text{s}$ enregistré sur les structures passivées avec $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2\text{+RTP}$. Cette amélioration peut s'expliquer par une réduction des densité d'états d'interfaces.

Perspective

Comme perspective à cette étude, nous proposons de mener des investigations sur d'autres matériaux diélectriques tel que les high k, qui permettent des couches encore plus minces, tout en évitant les courants de Nordheim, on peut aussi envisager une étude en utilisant l'alumine (Al_2O_3) qui possèdent des charges fixes négatives et qui peut être très efficace sur du silicium de type p. Comme on peut envisager :

- D'étudier la qualité de l'interface Si-SiO₂, ainsi que la passivation de la surface par double couche SiN_x/SiO₂ où l'oxyde de silicium est déposé par des méthodes basses températures tel que PECVD ou ALD.
- Aussi une oxydation sous haute pression de dépôt, pourrait diminuer les temps d'oxydation tout en augmentant la cinétique de croissance du SiO₂. Ce procédé pourrait avoir un effet direct sur le volume du wafer. L'étude de l'interface Si-SiO₂ ainsi que la stabilité du volume dans ces conditions de dépôt serait fort intéressante.
- Diminuer l'effet de la couche d'inversion induite par l'accumulation de phosphore en surface du substrat à travers par exemple, des getterings à plusieurs paliers de températures.

Publications de l'auteur

➤ Journaux internationaux avec comité de lecture

- *Study of the electrical properties of < 100 > Cz p-type solar-grade silicon wafers against the high-temperature processes,*
M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, A. Ferhat Hamida and A. El Amrani.
Applied Physics A, 127:407 (2021),
[DOI.org/10.1007/s00339-021-04578-7](https://doi.org/10.1007/s00339-021-04578-7)
- *Behavior study of the SiN_x/SiO₂ double layer in the surface passivation of compensated p-type Cz silicon wafers,*
M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, A. El Amrani, H. Tahi, and A. Ferhat Hamida.
Journal of Electronic Materials, Vol 48, N° 6, pp 4025-4032 (2019),
[DOI. 10.1007/s11664-019-07162-1](https://doi.org/10.1007/s11664-019-07162-1).
- *Influence of the alkali surface treatments on the interface-states density and minority carrier lifetime in cz-silicon wafer,*
M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, A. El Amrani, R. Boufnik, M. Berouaken and A. Ferhat Hamida
Surface Review and Letters, Vol. 26, N°. 1 (2017),
[DOI.10.1142/S0218625X19500070](https://doi.org/10.1142/S0218625X19500070).
- *Investigation of degradation of electrical properties after thermal oxidation of p-type cz-silicon wafers,*
M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, N. Khelifati, A. El Amrani, R. Boufnik and A. Ferhat Hamida.
Acta Physica Polonica A, Vol. 132, N° 3, pp 725-727 (2017),
[DOI :10.12693/APhysPolA.131.725](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.725).
- *Comparative study of etching silicon wafers with NaOH and KOH solutions,*
M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, R. Boufnik, A. El Amrani, A. Hamida Ferhat
International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering, (IJCESEN), Vol. 1-N° 2 pp. 7-11(2015).

➤ Participation aux conférences Internationales

- *Compensated Silicon: The economy to the detriment of the quality,*
M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, A. El Amrani, A. Hamida Ferhat
5th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN-2018), 12-16 Oct 2018, Antalya-Turkey.

- *Investigation of surface passivation by dual layers SiN_x/SiO₂ coating on CZ silicon wafer*,
M.Maoudj, D.Bouhafs, N.Bourouba, A.El Amrani
5^{ème} conférence Internationale des énergies renouvelables, 20- 22 Déc 2017, Sousse – Tunisie.

- *Effect of oxidation temperature on the electrical properties of p-type Cz-silicon wafers*,
M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, R. Boufnik, A. El Amrani and A. Hamida Ferhat.
3rd International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN-2016), 19-24 Oct 2016, Antalya-Turkey.

- *A Comparative study of etching silicon wafers with NaOH and KOH solutions*,
M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, R. Boufnik, A. El Amrani, A. Hamida Ferhat.
2nd International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN-2015) 14-19 Oct 2015, Antalya-Turkey.

- *Influence of chemical cleaning on the electrical characteristics of CZ <100> silicon substrates*,
M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, R. Boufnik, And A.El Amrani.
Summer School On Nanostructures And Applications, SSNA'2015, Sept 07-13, 2015, Algeria

- *Design and realization of a measuring instrument for the characterization of semiconductor/metal contact on silicon solar cell by TLM method (Transmission Line Method)*,
M. Maoudj, E. Mameri, D. Bouhafs, Y. Boukennous, M. Berrouaken et A. El Amrani.
International Conference on Nanostructures for Sensing & Energy Conversion, NaSEC' 14, March 17-19, 2014, Algiers, Algeria.

- *Etude de l'effet passivant d'une couche de SiO₂ sur une plaquette de silicium monocristallin à usage Photovoltaïque*
M. Maoudj, D. Bouhafs, N. Bourouba, A. El Amrani, A. Hamida Ferhat
Conférence Internationale des Energies Renouvelables (CIER' 14) Déc 19 - 21, 2014, Monastir – Tunisie.

Résumé détaillé de la Thèse

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié l'effet de la passivation de surface du silicium cristallin de type p Cz <100> avec une résistivité de 1 à 3 Ωcm par un système SiO_2 et $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ respectivement, destiné pour des applications photovoltaïques.

Pour ce faire, nous avons commencé par des généralités sur les cellules solaires à base de silicium et les pertes électriques responsables de la dégradation de leurs performances causées par les mécanismes de recombinaison. Afin de minimiser l'impact de la recombinaison en surface, nous avons étudié les différents procédés de passivation, à savoir : la passivation chimique et la passivation par effet de champ, à travers la mesure de la durée de vie des porteurs de charges ainsi que la densité des charges fixes Q_f et des états d'interface D_{it} .

Les dépôts des couches passivantes de la surface des plaquettes de silicium, doit être dépourvue des impuretés et des différents contaminants en présentant une faible rugosité. Dans ce contexte, une solution au KOH (23%) a été développée dans notre travail. Ensuite, nous avons étudié les paramètres de dépôt des oxydes SiO_2 par voie chimique (NAOS) et thermique réalisé dans un four d'oxydation avec une température variant entre (850-1000) $^\circ\text{C}$. L'optimisation des paramètres de dépôt des oxydes thermiques a permis d'élaborer des abaques permettant la réalisation de couches SiO_2 nanométriques.

L'étude de la passivation de surface avec différents types de diélectriques, en l'occurrence les oxydes de silicium thermiques et chimiques sur des substrats de type p, a montré une dégradation de la durée de vie (τ_{eff}). Cela est dû principalement à une faible passivation par effet de champ induite par une faible densification des oxydes chimiques. De même, les oxydes thermiques ont révélé un faible pouvoir de passivation à cause de l'apparition d'une couche d'inversion due à une accumulation de phosphore en surface et la présence des paires Fer-Bore (FeB).

Le dépôt d'une couche de SiN_x , a permis d'améliorer la valeur de τ_{eff} . Les analyses des systèmes bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ par spectroscopie FTIR ont montré que les couches de nitrure de silicium sont caractérisées par la présence d'une densité importante d'hydrogène sous forme N-H et Si-H. Ceci laisse supposer que l'hydrogène libéré des liaisons N-H a passivé le silicium en surface et en volume.

Les caractérisations électriques sur des capacités MNOS de type Al/ $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Al}$ avec SiO_2 thermique par la technique C-V ont donné une densité d'états d'interface D_{it} plus grande par rapport aux capacités $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2(\text{NAOS})/\text{Si}/\text{Al}$.

Pour se rapprocher du schéma réel de la structure d'une cellule solaire avec une jonction électrique, nous avons appliqué les mêmes systèmes bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ en présence d'un émetteur n^+p de 60 Ω/\square de résistivité. L'efficacité de la passivation par les couches SiO_2 thermique et chimique enveloppées par un film SiN_x a été démontrée par les valeurs de la tension du circuit-ouvert V_{oc} implicite, ainsi que le courant de saturation dans l'émetteur J_{0e} .

Pour terminer, une étude optique a permis de montrer que le système bicouches $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ dans les deux cas, convient pour des applications photovoltaïques, en termes de couche antireflet en plus de celui de passivation en faveur du SiO_2 thermique sur des émetteurs n^+/p .

Résumé

Ce travail de thèse consiste à la mise en œuvre, l'optimisation et l'étude des paramètres électriques, optiques et structurelles d'une double couche de passivation formée de nitrure de silicium hydrogéné et d'oxyde de silicium ($\text{SiN}_x\text{-H/SiO}_2$).

Cette étude s'est intéressée en premier lieu au nettoyage et au traitement de surface du silicium de type-p destiné à la fabrication des cellules solaires photovoltaïques. A cet effet, une solution alcaline à base d'hydroxyde de potassium (KOH) a été optimisée en vue de l'amincissement des plaquettes et le polissage de leur surface pour diminuer la rugosité. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de dépôt de nano-couches d'oxyde de silicium thermique et chimique.

En utilisant les techniques de caractérisation appropriées, une investigation sur la qualité de la passivation basé sur l'étude des interfaces $\text{SiO}_2\text{-Si}$ et $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2\text{-Si}$ a été menée sur des structures MOS et MNOS respectivement, en présentant une étude comparative entre le SiO_2 thermique et chimique suivi d'un dépôt de SiN_x sur des substrats de type p-Cz ainsi que sur des structures avec émetteurs n^+p .

Mots clés : Silicium, Passivation de surface, Diélectrique, $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$, densités d'états d'interfaces.

Abstract

This thesis work consists on the implementation, optimization and study of the electrical, optical and structural parameters of a double passivation layer formed by hydrogenated silicon nitride and silicon oxide ($\text{SiN}_x\text{-H / SiO}_2$).

This study focused primarily on cleaning and surface treatment of p-type silicon wafer intended to the manufacture of photovoltaic solar cells. For this purpose, an alkaline solution based on potassium hydroxide (KOH) has been optimized for the thinning and the polishing of the wafer surface, in order to reduce the roughness. Next, we were interested in the optimization of thermal and chemical silicon oxide nanolayers.

Using the appropriate characterization techniques, an investigation on the quality of the passivation based on the study of the $\text{SiO}_2\text{-Si}$ and $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2\text{-Si}$ interfaces was carried out on MOS and MNOS structures respectively. For this purpose, we have made a comparative study between thermal and chemical SiO_2 followed by deposition of SiN_x on p-Cz type substrates as well as on structures with n^+p emitters.

Keywords : Silicon, Surface passivation, Dielectric, $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$, Interface state density.

ملخص

الهدف الرئيسي من مشروع هذه الأطروحة هو وضع طبقات نتريد السليسيوم الهيدروجيني وأكسيد السليسيوم $\text{SiN}_x\text{-H/SiO}_2$ على سطح شرائح السليسيوم أحادي ومتعدد البلورات المخصصة لصناعة الخلايا الشمسية، لتخفيض تركيز شوائب السطح وتحسين النوعية الكهربائية للشرائح. وضع طبقات نتريد وطبقات أكسيد السليسيوم على سطح شرائح تم باستعمال فرن الأكسدة بدرجات حرارة عالية، وتقنية البخار الكيميائي بالبلازما المحسنة PECVD. هذه الدراسة اهتمت في المرحلة الأولى بتنظيف ومعالجة سطح السليسيوم بواسطة محلول قلوي من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH الذي تم تحسينه لتخفيف خشونة وتلميع سطح الشرائح. بعد ذلك، ركزنا على تحسين خصائص طبقات أكسيد السليكون الحرارية والكيميائية التي يبلغ سمكها بضعة نانومترات باستخدام تقنيات التحليل المناسبة، تم إجراء تحقيق حول جودة الطبقات الموضوعة على سطح السليسيوم بناء على دراسة الهياكل MOS و MNOS، بما في ذلك تلك التي تحتوي على الوصلة الكهربائية n^+p .

المفاتيح : سطح السليسيوم، أكسيد السليسيوم، نتريد السليسيوم، تحديد مراكز التركيب السطحية، مراكز تركيب الشحنات الكهربائية